

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE PLANEJAMENTO ALIMENTAR E NUTRIÇÃO

**ENCAPSULAÇÃO DE OLEORESINA DE PÁPRICA POR
ATOMIZAÇÃO EM GOMA ARÁBICA E EM AGLOMERADOS POROSOS DE
AMIDO/GELATINA: ESTABILIDADE E APLICAÇÃO.**

Andréa Barbosa Santos
Engenheira de Alimentos
Mestre em Engenharia Agrícola

Prof. Dr. Carlos R. F. Grosso.
Orientador

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas para obtenção do Título de Doutor em
Alimentos e Nutrição.

Campinas/SP

2003

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP.

Santos, Andréa Barbosa.

Sa59e Encapsulação da oleoresina de páprica por atomização em goma arábica e em aglomerados porosos de amido/gelatina: estabilidade e aplicação / Andréa Barbosa Santos. – Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: Carlos Raimundo Ferreira Grosso

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Microencapsulação. 2.Atomização. 3.Estabilidade. 4.Corantes. 5.Oleoresinas. I.Grosso, Carlos Raimundo Ferreira. II.Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Carmen Fávaro Trindade
(Membro)

Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch
(Membro)

Prof. Dr. José Tadeu Jorge
(Membro)

Prof^a. Dr^a. Flávia Maria Netto
(Membro)

Prof^a. Dr^a. Hilary Castle de Menezes
(Membro)

Dr^a. Vera Lúcia Pupo Ferreira
(Membro)

Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso
(Orientador)

Campinas, de de 2003.

O título desta tese deveria ser: Um presente de Natal.

Talvez porque muitos me ajudaram como se fossem verdadeiros anjos, ou quem sabe porque a cada fase concluída se fez muita festa. Além do que, me foi solicitada através de uma cartinha do Papai Noel.

Por isso a dedico: Aos meus queridos pais, Marcos e Carmem, por serem sábios na escolha do presente e extremamente tolerantes a espera do pedido.

P.S.: Como me disse um dia, a querida Prof^a. Débora: Ninguém passa pelo DEPAN, sem ter ao menos uma estória com final feliz para contar.....

À medida que o tempo passa nos damos conta que algumas coisas mudam e outras persistem quase que intactas a ele, este fato intrigante gera uma inquietação e esta à vontade do conhecimento que move as pesquisas.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me guiar todas as vezes que estava sem direção;

À Faculdade de Engenharia de Alimentos e ao Departamento de Nutrição pela possibilidade da realização deste trabalho;

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos;

Ao Prof. Dr. Carlos pela perseverança em momentos difíceis da tese, muita paciência nos meus momentos difíceis, disponibilidade e vontade constante na busca das soluções, pelo companheirismo, amizade e carinho na realização deste trabalho e por só ter “chutado o balde” em momentos enriquecedores de total descontração;

À Dr^a. Vera pela valiosa colaboração;

Ao Prof. Dr. Bobbio in memoriam pelas sugestões;

Ao Prof. Dr. Theo por me ajudar a superar alguns fantasmas e por todas as críticas e sugestões enriquecedoras;

Ao Prof. Dr. José Tadeu pelos conselhos e críticas;

À Prof^a. Dr^a. Flávia pelas diversas sugestões e ajudas, em especial com meu filho aos 45 dias de vida cursando sua disciplina;

À Prof^a. Dr^a. Hilary pelas traduções e sugestões;

À Prof^a. Dr^a. Carmem, minha querida amiga, por sempre encontrar mil maneiras de me ajudar, inclusive com a “casinha” da sua amiga;

À Prof^a. Dr^a. Débora pela amizade, ajuda e sábios conselhos;

À Yara do laboratório de Microestrutura de Alimentos, pelas dicas e análises microscópicas;

À Susana do Biotério, por me ajudar muito através de seu excelente bom humor;

Ao Prof. Dr. Sgarbieri pela amizade e gentileza em sempre levar meu material até o terceiro piso da Mecânica quando estava nos últimos meses da gestação;

À Eliana do laboratório de Bioquímica pela confiança, carinho e amizade;

À Rose e à Beth do laboratório de Bioquímica, pela cumplicidade e disponibilidade durante a incansável rotina no laboratório o que sem dúvida propiciou momentos muito agradáveis;

Ao Walter e ao Robson da Secretaria, por todos os favores;

À Cidinha da Secretaria, companheira de todas as horas, pelo o seu sempre sorridente pode contar comigo, viu;

À Fátima da Computação, por todas as dicas e quebra-galhos;

Ao Chico do laboratório Central, meu amigo inesquecível por tantos ensinamentos técnicos e humanos;

Ao Prof. Dr. Jaime por ninar o meu amado Miguel Filho ao som de passarinhos nos longos finais de semana que passava coletando dados e em especial por Vinícius em Eu sei Você sabe.....;

À Carla do laboratório de Fontes Protéicas, pela colaboração com o fornecimento de água destilada nos momentos de racionalização;

À Iná laboratório de Fontes Protéicas e à D^a. Cida da Copa, por todos os favores;

À Prof^a. Dr^a. Cida pelo uso do laboratório de Sensorial;

À Nice e à Eliete do laboratório de Sensorial, por tantas facilidades e empréstimos;

Aos Profs. Drs. Nilo e Aloísio pela ajuda e carinho;

À Eliana laboratório de Funcionalidades de Proteínas, pela amizade e empréstimos;

À Soeli laboratório de Lípidos, por todos os favores e pelo preenchimento dos incansáveis formulários de requisição de material;

À Prof^a. Dr^a. Adilma pela utilização do atomizador;

À Carla por permitir adequar meu horário ao do atomizador me confiando a chave do laboratório;

À Prof^a. Dr^a. Mirna pelas fotografias e sugestões;

À Ana Lurdes do laboratório de Tecnologia pela ajuda e dicas instrumentais;

À Ana e à Priscila do laboratório de Frutas e Hortaliças pela constante disponibilidade e vontade em ajudar;

Ao Renato do laboratório de Óleos e Gorduras pela disposição em realizar as extrações das oleoresinas (curcuma, urucum e páprica), nas primeiras tentativas de um tema para a tese;

À Adriana e à Antônia do laboratório de Microscopia Eletrônica pela devoção na busca de imagens quase perfeitas;

Ao João do laboratório de Carnes por sempre encontrar um espaço na câmara e nos permitir utilizá-la;

Ao Douglas, pela atenção na confecção das peças da câmara de iluminação;

Ao Nilo e ao José da Padaria da FEA pelo empréstimo dos utensílios utilizados na aplicação e pelas dicas dos locais de compra dos ingredientes;

Ao Valdeci e ao João (da Faca), pela força em todas as adaptações;

À todos do almoxarifado e do departamento de compras por sempre darem um jeitinho com o material solicitado;

Ao Reginaldo por esquecer os cronogramas, mas jamais minhas entregas;

Ao Edinho pelas instalações e adaptações elétricas;

Ao Lauro por sempre me tirar do sufoco com os equipamentos enguiçados por um tal de Duende-Brincalhão;

Ao Nilson pela confecção do aparato para padronização de corte das amostras para a análise sensorial;

Ao Cosme, ao Marcelo e á Cris da secretaria da Pós pela amizade, por sempre me avisarem dos prazos e jamais se negarem a repetir as informações;

Ao Toninho in memorian, ao Geraldo e á Cláudia da Biblioteca da FEA por tantas gentilezas;

À Creusa do COMUT por sempre estar disposta a ajudar, tornando-se o meu referencial de salvação em vários momentos de sufoco;

Ao Jonas do Xerox da FEA por nunca me dizer não e ser sempre tão gentil;

Ao Gustavo, á Isis e á Ana pela ajuda com a análise sensorial;

Aos provadores (as) pela grandiosa colaboração;

As pesquisadoras (C., R. e C.) que confiaram na qualidade dos meus serviços;

À você que desligou o freezer, onde se encontrava o fruto de árduos dias de processamento, por ter feito com que descobrisse forças que julgava não ter;

Aos ocultos que deixaram artigos em minha mesa;

À Neuralúcia, minha querida Neura, por muitas vezes ter sido meu anjo da guarda impedindo-me de fazer besteira;

À Nilda por tantos favores e ajuda com a estatística;

À Selma e ao Jorge pela ajuda com a sensorial;

À Henelita, Sônia, Vera, Florência, Bia, Rose por tantas gentilezas;

À Carmen e à Tereza por me ensinarem a enxergar além dos horizontes brasileiros;

Ao Tonhão meu eterno mestre por sua forma especial de transmitir conhecimento;

À Ale, Vânia, Patrícia, Beth, Fara, Márcia, Renata e Biba pela dedicação e carinho;

Ao Flávio (nosso querido Caveira) pelo ombro amigo sempre disponível;

À Dilma, uma querida amiga, por ser a companheira de todas as horas;

Aos casais, Cláudio e None; José e Alina; Fernando e Sandra; José e Maura; Francisco e Nancy e Manuel e Sonia pelo carinho e tantos conselhos;

Às “Tias” do Miguel Filho, da Creche, Escolinhas e à D. Maria por cuidarem tão bem do meu amado;

Às meninas da terceira geração Carlos Grosso especialmente Izabela e Ana pela amizade, gentilezas e tantos favores;

Ao Dr. Satoru, Alex, Sueli, Zé Maria, Zaca e demais membros da indústria Rodeio pelo apoio nos momentos cruciais;

À minha avó Eunice por ser meu exemplo vivo de dedicação e coragem;

À Tia Diná de Barretos e à Vanda de Mara-Rosa/GO, as amigas que constantemente me incentivaram e sempre acreditaram que esse dia chegaria;

Às amigas, Angelita, Simone, D^a. Célia e Carla que apesar de distantes jamais deixaram de vibrar e torcer por minha realização profissional e pessoal;

À família Santos Junqueira Franco, em especial aos queridos Tio Haroldo e Tia Nono, sem vocês jamais seria quem sou e nunca teria conseguido chegar até aqui;

Aos meus amados pais, Marcos e Carmen pela ajuda incansável de tantas formas e a todos os instantes;

Aos meus queridos irmãos Denise (Tia De) e Marcos (Tio Quina) pelo estímulo e cobranças encorajadoras;

Ao Miguel por não me deixar fraquejar e por a sua maneira sempre me ajudar;

Ao meu amado Miguel Filho por me propiciar sentimentos únicos e encantadores;

Ao meu cunhado Nelson por realmente fazer parte de nossa família de uma maneira muito carinhosa e peculiar;

À minha sobrinha Izabela, minha querida Bela Iza (A Modernoza da Tia) por me ensinar a lutar principalmente pela vida;

À Chica (minha cunhada de coração) por sempre me encorajar;

Ao Alexandre por me manter viva mesmo que ainda não se dê conta disso;

Ao Edman, à Abadia e todos da equipe Três Pontas pela amizade e por darem conta do recado nas minhas ausências;

Ao “Sr. X” pela idéia genial: pedir de natal a defesa da tese;

Ao Marçal por todas cobranças misticamente bem feitas;

Aos amigos e parentes que já partiram pela ajuda constante;

Ao Márison pela primeira entrevista, afinal ego também é algo que procuramos satisfazer;

Ao casal Carlinho e Lena por cuidarem de meu pedacinho do paraíso;

À todas as pessoas que me acompanharam direta ou indiretamente durante esta caminhada que de alguma forma colaborou para a realização deste trabalho;

Sem dúvida este é um dos momentos difíceis da conclusão da tese, pois confesso que tive a sorte de conhecer ao longo destes anos várias pessoas boas e para minha felicidade a maioria sempre me ajudou.

Se me esqueci de te agradecer, faço-o agora: Obrigado.

ÍNDICE

ÍNDICE	XII
ÍNDICE DE FIGURAS	XV
ÍNDICE DE TABELAS.....	XVIII
RESUMO	XX
SUMMARY	XXII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 MICROENCAPSULAÇÃO	4
2.1.1 <i>A História da microencapsulação.....</i>	5
2.1.1.1 Microencapsulação no setor alimentício	6
2.1.2 <i>Processos de microencapsulação.....</i>	9
2.1.2.1 Secagem por atomização	11
2.1.3 <i>Material de parede</i>	15
2.1.3.1 Gomas.....	16
2.1.3.1.1 Goma Arábica.....	17
2.1.3.2 Amido.....	20
2.1.3.2.1 Grânulos de Amido.....	20
2.1.4 <i>Liberção do Ingrediente Ativo.....</i>	21
2.2 COR.....	22
2.2.1 <i>Corantes Naturais</i>	26
2.2.1.1 Carotenóides	27
2.2.1.1.1 Páprica	28
2.2.1.1.1.1 Oleoresina.....	32
2.2.1.2 Aplicações do corante natural de páprica.....	32
2.2.1.3 Produção	33
2.2.1.4 Estabilidade	34
2.3 PIGMENTOS MICROENCAPSULADOS	37
3. MATERIAL E MÉTODOS	39

3.1 MATERIAL.....	39
3.1.1 Materiais de parede (cobertura).....	39
3.1.2 Material do núcleo (recheio).....	39
3.1.3 Materiais das formulações alimentícias	39
3.2 MÉTODOS.....	39
3.2.1 Purificação da farinha de arroz para obtenção dos grânulos de amido.....	40
3.2.2 Obtenção do encapsulado de aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina.....	41
3.2.3 Obtenção de microcápsulas de goma arábica	41
3.2.4 Caracterização morfológica dos encapsulados – Microscopia.....	42
3.2.4.1 Preparação do material encapsulado para a microscopia eletrônica de varredura - Visualização do interior	42
3.2.4.2 Microscopia ótica	42
3.2.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	42
3.2.5 Distribuição de tamanho de partícula	43
3.2.6 Avaliação do método, do solvente e do tempo de extração	44
3.2.6.1 Porcentagem de retenção no processo corrigida	45
3.2.7 Estabilidade à luz.....	45
3.2.8 Estabilidade à temperatura.....	46
3.2.9 Solubilidade.....	46
3.2.10 Aplicações e funcionalidade dos encapsulados	46
3.2.10.1 Bolo	47
3.2.10.2 Gel de gelatina.....	47
3.2.11 Análise instrumental da cor do bolo e do gel de gelatina.....	47
3.2.12 Análise sensorial	48
3.2.13 Tratamento estatístico.....	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
4.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS ENCAPSULADOS – MICROSCOPIA	50
4.1.1 Microscopia ótica.....	51
4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	53
4.2 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA	69

4.3 AVALIAÇÃO DO MÉTODO, DO SOLVENTE E DO TEMPO DE EXTRAÇÃO	76
4.4 PORCENTAGEM DE RETENÇÃO NO PROCESSO CORRIGIDA	82
4.5 ESTABILIDADE À LUZ	83
4.6 ESTABILIDADE À TEMPERATURA	98
4.7 SOLUBILIDADE	117
4.8 APLICAÇÕES E FUNCIONALIDADE DOS ENCAPSULADOS	117
4.8.1 <i>Análise instrumental da cor do bolo</i>	118
4.8.2 <i>Análise sensorial do bolo</i>	119
4.8.3 <i>Análise instrumental da cor do gel de gelatina</i>	127
4.8.4 <i>Análise sensorial de gel de gelatina</i>	129
5. CONCLUSÕES.....	139
6. SUGESTÕES.....	141
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	143
8. ANEXO 1A: SISTEMA MODELO BOLO – ADAPTAÇÃO FEITA À FORMULAÇÃO.....	161
9. ANEXO 1B: SISTEMA MODELO GEL DE GELATINA - ADAPTAÇÃO FEITA À FORMULAÇÃO.....	163
10. ANEXO 2A: FICHA DO TESTE DE ACEITAÇÃO.....	165
11. ANEXO 2B: FICHA DO TESTE DE DIFERENÇA DO CONTROLE.....	166
12. ANEXO 3: SÓLIDO DE COR - SISTEMA HUNTER.....	167
13. ANEXO 4A: COMPARAÇÃO DE MEDIDAS DE REFLECTÂNCIA E TRANSMITÂNCIA DE OLEORESINA DE PÁPRICA EM SOLUÇÃO ETANÓLICA MEDIDA NO SISTEMA HUNTER (L, A, B).....	169
14. ANEXO 4B CURVA ESPECTROFOTOMÉTRICA DA OLEORESINA LIVRE EM ÁLCOOL ETÍLICO HIDRATADO. VARREDURA EM UV – VISÍVEL	173

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de um secador por atomização	15
Figura 3. Páprica em pó.	29
Figura 4. Estrutura química da capxantina.	31
Figura 5. Estrutura química da capsorubina.	31
Figura 6. Aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina, contendo a oleoresina, obtidas pelo processo de atomização. Objetiva de 25 vezes. A luz polarizada indica que o amido manteve a cristalinidade.....	51
Figura 7. Aglomerados porosos de grânulos de amido/gelatina, contendo a oleoresina, obtidas pelo processo de atomização. Objetiva de 40 vezes.....	53
Figura 8. Microcápsulas de goma arábica, contendo a oleoresina, obtidas pelo processo de atomização. Objetiva de 25 vezes.	53
Figura 9. Aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina, obtidos pelo processo de atomização. A= matriz esférica quase perfeita.....	57
Figura 10. Aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina, obtidos pelo processo de atomização. A= matriz cimentada pela gelatina. B= cavidades interconectadas. C= aberturas espaciais.	57
Figura 11. Microcápsulas de goma arábica, obtidas pelo processo de atomização. A= dobras.....	59
Figura 12. Microcápsulas de goma arábica obtidas por atomização. A = concavidades com níveis diferentes de profundidade. B= agrupamento de cápsulas de tamanhos variados.	59
Figura 13. Microcápsulas de goma arábica fragmentadas. A= vazio central (CV). B= espessura da parede. C= vacúolos. D= recheio empregado na parede. ...	61
Figura 14. Detalhes da distribuição do recheio em uma microcapsula de goma arábica fragmentada. A= recheio embebido na parede. B= vacúolos.	63

Figura 15. Aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina, obtidos por atomização. A= aglomerado fragmentado.....	67
Figura 16. Aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina fragmentados.....	67
Figura 17. Histograma da distribuição do tamanho de partículas para os encapsulados de aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina contendo a oleoresina de páprica.....	71
Figura 18. Histograma da distribuição do tamanho de partículas para as microcápsulas de gomas arábica contendo a oleoresina de páprica.	73
Figura 19. Estabilidade da oleoresina livre. a= sob luz; b= no escuro.....	91
Figura 20. Estabilidade da oleoresina encapsulada em amido/gelatina. a= sob luz; b= no escuro.....	93
Figura 21. Estabilidade da oleoresina encapsulada em goma arábica. a= sob luz; b= no escuro.....	95
Figura 22. Estabilidade da oleoresina livre à temperatura. a= freezer (-18 °C); b= ambiente (25 ± 3 °C).....	105
Figura 23. Estabilidade da oleoresina livre à temperatura (estufa a 50 °C). a = regressão linear; b = regressão exponencial.....	107
Figura 24. Estabilidade da oleoresina encapsulada em amido/gelatina à temperatura. a= freezer (-18 °C); b= ambiente (25 ± 3 °C).....	109
Figura 25. Estabilidade da oleoresina encapsulada em amido/gelatina à temperatura (estufa a 50 °C). a= regressão linear; b= regressão exponencial.	111
Figura 26. Estabilidade da oleoresina encapsulada em goma arábica à temperatura. a = freezer (-18 °C); b = ambiente (25 ± 3 °C).....	113
Figura 27. Estabilidade da oleoresina encapsulada em goma arábica à temperatura (estufa a 50 °C). a = regressão linear; b = regressão exponencial.	115

Figura 28. Aplicação dos encapsulados no sistema modelo “bolo”.....	119
Figura 29. Histograma de freqüência dos valores atribuídos à aparência dos bolos. B.A= bolo com aglomerados porosos de grânulos de amido; B.G=bolo com microcápsulas de goma arábica; B.P= bolo padrão.	123
Figura 30. Histograma de freqüência dos valores atribuídos à aceitação global dos bolos.....	123
Figura 31. Histograma de freqüência dos valores de diferença de coloração entre os bolos.	125
Figura 32. Histograma de freqüência dos valores de diferença de coloração dos bolos com encapsulados.	125
Figura 33. Sistema modelo “gel de gelatina” utilizado para aplicação dos encapsulados.	129
Figura 34. Histograma de freqüência dos valores da escala hedônica atribuídos à aparência dos géis de gelatina. G.A = gel de gelatina com encapsulados porosos de grânulos de amido/gelatina; G.G = gel de gelatina com microcápsulas de goma arábica. G.P = gel de gelatina padrão.	135
Figura 35. Histograma de freqüência dos valores atribuídos à aceitação global dos géis de gelatina na escala hedônica.....	135
Figura 36. Histograma de freqüência dos valores de diferença de coloração entre os géis de gelatina.....	137
Figura 37. Histograma de freqüência dos valores de diferença de coloração entre os géis de gelatina com os encapsulados.	137

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Principais carotenóides.....	28
Tabela 2. Características do tamanho das partículas dos encapsulados de aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina (μm) média de três repetições. Os valores apresentados indicam as quantidades acumulados menores que as porcentagens de referência: 10%, 50%, 80%, 90% e 95%..	75
Tabela 3. Características do tamanho das partículas das microcápsulas de goma arábica (μm) média de três repetições. Os valores apresentados indicam as quantidades acumulados menores que as porcentagens de referência: 10%, 50%, 80%, 90% e 95%.....	76
Tabela 4. Avaliação do método de extração da oleoresina de páprica encapsulada com goma arábica tendo como solvente álcool etílico hidratado.....	77
Tabela 5. Avaliação do método de extração da oleoresina de páprica encapsulada com goma arábica tendo como solvente a acetona.	77
Tabela 6. Avaliação do método de extração da oleoresina de páprica encapsulada com aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina tendo como solvente álcool etílico hidratado.....	79
Tabela 7. Avaliação do método de extração da oleoresina encapsulada com aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina tendo como solvente acetona.	79
Tabela 8. Efeito da estabilidade à luz sobre a variável aHunter na oleoresina livre.	84
Tabela 9. Efeito da estabilidade à luz sobre a variável aHunter nos encapsulados de aglomerados porosos de grânulos de amido/gelatina.	85
Tabela 10. Efeito da estabilidade à luz sobre a variável aHunter nas microcápsulas de goma arábica.....	86
Tabela 11. Efeito da estabilidade à temperatura sobre a variável "a" na oleoresina de páprica livre.	102

Tabela 12. Efeito da estabilidade à temperatura sobre a variável "a" na oleoresina de páprica encapsulada em grânulos porosos de amido de arroz/gelatina..	102
Tabela 13. Efeito da estabilidade à temperatura sobre a variável "a" na oleoresina de páprica encapsulada em goma arábica.....	103
Tabela 14. Leitura instrumental da cor (aHunter) dos bolos.....	118
Tabela 15. Valores médios do atributo aparência, obtidos pelo teste de aceitação do consumidor, utilizando escala hedônica, para as amostras de bolo.....	122
Tabela 16. Valores médios do atributo aceitação global, obtidos pelo teste de aceitação do consumidor, utilizando escala hedônica , para as amostras de bolo.....	122
Tabela 17. Leitura instrumental da cor (a Hunter) dos géis de gelatina.....	129
Tabela 18. Valores médios do atributo aparência, obtidos pelo teste de aceitação do consumidor, utilizando escala hedônica, para as amostras de gel de gelatina.....	131
Tabela 19. Valores médios do atributo aceitação global, obtido pelo teste de aceitação do consumidor, utilizando escala hedônica, para as amostras de gel de gelatina.....	132
Tabela 20. Valores médios da diferença quanto à aparência dos produtos contendo encapsulados, em relação ao padrão.....	133

RESUMO

Neste trabalho a oleoresina de paprica oriunda de frutos maduros de pimentoes (*Capsicum annuum L.*), foi encapsulada por processo de atomização, utilizando-se os agentes encapsulantes aglomerados porosos de granulos de amido de arroz / gelatina e goma arabica.

A extração da oleoresina encapsulada foi realizada em ultra-som durante cinco minutos em alcool etilico hidratado apresentando rendimentos de extração de 48,8 e 77,5% para os encapsulados em goma arabica, e aglomerados de amido/gelatina respectivamente. Os rendimentos em relação  retenção durante o processo de encapsulação, corrigidos pela deficiência do método de extração, foram de 100% para cápsulas de goma arabica e em torno de 89% para encapsulados de aglomerados porosos de granulos de amido de arroz / gelatina, expressos em base úmida.

A estabilidade da oleoresina livre e microencapsulada foi avaliada frente às diferentes condioes de temperatura (- 18 C; 25  3C; 50 C) e ao efeito da luz, com parte das cápsulas sendo mantidas em ambiente sem iluminação. Em ambos ensaios cápsulas fabricadas com goma arabica apresentaram maior proteção a oleoresina de paprica quanto  perda da cor original.

A morfologia da parede mostrou que a parede dos encapsulados de aglomerados porosos de granulos de amido de arroz / gelatina apresentou porosidade e interstícios foram evidenciados na matriz individualmente e nos aglomerados; em relação as microcápsulas de goma arabica, observou-se parede contínua, sem rachaduras ou poros aparentes, mas apresentando concavidades na superfície provocadas pelo processo de secagem.

A distribuição de tamanho das partículas foi unimodal, com tamanho médio de 16,0 mm para as cápsulas de goma arabica e 20,3 mm para os aglomerados porosos de granulos de amido de arroz / gelatina.

A funcionalidade das microcápsulas quanto  liberação do recheio, foi avaliada por adição a dois sistemas alimentícios, um contendo somente gel de

gelatina incolor sem sabor e em outro, contendo proteína, gordura, carboidratos (bolo). A distribuição da cor foi homogênea em ambos os sistemas, ou seja, não foi verificado a formação de pontos de concentração de cor nos produtos.

A avaliação sensorial foi realizada através do teste afetivo de aceitação em escala hedônica de nove pontos, em relação às formulações dos padrões de gel de gelatina e, de bolo isentas de microcápsulas e do teste de comparação da coloração pela escala estruturada mista. As notas obtidas foram altas para os dois produtos antes da ingestão, média na faixa de seis e sete para a gelatina contendo encapsulados dos aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina e de goma respectivamente, e média de sete e nove para os bolos.

SUMMARY

In this study the resinous paprika oil obtained from ripe peppers (*Capsicum annuum* L.), was encapsulated by a spray drying process, in porous agglomerates of rice starch/gelatin and gum Arabic capsules.

The process of extracting the encapsulated resinous oil was carried out by breaking the capsules by ultrasonication in a solvent (hydrated ethyl alcohol) for five minutes, showing yields of 48,8 and 77,5% when Arabic gum and starch/gelatin were used respectively. The yields during the encapsulation process with respect to the retention of resinous oil as compared to the amount added, corrected by extractions methods, was 100% for gum Arabic capsules and about 89% when starch granules were formed (wet base).

The stabilities of the free and micro encapsulated resinous oils were evaluated under different temperature and light conditions (freezer - 18 °C; room temperature 25 ± 3°C; and 50°C). Exposing part of the capsules in a controlled illumination chamber and maintaining the other part in a chamber with no light tested the effect of light. In both trials (temperature and light), capsules produced with gum Arabic provided greater protection to the paprika resinous oil, with respect to loss of the original color.

By morphological observations the porosity of the rice starch was apparent when this material was used as wall material, interstices being observed in the matrix both individually and when agglomerated. When gum Arabic was used as wall material, the walls of the capsules were continuous, with no apparent cracks or pores, although showing some indentations on the surface provoked by the drying process.

The average size of the capsules was determined by measuring particle size, both presenting a unimodal distribution, with an average particle size of 16,0 mm for the gum Arabic capsules and 20,3 mm for the rice starch/gelatin.

In order to determine the functionality of the microcapsules with respect to the liberation of the core material, the capsules were added to two food systems, a

simple system containing non-colored gelatin with no added flavor, and a more complex system containing protein, fat and carbohydrate (cake mix). The color distribution was homogenous in both systems, no localized concentrations of color being noted in any of the products.

A preference test with a nine point hedonic scale was used for the sensory evaluation of the gelatin formulations and the cakes, as compared to those containing no microcapsules. The scores for both products were high before tasting, in the range from 6 to 7 for the gelatin containing starch/gelatin and gum capsules respectively, and 7 and 9 for the cakes.

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, o padrão de desenvolvimento observado nas últimas três décadas propiciou o aparecimento de um mercado de alimentos elaborados, cuja diversificação e sofisticação reflete a condição sócio-econômica de uma parcela da população que se torna significativa ao mercado, em termos de poder aquisitivo. Além disso, o intenso marketing das indústrias de alimentos vem através das campanhas de publicidade provocando mudanças radicais nos hábitos de consumo da população urbana. Considera-se o setor de insumos o principal indutor de inovações tecnológicas na indústria de alimentos (LEMOS, 1999).

Uma das recentes alternativas para proteger, prolongar a funcionalidade e controlar a liberação de um ingrediente de alimentos é o uso da microencapsulação (SHAHIDI & HAN, 1993). O interesse industrial por essa tecnologia deve crescer rapidamente nos próximos anos, porque ela pode levar a produtos com novas propriedades funcionais, mais estáveis e assim com maior vida útil. A incorporação de novas tecnologias é hoje no Brasil, essencial para que as mais variadas indústrias ofereçam produtos com maior valor agregado, o que representa uma vantagem na disputa por mercados internos e externos (RÉ, 2000).

A microencapsulação pode ser definida como a tecnologia de embalar partículas líquidas, sólidas ou gases em cápsulas individuais (ROSEMBERG *et al.*, 1988), através de um processo físico em que um filme ou membrana polimérica é aplicado às partículas, ocorrendo à criação de uma célula (JACKSON & LEE, 1991). Esta deve liberar seu conteúdo sob condições controláveis e específicas (TOOD, 1970). O objetivo principal do processo é estabilizar ou diminuir a liberação do ingrediente alimentício (SHAHIDI & HAN, 1993), fornecendo algumas características ao ingrediente encapsulado como proteção a fatores indesejáveis, facilidade de manuseio e estocagem (HEGENBART, 1993).

A encapsulação permite também a proteção dos componentes sensíveis minimizando suas perdas nutricionais, a preservação do sabor e aroma, e a

obtenção de um material particulado e sólido, reduzindo a reatividade do material microencapsulado em relação ao meio externo e a taxa de transferência de massa (BALASSA & FANGER, 1971).

Entre os corantes naturais de larga utilização em alimentos se encontra a páprica, palavra de origem húngara, tempero proveniente do pimentão vermelho doce, *Capsicum annuum*, também conhecida como pimentão desidratado. Oleoresina de páprica é a solução de pigmentos do fruto, em óleo, e tem o valor de mercado determinado pela coloração (MÍNGUEZ-MOSQUERA & HORNERO-MÉNDEZ, 1994). É crescente no mercado internacional a preferência por oleoresinas, uma vez que suas propriedades funcionais são mais uniformes e a qualidade microbiológica muito superior à dos produtos em pó (DZIEZAK, 1988a).

Durante o armazenamento, os carotenóides da páprica são extremamente sensíveis à oxidação tendo como conseqüência à perda da intensidade da coloração. A intensa destruição da coloração depende em grande parte da sensibilidade dos carotenóides à presença de fontes de degradação, fundamentalmente luz, calor e oxigênio. A combinação de todas as operações industriais envolvidas na produção da páprica ou da oleoresina pode gerar a destruição de alguns dos carotenóides presentes no fruto (MÍNGUEZ-MOSQUERA & HORNERO-MÉNDEZ, 1994). BIACS *et al.* (1992), observaram que a degradação dos pigmentos durante o processamento e armazenamento é um problema sério e depende da variedade, umidade, época de colheita e do estado de maturação do fruto. Face à alta sensibilidade à oxidação novas alternativas de preservação, entre elas a microencapsulação, devem ser investigadas para aumentar a estabilidade da páprica em pó ou na forma de oleoresina.

O propósito deste trabalho foi investigar a estabilidade da oleoresina de páprica microencapsulada em dois materiais de parede. Foram utilizados: grânulos porosos de amido de arroz/gelatina e goma arábica, sendo as cápsulas obtidas por atomização de uma emulsão contendo oleoresina e o material de cobertura. Os objetivos específicos incluíram:

- 1- Avaliar o rendimento de encapsulação,

2- Identificar um método de extração da oleoresina contida nos encapsulados,

3- Caracterizar através da morfologia e da distribuição de partícula os encapsulados obtidos,

4- Estudar a estabilidade da oleoresina encapsulada frente aos fatores críticos: luz e temperatura,

5- Estudar a funcionalidade dos encapsulados para transferir cor a dois sistemas alimentícios diferentes, a saber: um sistema simplificado (gelatina/água) e um segundo mais complexo (bolo).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 *Microencapsulação*

No atual contexto mundial em que a competitividade industrial é crescente, o domínio da tecnologia, ou seja, a aplicação de princípios, métodos, instrumentos ou processos elaborados a partir da pesquisa científica, para desenvolver e aperfeiçoar produtos, é essencial para qualquer país. Entre as tecnologias a serem utilizadas, a microencapsulação se destaca por permitir um controle sofisticado de certas propriedades do produto, por ser uma tecnologia que envolve processos complexos que permitem incorporar a um material ativo novas propriedades funcionais e "inteligentes" como a liberação ou atuação controlada em um meio específico ou sob condições apropriadas, tornando mais eficaz o produto final do qual esse material fará parte (RÉ, 2000).

A microencapsulação é uma técnica de empacotamento na qual finas camadas poliméricas são aplicáveis a sólidos, gotículas de líquido ou material gasoso, formando partículas denominadas microcápsulas que podem liberar seu conteúdo sob velocidade e condições específicas. O processo é aplicável a partícula sólida, líquida puro ou em solução e dispersão (PETERSON & JOHNSTON, 1978). Pode também ser definida como um processo no qual uma membrana envolve pequenas partículas de sólido, líquido ou gás com o objetivo de proteger o material das condições adversas do meio como luz, umidade, oxigênio e interações com outros compostos, estabilizando o produto, aumentando a vida útil e promovendo a liberação controlada do encapsulado em condições pré-estabelecidas (SHAHIDI & HAN, 1993).

Microcápsulas são pequenos envoltórios compostos externamente por um material de parede e internamente por um material ativo (JACKSON & LEE, 1991).

A encapsulação pode facilitar a mistura do ingrediente em um sistema alimentício (SHAHIDI & HAN, 1993); e de acordo com ARSHADY (1993) melhora a textura (produtos cárneos) evita as interações indesejáveis (separação de ingredientes incompatíveis), e melhora a performance do material possibilitando

novas aplicações para o mesmo. Esta tecnologia tem vasta aplicação nas áreas: farmacológica; agentes agroquímicos (herbicidas e inseticidas); aditivos alimentícios; material de impressão (papéis); adesivos; células vivas com atividade biológica; indústria de cosméticos e perfumes e em menor escala nas indústrias de óleos com finalidades lubrificantes (REINECCIUS, 1989).

2.1.1 A História da microencapsulação

O conceito de microcápsula surgiu da idealização do modelo celular. Neste, a membrana que envolve e protege o citoplasma e os demais componentes exerce ao mesmo tempo outras funções, como controlar a entrada e saída de material na célula. De modo semelhante, a microcápsula consiste, em fina camada de polímero que atua como um filme protetor isolando a substância ativa (gotículas líquidas ou sólidas) e evitando os efeitos de sua exposição inadequada. Essa membrana desfaz-se sob estímulo específico, liberando a substância no local ou momento ideais. O material ativo também pode estar incluso em uma matriz sólida de polímero, formando neste caso uma microesfera (RÉ, 2000). Segundo WENDEL & CELIK (1998), a fabricação de microcápsulas envolve o revestimento de partículas ou gotas líquidas com um polímero biodegradável, sendo que o processo começa com a preparação de três fases, o sistema imiscível contendo um veículo líquido, o núcleo contendo o recheio e o material de revestimento ou polímero.

Os primeiros registros de tentativas da aplicação dessa idéia datam dos anos 30, em Dayton, Ohio, por Barret Green, que em 1940 fez seu primeiro trabalho para conseguir um papel cópia que não utilizasse o papel carbono e, em 1942, preparando esferas de gelatina sólida incluiu uma fase oleosa na gelatina coacervada (VANDEGAER, 1973). Porém, o primeiro produto com material microencapsulado disponível ao mercado só surgiu em 1954, e a empresa norte-americana National Cash Register foi à pioneira a comercializar um papel de cópia sem carbono, que revolucionaria a indústria de formulários. Esse papel recebia uma fina camada de microcápsulas (partículas menores que 20 µm) contendo uma tinta sem cor. Tal camada era recoberta com um reagente incolor. A pressão

da ponta do lápis na superfície do papel rompia as microcápsulas liberando a tinta incolor que, ao entrar em contato com o reagente, tornava-se colorida produzindo em outra folha uma cópia idêntica ao que estava sendo escrito no primeiro papel (RÉ, 2000).

Em 1950 o Southwest Research Institute (San Antonio, Texas) realizava pesquisas com esta tecnologia e DALE E. WUSTER optou por trabalhar com o processo de atomização do material encapsulante sobre as partículas que eram suspensas numa coluna de ar para recobrir pílulas de uso farmacêutico (gelatina para cápsulas de ingestão oral) (SHAHID & HAN, 1993).

DZIEZAK (1988b), relata que na década de 40 a National Research Corp. (Boston, Mass.) realizou pesquisas extensivas em microencapsulação, obtendo patentes sobre o recobrimento de compostos com metais mediante um processo a vácuo. Estas pesquisas serviram de base para iniciar, em 1955, trabalhos de microencapsulação de partículas abrasivas utilizando agentes umectantes.

2.1.1.1 Microencapsulação no setor alimentício

Como visto anteriormente, a microencapsulação não é um processo novo, mas sua aplicação em alimentos processados industrialmente é recente. No passado a encapsulação de ingredientes alimentícios representava elevação de custos e os técnicos não sabiam como lidar com o ingrediente encapsulado. Em função disto, este processo foi desacreditado e quase abandonado. Entretanto, gradualmente mostrou-se ser uma tecnologia de sucesso e atualmente gera 30% dos negócios anuais no setor de aditivos. É basicamente uma tecnologia transferida de produtos farmacêuticos para produtos alimentícios que só obteve credibilidade comercial quando foi aplicado sal encapsulado nos *hamburgers* da linha dos McLean Deluxe Hamburgers da empresa McDonald's, o que resultou na melhoria da aceitabilidade dos mesmos (DUXBURY & SWIENTEK, 1992).

Existem algumas divergências em relação ao primeiro produto encapsulado no setor. BLENFORD (1986) relata que o primeiro encapsulamento foi em 1930 e utilizou como material de recheio aromas, processo de encapsulação por atomização e a goma arábica como agente encapsulante. Já VANDEGAER

(1973), afirma que foi em 1927, para se obter as cápsulas de Drydex, feitas a partir de uma emulsão de aromas e óleo com goma arábica. Este autor mencionou ainda, que foi somente nos anos 50 que a tecnologia se desenvolveu comercialmente, resultando em produtos alimentícios usuais em nossas mesas como o leite em pó solúvel.

GRIFFIN (1951) relatou que a primeira patente registrada data de 1951 e foi efetuada por ele para o processamento de um concentrado de óleo sólido.

RÉ (2000) mencionou que na área de alimentos as pesquisas iniciaram-se nos anos 60 pelo Instituto de Pesquisas Southwest Research, nos USA, com a microencapsulação de óleos essenciais para prevenir a oxidação, a perda de substâncias voláteis e controlar a liberação do aroma.

Enquanto as embalagens convencionais normalmente são empregadas para facilitar transporte, armazenagem, manipulação e apresentação, as microcápsulas são geralmente empregadas para melhorar a performance do material ou criar novas aplicações (ARSHADY, 1993). Portanto, os propósitos gerais da microencapsulação podem ser: fazer um líquido comportar-se como sólido, separar materiais reativos, reduzir toxidez do material ativo, controlar liberação do material, reduzir volatilidade ou flamabilidade de líquidos, mascarar gosto de componentes amargos, aumentar a vida-de-prateleira, proteger contra luz, água, calor e outros (ANDRES, 1977; CHEN *et al.*, 1988; JACKSON & LEE, 1991).

Entre os materiais relacionados aos produtos alimentícios que são normalmente encapsulados podemos incluir: ácidos, bases, aminoácidos, corantes, enzimas, microrganismos, óleos essenciais, gorduras, vitaminas e minerais, sais, açúcares e gases (JACKSON & LEE, 1991).

A encapsulação protegeu e aumentou a estabilidade das vitaminas em alguns extremos de umidade e de temperatura, permitiu à liberação controlada no trato intestinal, melhorou suas propriedades e retardou a perda da cor e a produção dos aromas devido a rancidez oxidativa (JANOVSKY, 1993; TRINDADE & GROSSO, 2000).

DZIEZAK (1988a) reportou que a encapsulação de acidulantes como o ácido ascórbico, cítrico, fumárico e láctico foi realizada para evitar a oxidação e permitir que os mesmos fossem dissolvidos em condições específicas de temperatura; a dos aromatizantes foi realizada com a finalidade de aumentar significativamente a vida-de-prateleira. A dos agentes de fermentação, para que os mesmos tivessem um espectro maior de aplicações, principalmente em pizzas, onde, estando encapsulados, evitavam o endurecimento da massa e em salgadinhos extrusados aumentavam o escoamento da massa; a dos adoçantes foi realizada objetivando diminuir a higroscopicidade; a de vitaminas e minerais, para que pudessem ser incorporados aos alimentos com a finalidade de fortificação dos mesmos (LABELL, 1993).

DUXBURY & SWIENTEK (1992), reportaram que nos USA, 100% da granola em barra é fortificada através da incorporação de minerais e vitaminas encapsulados atendendo às recomendações de uma dieta balanceada. Estes autores também citaram vários produtos encapsulados onde a cápsula é utilizada também como apelo visual, tornando o produto mais atrativo especificamente para crianças. Para adultos as cápsulas são utilizadas com a mesma finalidade, porém como saches decorativos e nutritivos para aperitivos (bebidas).

HELGUERA (2000) fez referência à utilização de especiarias encapsuladas para conferir aroma e cor de produto caseiro (recém produzido) ao produto assado industrializado, tais como pães e bolos.

GIESE (1993) reportou a aplicação de condimentos, aromatizantes, corantes e ingredientes nutritivos encapsulados, contidos em saches feitos de filmes comestíveis, que se dissolvem instantaneamente em macarrões e sopas de preparo rápido.

A aplicação desta tecnologia estendeu-se a incorporação de aditivos que podem alterar a textura de produtos processados (RÉ, 2000).

É possível a utilização de agentes encapsulante que liberariam o princípio ativo em uma determinada condição de processo, por exemplo, em uma dada temperatura de cozimento (SCHWARTZBERG & RAO, 1990).

A encapsulação tem sido o meio para proteger aromas voláteis e delicados que são utilizados nas indústrias de alimentos, buscando padronizar a qualidade dos produtos manufaturados (TULEY, 1998; BERTOLINI *et al.*, 2001).

Microrganismos têm sido microencapsulados para protegê-los contra a presença de oxigênio (KIM *et al.*, 1988), contra as baixas temperaturas de congelamento (SHEU *et al.*, 1993), contra o efeito bactericida do suco gástrico e outros meios ácidos (RAO *et al.*, 1989; MODLER & VILLA-GARCIA, 1993; DINAKAR & MISTRY, 1994; KHALIL & MANSOUR, 1998; CUI *et al.*, 2000; FÁVARO-TRINDADE & GROSSO, 2000; SULTANA *et al.* 2000; FÁVARO-TRINDADE & GROSSO, 2002; HANSEN *et al.*, 2002).

2.1.2 Processos de microencapsulação

Segundo ARSHADY (1993) e NORI (1996), os pontos críticos da microencapsulação são: a composição correta entre o material encapsulante e o núcleo, a comestibilidade do alimento que contém o ingrediente encapsulado, a escolha correta do material de parede da microcápsula (suas características físico-químicas, solubilidade, cristalinidade, capacidade de formação de filme e propriedades de barreira), o tamanho desejado da microcápsula, a sensibilidade do material encapsulado, o custo de operação, a aplicabilidade para produtos alimentícios e o mecanismo de liberação do material ativo. Porém, na prática, na maioria das vezes o critério decisivo na escolha é o custo do material de parede, que na encapsulação de óleos essenciais pode chegar em até 95% do preço do produto final.

Existem diversas técnicas de microencapsulação que são usadas comercialmente, sendo divididas em três grupos conhecidos como métodos físicos, químicos e físico-químicos. Métodos físicos: extrusão estacionária, bocal submerso, extrusão centrífuga, bocal vibrante, secagem por atomização, *spray freezing*, *spray chilling*, *spray cooling*, disco rotativo, *pan coating* e suspensão por ar e os métodos químicos: coacervação, polimerização interfacial, evaporação do solvente e polimerização *in situ* (SOUTHWEST RESEARCH INSTITUTE, 1991; ARSHADY, 1993).

Os métodos mais importantes para caracterização das microcápsulas e posterior avaliação do processo de encapsulação incluem: a microscopia ótica e eletrônica de varredura que avaliam as estruturas, geral, externa e interna; raios-X e a análise térmica que avaliam a estrutura fina; a microscopia e o analisador de tamanho de partículas, que analisam o tamanho e a distribuição de tamanho; a análise térmica, a cromatografia e a espectroscopia avaliam a composição da casca e do recheio; a compressão estática, a resistência ao cisalhamento; a mobilidade eletroforética avalia a mudança de peso; a cromatografia e a espectroscopia, o comportamento de liberação; e propriedades físicas relacionadas à estabilidade das mesmas (THIES, 1995).

A caracterização morfológica das microcápsulas é uma análise essencial, pois analisa se o processo de encapsulação foi eficiente ou não, através da qual pode-se observar visualmente se ocorreu a formação das cápsulas, a integridade das paredes e também a distribuição de tamanho das mesmas. Variações nos parâmetros do processamento tais como temperaturas e tipo de atomizador podem acarretar mudanças na morfologia das cápsulas que por sua vez podem interferir nas importantes características do produto final e na estabilidade das microcápsulas (ROSENBERG *et al.*, 1988).

ROSENBERG *et al.* (1988), precursores importantes da avaliação morfológica das microcápsulas após um longo trabalho sobre a microestrutura de cápsulas, oriundas do processamento por atomização, concluíram que a microestrutura determina características do produto como, densidade, porosidade, e volatilidade do material retido, sendo uma análise fundamental para a avaliação e caracterização das cápsulas.

Microcápsulas podem apresentar diferentes morfologias em sua microestrutura ROSENBERG *et al.* (1985 e 1988), observaram que as características morfológicas podem estar relacionadas à concentração de sólidos da solução a ser aspergida, ao material de parede utilizado e a temperatura de entrada no secador.

As variações da morfologia das cápsulas são características dos materiais encapsulantes empregados no processamento de obtenção das microcápsulas. As dobras ou rugosidades apresentadas nas superfícies irregulares das cápsulas foram caracterizadas como concavidades por ARCHERI (1997).

A topografia da superfície do produto final da encapsulação deve ser sempre analisada e é dependente da temperatura de secagem ou das taxas de secagem do processo e do material de parede utilizado (ROSENBERG & YOUNG, 1993).

O método comumente empregado para a caracterização das microcápsulas é o da microscopia ótica, por ser um método simples, econômico e rápido, que fornece as primeiras diretrizes sob o processo de encapsulação.

2.1.2.1 Secagem por atomização

A secagem por atomização é um dos métodos mais empregados para a encapsulação, devido à disponibilidade de equipamento, baixo custo de processo, emprego de ampla variedade de agentes encapsulante, boa retenção dos compostos voláteis e estabilidade do produto final (REINECCIUS, 1989).

MASTERS (1985) apud ARCHERI (1997) afirmou que a secagem por atomização pode ser realizada com o material em solução, suspensão, emulsão, ou pasta, resultando em partículas isoladas, grânulos ou aglomerados, onde estas formas dependem das propriedades físicas e químicas do material utilizado e do projeto e operação do secador.

REINECCIUS (1989) considerou ser um processo flexível, produz partículas de boa qualidade que são utilizadas para aumentar a eficiência e a faixa de aplicação de muitos compostos naturais especialmente de aromas e corantes, que encapsulados retêm seus componentes voláteis.

A secagem por atomização pode ser dividida nas seguintes etapas: 1) aspersão das gotas ou atomização, que em contato com o ar quente evaporam a água; 2) com a evaporação da água, formam-se as microesferas que já encapsularam o composto; 3) em seguida há separação do produto seco do ar de

saída, que é recolhido em um compartimento. Esse processo produz partículas esféricas devido à suspensão livre das gotículas líquidas no meio gasoso. As partículas formadas podem ser sólidas, com parede contínua ou porosa dependendo das características do material utilizado e das condições de secagem. É o método mais antigo e genérico de encapsulação utilizado pela indústria de alimentos. É operado com uma ampla faixa de temperatura de entrada, e tem como características mais importantes: a qualidade do material encapsulado; retenção do material original na cápsula, produção de cápsulas contendo voláteis ou óleos presentes na emulsão a ser seca; estabilidade de armazenamento em condições habituais, variação da faixa do tamanho da partícula; características de solubilidade como capacidade de dissolver em meio básico e em água, por exemplo, e propriedades de liberação, como a liberação por solvente, por temperatura e por pressão (BALASSA & FANGER, 1971).

A retenção do produto volátil nas microcápsulas produzidas decorre, em grande parte, da diferença entre a na velocidade de difusão da água e do recheio presentes nas gotículas. À medida que a umidade diminui na câmara de secagem as gotículas perdem água e recheio, mas em geral a velocidade de difusão do recheio é menor que da água. Abaixo de um valor crítico de umidade, essa diferença acentua-se. Isto acontece porque o agente encapsulante forma uma barreira seletiva, ou seja, uma membrana permeável à água e impermeável ao recheio, que vai ficando preso no interior dessa membrana até a evaporação total da água (RÉ, 2000).

As principais vantagens da secagem por atomização são: as propriedades e a qualidade do produto são mais eficientemente controladas; alimentos sensíveis à temperatura, como produtos biológicos e farmacêuticos podem ser secos à pressão atmosférica e baixas temperaturas; grandes produções em operação contínua, com equipamento relativamente simples; produção de partículas relativamente uniformes e esféricas com aproximadamente a mesma proporção de compostos voláteis do produto inicial; a eficiência é comparável a outros tipos de secadores diretos e o processo é barato. As desvantagens são: falta de flexibilidade da unidade atomizadora, restrição da escolha do material de parede

àqueles que possuam baixa viscosidade a alta concentração, há necessidade da recuperação do produto e a coleta do pó, que aumentam o custo da secagem (FILKOVÁ & MUJUMDAR, 1995).

Na Figura 1 está representado o processo de secagem por atomização. O tipo de atomizador determina não somente a energia necessária para formar o jato, como o tamanho e distribuição de tamanho das gotículas, além da trajetória e velocidade que por sua vez determinam a morfologia final do produto. O tamanho da gota estabelece a superfície de transferência de calor disponível e assim a taxa de secagem (FILKOVÁ & MUJUMDAR, 1995).

WAMPLER (1992) observou que o método de encapsulação por atomização é bastante utilizado comercialmente na encapsulação de aromas, sendo empregado em mais de 90% dos casos; e os autores POPPLEWELL *et al.* (1995), mencionam que este método vem dominando do mercado de aroma e corantes encapsulados. Entre várias razões para se lançar mão desta tecnologia para encapsular aromas, REINECCIUS (1991) destacou a retenção do aroma no produto alimentício durante a armazenagem e a proteção à oxidação normalmente induzida pela luminosidade.

É o processo de maior conversão de líquido para sólido com significado comercial (MUTKA & NELSON, 1988).

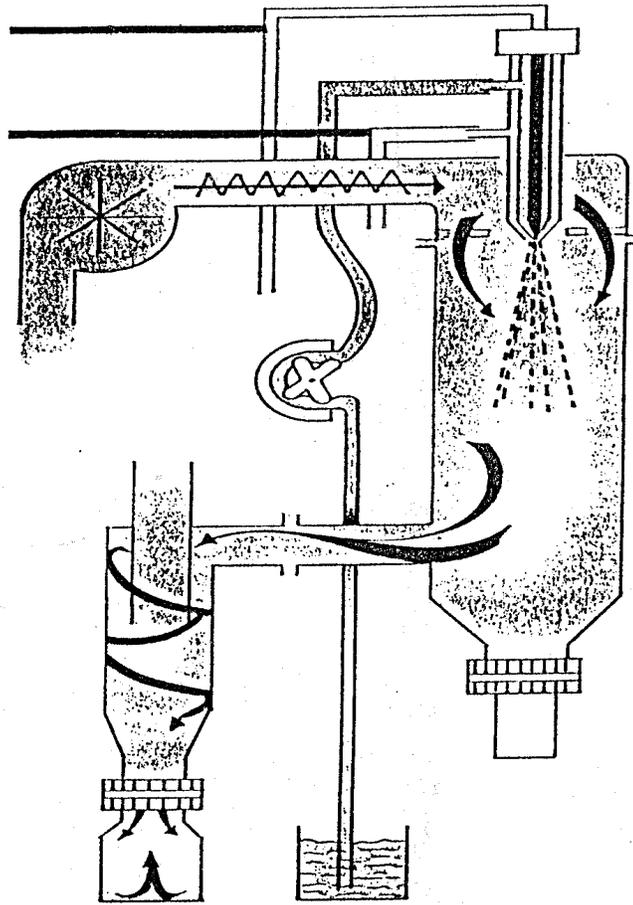


Figura 1. Esquema de um secador por atomização

2.1.3 Material de parede

Uma encapsulação eficiente é particularmente dependente do desempenho do agente encapsulante que deve apresentar as seguintes funções: proteger o componente ativo ou núcleo da oxidação, da luz, da umidade e do contato com outras substâncias no armazenamento; prolongar o tempo de vida-de-prateleira; prevenir a perda dos componentes voláteis encapsulados; obter um produto final com escoamento livre, de fácil manuseio e que se incorpore em alimentos secos (KING *et al.*, 1976). Consegue cumprir estas funções o agente encapsulante que tiver propriedades emulsificantes; que forme facilmente a película envolvente; que tenha baixa viscosidade em altas concentrações de sólidos, apresente baixa higroscopicidade, seja econômico, de sabor agradável e de fácil obtenção. Um

único material encapsulante não engloba todas estas propriedades, por isso, na prática, utilizam-se combinações de materiais encapsulantes e/ou modificadores. Geralmente utilizam-se, como agente encapsulante hidrocolóides, como gelatina, gomas vegetais, amidos modificados e proteínas (SHAHIDI & HAN, 1993).

BAKAN (1978) observou que a escolha do material de parede é o passo inicial no processo de microencapsulação e que a composição deste depende primeiramente do produto a ser encapsulado e das características desejadas do produto final. Eles são basicamente materiais formadores de filmes e podem ser selecionados em uma grande variedade de polímeros. Na tentativa de se obter um ótimo material de parede, os pesquisadores lançam mão de misturas ou composições de vários materiais, para tentar compor o material "ideal".

ROSENBERG *et al.* (1985) observaram que para se conseguir o benefício dos ingredientes microencapsulados é necessário que se faça à escolha certa do material de parede e da técnica de encapsulação para um determinado material a ser recoberto, além do entendimento de como o material está organizado e protegido pelas microcápsulas, sendo também importante o entendimento dos efeitos das condições ambientais na estrutura e no comportamento do sistema microencapsulado.

2.1.3.1 Gomas

As gomas são polímeros de cadeias longas, de alto peso molecular e que podem se dispersar ou dissolver em água fria ou quente, produzindo um efeito espessante ou gelificante (ZANALONI, 1992).

Sua principal propriedade é de dar textura aos produtos alimentícios, sendo utilizadas na estabilidade de emulsões, controle de viscosidade, cristalização, suspensão de partículas, inibição da liberação de água dos produtos alimentícios processados, podendo também funcionar como importante agente encapsulante (GLICKSMAN, 1982).

Algumas gomas são produzidas por biossíntese microbológica ou por modificações químicas de polissacarídeos naturais, mas a maioria é obtida de

algas marinhas, como o alginato de sódio, agar e carragena; outras por extração de sementes de plantas e por exudação de árvores, onde se destacam as gomas acácia, a ghatti, a karaya e a tragacantha. São hidrocolóides, extensivamente usados para encapsulação, que grosseiramente são categorizados como polímeros (GLICKSMAN, 1982).

Gomas e colóides de base vegetal são normalmente usados para a microencapsulação de ingredientes alimentícios por serem comestíveis, sendo a grande maioria constituinte da dieta alimentar humana (ARSHADY, 1993).

2.1.3.1.1 Goma Arábica

A goma arábica é a mais antiga das gomas conhecidas (2.650 a.C.). Era utilizada como bandagem em mumificação e recentemente como adesivo nos selos postais. É originária do Sudão (África), segundo OSMAN *et al.* (1993).

Esta goma é hidrossolúvel e pode ser utilizada como estabilizador de emulsões alimentícias (ROLINSON, 1991).

THEVENET (1995), observou que a goma acácia também conhecida por goma arábica, é um hidrocolóide natural produzido pela exudação da árvore Acácia ou obtida por incisão do tronco e galhos da acácia Senegal e outras espécies. Existem muitas espécies (mais de 700), porém poucas são capazes para prover a quantidade de goma requerida para a necessidade industrial (25.000 a 30.000 tons/ano).

A goma acácia, com uso para aditivo alimentício, pertence a duas espécies Benthana e Vassal e são da variedade Gummiferae e da Vulgares. Uma interessante propriedade desta goma é sua baixa viscosidade em soluções aquosas, mesmo em concentrações elevadas na faixa de 40 a 50% (SHAHIDI & HAN, 1993).

Essa goma tem sido considerada padrão de excelência como material encapsulante de agentes de sabor (REINECCIUS, 1995).

Definida pela Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) como o exudado seco obtido dos talos e ramos da Acácia do Senegal

(conforme ilustrado na Figura 2), ou espécies relativas (família leguminosae) FAO (1986), citado por OSMAN *et al.* (1993).

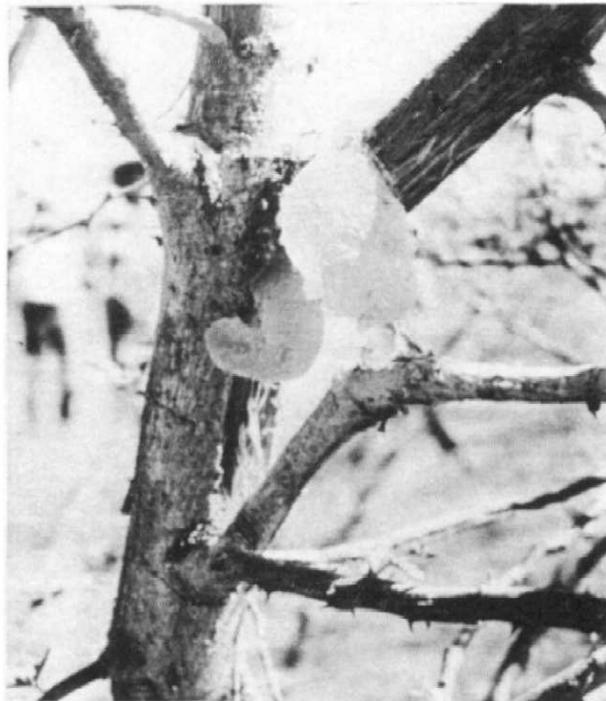


Figura 2. Exudado da árvore Acácia.

Estudos recentes foram conduzidos para investigar a goma acácia como filme protetor no encapsulamento de óleos cítricos. A estabilidade e a retenção de compostos voláteis, após oxidação acelerada, tem sido demonstrada. Texturização, formação de filme, emulsificação e propriedades ligantes são algumas das características que a goma acácia possui. Em confeitaria, a goma acácia é usada como agente texturizante em produtos como gotas de goma e pastilhas. Também é usada em associação com amido modificado ou gelatina para modificar a textura final do produto (THEVENET, 1978).

Esta goma apresenta baixa viscosidade em soluções aquosas, formando emulsões aquosas muito estáveis SHAHIDI & HAN (1993). O conteúdo de proteína da goma acácia está relacionado com sua propriedade emulsificante e varia de 0,09 a 7,5%, segundo SINGH SIDHU & BAWA (1998).

Em produtos com alto teor de açúcar e baixa umidade evita a cristalização do açúcar e ajuda a distribuir homogeneamente a gordura, impedindo que esta

migre à superfície e forme uma camada gordurosa que possa oxidar-se facilmente (SANDERSON, 1981).

2.1.3.2 Amido

O amido é a substância de reserva predominante nas plantas e proporciona de 70 a 80 % das calorias consumidas por humanos no mundo todo. Tanto o amido como os produtos de sua hidrólise constituem a maior parte dos carboidratos digeríveis de uma dieta normal. O amido se diferencia de todos os demais carboidratos existentes na natureza por se apresentar como complexas partículas denominadas grânulos (FENNEMA, 1996).

Por ser o carboidrato mais freqüente na natureza, apresenta baixo custo (CRUZ, 1989).

Apresenta muitas propriedades funcionais, podem ser empregados na forma naturais ou modificados (WHISTLER & PASCALL, 1965).

É composto de uma mescla de polímeros: um polissacarídeo linear denominado amilose e outro ramificado chamado de amilopectina (GLICKSMAN, 1982).

As propriedades geleificantes dos amidos são dependentes do componente amilose, pois sua estrutura pode formar ligações por pontes de hidrogênio com as moléculas vizinhas e construir uma rede tridimensional. A amilopectina é altamente ramificada, está presente em todos os amidos e constitui 75% dos amidos mais comuns, tais como milho, batata, mandioca e trigo (FENNEMA, 1996).

Tipicamente a geleificação é provocada pelo aquecimento da dispersão do amido acima da temperatura de gelatinização, seguida de resfriamento (GLICKSMAN, 1982).

2.1.3.2.1 Grânulos de Amido

Os grânulos de amido são relativamente densos e insolúveis e não se hidratam bem em água fria. Podem se dispersar em água, dando lugar a formação

de suspensões de baixa viscosidade que podem ser facilmente bombeadas, inclusive em concentrações maiores que 35%. A capacidade de formar soluções viscosas (capacidade espessante) é alcançada somente com a ação do calor (FENNEMA, 1996).

O fenômeno de agregação de pequenos grânulos de amido, ao serem secos através de atomização com pequenas porções de agentes ligantes, foi observado inicialmente com amido de quinoa e posteriormente com amido de arroz. O fato ocorreu após a secagem de uma dispersão dos grânulos de amido a 30% de sólidos em água, na presença de 1% de agente ligante (proteínas ou polissacarídeos), em atomizador a 120°C, o que produziu esferas com diâmetros entre 10 e 40 mm. Os autores ressaltaram a necessidade da utilização de condições de processo que não causem a gelatinização do amido para a formação da microcápsula. Os agregados esféricos, ou aglomerados formados apresentam espaços vazios, na forma de cavidades interconectadas que lhes dão uma grande porosidade e esses podem ser preenchidos e utilizados para microencapsular diversos materiais de recheio. Para que a cobertura porosa forneça a este material uma maior proteção contra evaporação e esmagamento pode-se aumentar a retenção das esferas recobrando-as com agentes ligantes que incluem gelatina, alginatos e pectina de baixo teor de metoxilação (ZHAO & WHISTLER, 1994). De acordo com esses autores os aglomerados requerem grânulos de pequeno tamanho observando que grânulos grandes não permitem a formação do aglomerado durante a secagem por atomização.

2.1.4 Liberação do Ingrediente Ativo

Uma das mais importantes propriedades da microencapsulação é a liberação gradual do material ativo a taxas controladas (VERSIC, 1988).

A liberação de um material de recheio de uma microcápsula pode ocorrer de diferentes formas. Não existe um tipo de curva de liberação que satisfaça todas as necessidades. Além disso, os dados de liberação reais tendem a se desviar das curvas de liberação idealizadas. A liberação pode ocorrer de diferentes formas, podendo-se representar quatro modelos teóricos de liberação: o primeiro

considera a existência de um mecanismo de "disparo" que inicia a liberação sendo que geralmente este disparo se dá pela presença de uma força externa ou fatores como luz, calor, pH e degradações químicas da cápsula; o segundo mecanismo assume que a parede da cápsula atua como reservatório, supondo que a taxa de liberação é constante; o terceiro modelo pressupõe a migração através da parede, mas considera um efeito adicional de liberação ocasionado por pequenos rompimentos na estrutura da cápsula; o quarto modelo considera a parede como uma membrana semipermeável, seletiva a diferentes massas moleculares (THIES, 1995).

Entre os vários mecanismos de liberação se inclui o processo de fratura, onde a cobertura pode ser quebrada ou fraturada por forças externas como pressão ou por cisalhamento; por forças internas através da difusão, onde um gradiente de concentração faz com que ocorra a transferência de massa de um meio mais concentrado para um menos concentrado e, através da biodegradação que consiste na liberação enzimática do material ativo, sendo muito utilizada na degradação de coberturas de lipídeos (YAZAW *et al.*, 1974).

A comparação entre os materiais obtidos por diferentes processos de encapsulação é realizada por diversos métodos analíticos, sendo o teste de dissolução um dos mais utilizados, porque apresenta uma comparação quantitativa das solubilidades de diferentes materiais WENDEL & CELIK (1998).

Para um bom desempenho dos encapsulados a liberação de 60 a 70% do recheio deve ocorrer dentro de 15 minutos (MEYERS, 1995).

2.2 Cor

Cor é a sensação experimentada por um indivíduo fisiologicamente normal quando a energia radiante na faixa de um comprimento de onda entre 380 e 770nm estimula a retina do olho e gera um impulso elétrico que é transmitido ao cérebro. O conjunto, olho e cérebro interpretam os sinais emitidos resultando na cor do objeto. Os conceitos de tonalidade, saturação ou croma e luminosidade são essenciais para se entender o conceito de cor. Tonalidade é o atributo

correspondente a cor do objeto que é representado através do círculo de tonalidades. Saturação é determinada avaliando-se o quão pura é a cor do objeto, expressa em grau de saturação; um objeto de cor “viva” tem um alto grau de saturação. Luminosidade está associada à capacidade do objeto de refletir e/ou absorver a luz de um determinado comprimento de onda (GIESE, 1995).

Fisicamente a cor de um objeto é medida e representada por curvas espectrofotométricas, nas quais o comprimento de onda da luz incidente sobre o objeto é graficado contra a quantidade e porcentagem da luz refletida, caso o objeto seja opaco ou transmitida se for transparente. A luz que atinge o objeto é refletida, absorvida ou transmitida. A absorção seletiva de diferentes quantidades de comprimentos de onda, não absorvidos por um objeto é que determinarão a cor do mesmo (FERREIRA, 1991).

A cor é definida através de parâmetros físicos, determinados pelas características do objeto e fundo onde o objeto se localiza, da fonte da luz, da direção e ângulo de observação e do observador (HENDRY & HOUGHTON, 1992).

Albert H. Munsell (1880-1920) foi o primeiro indivíduo a desenvolver um sistema de catalogação de cores, que ainda hoje é utilizado para representar e expressar as cores. Ele era um artista que se preocupava com a classificação das cores de suas obras. Em 1905, vinte e três anos antes dos primeiros instrumentos de avaliação e medidas das cores, ele criou um sistema conhecido como o Sólido de Cores de Munsell, que descreve as cores em três dimensões, em termos de tonalidade, valor relacionado à luminosidade, croma e saturação. O livro de cores é composto de 40 páginas, com 1550 cartões de diferentes cores, que é comparado a cor do objeto (MABON, 1993).

A partir de Munsell, outros métodos foram desenvolvidos para expressar as cores numericamente. Em 1931, a Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) desenvolveu um método que utilizava os iluminantes padrões (tratados como X, Y e Z), os quais têm características similares às fontes de luz naturais, mas são reproduzíveis em laboratório. Este sistema de caracterização de cor baseia-se na

teoria tricromática de Thomas Young, 1802. Em 1964 a CIE determinou o ângulo de visão do observador como dez graus; os instrumentos desenvolvidos para se obter as medidas objetivas de cor sugeridas pela CIE são principalmente os colorímetros de Gardner (colormaster), desenvolvido por Hunter, em 1948, que trabalhava para Gardner Laboratory. Estes apresentam intervalos nas escalas numéricas, porém que não se correlacionam com as diferenças das cores avaliadas visualmente pelo olho humano. Com o objetivo de desenvolver um sistema de avaliação objetiva da cor, que apresentasse melhores correlações com a percepção visual da cor pelo homem, em 1950, Richard S. Hunter e E. Q. Adams desenvolveram um sistema de escalas que ao invés de se basear na teoria de Thomas se baseava na Opponent-Process Theory, de Hering (1978). De acordo com essa teoria, no processo de visão de cores pelo homem, o verde é associado ao vermelho, gerando uma dimensão vermelho-verde, da mesma forma ocorre com o amarelo e azul (GIESE, 1995).

Em 1958 foi criado o sistema Hunter L, a e b que é um colorímetro que fornece medidas instrumentais das cores, possui três dimensões para medir as cores: as dimensões +a e -a, que são associadas com a dimensão de vermelho-verde, as dimensões +b e -b que são associadas com a dimensão de azul-amarelo, e a dimensão L, que é correlacionada com a variável Y do CIE, que mede a luminosidade. Este sistema instrumental de medida da cor, que atualmente denomina-se Hunterlab. Inc. of Fairfax, Va, é muito versátil, apresenta maior uniformidade entre a percepção visual e os intervalos de cores e por isso vem sendo amplamente empregado no setor alimentício (Anexo 3) (MABON, 1993).

Usando a classificação de distribuição da luz com a interação com o objeto, o produto alimentício é classificado em opaco, translúcido ou transparente. O impacto visual, a sensação que o consumidor experimenta causado pela cor, geralmente se sobrepõe as outras características do objeto, sendo o primeiro critério aplicado para sua rejeição ou aceitação (DURAN, 1961).

Em muitos casos, na indústria de processamentos, a cor é de importância crítica, como na indústria de tintas, plásticos, têxteis, couro, farmácia, cosméticos e particularmente na de alimentos e bebidas (TARRANT, 1981).

A aceitabilidade da coloração de um alimento é influenciada por fatores culturais, geográficos e sociais da população, onde certos grupos de alimentos são aceitos se estão compreendidos dentro de uma determinada escala de cor, o que nos alimentos implica em efeitos de consumo. Um outro fator decisório é a influência de idéias pré-concebidas, relacionadas com a cor que o alimento deve ter. Este fato foi anteriormente comprovado por Marks & Spencer em meados de 1970, que fizeram um teste com os consumidores, em um mercado, oferecendo potes de geléias de morango e de cereja de um lado e do outro os mesmos produtos, porém sem cor, pela metade do preço. O resultado revelou a importância atrativa da cor para o produto, visto que nenhum pote de geléia sem cor foi vendido (HUNG *et al.*, 1995).

Segundo GULLETT (1992) apud GIESE (1995), a medida instrumental da cor corresponde à impressão visual da coloração dos alimentos. Em relação aos corantes naturais ou sintéticos esta medida irá determinar o grau de variabilidade, indicando e monitorando o destino dos mesmos (MABON, 1993).

Pigmentos referem-se aos constituintes naturais das células ou tecidos que contenham cor, e estes podem ter propriedades que vão além das encontradas nos corantes, tais como receptores de energia, transportadores de oxigênio ou protetores contra as radiações (FENNEMA, 1996).

A quantidade e qualidade dos pigmentos exercem uma considerável influência no valor comercial e na aceitação de vários produtos alimentícios (MORAIS *et al.*, 2001).

A aparência externa dos produtos e dos frutos, particularmente a cor, é o primeiro atributo a ser considerado para definir a qualidade e no caso de frutos destinados ao consumo in natura, a impressão visual tem que coincidir com o padrão estabelecido de produto "fresco", senão será rejeitado (GUIMARÃES & ALVES, 1986).

2.2.1 Corantes Naturais

A prática de se utilizar corantes em alimentos é antiga. Em meados do século 19 já se utilizavam os corantes disponíveis de origem animal, vegetal ou mineral, principalmente em função do desenvolvimento da indústria de alimentos, que visava atender às necessidades de alimentar uma população mundial em rápido crescimento (GUIMARÃES & ALVES, 1986). Em 1856 os pigmentos naturais iniciaram a substituição progressiva dos artificiais, meta atual em muitos países (BERSET, 1990).

O consumo preferencial por corantes naturais está associado com a imagem que este oferece ao alimento de saudável e de boa qualidade. Seu consumo tem crescido uma vez que os sintéticos podem ser responsáveis por alergias e reações de intolerância (WISSGOTT & BORTLIK, 1996).

Muitas patentes de corantes foram emitidas no período de 1979 a 1984, sendo que o número de patentes para corantes naturais foi bem maior que as patentes para os corantes artificiais, 356 e 71, respectivamente (FRANCIS, 1992).

A maioria dos corantes naturais de origem vegetal, embora sejam produtos de extração, fazem parte da dieta normal dos seres vivos (MULTON, 1992).

As regulamentações futuras deverão restringir o uso de corantes exclusivamente a compostos naturais para produtos alimentícios, fato que deverá ocasionar o desaparecimento dos sintéticos (CHAMBOLLE, 1992).

PSCZOLA (1998) reportou existir uma tendência na maioria das empresas alimentícias de se utilizar corantes naturais certificados, pois algumas empresas utilizam-se do status da palavra natural para ganhar o mercado e oferecem produtos sem qualidade.

Entre os corantes naturais, os carotenóides se destacam pelos tons de coloração que apresentam e pela importância que vem tendo na área de alimentos (MÍNGUEZ-MOSQUERA & HORNERO-MÉNDEZ, 1993).

2.2.1.1 Carotenóides

Carotenóides são pigmentos naturais, amplamente distribuídos na natureza, apresentando cores variando entre o amarelo, laranja e vermelho, sendo obtidos de inúmeros frutos comestíveis, hortaliças, fungos, flores e também se encontram presentes em produtos de origem animal como ovos, lagosta e pescados (SAINT BLANQUAT, 1988). São formados por um grupo de compostos lipossolúveis, que compreendem ao redor de 450 carotenóides e continuamente estão sendo descobertos novos (RODRIGUEZ-AMAYA, 1996).

Entre eles, alguns se destacam por serem de fácil obtenção, apresentar uma produção em larga escala, preço relativamente baixo, facilidade de aplicação e boa popularidade, devido à faixa ampla de tons que apresentam (RODRIGUEZ-AMAYA *et al.*, 1984; WISSGOTT & BORTLIK, 1996).

O interesse pelos carotenóides é muito antigo e deve-se á vários aspectos além do poder de coloração. Durante a década passada vários estudos epidemiológicos associaram o consumo de vegetais ricos em carotenóides com a redução da incidência de um tipo drástico de câncer e tal fato fez com que o consumo de alimentos ricos em carotenóides crescesse (TEE & LIM 1991; KHACHIK *et al.*, 1992). MÍNGUEZ-MOSQUERA & HORNERO-MÉNDEZ (1997), indicaram outros benefícios da ingestão de carotenóides, como a redução de úlceras por proteger a mucosa gástrica, o funcionamento como um antioxidante natural, regulador positivo às respostas imunológicas, sendo a mais importante propriedade do ponto de vista nutricional a de conter a atividade de pró-vitamina A, que alguns carotenóides apresentam.

A coloração dos carotenóides provém de um cromóforo de uma cadeia de ligações duplas conjugadas, e pelo menos sete ligações seqüenciais são necessárias para o aparecimento da coloração (RODRIGUEZ-AMAYA *et al.*, 1984).

Extratos naturais de carotenóides contendo tons de amarelo a vermelho, (Tabela 1), são utilizados largamente em alimentos. Um dos problemas ao se trabalhar com os extratos naturais é a padronização das preparações, uma vez

que a composição de pigmentos na matéria-prima é variável e a aplicação irá depender entre outras coisas da coloração amarela ou vermelha desejada no produto final. Outro problema relacionado à aplicação dos carotenóides está associado a pouca solubilidade apresentada por esta classe de pigmentos naturais. Em geral são utilizados em farinhas para a elaboração de massas, bebidas, pós para sobremesas, produtos cárneos, em produtos de confeitaria, queijos e outros derivados do leite, gelatinas, geléias, biscoitos, sorvetes, congelados, sopas desidratadas, patês, temperos, bebidas e caramelos, entre outros (HENDRY & HOUGHTON, 1992).

Tabela 1. Principais carotenóides

Amarelo	Vermelho
β -caroteno	Astaxantina
Criptoxantina	Capsorubina; Capxantina; Castaxantina
Xantofila	Bixina
Zeaxantina	Licopeno

2.2.1.1.1 Páprica

O crescimento acelerado da indústria de alimentos propiciou um interesse crescente sobre o setor de condimentos e corante. O pigmento extraído do pimentão é atualmente o corante vermelho de maior interesse e importância para a indústria alimentícia. Esta especiaria de cor vermelha forte e brilhante se obtém a partir de frutos secos da espécie *Capsicum annum* L. (BORGES *et al.*, 1997).

A páprica seca e moída ou na forma de oleoresina é um dos corantes naturais mais utilizados na indústria alimentícia e está representada na Figura 3 (GONZÁLEZ *et al.*, 1997). Apesar da grande aplicação que possui em diversas áreas, EL-ADAWY & TAHA (2001), mencionaram que são raros os dados na literatura sobre a qualidade nutricional e as propriedades funcionais da páprica.



Figura 3. Páprica em pó.

O pimentão vermelho pertence à ordem tubiflora da família das solenaceas, da espécie *Capsicum* é a que apresenta maior interesse agrícola (GUADAYOL *et al.*, 1997). A espécie *Capsicum* compreende mais de 200 variedades que são cultivadas pelo mundo todo (CONTRERAS-PADILLA & YAHIA, 1998).

Segundo BOSLAND (1993) apud KRAJAYKLANG *et al.* (2000), o interesse pela espécie *Capsicum* é mundial e vem aumentando gradativamente. A variedade *Capsicum annum* L. chegou à Europa no século XVI, levada pelos espanhóis. Os monges do monastério da ordem de São Jerônimo, em Yuste, Extremadura, na Espanha, foram os responsáveis por ensinar a cultivá-las e a secá-las. Este produto, atualmente, é normalmente utilizado na Espanha na elaboração de lingüiças de carne seca de porco e em pratos tradicionais como o *pulpo a la gallega*, *sopa de ajo*, e as *migas extremeñas* (RIGO, 2001).

A páprica contém de 37 a 54 pigmentos dos quais na faixa de 20 a 30 foram completamente identificados. Normalmente a mudança da coloração da páprica é resultado da degradação da clorofila e aumento considerável do conteúdo de carotenóides, que são influenciados pela temperatura e iluminação a qual o fruto é exposto (VARÓN-CASTELLANOS & NAVARRO-ALBALADEJO, 1996). Os pigmentos responsáveis pela cor da páprica, basicamente os vermelhos e os

amarelos são carotenóides, que se misturam para dar a sua coloração total (PARDO GONZÁLEZ *et al.*, 1997).

A intensidade da cor do pimentão é o fator essencial da qualidade deste produto (GIMÉNEZ *et al.*, 1984). A cor da paprica e influenciada pela quantidade de pigmentos presentes, β -caroteno, criptoxantina, zeaxantina e luteína sao amarelos, e os capxantina e capsorubina (Figura 4 e 5) que compreendem de 70 a 80% do total de carotenoides da paprica contribuem unicamente para a coloração vermelha (OSUNA-GARCIA *et al.*, 1997).

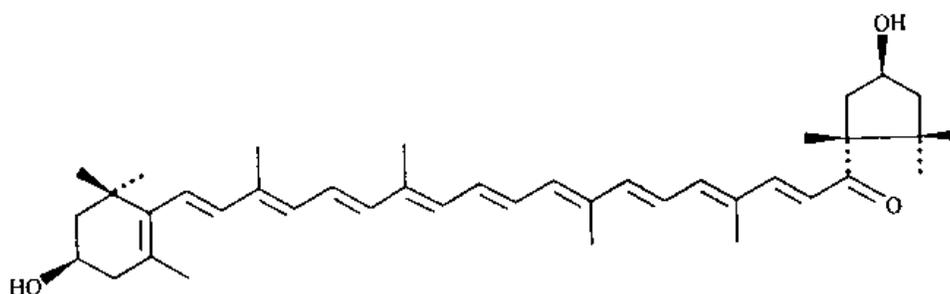


Figura 4. Estrutura química da capxantina.

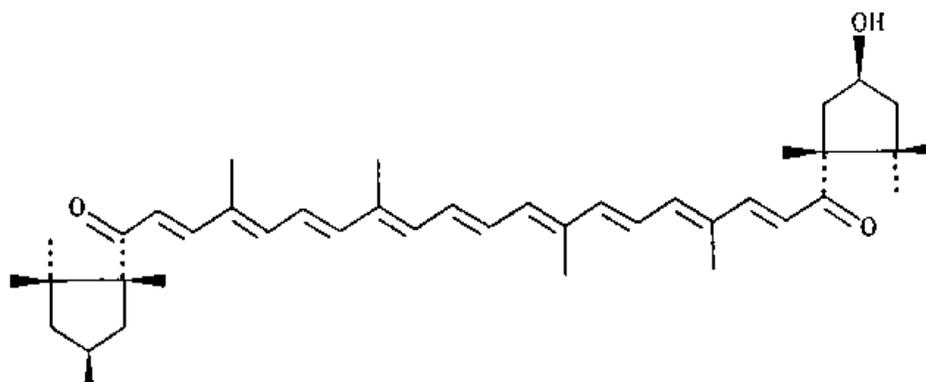


Figura 5. Estrutura química da capsorubina.

Dependendo da variedade estas porcentagens variam de 30 a 60 % para o primeiro conjunto de pigmentos e de 6 a 18% para o segundo (VINKLER & RITCHER, 1972 apud LEMOS, 1999).

É comercializada de duas formas, a em pó (pó insolúvel, vermelho-marrom, proveniente de frutos selecionados, maduros, secos e moídos) e a oleoresina (extrato oleoso dos pigmentos). Ambos apresentam cores vermelhas e amarelas característica da classe de pigmentos da qual fazem parte (BIACS *et al.*, 1989).

2.2.1.1.1 Oleoresina

Oleoresina ou extrato concentrado de páprica é o extrato líquido obtido em forma de óleo viscoso que possui todas as características da especiaria utilizada, com intensa cor vermelha e com aroma típico do pimentão. Normalmente apresenta alta qualidade, propriedades antioxidantes naturais, consistência, aroma, cor e sabor pungentes (BORGES *et al.*, 1997; ANÔNIMO, 1998).

O interesse na oleoresina é muito maior que no corante em pó, devido a vasta aplicação nas áreas de alimentos, cosméticos e indústrias farmacêuticas (GUADAYOL *et al.*, 1997). Este produto, oriundo da espécie *Capsicum*, vem sendo empregada comercialmente devido à alta concentração de poder corante e aroma característico (MOSTER & PRATER, 1957; BEATUS *et al.*, 1985). O teor de pigmentos totais pode ser até dez vezes superior ao encontrado na páprica moída (LEMOS, 1999).

O principal fator de qualidade da oleoresina do pimentão é sua cor e deste parâmetro depende o seu valor comercial (MÍNGUEZ-MOSQUERA *et al.*, 1992; NAVARRO & COSTA, 1993). Sua utilização elimina inconvenientes que se apresentam no pó do pimentão, tais como acentuada perda de cor e facilidade de infestação por insetos e mantém as características apreciadas do condimento (BORGES *et al.*, 1997). Entretanto, esta deve ser protegida contra fatores que contribuem para sua oxidação, como o oxigênio, a luz e a umidade (BEATUS *et al.*, 1985).

2.2.1.2 Aplicações do corante natural de páprica

Os corantes da páprica, nas formas livre ou encapsulada, são extensivamente utilizados em pratos preparados que usam as carnes como ingredientes, em molhos para saladas, em sopas, em produtos cárneos e na

elaboração de margarinas para dar a coloração requerida, maionese, queijos, sucos de vegetais, em fármacos e cosméticos (TODD, 1957; GUADAYOL *et al.*, 1997; HANSEN, 1997).

2.2.1.3 Produção

Informações sobre tendência de mercado e aspectos de produção, não só da matéria-prima como do produto processado e volumes exportados são escassas e não sistematizadas. A páprica vem sendo produzida em vários países, adquirindo altos preços de comercialização graças ao rigoroso controle de qualidade quanto às variedades, tratos culturais, forma de colheita, pré-processamento e moagem, os quais vão determinar os diferentes tipos de páprica existentes no mercado. Vários países europeus vêm produzindo páprica, bem como os Estados Unidos; apesar disso os produtores internacionais mais conhecidos são a Hungria e a Espanha. A páprica húngara é classificada em oito tipos, estando em primeiro lugar quanto à qualidade, apresentando-se isenta de sabor pungente. No Brasil, a primeira área de produção da variedade de pimentão destinada à obtenção de páprica está localizada em Paracatu, em Minas Gerais. Na região de Petrolina (PE), 600 hectares são explorados por uma multinacional, desde 1982, a produção destinada ao processamento de páprica desidratada para exportação (LEMOS, 1999).

O pimentão ocupa no Centro - Sul do Brasil o 4º lugar em importância entre os produtos olerícolas, após o tomate, a cebola e a cenoura. O volume de pimentão comercializado no país foi de 88 mil toneladas anuais em 1988, segundo NAGAI (1988), passando a 246.772 toneladas em 1996 (IBGE, 1999 apud LEMOS, 1999).

Existem no país várias fábricas de pequeno e médio porte que processam o pimentão, colocando-o no mercado de especiarias na forma de fruto seco e moído. Entretanto das 32 amostras analisadas por ZAMBONI *et al.* (1995), adquiridas no comércio do estado de São Paulo, 81,20% estavam fraudadas, e 68,70% apresentavam a substituição total por urucum e milho.

Usualmente a páprica comercial é embalada e armazenada à temperatura ambiente sem proteção de luz, fato que contribui para alterar sua coloração (CARVAJAL *et al.*, 1998).

2.2.1.4 Estabilidade

A falta de estabilidade de alguns alimentos tem sido o objetivo do emprego de vários tratamentos tecnológicos que visam à conservação das qualidades sensoriais e funcionais originais dos produtos ao longo da sua vida útil.

O estudo da estabilidade de um constituinte, através de sua perda ou do aparecimento de sub-produtos ao longo do tempo deve ser baseado no conhecimento da reação química envolvida no processo, que por sua vez, determina um comportamento cinético de aparecimento ou de perda da espécie envolvida. A determinação da cinética química de uma reação envolve o estudo de taxas e mecanismos pelos quais uma espécie se converte a outra. A taxa de reação química é determinada pela massa ou concentração de um produto produzido ou por um reagente consumido por unidade de tempo. O mecanismo da reação por outro lado é mais difícil de ser determinado desde que ele envolve o conhecimento da seqüência de passos que produzem o resultado final. Considerando a natureza complexa dos alimentos é difícil determinar o mecanismo real das reações intermediárias que levam a uma mudança particular, porém alguns procedimentos são adotados para avaliar a cinética global de produção ou consumo de constituintes do alimento de interesse, assumindo-se que fatores ambientais como temperatura, umidade, luz e concentrações de outros componentes são mantidas constantes (ROSS, 1997).

Reações químicas em alimentos que seguem cinética de ordem zero apresentam uma taxa constante de mudanças da concentração de um produto ou reagente. Quando a concentração é graficada contra o tempo obtém-se uma linha reta. Se a concentração X tempo apresentar um comportamento exponencial linearizável pela aplicação do logaritmo natural, a concentração da reação segue um modelo cinético de primeira ordem (SINGH, 1996).

Perdas de qualidade para a maioria dos alimentos pode ser representada por uma equação matemática da seguinte forma:

$$\frac{dA}{dt} = KA^n$$

onde:

A= o fator de qualidade medido;

t= tempo; K= constante que depende da temperatura, atividade de água, nível de oxigênio, etc;

n= fator de potencia chamado ordem da reação que define se a taxa de reação é dependente da quantidade de A presente.

$$\frac{dA}{dt} = A \text{ taxa de mudança da A com o tempo}$$

O sinal negativo é usado para indicar deterioração (perda de A) e o positivo é usado para produção de um produto final (LABUZA, 1982).

O estudo da estabilidade da cor de produtos alimentícios tem grande importância, pois quando se escolhe, seleciona ou simplesmente se observa um alimento qualquer, o impacto visual causado pela cor geralmente se sobrepõe ao causado por outros atributos e isto porque as cores os caracterizam sobremaneira, constituindo-se no primeiro critério aplicado para a sua aceitação ou rejeição. Se a cor não for atraente, apesar dos demais atributos (aspecto e forma) de aparência e o odor o serem, dificilmente o alimento será ingerido ou pelo menos provado (FERREIRA, 1991). O ideal é que o corante se apresente estável na imensa variedade de condições que ele será empregado.

De acordo com OKOS *et al.* (1990), a estabilidade da cor do condimento de páprica depende da concentração e tipo do carotenóide presente. Um pigmento estável deve apresentar 70% de sua coloração inicial após armazenamento a 25°C por doze meses.

A intensidade da coloração é atribuída á vários fatores como a variedade utilizada (LEASE & LEASE, 1956), o conteúdo de umidade (MALCHEV *et al.*,

1989), estágio de maturação e colheita (KARNNER *et al.*, 1977) e qualidade sanitária do fruto a ser seco e moído (BIACS *et al.*, 1992).

MÍNGUEZ-MOSQUERA & HORNERO-MÉNDEZ (1997) relatam que a perda da cor e mudança na quantidade de pró-vitamina “A” da páprica estão relacionados ao amadurecimento do fruto, às condições de secagem na moagem dos mesmos e a relação entre estes fatores.

A intensidade da cor inicial, a porcentagem de umidade, ou a de gordura não estão relacionados com a estabilidade do corante, mas sim fatores como a luz e o ar que proporcionam a degradação do mesmo. A umidade relativa, a temperatura e a composição atmosférica no armazenamento são fatores críticos para se manter a intensidade de pigmentação da páprica (OSUNA-GARCIA & WALE, 1998).

O tempo de armazenamento, a luz e o oxigênio do ar que passa pela embalagem além das condições de secagem também influenciam a estabilidade dos pigmentos da páprica (MALCHEV *et al.*, 1989). A perda da cor vermelha se dá pela auto-oxidação dos carotenóides (KLIEBER & BAGNATO, 1999). Os carotenóides são muito estáveis quando estão presentes intactos nos tecidos das plantas, mas ao serem processados são isolados e tornam-se vulneráveis aos efeitos de calor, luz e da elevada tensão de oxigênio (MALCHEV *et al.*, 1982).

Os testes de estabilidade são feitos para se conhecer o perfil de comportamento do produto microencapsulado e do recheio livre, frente a condições propícias à oxidação de corantes naturais, para se verificar se o processo de encapsulação resulta em melhoria ou não da estabilidade conforme BEATUS *et al.* (1985).

A estabilidade frente à luz foi testada por diversos autores com diferentes fontes de iluminação. TSIMIDOU & TSATSARONI (1993) expuseram o açafrão verdadeiro a um conjunto de lâmpadas que correspondiam a 1.150 lux; HONG & STOREBAKKEN (1995), testaram a exposição do urucum a uma iluminação de 3.500 lux; BEATUS *et al.* (1985), trabalharam com a páprica frente a dois tubos de

neon; LORI & WARTHESEN (1995), expuseram diversos carotenóides há 2.150 lux; e LEMOS (1999), trabalhou com páprica a exposição de 1.200 lux.

Várias alternativas foram testadas, para se melhorar estabilidade dos pigmentos da páprica em p tais como: adição de antioxidantes (OSUNA-GARCIA & WALE, 1998), adição das vitaminas E; C (BIACS *et al.*, 1992), diminuição do conteúdo de umidade para valores de 4% (KLIEBER & BAGNATO, 1999), adição de sementes ao p e ao leo (MÍNGUEZ-MOSQUERA *et al.*, 1993) e ainda PEUSCH *et al.* (1996) avaliaram o armazenamento sob nitrogênio.

2.3 Pigmentos microencapsulados

Entre as tecnologias em ascensão se encontra a microencapsulação, que pode prevenir ou diminuir a oxidação dos carotendes presentes nos pigmentos (BERSET, 1990).

De acordo com GIESE (1993), entre os corantes naturais alguns se destacam por apresentarem melhoria na estabilidade após a microencapsulação, entre eles se encontram a páprica, o urucum e a cúrcuma. Além disto, com a encapsulação  possível conseguir a melhoria da estabilidade do produto (BERSET, 1994).

As vantagens no emprego da encapsulação de pigmentos, são a completa incorporação ao alimento, a facilidade de uso, manipulação e distribuição, baixa contagem microbiológica, diminuição da higroscopicidade, melhoria da retenção do aroma e do perfil do sabor, rápida dispersão, minimização da perda de óleos voláteis (DZIEZAK, 1987 e 1988b).

Visando  estabilização por encapsulação, BEATUS *et al.* (1985) prepararam microcápsulas contendo oleoresinas de páprica, para utilização em aromas, sendo as cápsulas produzidas com maltodextrina e alginato de sódio como agentes encapsulantes.

De acordo com WINNING (1995), a encapsulação pelo método de secagem por atomização, das gotículas contendo os corantes cúrcuma, páprica, carmin e urucum,  suficiente para mudar suas características, ou seja, de instáveis

passam a estáveis, de solúveis em gorduras a solúveis em água, de óleo líquido para pó sólido, de coeso para fluxo livre. Adicionalmente os corantes microencapsulados possuem propriedades de dissolução superiores aos convencionais encontrados em pós; dispersam facilmente em água fria ou quente e a solução final é sempre transparente, independente do valor de pH. Ainda, segundo este autor, a microencapsulação evita o problema de contaminação cruzada que se verifica quando se utiliza o corante em pó.

ANDRES (1972) e DZIEZAK (1988a) observaram que uma das soluções para evitar a oxidação e a insolubilidade dos ingredientes e pigmentos, especificamente de cebola, alho, páprica e aromas de limão, tangerina e de laranja seria a encapsulação dos mesmos antes que estes fossem adicionados aos alimentos.

JACKSON & LEE (1991) mencionam a encapsulação de enzimas para melhorar a textura e o aroma de queijos, de pigmentos específicos para a coloração dos mesmos bem como a encapsulação de algumas cepas de microorganismos; e ainda de gases para a confecção de certos tipos de balas.

BRANON-PEPPAS (1993) relata que aproximadamente 30 milhões (libras Esterlinas) em óleos essenciais, ingredientes e aditivos (entre eles corantes) encapsulados são utilizados por ano.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

3.1.1 Materiais de parede (cobertura)

Goma arábica (Synth e Chemco), lote n° 28162. Farinha de arroz comercial (Colombo), da qual o amido foi extraído. Gelatina em pó incolor e sem sabor (Leiner Davis), com GAP 5, mesh 30, bloom 221.

3.1.2 Material do núcleo (recheio)

Oleoresina de páprica (Citromax), com 100.000 c.u. (unidade de cor).

3.1.3 Materiais das formulações alimentícias

Açúcar refinado (União); gordura vegetal hidrogenada (Sadia); fermento em pó químico (Royal); farinha de trigo especial (Renata); amido de milho (Corn Products); gelatina em pó, sem sabor e incolor (Royal); Leite integral, tipo B (Parmalat).

3.2 Métodos

Foram realizados ensaios preliminares de encapsulação com duas marcas de goma arábica.

Também foram realizados ensaios preliminares de encapsulação, extração, caracterização morfológica e distribuição de tamanho de partícula, com os dois materiais encapsulantes (cobertura), para a avaliação da melhor proporção entre o material encapsulante e o encapsulado (recheio). As proporções empregadas no delineamento foram 5%, 15%, e 30%.

A obtenção dos encapsulados foi realizada a partir de processamentos independentes e totalmente aleatorizados, até se conseguir uma quantidade suficiente de material aos ensaios. Os produtos resultantes foram misturados, homogeneizados com o objetivo de minimizar as variações do processamento e estocados sob refrigeração (-8°C), em frascos que não permitiam a passagem de

luz ou permeação de gases, a fim de evitar alterações nas características dos encapsulados obtidos.

Os ensaios de estabilidade foram realizados somente com a relação de 15% recheio/cobertura. Foram realizados ensaios preliminares para se verificar as diferenças na periodicidade da retirada das amostras (encapsulados), definida com retiradas diárias para observação do primeiro dia onde diferenças pudessem ser detectadas.

Os encapsulados foram utilizados em dois sistemas modelos para avaliação da funcionalidade dos mesmos. Os sistemas foram bolo e gel de gelatina, as formulações utilizadas se encontram em anexo. O gel de gelatina foi escolhido devido ao importante fator de qualidade que possui a aparência (CALVO & SALVADOR, 1997), e o bolo devido ao amplo consumo que apresenta nas diversas faixas etárias (ALVAREZ, 1989).

Ensaio preliminares também foram efetuados para se determinar a quantidade de encapsulados a ser adicionada as formulações empregadas nas aplicações (bolo e gel de gelatina). Para o bolo foram ensaiadas 7 concentrações (0,39; 0,79; 0,25; 0,31; 0,62; 1,25 e 2,5 g/peso da formulação) que eram comparadas à coloração do bolo de cenoura. Para o gel de gelatina foram ensaiadas 3 formulações (0,31; 0,45 e 0,86 g/peso da formulação) que eram comparadas às gelatinas de frutas mistas (mamão, laranja e maracujá) e de tangerina.

Todas as médias dos resultados instrumentais foram realizadas em triplicata.

3.2.1 Purificação da farinha de arroz para obtenção dos grânulos de amido

O amido foi extraído de farinha de arroz comercial e purificado com adição de hidróxido de sódio 0,25% (p/p) a 25°C durante 1 hora sob vigorosa agitação, em seguida foi submetido a sucessivas lavagens com água destilada, até se obter um sobrenadante límpido. O material sedimentado após estas etapas, foi seco em estufa, com circulação de ar forçada, a 50°C. O amido seco foi moído em

liquidificador doméstico (Walita) e peneirado em peneira de malha 0,35 mm, para voltar a forma de pó (ZHAO & WHISTLER, 1994).

3.2.2 Obtenção do encapsulado de aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina

Foi realizada a partir da adaptação feita ao método descrito por ZHAO & WHISTLER (1994), que consistiu da inclusão do recheio, na suspensão antes da atomização.

Grânulos de amido purificados em pó foram dispersos em água destilada a uma concentração de 30% de sólidos. Uma quantidade de gelatina (agente ligante) equivalente a 1% em peso da dispersão foi dissolvida em água destilada (60°C) sob constante agitação e adicionado a esta dispersão. O recheio, previamente dissolvido, foi adicionado na proporção de 15% em relação ao peso da cobertura. O recipiente que continha a mistura foi protegido da ação da luz com papel alumínio. Esta dispersão foi homogeneizada em um homogeneizador ULTRA TURRAX (IKA-WERK), a 13.500 rpm, por 15 min.

A solução foi mantida sob agitação, em um agitador mecânico com barra magnética (FISATOM, modelo 752), a temperatura ambiente (23° a 25°C), ao longo de todo o processamento da secagem que foi realizada em um atomizador, de modelo SD-40, da marca LAB PLANT (LEEDS-INGLATERRA) (Figura 1). As condições operacionais de trabalho foram definidas por TRINDADE (1998), que incluíam diâmetro do bico atomizador (1,0 mm), pressão de ar (5,0 Kgf/cm²), vazão de líquido (7,0 mL/min), temperaturas de entrada e de saída do ar 120 e 92°C respectivamente.

3.2.3 Obtenção de microcápsulas de goma arábica

As microcápsulas de goma arábica foram obtidas segundo a metodologia descrita por ROSENBERG *et al.* (1990). A suspensão contendo 30% de sólidos (peso/peso) de goma arábica, água e material do núcleo (15% de recheio com relação à quantidade de sólidos da solução), foi homogeneizada vigorosamente e atomizada conforme descrito em 3.2.2. As condições operacionais foram pré-

estabelecidas com diâmetro do bico atomizador (1,0 mm), pressão de ar (5,0 Kgf/cm²), vazão de líquido (15,0 mL/min), temperaturas de entrada e de saída do ar de 150 e 88°C respectivamente.

3.2.4 Caracterização morfológica dos encapsulados – Microscopia

A morfologia das microcápsulas foi realizada com o intuito de verificar se ocorreu ou não a formação da cápsula e sua estrutura, através de microscopia ótica e eletrônica de varredura.

3.2.4.1 Preparação do material encapsulado para a microscopia eletrônica de varredura - Visualização do interior

Visando obter um eficiente rompimento dos encapsulados, com conseqüente quebra das paredes das cápsulas e dos aglomerados, o que não foi possível somente com a adição do nitrogênio líquido e maceração em almofariz, foi realizada uma adaptação ao procedimento descrito por ROSENBERG *et al.* (1985). A adaptação constou de sucessivos cortes com lâmina metálica (de barbear), em todas as direções, ao longo de toda a amostra. Esta adaptação foi realizada antes e após a adição do nitrogênio sobre a amostra.

3.2.4.2 Microscopia ótica

Foi realizada no microscópio ótico, marca Zeiss, modelo Jenaval, com objetiva de aumento 25 e 40 vezes ou em objetiva de imersão de 100 vezes, sempre com optovar de aumento 1,25 vez, fator de câmera 3,2 vezes e filmes de 35mm. As amostras foram fixadas em lâminas empregando-se óleo de silicone como agente dispersante, para não danificar a estrutura das partículas. As amostras à base de amido foram analisadas sob luz comum e polarizada.

3.2.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A amostra (encapsulado inteiro ou quebrado) foi colocada diretamente em fita metálica adesiva de dupla face em um cilindro metálico de 10,0 mm de diâmetro e 1,0 cm de altura. O recobrimento da amostra foi realizado através de um evaporador Balzer, modelo SCDS 50, que continha uma *target* de ouro onde

se trabalhou com uma corrente de 40 mA, por 75 s, o que gerou um filme de ouro de aproximadamente 19 nm de espessura (KIM & MORR, 1996).

A análise foi realizada no microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo JSM-T300, com condições de operação aceleração de voltagem de 15 KV, e o aumento observado que variou de 2000 até 5000 vezes, seguindo a metodologia descrita por ROSENBERG & YOUNG (1993).

3.2.5 Distribuição de tamanho de partícula

Utilizou-se o equipamento Lumosed Photo–Sedimentometer, série 166805, da marca Anton Paar, mod. A-8054. Os solventes de sedimentação empregados foram isobutanol e isopropanol, para as amostras de encapsulados com aglomerados porosos de grânulo de amido de arroz/gelatina e de goma, respectivamente. Estes solventes foram indicados pelo fabricante do equipamento como meio de sedimentação devido ao fato da amostra ser totalmente inerte nos mesmos (STAUDINGER *et al.*, 1986). As análises foram realizadas a temperatura ajustada/controlada a 23 °C.

A calibração do equipamento com a variação recomendada (0,02–0,05, equipamento ligado 30 minutos antes da análise) foi feita com o solvente de sedimentação + oleoresina, por estar se trabalhando com recheio colorido.

O equipamento é dotado de três sensores, que são acionados por feixes de laser, os quais atravessam a cubeta de quartzo contendo a suspensão da amostra homogeneizada (haste apropriada que evita a formação de bolhas) e medem a transmitância, em cada um dos três pontos (1,5mm; 15mm e 150mm) ao longo do tempo, determinando-se o perfil de sedimentação em relação ao tempo, calculando-se as porcentagens e a distribuição de tamanho de partícula.

Para se determinar o peso de amostra e o tempo de corrida foram feitos testes preliminares utilizando inicialmente 10 mg de amostra e tempo de corrida de 5 min até o momento que se detectou a leitura nos três sensores (36 mg e 30 min para as amostras de encapsulados de goma arábica e 36 mg e 60 min para os aglomerados de amido).

Os cálculos foram feitos baseados na densidade da amostra encapsulada, 500 Kg/m³ (determinada pela razão da massa conhecida pelo volume deslocado), na viscosidade e na densidade do líquido de sedimentação, que para o isobutanol é 0,00418 Pa.sec., e 803 Kg/m³ e para o isopropanol é de 0,00286 Pa.sec, e 786 Kg/m³.

3.2.6 Avaliação do método, do solvente e do tempo de extração

Três métodos de extração e diferentes parâmetros de medidas de cor foram estudados para definir a melhor forma de extrair e quantificar o recheio dos encapsulados.

Foram utilizadas as extrações a frio com agitação magnética constante; extração a frio por ultra-som a 60 Htz e a extração utilizando aparato de extração de gordura segundo Soxhlet a partir do pó encapsulado (BIACS, 1989; OSUNA-GARCIA, 1997; PEUSCH *et al.*, 1996).

Verificou-se a dependência dos métodos de extração em relação ao solvente e ao tempo de extração. Os solventes utilizados foram o álcool etílico hidratado (95%) e a acetona e os tempos de extração variaram com o método empregado. Para a extração a frio com agitação magnética e a extração com Soxhlet foram ensaiados os tempos de 30 minutos e de 3 horas; para a extração a frio e por ultra-som, foram utilizados os tempos de 5 minutos e de 30 minutos (JARÉN-GALÁN *et al.*, 1999; MAGA & KIM, 1990).

Quando goma arábica foi utilizada como material de parede, antes da adição do solvente foi acrescentado sobre a amostra um volume de 2 mL de água destilada, por 5 minutos, para dissolver o material de parede e permitir a liberação do recheio.

Diversas relações massa de amostra/volume de solvente foram estudadas fixando-se o peso da amostra em $0,01 \pm 0,005$ g para os encapsulados e $0,0015 \pm 0,0003$ g para a oleoresina livre. Durante os procedimentos de extração as vidrarias foram recobertas com papel alumínio para evitar o efeito da luz.

Os extratos obtidos foram quantificados utilizando-se medida de absorvância a 440 nm (espectrofotômetro DU-70, da Beckman) (BEATUS *et al.*, 1985) e através da determinação das coordenadas cromáticas no sistema Hunter (colorímetro Color Quest II, da marca Hunter Lab) através da transmitância e medidas de L (luminosidade), a (+a=vermelho; -a=verde) e b (+b=amarelo, -b=azul) (TRINDADE, 1998). Para a quantificação, foram construídas duas curvas padrão utilizando a oleoresina livre em álcool hidratado e em acetona. Em ensaios preliminares os parâmetros de cor do sistema Hunter foram avaliados quanto a medida por refletância e por transmitância, para a escolha da forma mais adequada de leitura (Anexo 4).

O cálculo das porcentagens de extração utilizando-se os valores da absorvância a 440nm e da curva padrão para oleoresina livre foi feito através da seguinte fórmula:

$$\% \text{ extração} = \frac{\text{quantidade de recheio na solução de extração (g recheio/ g encapsulado)}}{\text{quantidade inicial pós passagem pelo secador (g recheio/ g encapsulado)}} \cdot 100$$

3.2.6.1 Porcentagem de retenção no processo corrigida

A porcentagem de retenção no processo, significando o total de oleoresina remanescente após a passagem pelo secador, foi determinada utilizando a seguinte fórmula:

$$\% \text{ retenção} = \frac{\text{concentração de recheio no encapsulado (g recheio/ g encapsulado)}}{\text{concentração inicial adicionada a ser atomizada (g recheio/ g encapsulante)}} \cdot 100$$

3.2.7 Estabilidade à luz

As amostras com oleoresina livre e encapsulada foram colocadas em tubos de vidro com boca rosqueável, expostos em uma câmara com iluminação de um conjunto de quatro lâmpadas fluorescentes de 15 Watts cada. As lâmpadas foram devidamente fixadas a uma distância de 30 cm dos tubos. Tal dispositivo foi montado segundo LORI & WARTHESEN (1995) e LEMOS (1999), com uma adaptação na câmara, por onde se visualizava todas as lâmpadas. Além disto, foi

montada uma outra câmara sem nenhuma fonte de iluminação, totalmente vedada, porém arejada, onde também foi realizado o monitoramento da temperatura.

A duração dos ensaios foi de 45 dias. A cada 3 dias foram retiradas amostras de microcápsulas de grânulos porosos de amido/gelatina e a cada 4 dias amostras de microcápsulas de goma arábica, sempre acompanhadas de uma amostra de oleoresina livre, que eram submetidas a extração para leitura da cor dos extratos.

3.2.8 Estabilidade à temperatura

Nos ensaios de estabilidade à temperatura, foram testadas as temperaturas de freezer (-18°C), ambiente ($25 \pm 3^{\circ}\text{C}$) e em estufa (50°C). O material contendo os aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina foi estocado nestas temperaturas por um período de 12 dias, retirando-se amostras para a avaliação a cada 3 dias. As amostras de microcápsulas de goma arábica foram armazenadas nas mesmas condições, durante 20 dias, porém foram retiradas alíquotas para a avaliação a cada 4 dias. Procurou-se evitar o efeito da luz armazenando-se os materiais em frascos protegidos com papel alumínio.

Todas as vezes que se retirava uma amostra de material encapsulado se retirava também uma amostra de oleoresina livre.

3.2.9 Solubilidade

Os ensaios de solubilidade foram efetuados conforme WINNING (1995), a temperatura ambiente ($25 \pm 3^{\circ}\text{C}$), utilizando-se 10 g de amostra encapsulada e 25 mL de solvente (água; óleo de soja; etanol) com agitação por 5 minutos. As soluções foram mantidas sob agitação através de um agitador mecânico com barra magnética (FISATOM, modelo 752).

3.2.10 Aplicações e funcionalidade dos encapsulados

Os encapsulados foram aplicados aos sistemas modelo bolo e gel de gelatina.

A formulação do sistema modelo bolo foi adaptada da receita descrita em CINTRA (1985), denominada Bolo PIC-NIC (Anexo 1A).

O sistema modelo gel de gelatina foi preparado segundo adaptação feita ao método descrito por GONÇALVES (1999) conforme descrito no Anexo 1B.

3.2.10.1 Bolo

Os encapsulados foram adicionados às massas diluídos em leite. A massa era batida em batedeira elétrica e colocada em uma forma de alumínio untada e polvilhada onde era assada. O bolo devidamente assado, descansava à temperatura ambiente ($25\pm 3^{\circ}\text{C}$) até esfriar e então era levado às análises objetivas e subjetivas da cor.

Para a realização de todas as análises foram descartadas as extremidades e as laterais, dos bolos e foram escolhidas fatias aleatoriamente.

Visando a obtenção de fatias uniformes, ou seja, com mesmo tamanho, foi utilizado um cortador retangular padrão, o que eliminava o erro ocasionado pela apresentação de amostras com tamanhos variados.

3.2.10.2 Gel de gelatina

O encapsulado foi diluído em água e adicionado a formulação do gel de gelatina.

O gel de gelatina empregado era sem sabor, incolor e natural. Flavorizantes não foram incorporados ao gel para que não interferissem no julgamento do atributo a ser avaliado.

O material ainda fluido era transferido para os recipientes, copos plásticos descartáveis e resfriados em geladeira comum (12°C), por 12 horas, para então ser analisado.

3.2.11 Análise instrumental da cor do bolo e do gel de gelatina

A análise da cor aparente das aplicações (bolo e gel de gelatina), foi realizada por medidas objetivas da cor instrumental, através da reflexão direta da

cor, em um colorímetro portátil Mini Scan–XE. A leitura foi realizada com o iluminante D 65 e ângulo de visão com abertura de 10° (CALVO & SALVADOR, 1997). As amostras foram fatiadas (espessura de 2,5 mm) e recobertas com filme de PVC (magi-plack), sendo que esta película teve sua coloração descontada do valor da leitura.

3.2.12 Análise sensorial

A análise sensorial foi realizada em duas etapas.

Na primeira etapa foi realizado o teste afetivo de aceitação segundo STONE & SIDEL (1993), utilizando-se escala hedônica estruturada de nove pontos, com extremidade inferior 1–Desgostei MUITÍSSIMO e superior 9–Gostei MUITÍSSIMO (Anexo 2A). Os atributos avaliados nas amostras foram à aparência, antes da degustação e aceitação global, após a degustação.

Na segunda etapa foi aplicado o ensaio de comparação de forma exploratória onde cada amostra foi comparada com a amostra padrão, com relação à cor, utilizando-se escala estruturada mista de nove pontos, com extremidade inferior 0–Nenhuma Diferença e a extremidade superior 9–Extremamente Diferente (Anexo 2B). Com os dados obtidos foram construídos gráficos de distribuição de frequência. Foi realizada também uma comparação exploratória somente entre as amostras coloridas.

Para todos os ensaios da análise sensorial foram utilizados 90 provadores, não-treinados, numa faixa etária de 20 a 50 anos, de ambos os sexos, funcionários, professores, alunos, estagiários, ou visitantes da Universidade Estadual de Campinas, principalmente da Faculdade de Engenharia de Alimentos.

Os ensaios do teste de aceitação foram realizados em cabines individuais, e os de comparação em bancada com iluminação apropriada.

As amostras dos sistemas modelos foram servidas em copinhos plásticos (gel de gelatina) ou em pratinhos plásticos (bolo) que estavam devidamente codificados com números aleatórios de três dígitos. A ordem de apresentação das amostras foi balanceada entre os provadores, a fim de se evitar o efeito *first order*,

que é a possibilidade da amostra avaliada em primeiro lugar exercer influência sobre a avaliação da(s) amostra(s) subsequente(s).

Juntamente com as amostras foi oferecido aos provadores uma colher e um copo com água.

3.2.13 Tratamento estatístico

Os dados gerados pelos resultados das análises instrumentais e sensoriais foram submetidos à análise estatística utilizando-se a análise de diferença das médias de acordo com o Teste de *Tukey Honestly Significant Difference* (HSD) segundo PETERSEN (1985), empregando-se o *software Statistica for Windows* 5.0, exceto os resultados dos ensaios de extração que foram analisados utilizando-se o programa SAS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização morfológica dos encapsulados – Microscopia

A análise microscópica foi realizada em duas fases, a ótica que relata informações básicas da estrutura e a eletrônica, onde se consegue a visualização dos detalhes da mesma. As duas análises apresentam vantagens e desvantagens como qualquer outra técnica, e a cada dia ganham espaço devido à importância no julgamento do processo e da funcionalidade das cápsulas. AGUILERA (2000), mencionou que o conhecimento da topografia e da morfologia, principalmente em produtos sólidos é uma propriedade física muito importante, além do aspecto visual (a primeira impressão do produto para o consumidor) e sensorial, influenciam em fatores de processamento, armazenagem e aplicação dos produtos e mostram a região específica onde as interações químicas e físicas ocorrem.

4.1.1 Microscopia ótica

Através desta análise foi possível observar a formação dos encapsulados produzidos com os aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina nas Figuras 6 e 7, e as microcápsulas de goma arábica na Figura 8.

Observando-se as Figuras 6 e 7 verifica-se que o processo de purificação da farinha e o de encapsulação respectivamente, não provocaram a gelatinização do grânulo de amido de arroz, pois ambos apresentavam birrefringência que é característica do amido em estado cristalino. Também foi possível visualizar as cruzes de malta características dos grânulos de amido sem gelatinização apresentando luz polarizada em decorrência do estado cristalino. De acordo com ZHAO & WHISTLER (1994), uma pré-condição para a formação dos aglomerados porosos, é que os grânulos não sofram gelatinização durante o processo de secagem.

Na Figura 8, é possível observar a formação da microcápsula de goma arábica com as características particulares a este material de parede, tais como: forma arredondada da superfície externa e formação de concavidades na parede, fato anteriormente observado por ROSENBERG *et al.* (1985).

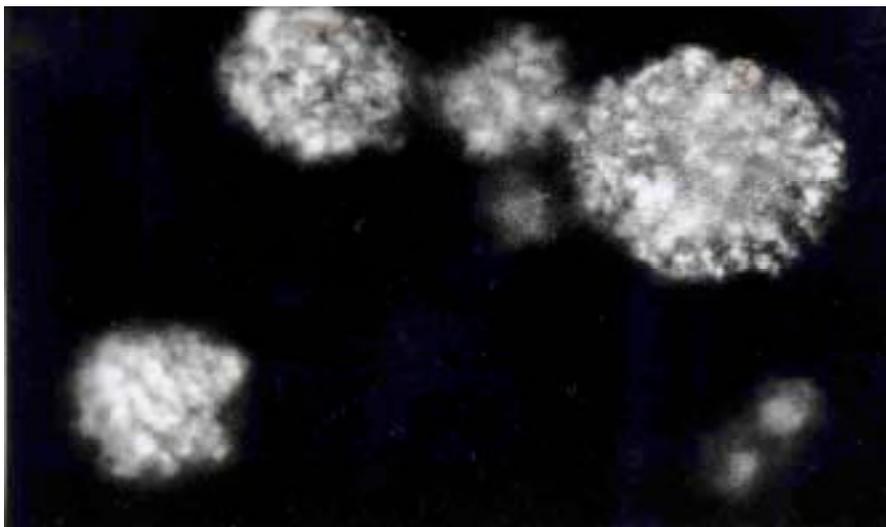


Figura 6. Aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina, contendo a oleoresina, obtidas pelo processo de atomização. Objetiva de 25 vezes. A luz polarizada indica que o amido manteve a cristalinidade

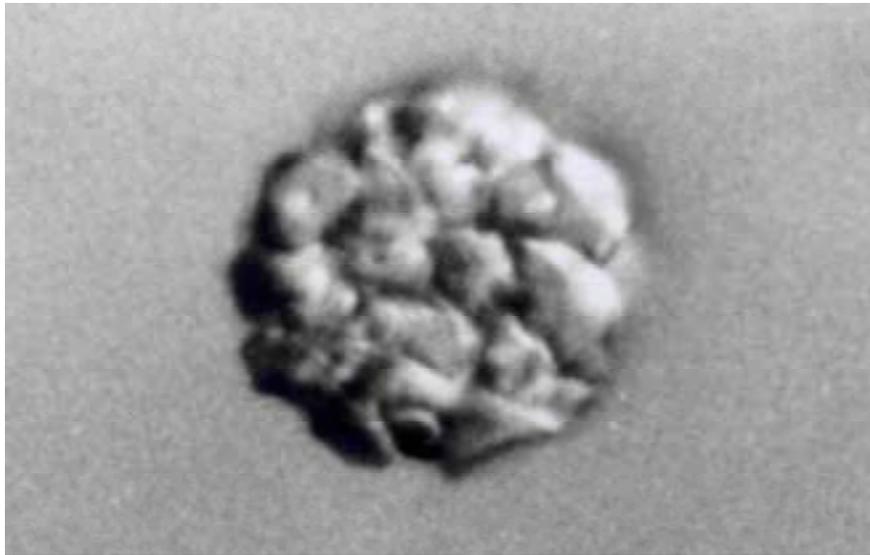


Figura 7. Aglomerados porosos de grânulos de amido/gelatina, contendo a oleoresina, obtidas pelo processo de atomização. Objetiva de 40 vezes.

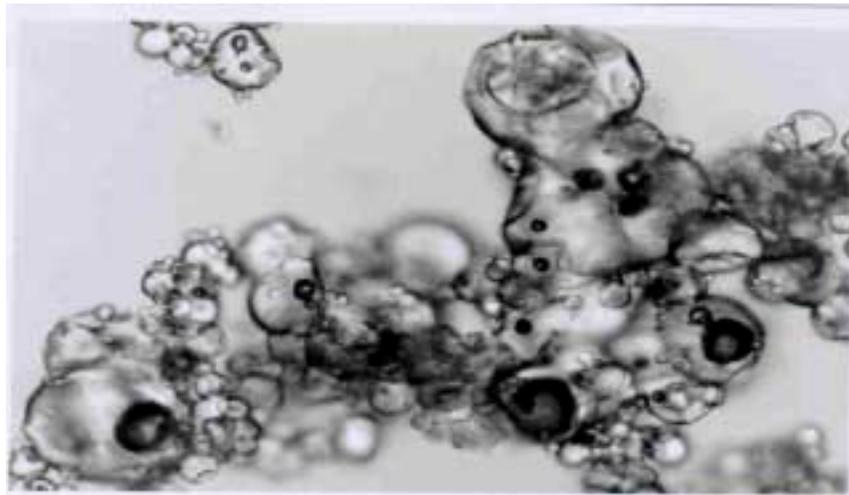


Figura 8. Microcápsulas de goma arábica, contendo a oleoresina, obtidas pelo processo de atomização. Objetiva de 25 vezes.

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através das observações feitas no microscópio eletrônico verificou-se que os encapsulados obtidos por atomização apresentaram morfologia característica de cada um dos materiais de cobertura empregados (Figuras 9 a 12).

Verifica-se na Figura 9 detalhes do encapsulado produzidos com grânulos porosos de amido de arroz/gelatina, a formação da matriz compactada “colada” pela gelatina, conforme observado anteriormente por ZHAO & WHISTLER (1994).

Foi possível observar a formação de esferas quase perfeitas (Figura 10), porém estas matrizes de amido apresentavam interstícios bem definidos, mesmo após terem sido “cimentadas” pela gelatina continuavam porosas, o que leva a não formação do filme contínuo, o que está de acordo com as observações de ZHAO & WHISTLER (1994).

Observa-se nas Figuras 11 e 12 microcápsulas de goma arábica. Verificou-se a formação de paredes contínuas, arredondadas, sem fissuras, rachaduras ou rompimentos, o que é muito importante para garantir a boa proteção e retenção do recheio, além da presença de depressões irregulares, ou concavidades, ou achatamentos em um dos lados da superfície, que são características das cápsulas de goma arábica e que já foram constatadas por ROSENBERG *et al.* (1988), ARCHERI (1999), TRINDADE (1998) e BERTOLINI (1999). Essas características permitem conhecer, identificar e analisar a morfologia das cápsulas e também avaliar a eficiência do processo de encapsulação utilizado.

Os sulcos ocasionados pelos parâmetros relacionados à velocidade de secagem, observados nas Figuras 13 e 14 foram descritos em COLOMBO & GERBER (1991). Esses autores ainda observaram que a forma e a variação da forma e do tamanho das partículas poderiam ser importantes especialmente quando ocorria a formação de aglomerados.

Através das Figuras 13 e 14 verifica-se também a geometria esférica das partículas observando-se concavidades e vários níveis de profundidades, o que está de acordo com ROSENBERG *et al.* (1988) que mencionaram que as concentrações de sólidos de 10, 20 e 30%, produziam microcápsulas que exibiam essas características com clareza, e que estas são as características que as identificam.

Observa-se nas Figuras 11 e 12 que a superfície das microcápsulas não apresentaram poros. ROSENBERG *et al.* (1985), mencionaram que a superfície

das microcápsulas de goma arábica são isentas de fendas, buracos ou poros, apresentando dobras ou deformações. O aparecimento das concavidades na superfície foi atribuído pelos autores a uma evaporação rápida durante a secagem, característica que pode afetar às condições de escoamento do produto final.

As temperaturas empregadas no processo de secagem de ambos os materiais encapsulantes não ocasionaram rupturas ou fraturas nas superfícies o que segundo ROSENBERG & YOUNG (1993) ocorre quando a temperatura não está ajustada ao material de parede empregado.

Nos dias chuvosos o processo de encapsulação era inviabilizado nas condições em que tinha sido definido, uma vez que o ar de secagem estava com alta umidade relativa o que interferia na obtenção de um produto seco. Esta condição foi verificada anteriormente por REINECCIUS (1989) e por CARDOSO (2000), que sugeriram a colocação um desumidificador de ar na entrada do secador, o que traria benefícios na retenção de voláteis.

Nas Figuras 11 e 12 observa-se alguma tendência à formação de aglomerados, ocorrência de pequenas partículas que se posicionam na superfície das partículas maiores, o que segundo BAKAN (1973) e BHANDARI (1992), é característica da goma arábica. Estes autores observaram que à formação de aglomerado pode conter o material de recheio em seus interstícios, o que elevaria a sua retenção.

Em todas as observações (Figuras 9 a 12), independentemente do material de parede utilizado, ficou nítida a variação do tamanho das partículas, assim como à formação de aglomerados. Segundo COLOMBO & GERBER (1991) a formação de aglomerados é um fato especialmente importante, porque confere maior proteção ao recheio.

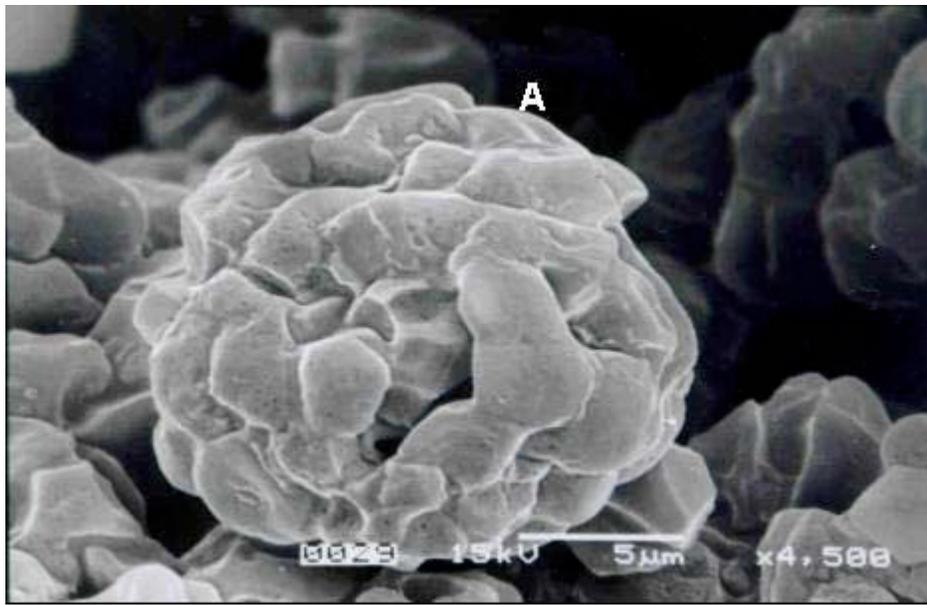


Figura 9. Aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina, obtidos pelo processo de atomização. A= matriz esférica quase perfeita.

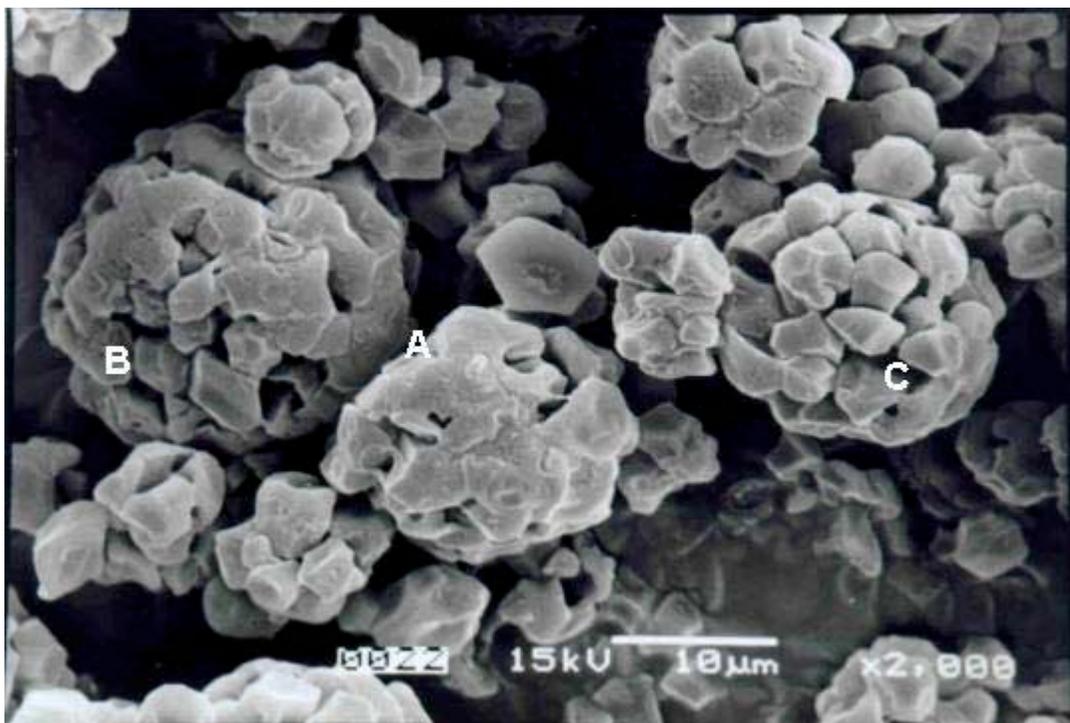


Figura 10. Aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina, obtidos pelo processo de atomização. A= matriz cimentada pela gelatina. B= cavidades interconectadas. C= aberturas espaciais.

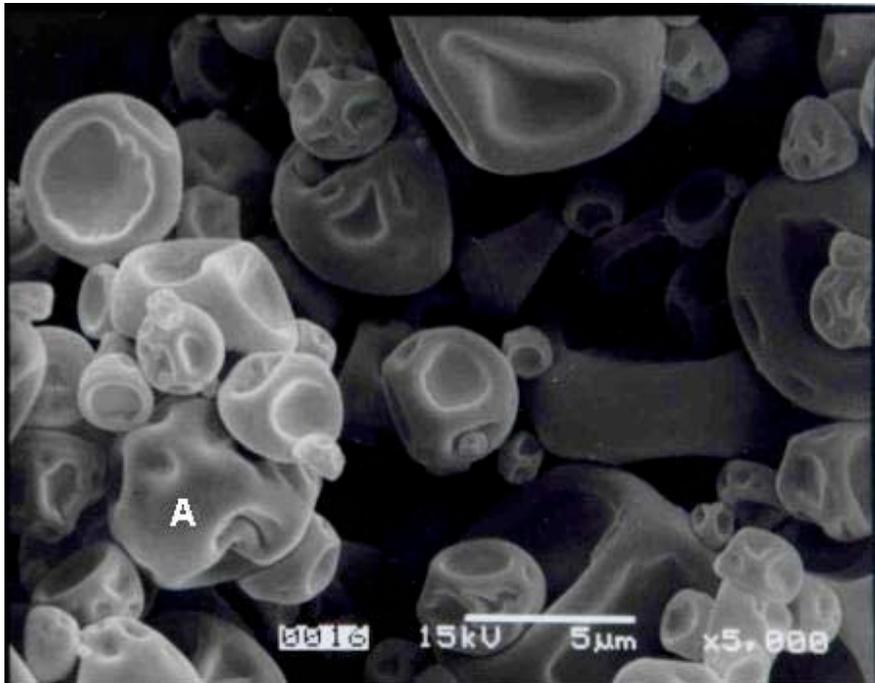


Figura 11. Microcápsulas de goma arábica, obtidas pelo processo de atomização. A= dobras.

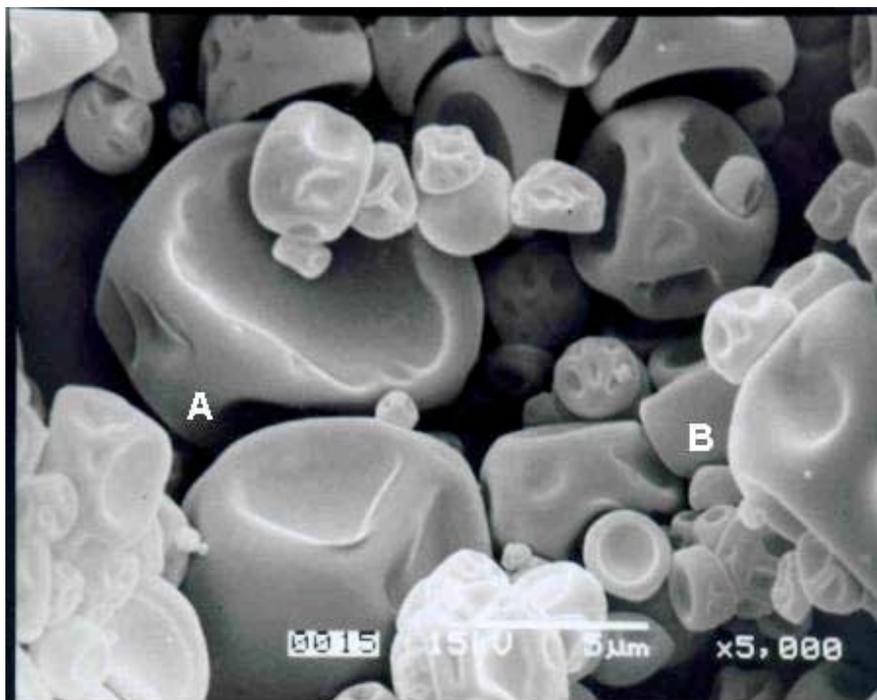


Figura 12. Microcápsulas de goma arábica obtidas por atomização. A = concavidades com níveis diferentes de profundidade. B= agrupamento de cápsulas de tamanhos variados.

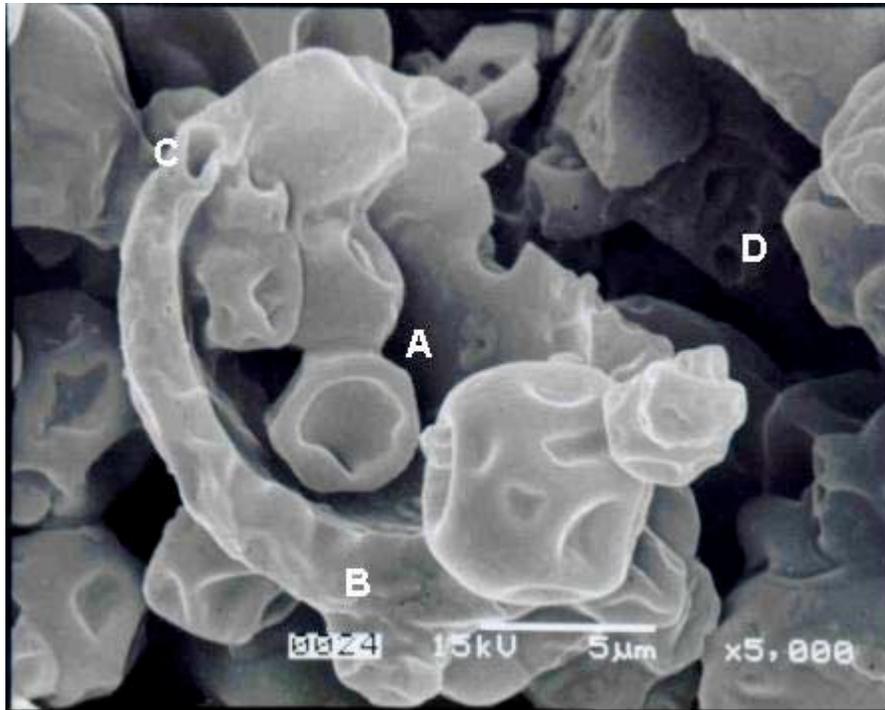


Figura 13. Microcápsulas de goma arábica fragmentadas. A= vazio central (CV). B= espessura da parede. C= vacúolos. D= recheio empregado na parede.

O estudo da morfologia interna dos encapsulados só foi possível com a adaptação feita à técnica desenvolvida por ROSENBERG *et al.* (1985). Através da aplicação de sucessivos cortes com lâmina metálica sem a imersão em nitrogênio foram obtidas as Figuras 13 e 15 e com a aplicação dos cortes logo após a aspersão do nitrogênio e maceração no almofariz obtive-se a Figura 14.

A Figura 13 mostra o interior da microcápsula de goma arábica, onde se visualiza a formação de um espaço oco, mencionado em ROSENBERG *et al.* (1985), como "o vazio da cápsula" ou "vazio central (CV)", o vacúolo contido na parede e a espessura da parede.

A Figura 14 revela que a oleoresina não está contida no centro da cápsula, parte denominada "CV", e sim impregnada em gotículas de tamanhos diversos distribuídas uniformemente ao longo de toda a parede.

Sobre a imagem da Figura 14 foi aplicado o efeito de "flash" (passagem da luz sobre a imagem) para ressaltar a localização do recheio contido na parede.

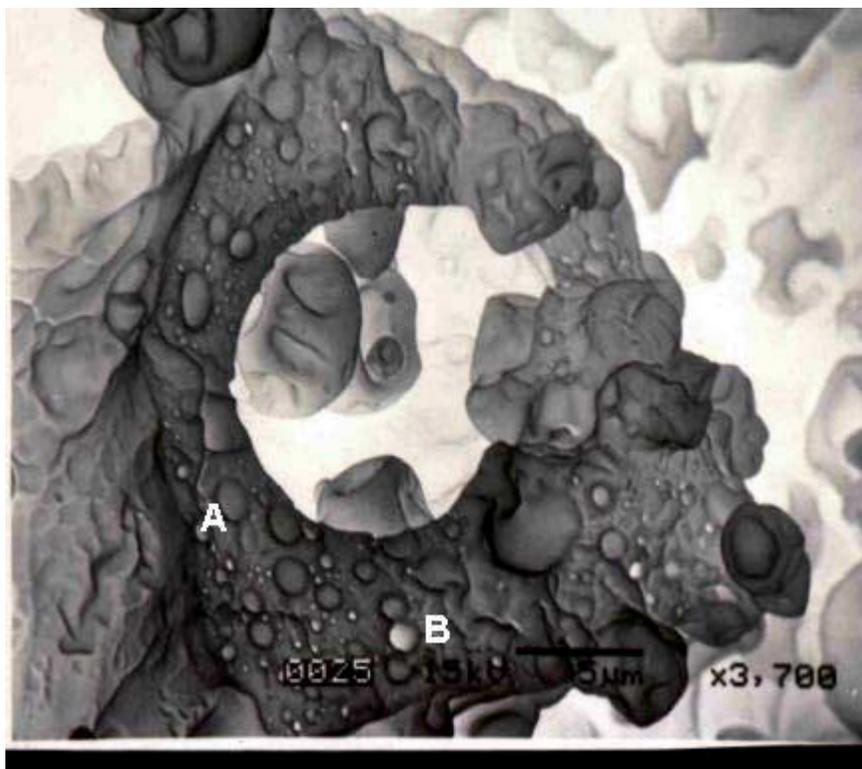


Figura 14. Detalhes da distribuição do recheio em uma microcapsula de goma arábica fragmentada. A= recheio embebido na parede. B= vacúolos.

O recheio no encapsulado de aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina parece estar distribuído sobre os grânulos e nos interstícios. Por apresentar esse tipo de posicionamento sobre o suporte, a oleoresina deve ficar mais acessível ao contato com o oxigênio, o que a faz deteriorar-se facilmente, pois segundo ZHAO & WHISTLER (1994) os agregados esféricos ou aglomerados contem aberturas espaciais originárias de cavidades interconectadas que provocam o aumento da porosidade da matriz.

As Figuras 15 e 16 revelam o interior e os interstícios dos encapsulados de aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina. Verificou-se que não existiu a formação de uma parede verdadeira, uniforme e contínua e sim de aglomerações ou agregados, blocos sobrepostos ao longo de todo o volume do encapsulado. Este resultado confere com o obtido por ZHAO & WHISTLER (1994).

CARDOSO (2000) também reportou a visualização de grânulos de amido que se aglomeraram formando esferas com cavidades vazias, onde o material de recheio deveria ser absorvido, porém o autor destacou que não foi possível observar a presença do recheio nas cavidades.

No presente trabalho, no exato momento em que foi feita esta constatação, houve uma queima superficial do local visualizado (normalmente este fenômeno ocorre após um longo período de exposição do campo observado), o que resultou em uma imagem de má qualidade (Figura 15), sem foco e nitidez, o que impossibilitou a apresentação com a qualidade pertinente a essa técnica.

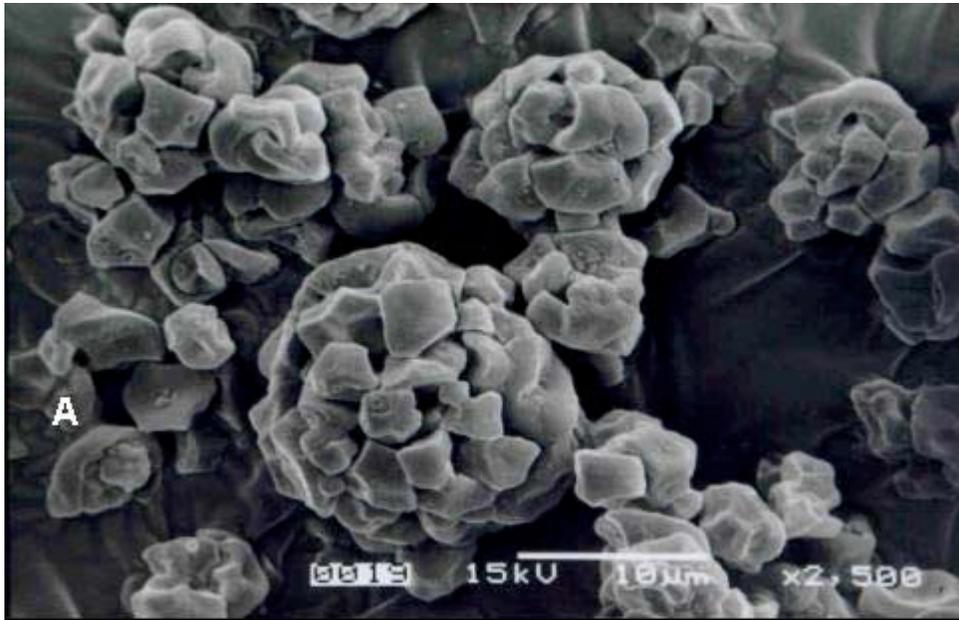


Figura 15. Aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina, obtidos por atomização. A= aglomerado fragmentado.

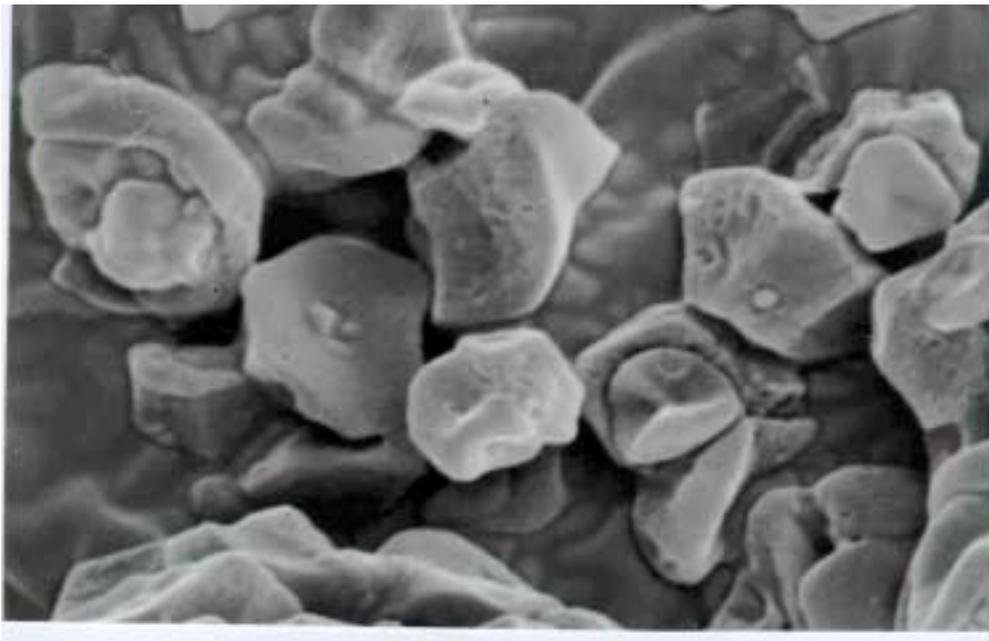


Figura 16. Aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina fragmentados.

4.2 Distribuição de tamanho de partícula

A análise do tamanho de partícula e de sua distribuição nos dois tipos de encapsulados apresentou uma distribuição de tamanho normal e unimodal, o que mostra uma produção homogênea de partículas pelo processo de secagem empregado, conforme ilustram as Figuras 17 e 18. Esse mesmo tipo de distribuição, unimodal, foi observado por BERTOLINI (1999), em todas as concentrações de recheio testadas.

Houve diferença de tamanho entre os encapsulados de goma arábica e os de aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina, fato também observado através das análises morfológicas. Microcápsulas de goma arábica apresentaram tamanhos médios representando 50% de distribuição de aproximadamente 16,0 μm e as do outro encapsulante de 20,3 μm . Este resultado foi similar ao reportado por BEATUS *et al.* (1985), que microencapsularam oleoresina de páprica com vários polímeros naturais e relataram que a faixa de tamanho das cápsulas variou de 10 a 50 μm .

Apesar da variação de tamanho dos encapsulados, o tamanho médio ficou dentro da faixa de tamanho de partículas produzidas por atomização, que está na faixa de 5 a 150 μm , segundo CHANG *et al.* (1988), SOUTHWEST RESEARCH INSTITUTE (1991), ONWULATA *et al.* (1994) e THIES (1995).

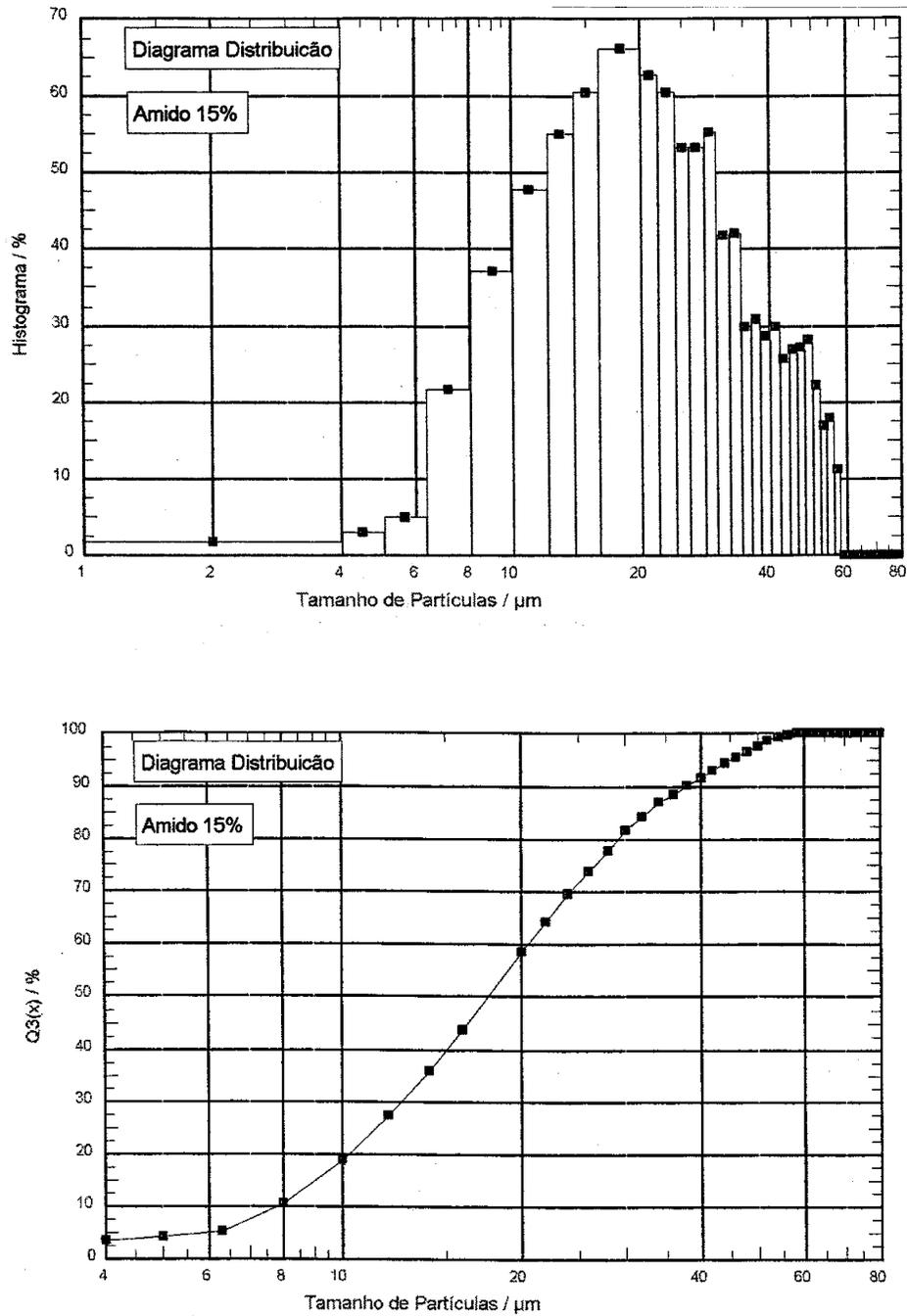


Figura 17. Histograma da distribuição do tamanho de partículas para os encapsulados de aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina contendo a oleoresina de páprica.

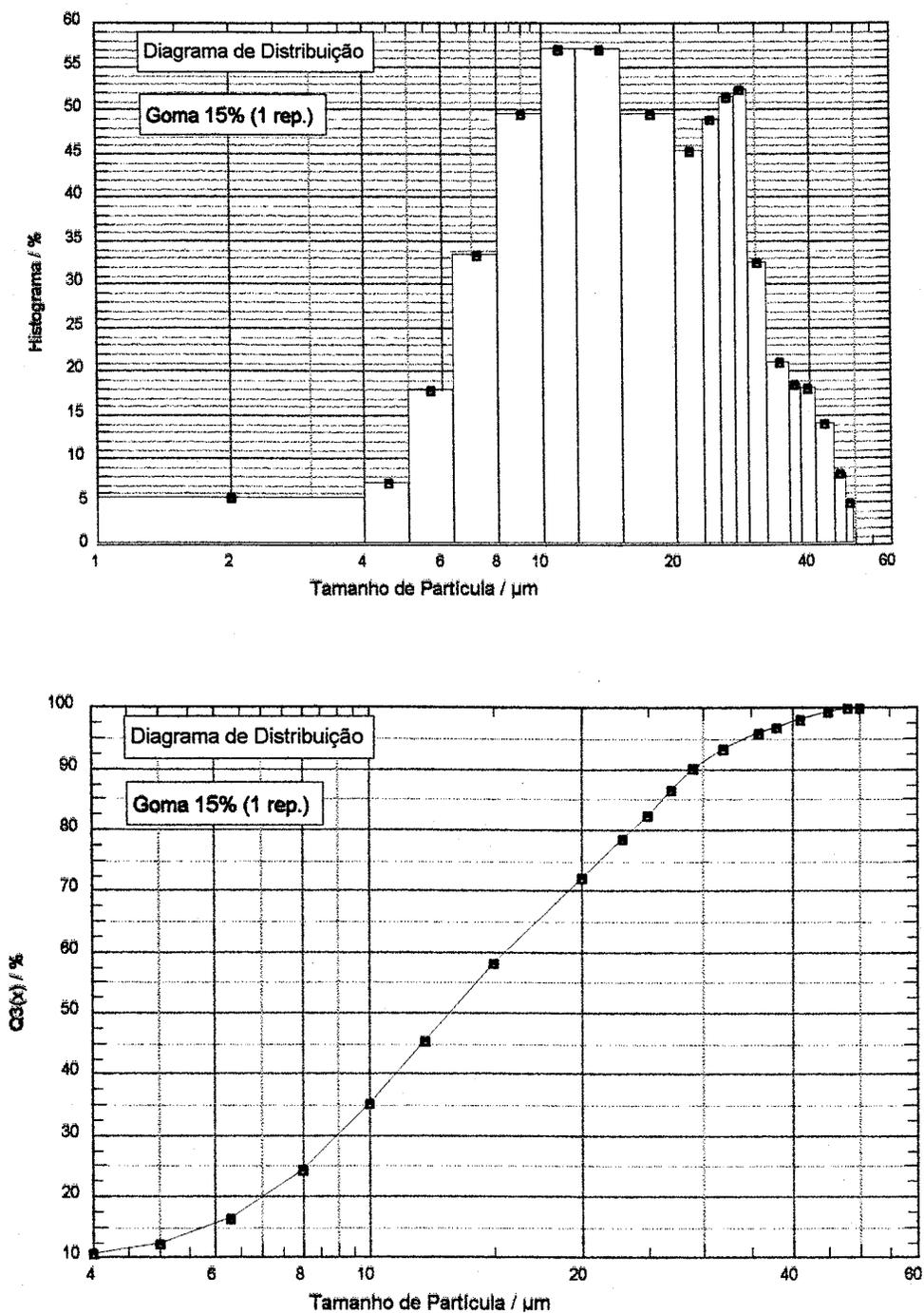


Figura 18. Histograma da distribuição do tamanho de partículas para as microcápsulas de gomas arábica contendo a oleoresina de páprica.

A quantificação do tamanho dos encapsulados de aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina por faixas percentuais (Tabela 2) mostra que 10% das partículas foram menores que 8,5 μm e que 95% apresentaram tamanhos menores que 52 μm , o que é coerente com as observações de TRINDADE & GROSSO (2000), que apesar de utilizar outro recheio e uma outra técnica de obtenção de distribuição de tamanho, reportaram ter obtido uma variação de tamanho na faixa de 0,3 a 112 μm .

Tabela 2. Características do tamanho das partículas dos encapsulados de aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina (μm) média de três repetições. Os valores apresentados indicam as quantidades acumuladas menores que as porcentagens de referência: 10%, 50%, 80%, 90% e 95%.

Distribuição percentual	(μm)
10% das microcápsulas	Até 8,56
50% das microcápsulas	Até 20,33
80% das microcápsulas	Até 32,73
90% das microcápsulas	Até 42,60
95% das microcápsulas	Até 51,97

Verificou-se que uma pequena quantidade de cápsulas de goma arábica (10%), apresentou tamanho médio menor ou igual a 2,3 μm e 95% das cápsulas apresentaram tamanhos maiores, inferiores a 38,8 μm conforme demonstrado no Tabela 2.

Os autores CHANG *et al.* (1988), e REINECCIUS & COULTER (1969) observaram a inexistência de uma correlação clara e aceitável do tamanho de partícula com a estabilidade (para alguns óleos essenciais), mas por outro lado, relataram haver um tamanho ótimo para a retenção do recheio, até um valor a

partir do qual o aumento do tamanho implicava em perda de retenção e de estabilidade decorrente provavelmente por uma maior imperfeição da superfície das cápsulas.

Tabela 3. Características do tamanho das partículas das microcápsulas de goma arábica (μm) média de três repetições. Os valores apresentados indicam as quantidades acumuladas menores que as porcentagens de referência: 10%, 50%, 80%, 90% e 95%.

Distribuição percentual	(μm)
10% das microcápsulas	Até 2,30
50% das microcápsulas	Até 16,00
80% das microcápsulas	Até 27,26
90% das microcápsulas	Até 33,16
95% das microcápsulas	Até 38,80

4.3 Avaliação do método, do solvente e do tempo de extração

As Tabelas 4 a 7 apresentam os resultados dos métodos de extração estudados. Para as microcápsulas produzidas com goma arábica a extração utilizando soxhlet ou a extração a frio com agitação magnética mostraram-se mais eficientes que a extração por ultra-som independente da utilização de álcool etílico hidratado (Tabela 4) ou acetona (Tabela 5). Para extração a frio e para a extração por soxhlet, o aumento do tempo de extração para os dois solventes utilizados provocou menor porcentagem de extração enquanto a extração utilizando ultra-som não apresentou diferenças significativas entre 5 ou 30 minutos de extração nos dois solventes estudados.

Tabela 4. Avaliação do método de extração da oleoresina de páprica encapsulada com goma arábica tendo como solvente álcool etílico hidratado.

Método (1)	Abs.	% Extr.	LHunter	aHunter	bHunter
Us – 30	0,5582	56,69 ^a	84,00	8,72 ^a	34,79
Us – 05	0,4977	48,79 ^a	84,70	7,45 ^a	32,58
Af – 03	0,6424	66,07 ^a	82,97	12,21 ^a	37,00
A f – 30	0,5631	56,52 ^a	84,03	8,74 ^a	34,93
Sox – 03	0,5845	61,84 ^a	82,98	9,50 ^a	35,65
Sox – 30	0,5687	57,21 ^a	83,06	9,88 ^a	35,73

Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre os tratamentos, em nível de significância de 95%.

Tabela 5. Avaliao do método de extrao da oleoresina de páprica encapsulada com goma arábica tendo como solvente a acetona.

Método (1)	Abs.	% Extr.	LHunter	aHunter	bHunter
Us – 30	0,5002	54,53 ^c	85,30	4,84 ^a	32,59
Us – 05	0,5187	54,43 ^c	85,00	4,97 ^a	33,62
Af – 03	0,6461	64,42 ^{ab}	83,90	6,86 ^{ab}	37,73
A f – 30	0,5479	58,37 ^{bc}	84,50	5,55 ^a	35,37
Sox – 03	0,6837	73,13 ^a	83,20	8,68 ^{ab}	38,45
Sox – 30	0,6656	71,28 ^a	84,20	7,15 ^b	37,66

Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre os tratamentos, em nível de significância de 95%.

(1) US-30 = método de extrao ultra-som por 30 min; US-05 = método de extrao ultra-som por 5 min; Af-03 = método de extrao agitao a frio por 3 h; Af-30 = método de extrao agitao a frio por 30 min; Sox-03 = método de extrao soxhlet por 3h; Sox-30 = método de extrao soxhlet por 30 min.

Para oleoresina encapsulada nos aglomerados de amido de arroz/gelatina o método utilizando ultra-som foi ligeiramente superior à extração a frio e a extração por soxhlet quando acetona foi utilizada como solvente (Tabela 7) e quando álcool etílico hidratado foi empregado (Tabela 6). Ainda para esse tipo de material de parede os diferentes tempos de extração apresentaram resultados muito próximos independente do método empregado.

Tabela 6. Avaliação do método de extração da oleoresina de páprica encapsulada com aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina tendo como solvente álcool etílico hidratado.

Método (1)	Abs.	% Extr.	LHunter	aHunter	bHunter
Us – 30	0,7436	75,97 ^{ab}	80,67	12,78 ^{a,c}	38,63
Us – 05	0,7362	77,49 ^{ab}	80,81	12,14 ^{a,c}	38,36
Af – 03	0,7536	78,19 ^a	80,91	12,12 ^c	38,66
A f – 30	0,7526	76,80 ^{ab}	80,67	11,87 ^{a,c}	38,94
Sox – 03	0,6178	64,53 ^b	83,00	9,37 ^a	36,31
Sox – 30	0,2932	24,72 ^c	88,50	2,54 ^b	21,02

Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre os tratamentos, em nível de significância de 95%.

Tabela 7. Avaliação do método de extração da oleoresina encapsulada com aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina tendo como solvente acetona.

Método (1)	Abs.	% Extr.	LHunter	aHunter	bHunter
Us – 30	0,7939	25,57 ^{ab}	82,70	9,53 ^a	41,27
Us – 05	0,8187	26,17 ^a	82,50	9,77 ^a	41,49
Af – 03	0,7745	24,85 ^{ab}	82,61	9,57 ^a	41,19
A f – 30	0,7633	24,43 ^b	82,71	9,58 ^a	41,22
Sox – 03	0,7569	24,22 ^b	83,00	9,46 ^a	40,59
Sox – 30	0,7569	24,22 ^b	83,00	9,54 ^a	40,59

Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre os tratamentos, em nível de significância de 95%.

(1) US-30 = método de extração ultra-som por 30 min; US-05 = método de extração ultra-som por 5 min; Af-03 = método de extração agitação a frio por 3 h; Af-30 = método de extração agitação a frio por 30 min; Sox-03 = método de extração soxhlet por 3h; Sox-30 = método de extração soxhlet por 30 min.

A análise dos resultados obtidos mostrou que acetona utilizada como solvente para os aglomerados porosos de amido de arroz/gelatina, independentemente do método utilizado, produziu as menores porcentagens de extração entre todas as condições estudadas variando de 24,22 a 26,57% (Tabela 7) enquanto o álcool etílico na extração da oleoresina nos aglomerados produzidos com amido/gelatina foi mais eficiente, ou seja, produziu os maiores valores de porcentagem de extração (Tabela 6) entre todos os experimentos estudados, excetuando-se a extração por soxhlet por 30 minutos. A avaliação desses resultados, embora a acetona tenha sido relativamente eficiente para as microcápsulas de goma arábica, indicaram a opção pelo solvente álcool hidratado para os estudos posteriores de estabilidade.

A comparação entre os diferentes métodos indicou que a extração por ultra-som com álcool etílico hidratado foi mais eficiente quando a oleoresina foi encapsulada nos aglomerados porosos de amido de arroz/gelatina (Tabela 6). Para esse sistema as porcentagens de extração por ultra-som com 5 e 30 minutos foram muito próximas e não apresentaram diferenças significativas. Por outro lado quando as microcápsulas foram produzidas com goma arábica a extração mais eficiente foi à extração a frio com agitação magnética com álcool etílico hidratado (Tabela 4). O balanço do tempo de análise e do número de amostras a serem analisadas nos experimentos de estabilidade indicou como o método de extração a ser utilizado, a extração por ultra-som com álcool etílico hidratado por 5 minutos.

Além da escolha do método de extração mais apropriado, do solvente e do tempo de extração a serem utilizados para a quantificação da oleoresina encapsulada foi necessário definir qual dos parâmetros (absorbância a 440nm, coordenadas cromáticas do sistema Hunter) seria empregado para o acompanhamento do recheio encapsulado nos estudos de estabilidade.

Alguns estudos da literatura utilizaram somente um dos parâmetros de cor do sistema Hunter, o mais associado com o comprimento de onda dominante da amostra. De acordo com MABON (1993) em algumas situações somente uma dimensão específica da cor é suficiente para avaliar a qualidade do produto

associando a medida do parâmetro cromático **aHunter** como o mais importante para produtos a base de tomate.

TRINDADE (1998) utilizando medidas objetivas de cor de produtos cárneos a base de peru utilizou o parâmetro **aHunter** para as medidas de estabilidade do produto frente ao efeito da luz. O autor observou uma elevada correlação entre o valor da variável **aHunter** e a medida objetiva com a avaliação sensorial qualitativa do produto, sugerindo a utilização das medidas objetivas em relação às subjetivas sensoriais, pois são de difícil realização por demandar provadores treinados, local adequado ao ensaio, necessidade de maior quantidade de amostra implicando em maior gasto de tempo de preparo. Os resultados dos ensaios preliminares (Anexo 4A), mostraram que as medidas dos parâmetros de cor Hunter apresentaram melhor correlação para transmitância que as obtidas por refletância. O Anexo 4 inclui ainda uma curva espectrofotométrica para oleoresina livre utilizando álcool hidratado e varredura na faixa UV-visível.

Os resultados para os diferentes métodos, solventes e tempos de extração (Tabelas 4, 5, 6 e 7) foram avaliados quanto aos valores de absorbância a 440nm, e quanto às coordenadas cromáticas obtidas. Quando as amplitudes entre o maior e o menor valor obtidos para cada um dos ensaios é expresso percentualmente em relação ao menor valor pode-se observar que as amplitudes medidas do parâmetro **aHunter** são muito superiores aos demais parâmetros de cor avaliados. Essa medida é 2,2 vezes a 2,6 vezes superior às amplitudes percentuais observadas para a absorbância a 440nm indicando assim a adoção do parâmetro **aHunter** para a utilização nos estudos de estabilidade. As menores variações foram observadas para os valores de **LHunter**, provavelmente decorrência da relação massa de encapsulado/volume de extração. Assim, a ordem sugerida é a seguinte: **aHunter**, melhor que absorbância a 440nm, melhor que **bHunter**, melhor que **LHunter**. A partir dessas observações o valor de **aHunter** foi escolhido para acompanhar os estudos de estabilidade.

4.4 Porcentagem de retenção no processo corrigida

Nos testes preliminares realizados foram produzidos encapsulados com concentrações de 5%, 15%, e 30%, recheio/cobertura em uma dispersão contendo 30% de sólidos. A observação microscópica feita por microscopia eletrônica de varredura mostrou que em todos os sistemas os encapsulados foram formados e apresentavam cápsulas arredondas ou agregados porosos sem aparentes rachaduras, entretanto a quantificação do recheio e conseqüente retenção corrigida no processo de encapsulação apresentaram valores mais altos quando o material de cobertura era goma arábica em relação ao sistema contendo aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina. A retenção corrigida no processo para amido/gelatina variou de 87,1 até 90,9% quando a porcentagem de recheio variou de 5 a 30% em relação ao material de parede. Para as microcápsulas contendo goma arábica as porcentagens de retenção corrigida ficaram muito próximas a 100%.

A partir desses resultados foi escolhida a porcentagem de 15% recheio/cobertura para os estudos posteriores. Vários trabalhos na literatura indicam a existência de uma melhor relação recheio/cobertura no sentido de conseguir a máxima quantidade de recheio efetivamente encapsulada e efetivamente protegida. Porcentagens variando de 10 a 30% (recheio/cobertura) foram utilizados por ROSENBERG *et al.* (1988) observando que as cápsulas se mantiveram uniformes quanto à continuidade da parede, aparentemente sem o aparecimento de irregularidades. De acordo com REINECCIUS (1989), em sistemas encapsulados contendo agentes de *flavors*, principalmente óleo essencial é usual trabalhar com 20% de recheio/cobertura, as altas porcentagens de recheio acarretam perdas inaceitáveis durante o processo de secagem por atomização. Ainda de acordo com o autor retenções de 1/3 a 1/2 da quantidade de *flavor* adicionada é retida nas microcápsulas durante a secagem quando uma porcentagem de 25% recheio/cobertura é utilizada. BERTOLINI *et al.* (2001), trabalharam com a encapsulação de limoneno, linalol, citral, mirceno e pineno em diversas relações recheio/cobertura observando decréscimo no rendimento de

retenção quando as porcentagens cresciam de 10 a 30% em todos os sistemas estudados.

A quantificação da oleoresina presente nos extratos foi feita através da medida da absorvância a 440 nm. A curva padrão da oleoresina livre no extrato alcoólico produziu a seguinte equação: Concentração de oleoresina (mg/mL)=0,08 x Absorvância – 0,006, apresentando um $R^2 = 0,962$.

A correção da retenção nos processos de encapsulação foi necessária devido à limitação observada para o rendimento do método de extração escolhido. As porcentagens de 48,7 e 77,5% obtidos para as extrações da oleoresina encapsulada em goma arábica e aglomerados de amido/gelatina respectivamente (conforme apresentado no item 3.2.6.1), foram normalizadas a 100% para corrigir a deficiência das extrações. Esses fatores foram aplicados no cálculo para avaliar a retenção da oleoresina durante o processo de secagem. Esses valores foram sempre apresentados em base úmida.

4.5 Estabilidade à luz

A estabilidade dos encapsulados contendo oleoresina de páprica foi avaliada em relação ao efeito da luz e da temperatura em ensaios independentes. Em todos os experimentos a oleoresina livre foi incluída como padrão de comparação. Embora as amostras para os ensaios fossem colocadas em tubos de vidro de boca com rosca e com tampa, o efeito do oxigênio e/ou variações de umidade não foram totalmente bloqueadas uma vez que alguma alteração devido a trocas gasosas podem ter ocorrido ao longo dos estudos de estabilidade. BEATUS *et al.* (1985), observaram que o aumento da atividade de água de 0,11 para 0,41 provocava redução da cor da oleoresina encapsulada. Esse aumento na atividade de água pode provocar mudanças estruturais, de porosidade, migração do recheio à superfície, maior permeabilidade do material de parede provocando assim um aumento na taxa de oxidação do recheio.

Tabela 8. Efeito da estabilidade à luz sobre a variável aHunter na oleoresina livre.

Tempo de exposição (em dias)	Parâmetro aHunter Iluminado	Parâmetro aHunter sem Iluminação
0	6,85 ^a	6,85 ^{a, b, c}
4	6,94 ^{a, c}	-
6	7,51 ^{a, c}	-
8	-	6,29 ^{a, b, c, d}
9	7,83 ^{a, c}	5,23 ^{b, c, d}
12	5,05 ^b	4,51 ^{c, d}
15	6,05 ^c	4,32 ^{c, d}
16	1,70 ^d	5,50 ^{b, c, d}
18	1,04 ^e	4,47 ^{c, d}
20	-0,80 ^f	4,72 ^{c, d}
21	-0,65 ^f	5,35 ^{b, c, d}
24	-0,41 ^f	-
27	-0,35 ^f	5,47 ^{b, c, d}
28	-0,40 ^f	5,30 ^{b, c, d}
30	-0,45 ^f	4,74 ^{c, d}
32	-0,40 ^f	4,27 ^d
33	-0,40 ^f	4,88 ^{c, d}
36	-0,38 ^f	-
39	-0,46 ^f	-
42	-0,70 ^f	4,50 ^{c, d}
44	-0,70 ^f	3,95 ^d

Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Tabela 9. Efeito da estabilidade à luz sobre a variável aHunter nos encapsulados de aglomerados porosos de grânulos de amido/gelatina.

Tempo de exposição (em dias)	Parâmetro aHunter Iluminado	Parâmetro aHunter sem Iluminação
0	6,33 ^a	6,33 ^a
3	5,77 ^a	5,66 ^{a, b}
6	2,17 ^b	4,24 ^{b, e}
9	0,76 ^c	4,84 ^{b, c}
12	0,21 ^{c, d}	4,55 ^b
15	-0,21 ^{c, d}	3,98 ^{a, c}
18	-0,50 ^d	5,40 ^{a, b}
21	-0,66 ^d	5,18 ^{a, b}
24	-0,39 ^d	2,09 ^{d, e}
27	-0,34 ^d	3,31 ^e
30	-0,38 ^d	1,93 ^d
33	-0,38 ^d	-1,26 ^f
36	-0,31 ^{c, d}	-0,26 ^f
39	-0,38 ^d	-0,39 ^f
42	-0,69 ^d	-0,71 ^f

Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Tabela 10. Efeito da estabilidade à luz sobre a variável aHunter nas microcápsulas de goma arábica.

Tempo de exposição (em dias)	Parâmetro a _{Hunter} Iluminado	Parâmetro a _{Hunter} sem Iluminação
0	9,05 ^a	9,05 ^{a, c,}
4	-	7,90 ^{a, b, c,}
8	6,73 ^b	7,27 ^{a, b, c, e}
12	6,56 ^b	9,33 ^{a,}
16	5,54 ^b	8,37 ^{a, b, c,}
20	2,22 ^c	7,09 ^{b, d, e}
24	1,62 ^c	7,30 ^{c, d}
28	1,17 ^c	7,21 ^{b, c}
32	1,95 ^c	7,56 ^{a, b, c,}
44	1,43 ^c	5,04 ^e

Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

SELIM *et al.* (2000), estudaram o efeito da atividade de água sobre a estabilidade da cor de carotenóides de açafrão encapsulados em diferentes materiais de parede, buscando avaliar o possível efeito da maior mobilidade molecular/estado vítreo/estado gomoso na estabilidade da cor observando que a encapsulação aumentou a estabilidade à oxidação, porém que a estimativa da temperatura de transição vítrea não foi um bom parâmetro para a medida da cor. Os autores sugeriram que outros fatores como a microestrutura e a porosidade da matriz poderiam ser mais importantes.

As Tabelas 8, 9 e 10 apresentam os resultados obtidos no ensaio de estabilidade frente ao efeito da luz para a oleoresina livre, encapsulada em aglomerados porosos de grânulos de amido/gelatina e em goma arábica respectivamente. Comparando-se os tempos “zero inicial” das tabelas observa-se que o parâmetro **aHunter** para goma arábica é maior que os obtidos para a oleoresina livre e para encapsulado contendo aglomerados porosos de

amido/gelatina. Embora tenham sido utilizadas as mesmas quantidades de recheio para os dois sistemas, não foi, entretanto considerada a perda de aproximadamente 11% (conforme descrito no item 4.4) durante a secagem do encapsulado contendo amido/gelatina. A outra justificativa para a diferença, recai sobre a contribuição da cor natural da goma arábica e sua transferência ao solvente acarretando um aumento no valor inicial do parâmetro **aHunter**, o que, entretanto não deveria influenciar na avaliação da estabilidade. Possível contribuição de compostos de degradação formados durante o estudo não foi considerada. Esses compostos, se formados, poderiam também requerer a utilização do parâmetro cromático **bHunter**, porém este estudo escapa aos objetivos do presente trabalho. O valor **aHunter** foi considerado como resultante de todos os pigmentos e compostos formados durante o ensaio e eventuais efeitos sinérgicos.

Apesar da capxantina e da capsorubina serem os principais pigmentos da oleoresina de páprica representando 80% dos pigmentos extraíveis, seus efeitos individuais não foram considerados. A literatura indica a identificação de aproximadamente 35 diferentes compostos presentes na oleoresina (LEMOS, 1999) que poderiam individualmente apresentar comportamentos diferenciados no estudo da estabilidade, porém esses efeitos individuais não foram estudados. A separação desses produtos é difícil o que ocorre também com a disponibilidade de padrões comerciais purificados (MORAIS *et al.*, 2001). Na aplicação da oleoresina livre ou encapsulada em produtos alimentícios, considera-se a “cor total” proveniente da mistura dos componentes. Embora a oleoresina seja uma mistura complexa de diferentes carotenóides em óleo, a reação de descoloração pode ser estudada usando uma abordagem simples. O conteúdo total da cor decresce segundo um modelo cinético específico onde cada oleoresina tem seus próprios padrões cinéticos (JARÉN-GALÁN *et al.*, 1999).

O efeito da luz (Tabelas 8, 9 e 10) provocou perda de cor, observado pelo decréscimo no parâmetro cromático **aHunter** em todos os sistemas avaliados. Foi possível também observar diferenças entre os sistemas estudados. Oleoresina encapsulada na matriz de amido/gelatina apresentou perdas mais acentuadas em

relação ao tempo de exposição quando comparado ao sistema onde a oleoresina se encontrava livre. Os aglomerados de amido/gelatina não se mostraram adequados para recheios sensíveis à oxidação. Além da porosidade da matriz, parece provável que a oleoresina tenha sido aderida a superfície dos grânulos em finas camadas durante a secagem no atomizador, aumentando assim a área de exposição em relação a oleoresina livre líquida e conseqüentemente aumentando a taxa de oxidação e a perda da cor vermelha característica da oleoresina. Efeito semelhante foi observado para esse tipo de suporte por TRINDADE (1998) na encapsulação de ácido ascórbico e também por CARDOSO (2000) na encapsulação de óleo de peixe. BOLTON & REINECCIUS (1992) observaram maiores taxas de oxidação de limoneno encapsulado em matrizes carregadoras de sal ou carboidratos devido ao aumento da área de superfície de exposição ao ar em relação ao limoneno livre.

A proteção apresentada pela goma arábica foi verificada por WILKINS (1994) quando avaliou a qualidade de diferentes lotes de páprica encapsulada usando as medidas de cor no sistema triestímulo. Oleoresina encapsulada em goma arábica apresentou menor decréscimo no parâmetro **aHunter** que oleoresina livre. A goma arábica enquanto material de parede apresentou maior proteção ao recheio, este fato parece estar relacionado à morfologia das microcápsulas formadas (Figuras 11 e 12) que apresentaram paredes contínuas sem poros aparentes que podem ter funcionado em alguma extensão como barreira à entrada de luz comparada a oleoresina livre ou aos aglomerados de amido/gelatina.

A inadequação do suporte de grânulos porosos de amido/gelatina pode também ser observada frente ao efeito da presença/ausência da luz. Na ausência de luz foram necessários ao menos 20 dias para uma perda de 50% no valor do parâmetro cromático **aHunter** enquanto para o mesmo sistema na presença de luz queda superior a 50% foi observada após seis dias de exposição (Tabela 9).

Para cápsulas de goma arábica submetida ao efeito da luz (Tabela 10), 50% de perda na cor inicial foi observada após 16 dias de iluminação enquanto na

ausência de luz o decréscimo não atingiu 50% do valor inicial até o final do ensaio com 44 dias.

As Tabelas 8, 9 e 10 indicaram também que na ausência de luz a estabilidade da cor é sensivelmente maior durante o intervalo estudado mantendo-se porém a mesma ordem de proteção anteriormente observada: aglomerados de amido/gelatina menor proteção em relação a oleoresina livre que por sua vez apresentou menor proteção que as cápsulas produzidas com goma arábica como material de parede. Os resultados obtidos no ensaio sem iluminação decresceu ainda que com menor intensidade, ao longo do tempo de ensaio. Esse decréscimo parece indicar fortemente a influência do ar e oxigênio remanescente sobre as amostras como agente de oxidação.

Maior grau de proteção ou menor decréscimo no valor **aHunter** para cápsulas de goma arábica no ensaio sem iluminação (Tabela 10) em relação a oleoresina livre indicam que a parede de goma arábica parece ter funcionado também como barreira à entrada de oxigênio remanescente sobre as amostras.

Os resultados da estabilidade frente à luz foram tentativamente ajustados a equações matemáticas para avaliar possíveis tendências das cinéticas de degradação da oleoresina e estão representados nos gráficos das Figuras 19-a e 19-b (oleoresina livre sob luz e no escuro); Figuras 20-a e 20-b (oleoresina encapsulada em amido/gelatina sob luz e no escuro) e Figuras 21-a e 21-b (oleoresina encapsulada em goma arábica sob luz e no escuro). As equações matemáticas e os coeficientes de correlação foram também inseridos nos gráficos.

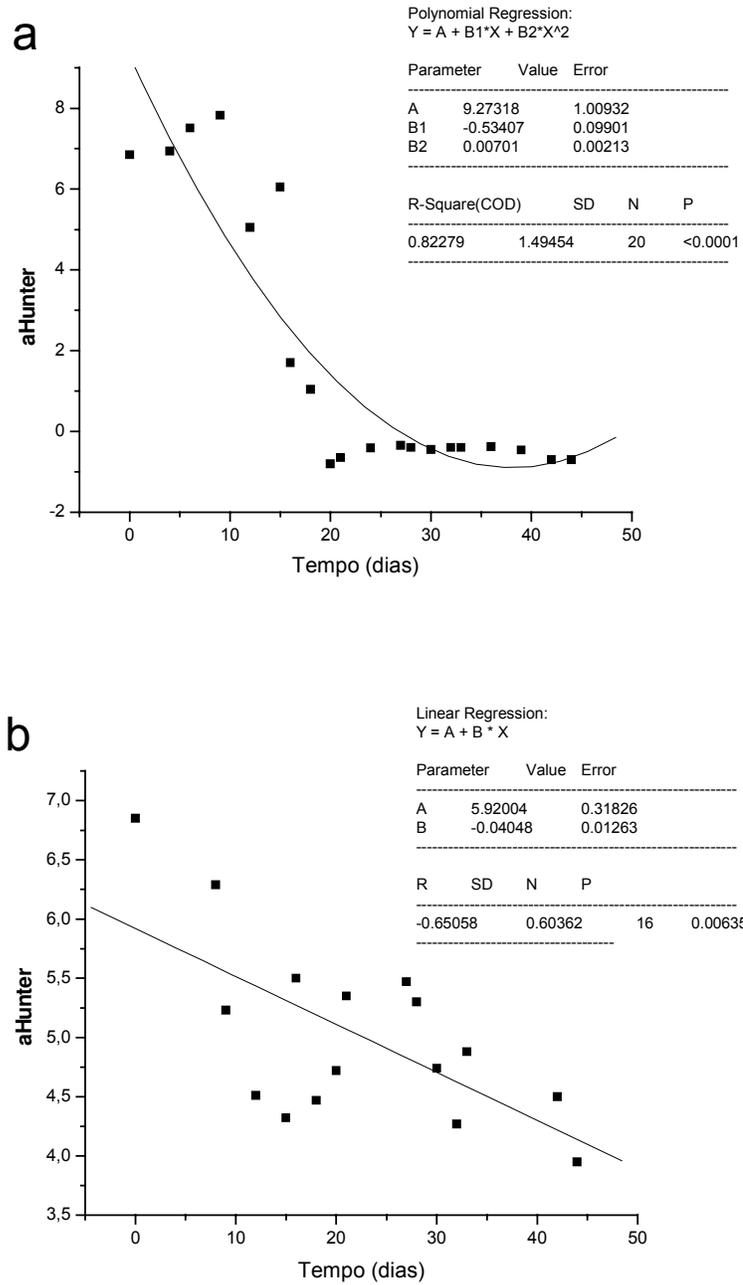


Figura 19. Estabilidade da oleoresina livre. a= sob luz; b= no escuro.

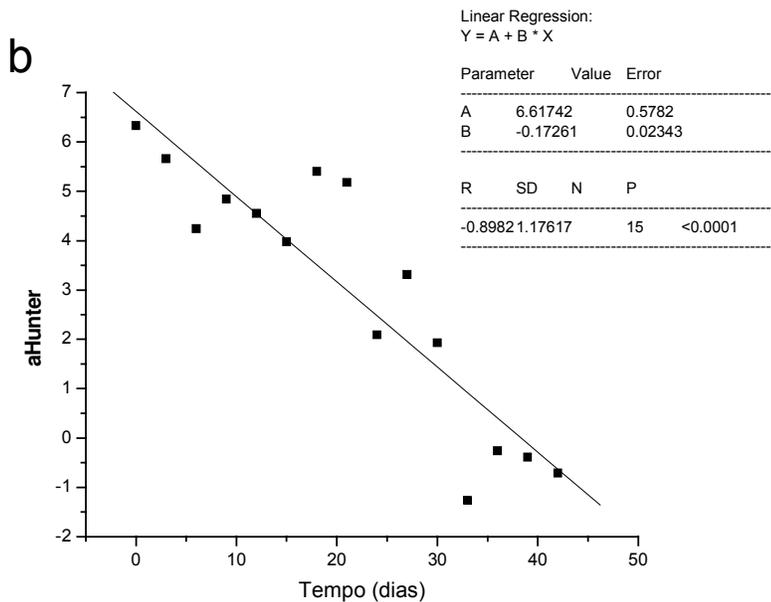
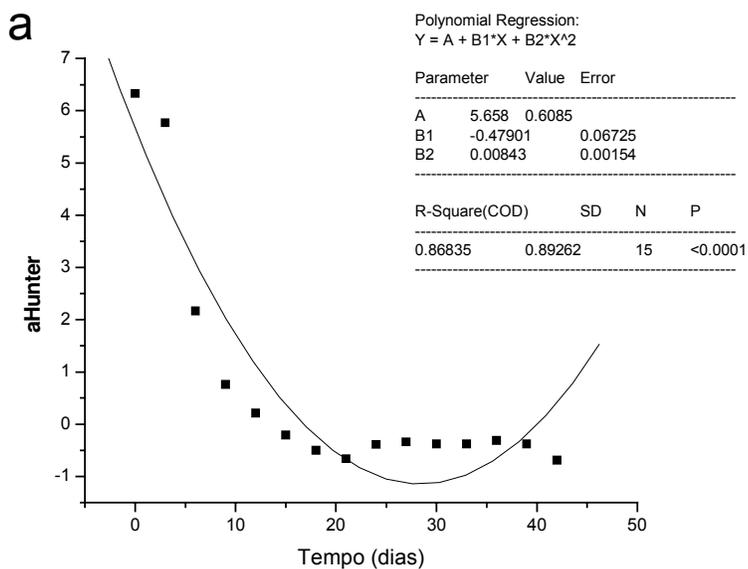


Figura 20. Estabilidade da oleoresina encapsulada em amido/gelatina. a= sob luz; b= no escuro.

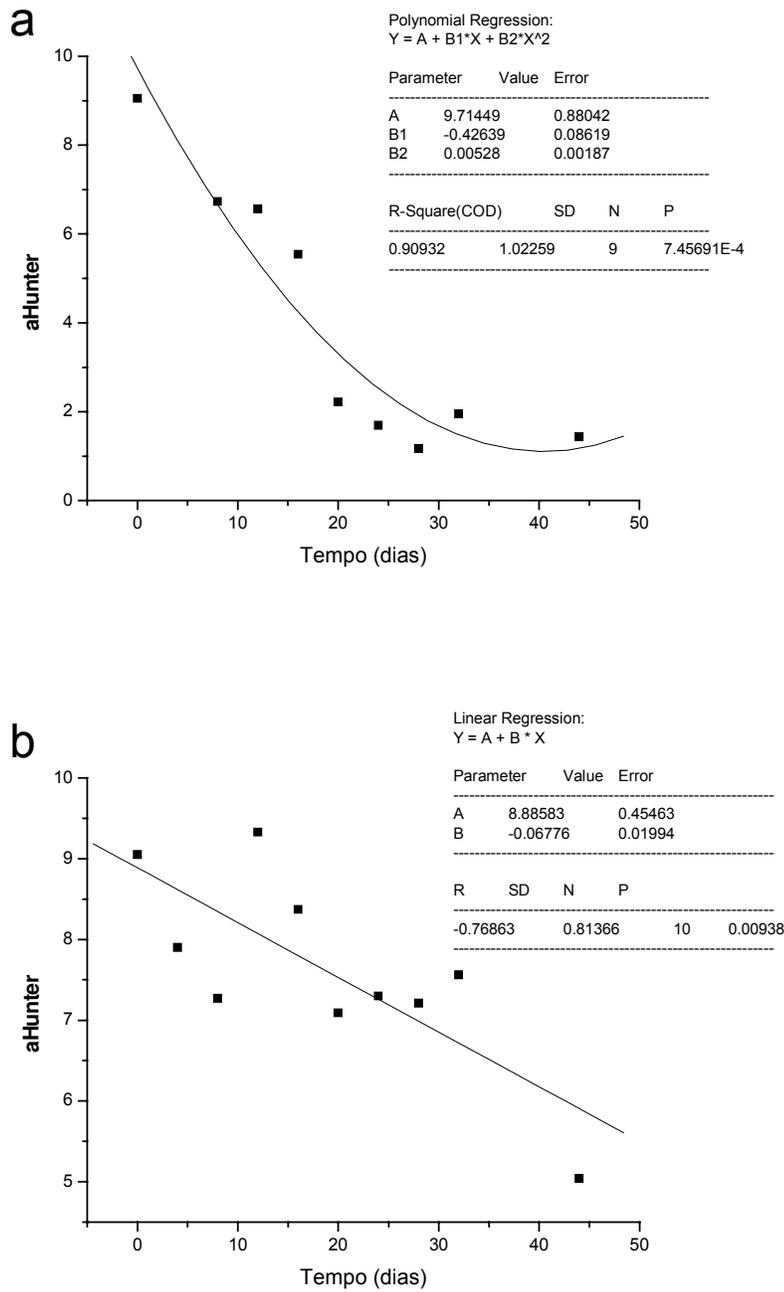


Figura 21. Estabilidade da oleoresina encapsulada em goma arábica. a= sob luz; b= no escuro.

Apesar da variabilidade experimental o efeito da estabilidade frente à luz foi melhor representado por um decréscimo exponencial onde as equações ajustadas apresentaram coeficientes de correlação variando de 0,82 a 0,90 indicando que a perda da cor devido a luz parece apresentar um comportamento cinético de perda de primeira ordem. A associação não pode ser conclusiva uma vez que outros fatores podem ter colaborado para que as perdas ocorressem. Futuros experimentos devem ser efetuados para confirmar as indicações dos resultados apresentados neste trabalho.

Quando a estabilidade foi testada na ausência de luz as melhores ajustes foram representados por equações lineares, indicativo de comportamento cinético de perda de ordem zero, com coeficiente de correlação variando de 0,65 a 0,76.

Os menores ajustes foram observados para os ensaios com oleoresina livre ($R^2= 0,82$ luz e $R^2= 0,65$ no escuro). As hipóteses para a maior variabilidade experimental observada podem ter ocorrido devido à pequena quantidade presente de amostra, pela alta viscosidade apresentada da oleoresina e conseqüentemente pela dificuldade de espalhamento da oleoresina na superfície do tubo de vidro o que pode ter atuado como fator de proteção à estabilidade da oleoresina livre.

O efeito da luz foi pronunciado sobre a estabilidade da oleoresina encapsulado ou livre, indicando a necessidade de se manter a oleoresina protegida contra esse fator durante a estocagem. Efeito mais pronunciado da presença de luz na cor de geléia de jambo foi também observado por CARDOSO *et al.* (1997), que estudaram os efeitos de tempo, luz e temperatura na cor de geléias de jambo vermelho observando diferenças significativas devido à luz após o primeiro dia de exposição das amostras. Esses autores observaram comportamento exponencial para a perda de cor avaliada pelo parâmetro **aHunter** onde R^2 foi igual a 0,806. BEATUS *et al.* (1985) observaram reação de primeira ordem para a perda de cor da oleoresina encapsulada devido ao efeito da luz, observando também que maltodextrina DE-15 propiciou melhor proteção e um

tempo de meia-vida entre os materiais de cobertura variando de 11 a 20 dias de exposição à luz.

Nos ensaios de estabilidade frente à luz desenvolvidos nessa tese não foram observados períodos de indução inicial o que já havia sido também observado por MÍNGUEZ-MOSQUERA *et al.* (1993). Por outro lado, a presença de um período de indução inicial foi observada por CARNAVALE *et al.* (1980) que justificaram o comportamento devido à intensidade de iluminação utilizada.

4.6 Estabilidade à temperatura

Os efeitos da temperatura sobre a estabilidade da cor da oleoresina livre e encapsulada estão apresentados nas Tabelas 11, 12 e 13 respectivamente.

Diferentes tempos de duração dos ensaios em amido/gelatina e goma arábica foram definidos conforme a degradação do parâmetro **aHunter** atingia valores negativos indicando a perda total da cor vermelha. Os tempos de duração variaram de 12 dias para oleoresina encapsulada em grânulos de amido/gelatina a 20 dias para a oleoresina livre ou encapsulada em goma arábica. Para esses experimentos o efeito da luz foi bloqueado através do envolvimento dos tubos contendo amostras em papel alumínio.

As amostras mantidas em baixa temperatura (-18°C) apresentaram um pequeno crescimento no parâmetro de cor **aHunter** independente do sistema estudado. Esse comportamento não era esperado sendo indicativo de erro experimental alto. Apesar dos frascos estarem tampados, a umidade relativa não foi controlada. Os materiais de cobertura são hidrofílicos e higroscópicos devido ao processo de fabricação apresentam baixo teor de umidade o que poderia acarretar uma transferência de umidade do ar para as cápsulas, provocando o colapso da parede e maior exposição de oleoresina encapsulada e em decorrência, aumento de perda da cor. A observação visual das amostras indicou porém uma intensificação da cor de vermelho-alaranjado para vinho intenso e o ressecamento das mesmas, com perda de água para o ambiente refrigerado.

O caráter hidrofóbico da oleoresina pode ter facilitado a perda de água. Essa perda pode ter colaborado para o aumento do parâmetro **aHunter**, não esperado e fisicamente incompatível.

A observação das Tabelas 11 a 13 mostra que independente do sistema estudado, a temperatura de freezer foi mais eficiente na manutenção da cor medida através do parâmetro **aHunter**.

Oleoresina livre (Tabela 10) e encapsulada em goma arábica (Tabela 12) apresentaram valores de **aHunter** próximos após 20 dias de exposição e um pouco superiores ao valor observado para a oleoresina encapsulada em amido/gelatina após 12 dias de ensaio.

O efeito da temperatura ambiente ($25 \pm 3^\circ\text{C}$) sobre a estabilidade da cor dos sistemas (Tabela 11, 12 e 13) foi próximo ao observado para a situação de baixa temperatura observando-se também a mesma ordem entre os sistemas com oleoresina livre apresentando estabilidade semelhante ao sistema goma arábica, ambos superiores ao sistema amido/gelatina. Diferenças significativas foram anteriormente observadas na estocagem de oleoresina de páprica mantida a 25 e 35°C utilizando também o parâmetro **aHunter** para acompanhar a perda de cor (CARDOSO *et al.*, 1997).

O aumento da temperatura de ensaio para 50°C provocou um forte decréscimo no parâmetro de cor **aHunter**. Perdas de 50% da cor inicial foram observadas após aproximadamente 10 dias para a oleoresina livre, 4-5 dias para o sistema amido/gelatina e entre 9-10 dias para o sistema contendo goma arábica indicando que nenhum dos sistemas apresentou suficiente proteção contra o efeito da temperatura na estabilidade da cor da oleoresina estudada. MAGA & KIM (1990), acompanharam a estabilidade de oleoresina de páprica frente à temperatura de extrusão utilizando temperaturas de 125 e 155°C observando perda de estabilidade em 8% a 125°C e 16% a 155°C durante o processamento. Perdas de 10 a 12% em relação à quantidade inicial após 60 minutos a 125°C foram observados por LEMOS (1999).

As Figuras 22 a 27 apresentam os resultados da estabilidade a diferentes temperaturas ajustadas a modelos matemáticos lineares e polinomiais. De forma semelhante ao efeito da luz o tratamento dos resultados dessa maneira permite uma observação da tendência do comportamento cinético de perda de cor nos sistemas estudados.

Os coeficientes de correlação para a modelagem efetuada para temperatura de freezer (Figura 22-a; 24-a; 26-a) variaram de 0,30 a 0,73; para os ensaios a temperatura ambiente de 0,16 a 0,79 (Figura 22-b; 24-b; 26-b) e para os ensaios a alta temperatura, variaram de 0,90 a 0,99 (Figura 23; 25; 27), refletindo problemas experimentais nos ensaios a baixa temperatura e a temperatura ambiente.

Apesar dos baixos coeficientes obtidos e a possibilidade de outros fatores terem atuado sobre a estabilidade, a tendência de perda da cor a temperatura ambiente e a baixa temperatura foram melhores representados por equações lineares o que remete a modelo cinético de perda de ordem zero. Os melhores valores de R^2 foram observados para os ensaios realizados a alta temperatura onde os melhores ajustes foram observados com equação polinomial com decréscimo exponencial indicando a tendência de comportamento cinético de primeira ordem. BIACS *et al.* (1992), bloqueou o efeito da luz e do oxigênio observando maior estabilidade da cor à temperatura de refrigeração e nessas condições, observaram cinética de ordem zero ($R^2=0,97$) para perda de cor reforçando a tendência observada nos experimentos dessa tese. Os autores (BIACS *et al.*, 1992) atribuíram o efeito da refrigeração na estabilidade atuando na redução da formação de radicais livres envolvidos no processo de oxidação e perda da cor. BEATUS *et al.* (1985), observaram aumento de taxa constante na diminuição da vida útil através da perda de cor da oleoresina encapsulada conforme a temperatura aumentava de 25 para 45°C, representando assim cinética de ordem zero quando caseinato de sódio foi utilizado como material de parede e de primeira ordem quando maltodextrina foi utilizada. Perdas de cor de 87% em relação à quantidade de cor originalmente presente foram observadas

para amostras de páprica em pó mantidas protegidas da luz e estocadas a temperatura ambiente (19-24°C) (OSUNA-GARCIA *et al.*,1997).

JARÉN-GALÁN *et al.* (1999), estudaram a estabilidade da cor da, oleoresina livre a altas temperaturas (100, 110 e 120 °C) observando que a perda de cor se ajustava bem a uma equação linear e a uma exponencial logarítmica porem o valor de R^2 foi mais alto para o ajuste exponencial indicando cinética de primeira ordem.

Embora a comparação direta dos efeitos da luz e da temperatura apresente restrições uma vez que os efeitos não foram testados simultaneamente e outros fatores não controlados possam ter atuado na perda da estabilidade, a temperatura de 50°C mostrou-se mais drástica na velocidade de decréscimo do parâmetro **aHunter**, comparado ao decréscimo devido ao efeito da luz. Considerando a perda total de cor vermelha ou o decréscimo do valor de **aHunter** para valores zero/negativo foram necessários 28 dias sob efeito de luz e 18 dias sob efeito da temperatura para que a oleoresina livre perdesse totalmente a cor vermelha; 18 dias e 10 dias para o efeito da luz e da temperatura respectivamente para a perda da cor vermelha quando aglomerados de amido/gelatina foram utilizados e finalmente valores superiores a 44 e 20 dias devido ao efeito da luz e da temperatura quando goma arábica foi utilizada como material de parede.

Por outro lado quando o efeito da luz é comparado ao da temperatura ambiente, o decréscimo no parâmetro **aHunter** é maior devido ao efeito da luz no período de tempo estudado (12 dias para aglomerados porosos de amido de arroz/gelatina e 20 dias para goma arábica).

Tabela 11. Efeito da estabilidade à temperatura sobre a variável "a" na oleoresina de páprica livre.

Tempo de exposição (em dias)	Freezer (-18 °C)	Ambiente (25 ± 3°C)	Estufa (50 °C)
0	6,85 ^a	6,85 ^{a, b}	6,85 ^a
3	5,61 ^a	6,29 ^a	6,27 ^{a, b}
4	6,48 ^a	6,73 ^{a, b}	6,48 ^{a, b}
6	8,58 ^a	7,26 ^{a, b}	6,81 ^a
8	6,07 ^a	7,25 ^{a, b}	4,84 ^{a, b}
9	8,52 ^a	8,27 ^b	4,10 ^{b, c}
12	7,91 ^a	5,87 ^a	1,69 ^{c, e}
16	8,20 ^a	6,85 ^{a, b}	-1,18 ^{d, e}
20	8,67 ^a	7,41 ^{a, b}	-0,70 ^e

Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Tabela 12. Efeito da estabilidade à temperatura sobre a variável "a" na oleoresina de páprica encapsulada em grânulos porosos de amido de arroz/gelatina.

Tempo de exposição (em dias)	Freezer (-18 °C)	Ambiente (25 ± 3°C)	Estufa (50 °C)
0	6,33 ^a	6,33 ^a	6,33 ^a
3	6,17 ^a	6,10 ^a	4,14 ^b
6	6,78 ^a	6,29 ^a	1,14 ^c
9	6,35 ^a	6,09 ^a	-0,33 ^c
12	7,29 ^a	5,24 ^a	-0,48 ^c

Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Tabela 13. Efeito da estabilidade à temperatura sobre a variável "a" na oleoresina de páprica encapsulada em goma arábica.

Tempo de exposição (em dias)	Freezer (-18 °C)	Ambiente (25 ± 3°C)	Estufa (50 °C)
0	9,05 ^a	9,05 ^a	9,05 ^a
4	5,70 ^b	8,91 ^{a, b}	6,27 ^b
8	9,05 ^a	9,22 ^a	4,66 ^{b, c}
12	7,41 ^{a, b}	8,35 ^{a, b}	3,06 ^{c, d}
16	7,83 ^{a, b}	6,25 ^b	2,16 ^d
20	9,76 ^a	7,37 ^{a, b}	2,10 ^d

Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

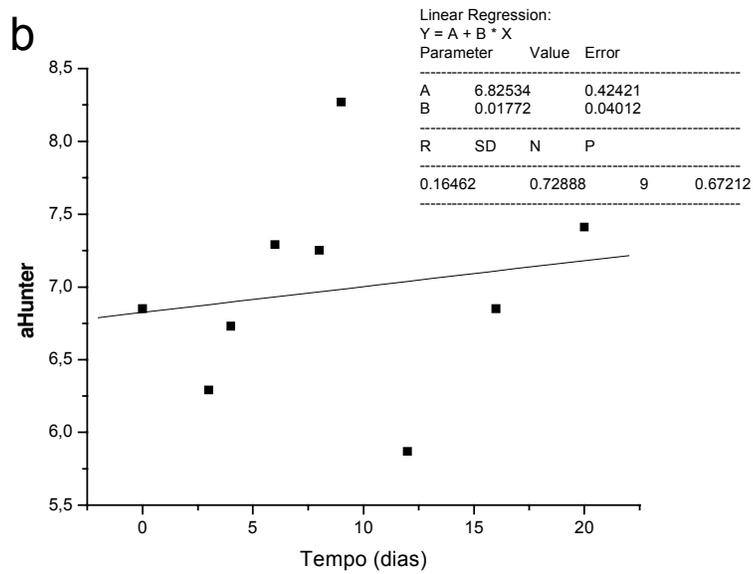
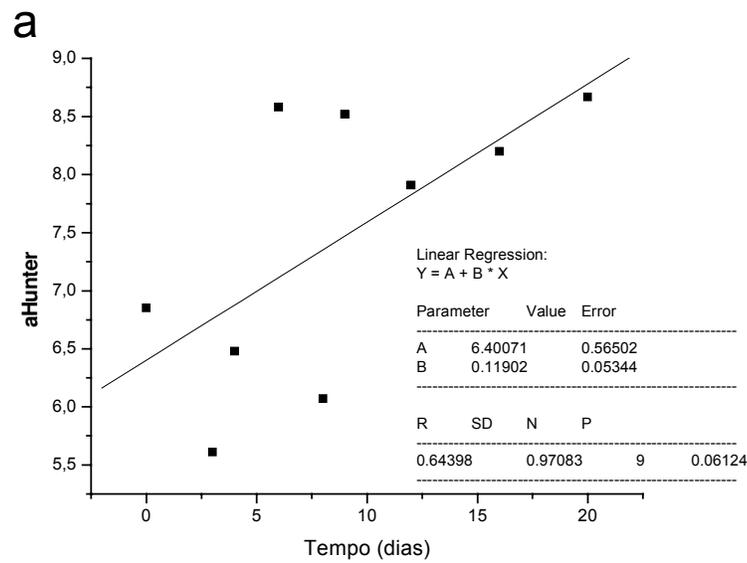


Figura 22. Estabilidade da oleoresina livre à temperatura. a= freezer (-18 °C); b= ambiente (25 ± 3 °C).

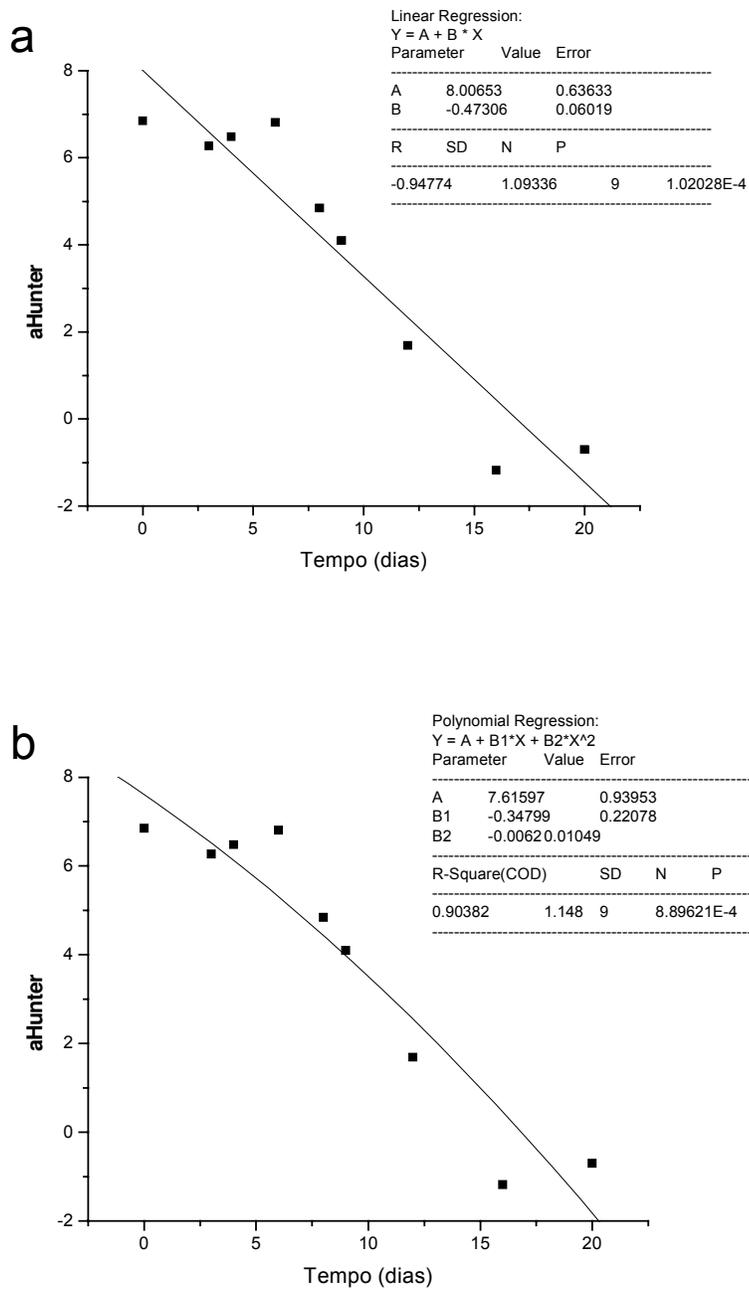


Figura 23. Estabilidade da oleoresina livre à temperatura (estufa a 50 °C). a = regressão linear; b = regressão exponencial.

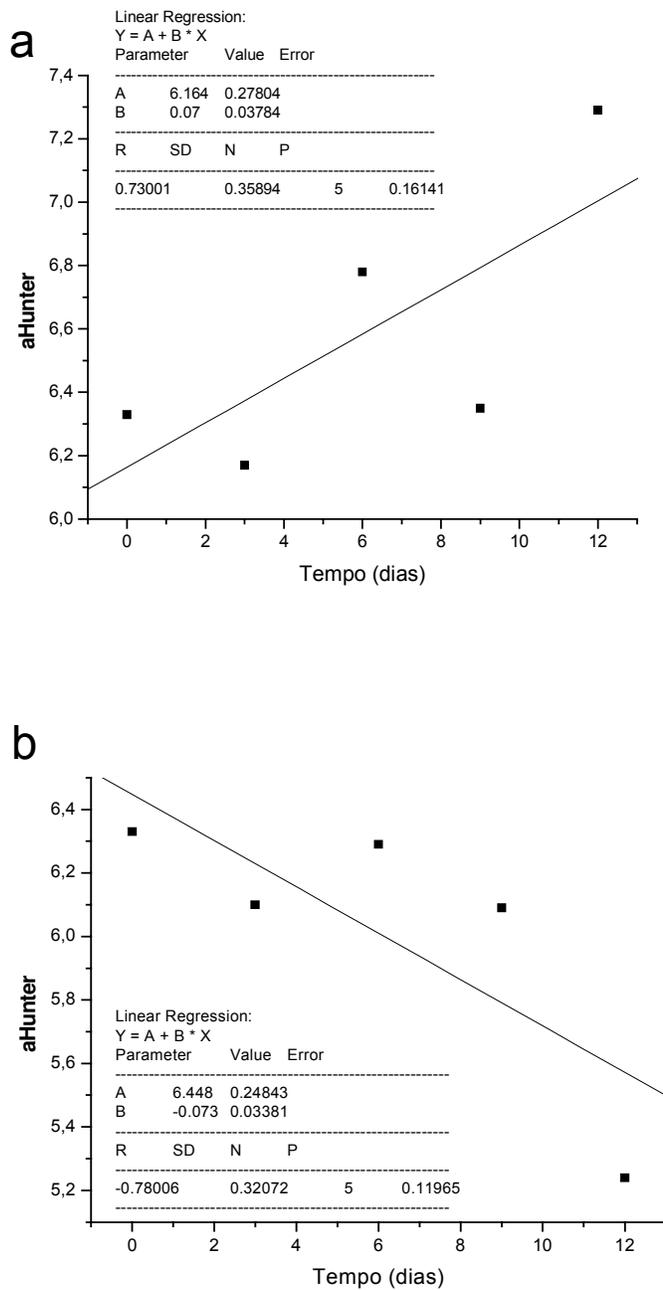


Figura 24. Estabilidade da oleoresina encapsulada em amido/gelatina à temperatura. a= freezer (-18 °C); b= ambiente (25 ± 3 °C).

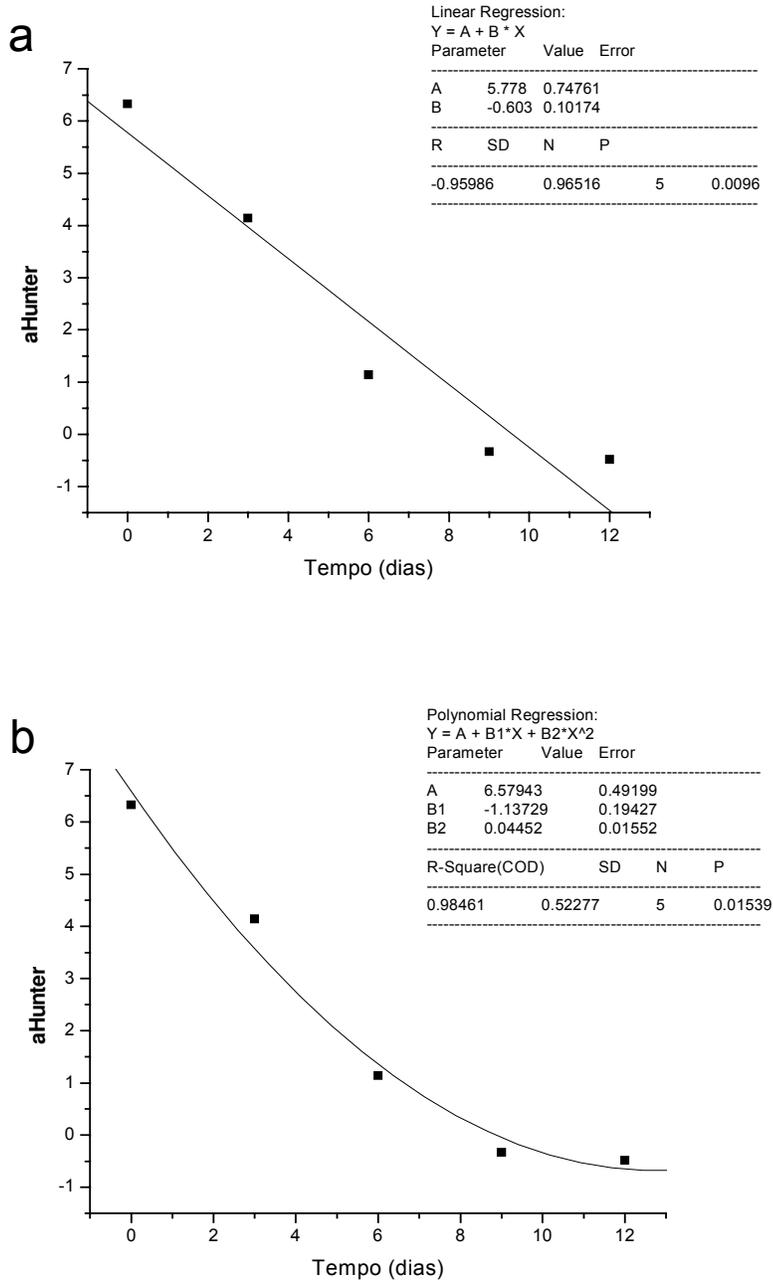


Figura 25. Estabilidade da oleoresina encapsulada em amido/gelatina à temperatura (estufa a 50 °C). a= regressão linear; b= regressão exponencial.

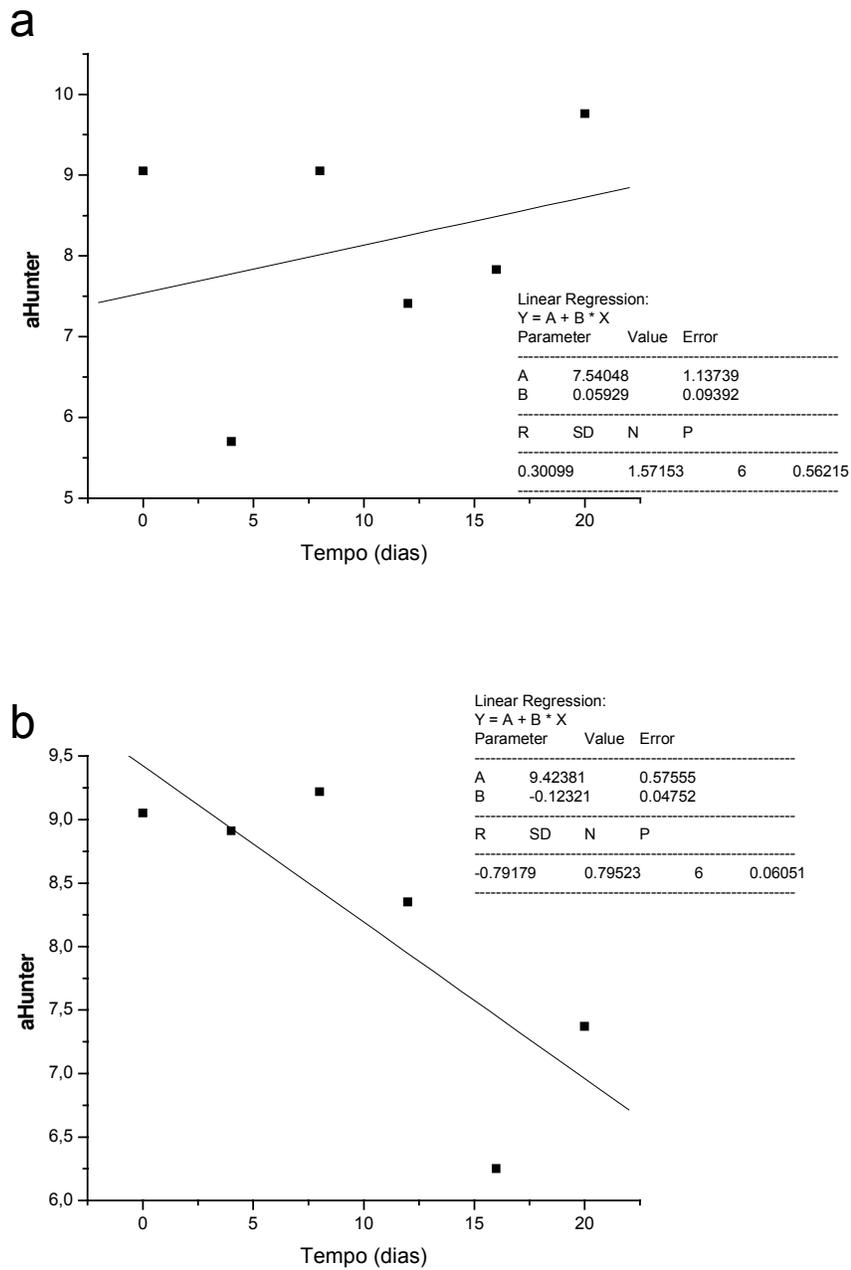


Figura 26. Estabilidade da oleoresina encapsulada em goma arábica à temperatura. a = freezer (-18 °C); b = ambiente (25 ± 3 °C).

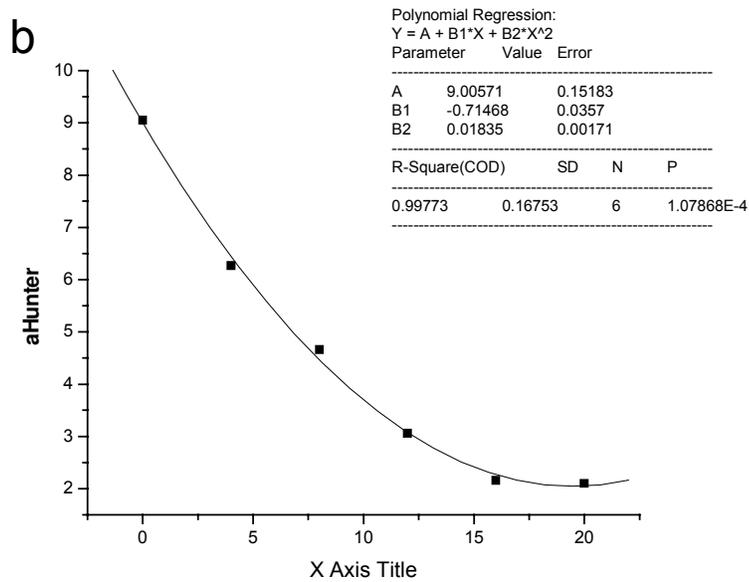
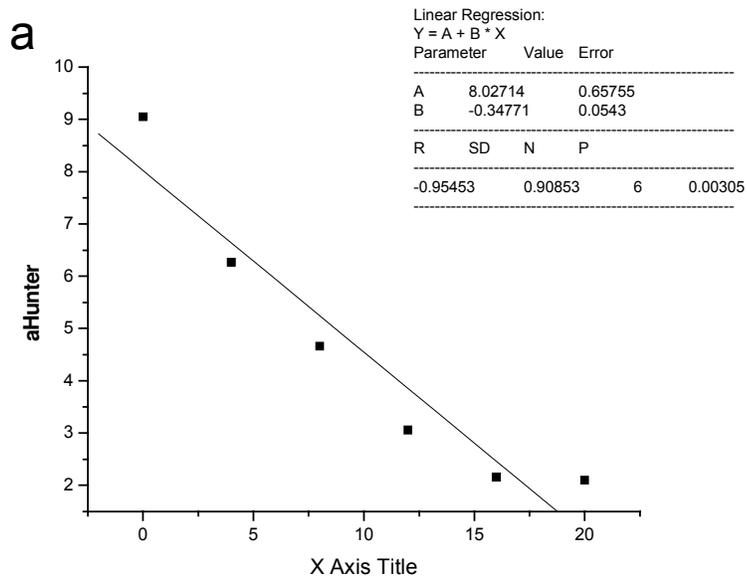


Figura 27. Estabilidade da oleoresina encapsulada em goma arábica à temperatura (estufa a 50 °C). a = regressão linear; b = regressão exponencial.

4.7 Solubilidade

Os encapsulados foram completamente dissolvidos após 5 minutos sob agitação mecânica em óleo, água e etanol, o que é considerado um excelente desempenho, pois segundo MEYERS (1995) os encapsulados apresentam um bom desempenho quando liberam cerca de 60 a 70% do recheio dentro de 15 minutos de agitação.

Verificou-se uma boa dissolução dos encapsulados também nos sistemas modelos testados. O recheio foi liberado das cápsulas e dos aglomerados porosos de amido de arroz/gelatina e perfeitamente incorporadas na massa do bolo e no gel de gelatina. Nestes sistemas não foram visualizados pontos, grumos ou áreas de distribuição não uniformes do corante. Esses resultados estão em concordância com WINNING (1995) que observou tempos de dissolução em torno de 20 segundos para microcápsulas contendo oleoresina de páprica. O resultado obtido neste estudo também foi semelhante ao obtido anteriormente por BERSET (1994).

4.8 Aplicações e funcionalidade dos encapsulados

Através das observações realizadas nos ensaios preliminares de aplicação com o encapsulado de goma arábica da marca Chenco verificou-se a interferência do material encapsulante na coloração do produto final, o que impossibilitou o seu uso. Este fato não foi verificado quando se utilizou a goma arábica da marca Synth, a qual foi empregada em todos os processamentos para obtenção do encapsulado com este material de parede.

Os encapsulados foram adicionados à formulação dos sistemas modelos bolo e gel de gelatina, os quais foram testados analiticamente (análise das coordenadas cromáticas pelo sistema Hunter) e sensorialmente (teste de aceitação e teste de comparação), sempre acompanhados de um padrão (produto sem adição de corante) para verificar a funcionalidade e o comportamento dos mesmos. HUNG *et al.* (1995), mencionaram que a análise sensorial deve ser realizada principalmente em novos produtos ou em produtos que sofreram

alteração de alguns itens de sua formulação, para se coletar dados e informações relacionados com a aceitabilidade do produto avaliado.

4.8.1 Análise instrumental da cor do bolo

A formulação ideal, bolo Pic-Nic adaptado e a quantidade de encapsulado a ser adicionado à esta formulação (1,47g) foi determinada através de ensaios preliminares (subjetivos).

Foram realizados 3 processamentos de cada tipo de bolo (padrão, encapsulado de goma e de amido), a leitura da cor foi realizada em 5 pontos aleatórios da amostra, sendo que todos os bolos foram cortados ao meio no sentido longitudinal.

Observando-se a Tabela 14, verifica-se que o bolo que continha microcápsulas de goma arábica apresentou um valor para a coordenada cromática **aHunter** superior àquele que continha aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina. Isto se explica pelo fato de que embora as concentrações utilizadas tenham sido idênticas para os dois materiais, a goma arábica apresentou uma retenção superior ao do amido no processo de encapsulação, conforme visto anteriormente.

Tabela 14. Leitura instrumental da cor (aHunter) dos bolos.

Amostras	Média da variável aHunter *
Padrão	1,99
Bolo com microcápsulas de goma arábica	19,13
Bolo com aglomerados porosos de amido/gelatina	17,66

* Média obtida a partir de 15 leituras efetuadas depois de 3 processamentos.

Através da Figura 28 é possível visualizar a distribuição homogênea do corante ao longo de toda a amostra e ausência de grumos ou pontos com

coloração diferenciada, enfatizando a eficácia da funcionalidade dos encapsulados.



Figura 28. Aplicação dos encapsulados no sistema modelo “bolo”.

4.8.2 Análise sensorial do bolo

Para a realização da análise sensorial foram realizados 4 processamentos de cada tipo de bolo (padrão, encapsulado de goma e de amido). Os perfis de aceitação quanto à aparência dos bolos, estão apresentados na Figura 29. O valor médio de aceitação dos produtos foi de 6,7 (Tabela 15), porém a média por si só pode esconder um comportamento discrepante em relação à aceitação da amostra, como, por exemplo, 50% dos provadores atribuírem notas baixas e 50% notas altas, gerando um valor médio de aceitação não condizente com a distribuição real das notas. A Figura 29 confere maior clareza na interpretação deste resultado, mostrando que para aproximadamente 35% dos provadores a aceitação ficou na faixa do gostei ao gostei muito.

Verifica-se quanto ao atributo aparência, que as amostras encapsuladas diferiram do padrão utilizado, porém não foi detectada diferença significativa ($p < 0,05$) entre as amostras encapsuladas (Tabela 15).

A aceitação global obteve um perfil onde 25% dos provadores aprovaram os produtos, ficando entre a faixa 7 e 8 (Figura 30). O valor médio deste ensaio foi de 5,95 (padrão) a 6,42 (bolo com microcápsula de goma arábica) e não houve diferença significativa entre as amostras (Tabela 16).

Quando os provadores avaliaram a diferença de coloração de forma exploratória, entre os produtos, perceberam a diferença. Os resultados mostraram que ambas as amostras possuíam elevada diferença de cor em relação ao padrão, 50% dos provadores detectaram esta diferença como extrema (Figura 31). Quando a comparação da coloração foi realizada somente entre as amostras contendo os encapsulados a diferença de coloração quase não foi percebida pelos provadores (Figura 31). Somente 3% dos provadores detectaram a diferença de coloração entre as amostras com os encapsulados como extrema (Figura 32).

Pode-se observar através da análise estatística (Tabelas 15 a 17), que a diferença de aproximadamente 11% a menos de oleoresina nos encapsulados de aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina não interferiu no atributo analisado.

Nos comentários não foram observados relatos de desaprovação da coloração dos produtos. A grande maioria dos comentários foi de aprovação da cor, correlacionando-a com a cor dos bolos de laranja, cenoura e tangerina. Alguns provadores ainda indagaram sobre a hipótese de que o produto testado continha ingredientes naturais, tais como laranja e cenoura, ou beterraba e cenoura, para utilização em misturas de bolos prontos. Este resultado foi considerado importante, visto que há uma tendência em alta por consumo de alimentos de preparo rápido, com receitas simples ("produtos água e pronto"), que é o caso dos "bolos de caixinha", os quais requerem apenas alguns minutos para o preparo. Nessas formulações os corantes são usualmente empregados. A

presença de um corante natural agrega valor ao produto, além de melhorar a aceitação, já que o consumidor tende a preferir ingredientes naturais.

Tabela 15. Valores médios do atributo aparência, obtidos pelo teste de aceitação do consumidor, utilizando escala hedônica, para as amostras de bolo.

Amostras	Média
Padrão	6,00 ^a
Bolo com microcrápsulas de goma arábica	6,68 ^b
Bolo com aglomerados porosos de amido/gelatina	6,67 ^b

*Letras diferentes na mesma coluna, indicam diferença significativa ao nível de $p < 0,05$.

Tabela 16. Valores médios do atributo aceitação global, obtidos pelo teste de aceitação do consumidor, utilizando escala hedônica, para as amostras de bolo.

Amostras	Média
Padrão	5.95 ^a
Bolo com microcrápsulas de goma arábica	6.42 ^a
Bolo com aglomerados porosos de amido/gelatina	6.32 ^a

*Letras diferentes na mesma coluna, indicam diferença significativa ao nível de $p < 0,05$.

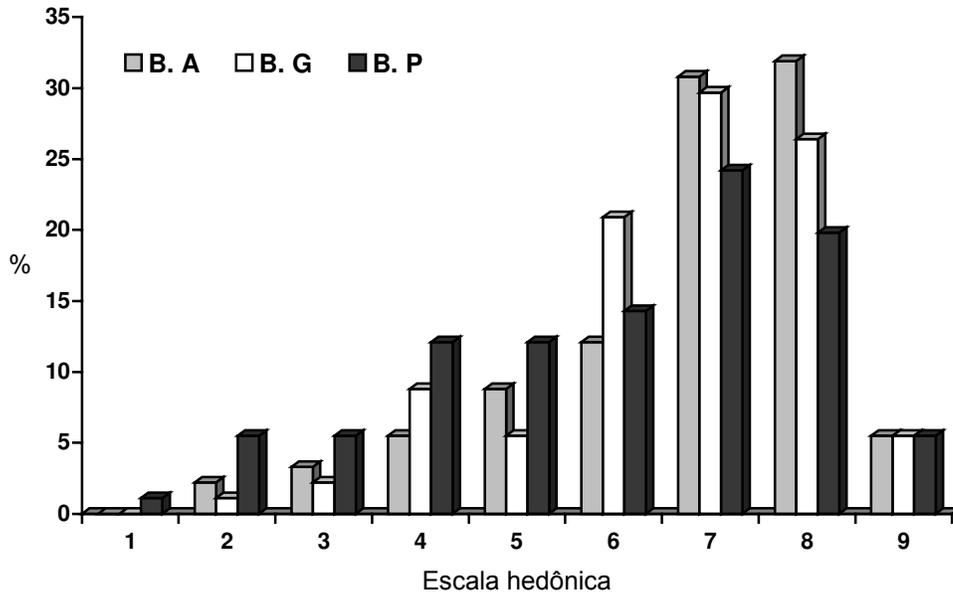


Figura 29. Histograma de frequência dos valores atribuídos à aparência dos bolos. B.A= bolo com aglomerados porosos de grânulos de amido; B.G=bolo com microcápsulas de goma arábica; B.P= bolo padrão.

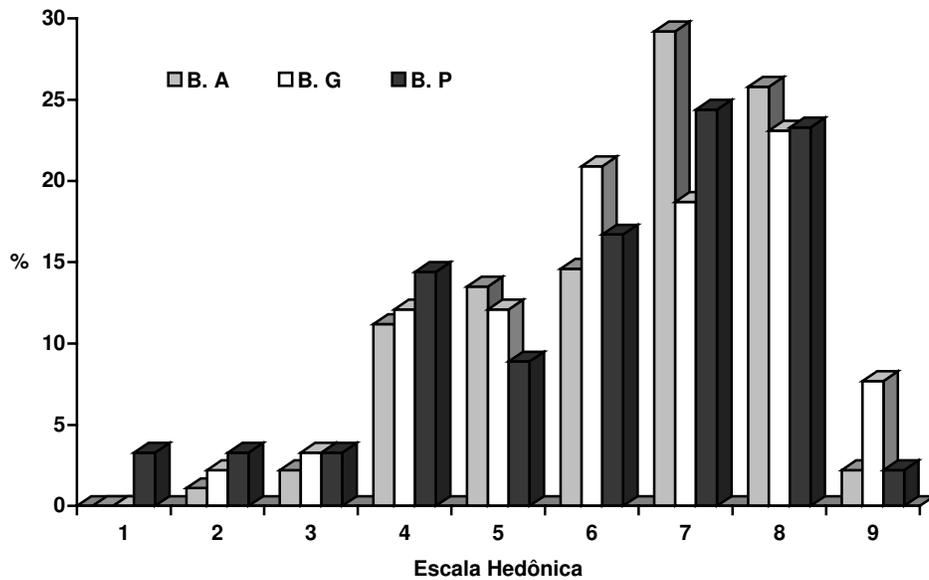


Figura 30. Histograma de frequência dos valores atribuídos à aceitação global dos bolos.

Os comentários quanto à aceitação global indicaram a aprovação dos produtos testados em relação à textura, coloração, consistência, sabor e

aparência. Nas amostras com encapsulados, a coloração uniforme, boa distribuição da cor ao longo da amostra, a ausência de pontos de concentração de cor e a ausência de grumos permitiram concluir que houve liberação uniforme do recheio na formulação com conseqüente aprovação da mesma.

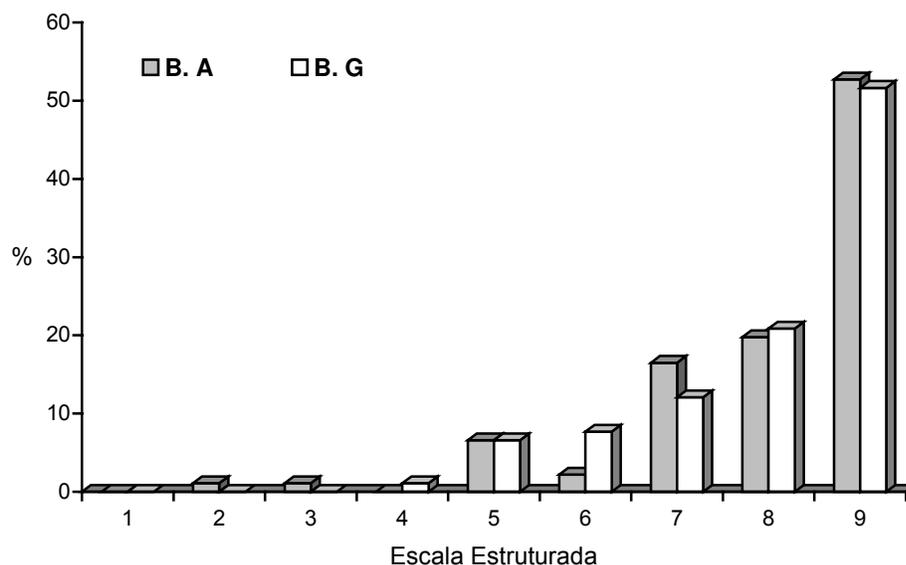


Figura 31. Histograma de frequência dos valores de diferença de coloração entre os bolos.

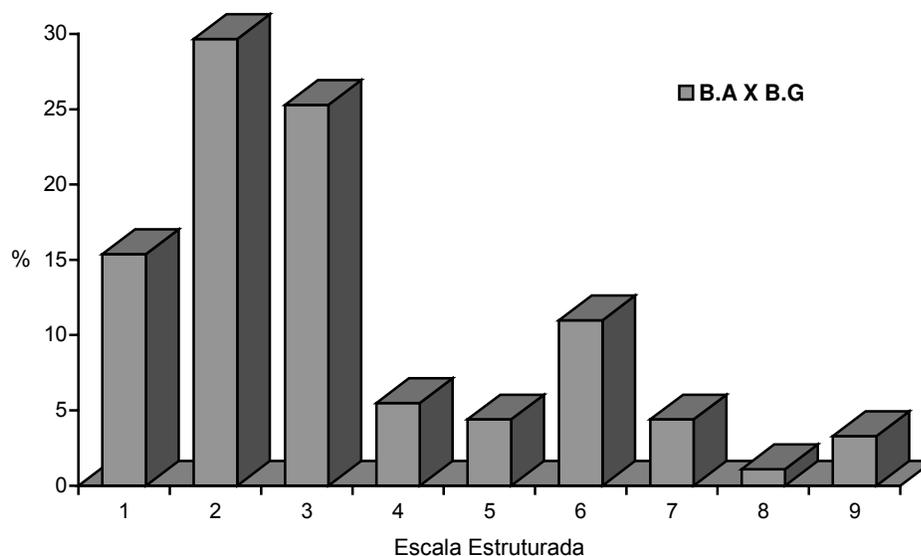


Figura 32. Histograma de frequência dos valores de diferença de coloração dos bolos com encapsulados.

4.8.3 Análise instrumental da cor do gel de gelatina

Através da facilidade de visualização do corante neste sistema modelo, motivo pelo qual o mesmo foi escolhido, pode-se verificar a eficiência de se trabalhar com a oleoresina encapsulada. Foram realizados 4 processamentos para cada um dos géis testados (padrão, encapsulado de goma e de amido), a leitura da cor foi realizada em 5 pontos aleatórios da amostra. As amostras foram fatiadas ao acaso para verificar a presença ou ausência de resíduo dos encapsulados. Através das observações realizadas antes e após a obtenção do gel, verificou-se que o corante contido nos encapsulados foi incorporado eficientemente pelo sistema, o qual apresentou uma coloração homogênea sem resíduo de corante encapsulado, demonstrando assim a eficiência da funcionalidade dos dois encapsulados utilizados. Segundo GIESE (1993), o corante deve ser completamente incorporado no sistema alimentício para que não gere camadas ou manchas com coloração acentuada no produto final.

Nas amostras de géis de gelatina contendo encapsulados de aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina verificou-se sedimentação do amido, porém sem resíduo de corante, possivelmente a deposição de uma parcela do material de parede se deu devido ao fato da insolubilidade do amido ainda parcialmente na forma nativa.

Os géis preparados com os encapsulados de goma arábica apresentaram uma intensidade de cor mais acentuada do que os preparados com aglomerados porosos de amido de arroz/gelatina (Tabela 18). Os encapsulados foram preparados com a mesma quantidade de recheio, porém sem considerar as perdas eventuais no processo de secagem, o que acarretou em diferenças na cor instrumental do gel de gelatina.

Através da Figura 33, observa-se a diferença de coloração dos géis oriundos de gelatina com encapsulados de goma arábica e com aglomerados porosos de grânulos amido de arroz/gelatina.



Figura 33. Sistema modelo “gel de gelatina” utilizado para aplicação dos encapsulados.

Tabela 17. Leitura instrumental da cor (a Hunter) dos géis de gelatina.

Amostras	Média de a Hunter *
Padrão	-0,60
Géis de gelatina com microcápsulas de Goma	35,11
Géis de gelatina com microcápsulas de Amido	26,09

* Média obtida a partir de 15 leituras efetuadas depois de 3 processamentos.

4.8.4 Análise sensorial de gel de gelatina

A diferença de coloração entre os produtos contendo os encapsulados foi mais evidenciada, pelos provadores, no sistema modelo gel de gelatina devido à transparência do mesmo (Tabela 19). Para a realização desta análise foram efetuados 7 processamentos de cada tipo de gel (padrão, encapsulado de goma e de amido). Todas as amostras continham o mesmo tamanho (copinho plástico descartável de 45 mL).

Verificou-se uma melhor aceitação visual em relação à aparência para a formulação que continha os encapsulados de goma arábica, como demonstrado no histograma (Figura 34), 31% dos provadores deram nota 7 para esta amostra, nota 5 para a amostra padrão, e nota 4 para a amostra de aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina. Entretanto, de acordo com a média obtida

na análise estatística ocorreu uma inversão do resultado apresentado acima, uma vez que o padrão obteve uma média inferior a da amostra contendo encapsulados de aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina (Tabela 19).

Analisando-se as fichas de respostas verifica-se que estas continham comentários relacionados à boa aceitação da coloração do gel com encapsulado a base de goma arábica, referindo-se a mesma como brilhante, viva, forte, homogênea e uniforme.

Observa-se na Tabela 19 (sensorial relacionada à aparência) e na Tabela 21 (sensorial relacionada à coloração), que a diferença de 11% a menos de oleoresina contida nos encapsulados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina, e a sedimentação do amido, interferiram no julgamento dos atributos coloração e brilho do produto. Segundo os autores MÍNGUEZ-MOSQUERA *et al.* (1995), a coloração é um atributo que interfere imediatamente na percepção de outros fatores de qualidade do produto, como a aparência, e afeta a aceitação do mesmo, este fato foi verificado na amostra com o encapsulado de aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina que apresentou baixo índice de aceitação e obteve alguns comentários pejorativos, como: feia, fosca, sem brilho, opaca, esbranquiçada, turva, sem cor definida, desbotada, velha, pálida, artificial e sem definição de cor. Aparentemente estes comentários surgiram em função do problema de sedimentação do amido.

Tabela 18. Valores médios do atributo aparência, obtidos pelo teste de aceitação do consumidor, utilizando escala hedônica, para as amostras de gel de gelatina.

Amostras	Média
Gel de gelatina padrão	4,82 ^a
Gel de gelatina com encapsulado de goma arábica	7,00 ^b
Gel de gelatina com encapsulados de aglomerados porosos de amido de arroz/gelatina	5,64 ^c

*Letras diferentes na mesma coluna, indicam diferença significativa ao nível de $p < 0,05$.

Já na análise sensorial da aceitação global (Tabela 20), que também julga o atributo sabor não se verificou a interferência da sedimentação, mas através dos resultados obtidos após a degustação, com esperado, devido à baixa porcentagem de doçura das amostras, a média de aceitação caiu e o produto foi rejeitado pelos provadores, talvez devido ao hábito de ingerir gelatina que contem em sua formulação uma maior quantidade de adoçante e também flavorizante (Tabela 20). Através da Figura 35 verifica-se que 25% dos provadores atribuíram valores de aceitação de desgostei muito (2), a nem gostei/nem desgostei (5) para os produtos analisados, este fato, a não aceitação dos produtos, foi ressaltado através dos comentários. Em várias fichas foram feitas sugestões para se adicionar mais açúcar ou melhorar a doçura; poucos comentaram a consistência, uns acharam duro e outros muito mole; mas somente três provadores mencionaram a percepção de sabor amargo e dois referiram-se ao sabor residual de farinha de trigo ou similar (na amostra contendo encapsulado de aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina).

Tabela 19. Valores médios do atributo aceitação global, obtido pelo teste de aceitação do consumidor, utilizando escala hedônica, para as amostras de gel de gelatina.

Amostras	Média
Gel de gelatina padrão	3,68 ^a
Gel de gelatina com encapsulados de goma arábica	4,04 ^a
Gel de gelatina com encapsulados de aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina	3,98 ^a

*Letras diferentes na mesma coluna, indicam diferença significativa ao nível de $p < 0,05$.

A diferença de coloração entre os produtos, analisada de forma exploratória, foi melhor percebida pelos provadores quando avaliaram este sistema modelo. Aproximadamente 74% dos provadores, identificaram a amostra com encapsulado de goma arábica como extremamente diferente da amostra padrão e 40% dos provadores identificaram que a amostra com encapsulado de

aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina como muito diferente da amostra padrão (Figura 36 e Tabela 21). A baixa percepção da diferença de coloração somente entre as amostras com os encapsulados foi surpreendente, somente 1% dos provadores identificou a diferença como extrema, 3% pontuaram-na acima do nível médio da escala e ainda, 18% não detectaram nenhuma diferença, conforme ilustrado na Figura 37.

Tabela 20. Valores médios da diferença quanto à aparência dos produtos contendo encapsulados, em relação ao padrão.

Amostras	Média
Gel de gelatina com microcrápsulas de goma árabica	8,52 ^a
Gel de gelatina com encapsulados de grânulos de amido de arroz/gelatina	7,75 ^b

*Letras diferentes na mesma coluna, indicam diferença significativa ao nível de $p < 0,05$.

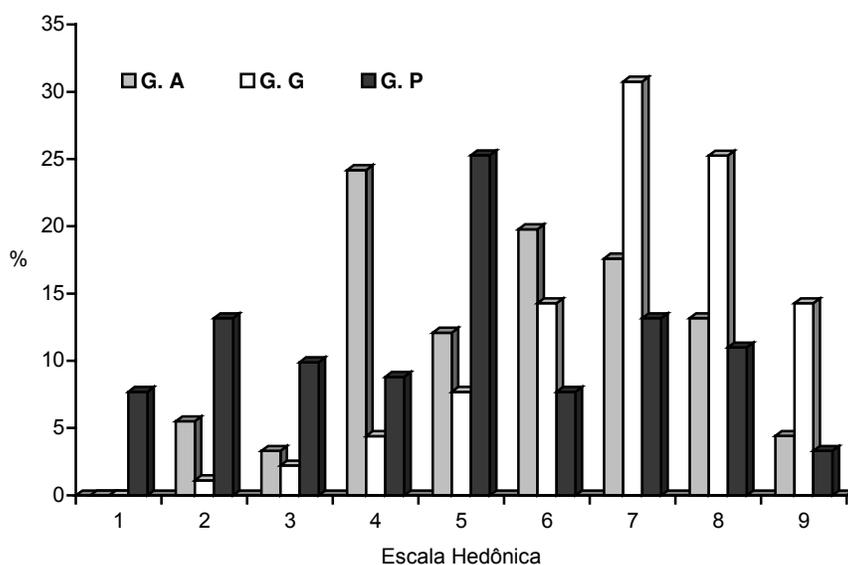


Figura 34. Histograma de frequência dos valores da escala hedônica atribuídos à aparência dos géis de gelatina. G.A = gel de gelatina com encapsulados porosos de grânulos de amido/gelatina; G.G = gel de gelatina com microcápsulas de goma arábica. G.P = gel de gelatina padrão.

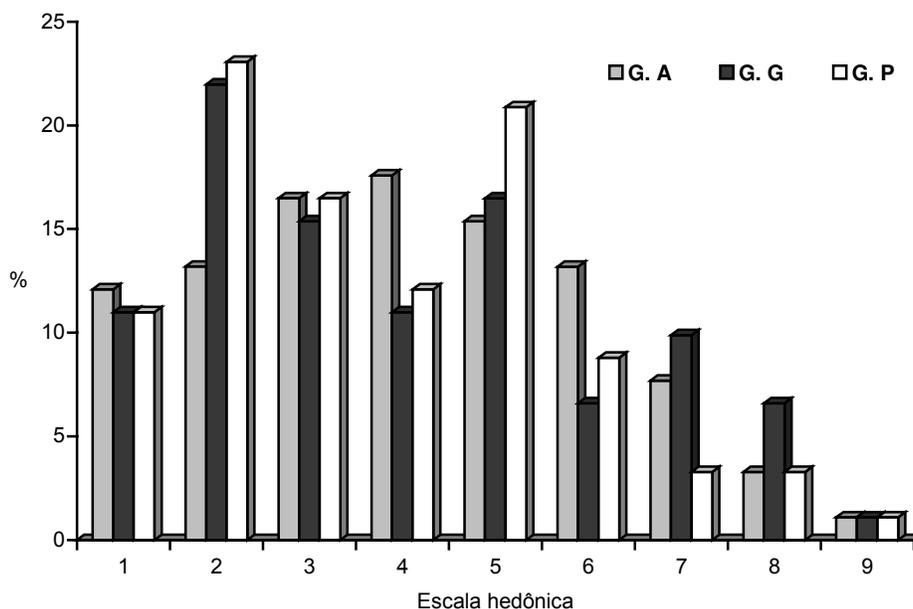


Figura 35. Histograma de frequência dos valores atribuídos à aceitação global dos géis de gelatina na escala hedônica.

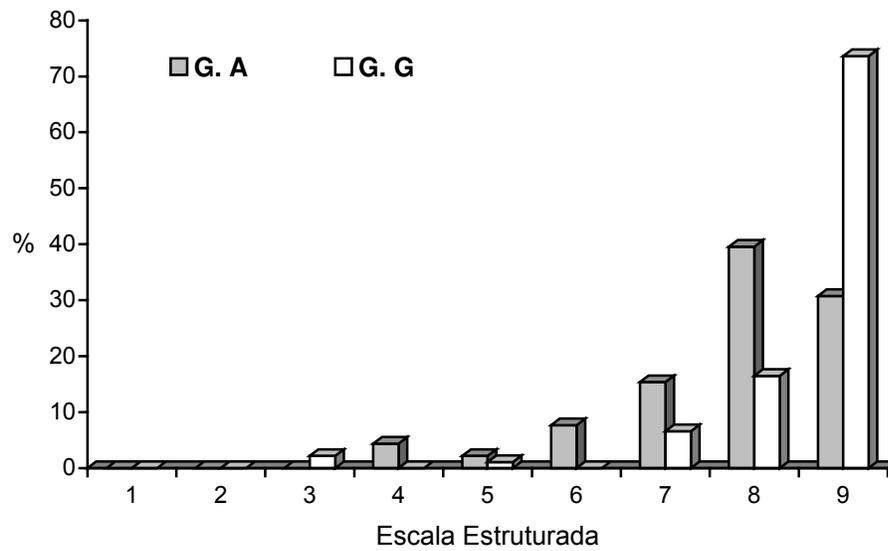


Figura 36. Histograma de freqüência dos valores de diferença de coloração entre os géis de gelatina.

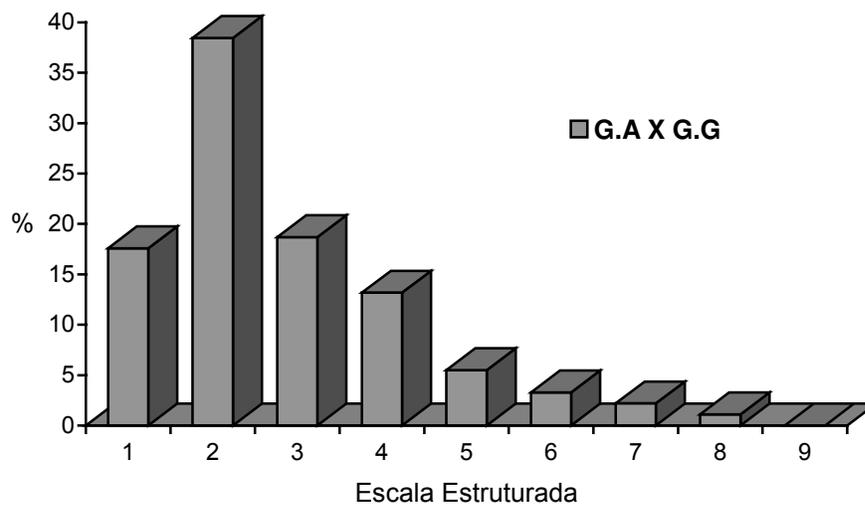


Figura 37. Histograma de freqüência dos valores de diferença de coloração entre os géis de gelatina com os encapsulados.

5. CONCLUSÕES

A produção de encapsulados contendo oleoresina com os dois materiais de parede foi bem sucedida, ocorrendo à formação dos mesmos com características morfológicas e de distribuição de tamanho típicos dos materiais/processo utilizados o que pôde ser observado através da microscopia ótica.

A retenção corrigida, no processo de secagem foi alta, observando-se porcentagem de retenção de 100% e 89% para goma arábica e para os aglomerados porosos de grânulos de amido/gelatina, respectivamente.

A distribuição do recheio, visualizada por microscopia eletrônica de varredura, indicou que o mesmo se encontra distribuído na parede da cápsula de goma arábica e aderido à superfície do grânulo na cápsula de amido/gelatina.

Os testes de estabilidade indicaram que o efeito da luz foi mais acentuado que o efeito da temperatura ambiente. Por outro lado, o efeito da temperatura a 50 °C foi mais pronunciado que o efeito da luz sob a estabilidade da cor. Entretanto a luz e a temperatura são fatores extremamente importantes na estabilidade da cor da oleoresina.

Cápsulas produzidas com goma arábica apresentaram maior proteção que os aglomerados porosos de grânulos de amido/gelatina que por sua vez foram mais susceptíveis, mesmo em relação a oleoresina livre. Os ensaios de estabilidade indicaram que mesmo apresentando alguma proteção, as cápsulas devem ser armazenadas ao abrigo da luz e a baixas temperaturas para minimizar a oxidação dos pigmentos presentes na oleoresina.

As cápsulas apresentaram boa solubilidade nos vários sistemas testados. Apresentaram também boa funcionalidade incorporando-se de forma homogênea nas formulações de bolo e de gel de gelatina. Sensorialmente não foi detectada a presença de manchas ou pontos com distribuição heterogênea da coloração entre os produtos contendo os encapsulados.

Os materiais de parede não apresentaram influência na avaliação sensorial com relação ao atributo aceitação global. A não aceitabilidade do gel de gelatina

após a degustação parece ter sido determinada principalmente pela baixa quantidade de açúcar incorporado ao sistema. O resultado de aceitação global no sistema “bolo” apresentou valores de aceitabilidade na faixa de 6 a 7 para escala hedônica de nove pontos.

6. SUGESTÕES.

- Testar outros agentes encapsulantes ou o recobrimento dos encapsulados já obtidos, para otimizar a estabilidade.
- Testar a estabilidade dos encapsulados em ensaios independentes, frente ao oxigênio, atividade de água e em atmosfera controlada (gás inerte).
- Desenhar um planejamento experimental para avaliar interações entre todos os possíveis agentes de perda de cor, direcionando o estudo para a avaliação da cinética de perda. Variações de temperatura devem ser incluídas para que parâmetros calorimétricos possam ser estimados.
- Aplicar os encapsulados em outras formulações alimentícias para verificar a aceitabilidade dos mesmos.
- Otimizar o método de extração identificando os fatores que provocaram baixas porcentagens de extração nas condições estudadas

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGUILERA, J. M. Microstructure and food product engineering. **Food Technology**, v. 54, n. 11, p. 56-65, 2000.
2. ALVAREZ, V. M. D. **A participação da indústria de insumos na dinâmica de produção da indústria de alimentos: o setor de massas e biscoitos**. Campinas, 1989. Tese de Mestrado. Núcleo de Política Científica e Tecnológica. Universidade Estadual de Campinas.
3. ANDRES, C. Maximum flavor retention in encapsulated flavors. **Food Processing**, v. 33, n. 5, p. 23-25, 1972.
4. ANDRES, C. Encapsulation ingredients. **Food Processing Industry**, v. 12, n. 38, p. 44, 1977.
5. ANÔNIMO, Oleos dispersables, aceites esenciales y s - Catálogo da Warner Jenkinson, 1998.
6. ARCHERI, D. P. R. **Seleção de material de parede para a microencapsulação de óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*) através da secagem por atomização**. Campinas, 1997. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas.
7. ARCHERI, D. P. R. Estudo das características de adsorção de água e da estabilidade das microcápsulas de óleo essencial de laranja na seleção de material de parede. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.19, n.3, p. 367-373, 1999.
8. ARSHADY, R. Microcapsules for food. **Journal of Microencapsulation**, v. 10, n. 4, p. 413-435, 1993.
9. BAKAN, J. Microencapsulation of foods and related products. **Food Technology**, November, p. 34-44, 1973.
10. BAKAN, J. Microencapsulation. In: PETERSON M.S.; JOHNSTON R. **Encyclopedia of Food Science**, Westport: AVI, 1978. 499p.

11. BALASSA, L.; FANGER, G. Microencapsulation in the food industry. **CRC Critical Reviews in Food and Technology**, v. 2, n. 2, p. 245-265, 1971.
12. BEATUS, Y.; RAZIEL, A.; ROSEMBERG, M.; KOPELMAN, I. J. Spray-drying microencapsulation of Paprika Oleoresin. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, v. 18, p. 28-34, 1985.
13. BERSET, C. État des recherches sur les colorants alimentaires naturels. **Industries Alimentaires et Agricoles**, v. 107, p. 1163-1166, 1990.
14. BERSET, C. Stabilité des colorants naturels: comment l'améliorer? **Process**, v. 46, n. 1093, p. 46-49, 1994.
15. BERTOLINI, A. C. **Estabilidade de óleo essencial de laranja, linalol e citral microencapsulados em goma arábica por atomização**. Campinas, 1999. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas.
16. BERTOLINI, A. C.; SIANI, A. C.; GROSSO, C. R. F. Stability of monoterpenes of encapsulated in gum arabic by spray-drying. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n.2, p. 780-785, 2001.
17. BHANDARI, B. H. Flavor encapsulation by spray drying: application to citral and linalyl acetate. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 217-221, 1992.
18. BIACS, P. A.; DAOOD, G. H.; PAVISA, A.; HAJDU, F. Studies on the carotenoid pigments of paprika (*Capsicum annuum* L. var. Sz - 20). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v 37, p. 350-353, 1989.
19. BIACS, P. A.; CZINKOTAI, B.; HOSCHKE, Á. Factors affecting stability of colored substances in paprika powders. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, n 03, p. 363-367, 1992.
20. BLENFORD, D. Fully protected. Food, flavourings, ingredients, processing. **Packaging**, v. 8, n. 7, p. 43, 1986.
21. BOLTON, T. A.; REINECCIUS, G. A. The oxidative stability and retention of

- a Limonene-based model flavor plated on amorphous silica and other selected carriers. **Perfumer & Flavorist**, v. 17, p. 1-20, 1992.
22. BORGES, P.; PINO, J. A.; FERNÁNDEZ, N. Obtencion de oleoresina de pimenton dulce. Evaluación de solventes de extracción. **Alimentaria**, Octubre, p. 59-60, 1997.
23. BRANON-PEPPAS, L. **Controlled release in the food and cosmetics industries**. ACS Symposium, p. 42-52, 1993.
24. CALVO, C; SALVADOR, A. Measurement of the colour and transparency of gels: application to fruit gels. **Food Hydrocolloids**, v. 11, n. 4, p. 443-447, 1997.
25. CARDOSO, R. L.; FERREIRA, V. L. P.; MONTGOMERY, M. W.; YOTSUYANAGI, K. Efeito do tempo, luz e temperatura na cor da geléia de jambo vermelho (*Eugenia malaccensis*, lin). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, n. 1, p. 28-31, 1997.
26. CARDOSO, F. S. N. **Produção de microencapsulados de amido com recobrimento em leite fluidizado**. Campinas, 2000. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade de Campinas.
27. CARNAVALE, J.; COLE, E. R.; CRANK, G. Photocatalyzed oxidation of paprika pigments. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 28, n. 5, p. 953-956, 1980.
28. CARVAJAL, M.; GIMÉNEZ, J. L.; RIQUELME, F.; ALCARAZ, C. F. Antioxidant content and colour level in different varieties of red pepper (*Capsicum annuum* L.) affected by plant-leaf, spray and processing. **Acta Alimentaria**, v. 27, n. 4, p. 365-375, 1998.
29. CHAMBOLLE, M. Additives & Auxiliares de fabrication dans les industries Agro-Alimentaires. **Collection Sciences et Techniques Agro-Alimentaires**. Lavoisier Apria, Paris, 1992.
30. CHANG, Y. I.; SCIRE, J.; JACOBS, B. **Effect of particle size and microstructure properties on encapsulated orange oil, in flavor**

- encapsulation**. Reineccius G. A.; Risch, S. J. eds. ACS Symposium, 1988.
31. CHEN, A. C.; VEIGA, M. F.; RIZZUTO, A. Cocrystallization: encapsulation process. **Food Technology**, v. 42, n. 11, p. 87-90, 1988.
32. CINTRA, M.T.S. **Cozinhe e Congele**, CIP-Brasil, São Paulo. 1985.
33. COLOMBO, V. E.; GERBER, F. Structures and properties of stabilized vitamin and carotenoid dry powders. **Food Structure**, v. 10, p. 161-170, 1991.
34. CONTRERAS-PADILLA, M.; YAHIA, E. M. Changes in capsaicinoids during development, maturation, and senescence of chile peppers and relation with peroxidase activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, p. 2075-2079, 1998.
35. CRUZ, C. H. G. **Contribuição ao estudo do efeito de hidrocolóides em sistemas carne-água**. Campinas, 1989. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas.
36. CUI, J.H.; GOH, J.S.; KIM, P.H.; CHOI, S.H.; LEE, B.J. Survival and stability of bifidobacteria loaded in alginate poly-L-lysine microparticles. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 210, p.51-59, 2000.
37. DINAKAR, P.; MISTRY, V.V. Growth and viability of *Bifidobacterium bifidum* in cheddar cheese. **Journal of Dairy Science**. v. 77, n.10, p. 2854-2864, 1994.
38. DURAN L. El color en tecnologia de alimentos. **Revista de Agroquímica Y Tecnología de Alimentos**. V. 20, n.1, 1961.
39. DUXBURY. D.D.; SWIENTEK, R. J. Encapsulated ingredients face healthy future. **Food Processing**, February, p.38-46, 1992.
40. DZIEZAK, J. D. Applications of food colorants. **Food Technology**, April, p. 78-88, 1987.
41. DZIEZAK, J.D. New spice alternative maximizes flavor and stability. **Food**

- Technology**, v. 42, n. 9, p. 104-106, 1988a.
42. DZIEZAK, J.D. Microencapsulation and Encapsulated Ingredients, **Food Technology**, April, p. 136-157, 1988b.
43. EL-ADAWY, T. A.; TAHA, K.M. Characteristics and composition of different seed oils and flours. **Food Chemistry**, v. 74, p. 47-54, 2001.
44. FÁVARO-TRINDADE, C. S.; GROSSO, C. R. F. The effect of the immobilization of *L. acidophilus* & *B. lactis* in alginate on their tolerance to gastrointestinal secretions. **Milchwissenschaft**, v.55, n.9, p.496-499, 2000.
45. FÁVARO-TRINDADE, C. S.; GROSSO, C. R. F. Microencapsulation of *L. acidophilus* (La-05) and *B. Lactis* (Bb-12) and evaluation of their survival at the pH values of the stomach and in bile. **Journal of Microencapsulation**, v. 19, n. 4, p. 485-494, 2002.
46. FENNEMA, O. **Food Chemistry**. New York: Marcel Dekker Inc. 1996, 1069p.
47. FERREIRA, V. L. P. Teoria da cor. Resumo do II Seminário de Corantes Naturais para Alimentos. **I Simpósio Internacional de Urucum**, ITAL, Campinas, p. 7-34, 1991.
48. FILKOVÁ, I.; MUJUMDAR, A. S. Industrial spray drying systems in **Handbook of Industrial Drying**. Arun S. Mujumdar. Marcel Dekker Inc. New York. 742 p., 1995.
49. FRANCIS, F.J. A new group of food colorants. **Trends in Food Science & Technology**, v. 3, p. 27-30, 1992.
50. GIESE, J. Packaging, storage, and delivery of ingredients. **Food Technology**, v. 47, n. 8, p. 54-63, 1993.
51. GIESE, J. Measuring physical properties of foods. **Food Technology**, p. 54-63, 1995.
52. GIMÉNEZ, J. L.; LLORENTE, S.; Y ROMOJARO, F. Degradación del color

- durante el almacenamiento del pimiento (*Capsicum annuum*, L.) deshidratado y de diversas calidades de pimentón. **Agroquímica Tecnología Alimentaria**, v. 24, n. 1, p. 105-113, 1984.
53. GLICKSMAN, M. Functional properties of hydrocolloids. In: **Food Hydrocolloids**, Florida, CRC Press, v. 1, 1982. p. 219.
54. GONÇALVES, N. D. **Estudo do perfil de textura instrumental e sensorial em géis de pectina de baixo teor de esterificação, alginato e gelatina**. Campinas, 1999. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade de Campinas.
55. GONZÁLEZ, J. E.; MATEO, M. M.; CASTELLANOS, R. V.; AMO SAUS, M.; GÓMEZ LADRÓN de GUEVARA, R. Evaluacion de la calidad de pimentones procedentes de variedades seleccionadas de pimiento (*Capsicum annuum* L.). **Alimentaria**, Octubre, p. 81-84, 1997.
56. GRIFFIN, W.C. Solid essential oil concentrate and process of preparing the same. U.S. Patent 2.556.410, 1951.
57. GUADAYOL, J. M.; CAIXACH, J.; RIBÉ, J.; CABAÑAS, J.; RIVERA, J. Extraction, separation and identification of volatile organic compounds from Paprika oleoresin (Spanish Type). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 1868-1872, 1997.
58. GUIMARÃES, I.; ALVES, I. **Corante e óleo aromático de cúrcuma longa: aditivos naturais para alimentos**. Ministério da Agricultura, Brasília, 986. 5p., 1986.
59. HANSEN, C. Corantes naturais. **Engenharia de Alimentos**, v. 14, p. 34-36, 1997.
60. HANSEN, L.T.; WONJTAS, A.P.M.; JIW, Y.L.; PAULSON, A.T. Survival of Ca-alginate microencapsulated *Bifidobacterium* spp. in milk and simulated gastrointestinal conditions. **Food Microbiology**, v. 19, p. 35-45, 2002.
61. HEGENBART, S. Encapsulated ingredients keep problems covered. **Food**

- Product Dressing**, New York, v. 3, p. 28-34, 1993.
62. HELGUERA, L. I. Mejorando los sabores. **Alimentos Procesados**, p. 47-51, 2000.
63. HENDRY, G. A. F.; HOUGHTON, J. D. **Natural Food Colorants**. Ed. Blackie and Son Ltd., 1992, 664p.
64. HONG, K. N.; STOREBAKKEN, T. Color stability of rainbow trout fillets during frozen storage. **Journal of Food Science**, v. 56, n. 4, p. 969-972, 1995.
65. HUNG, Y. C.; MORITA, K.; SHEWFETL, R. RESURRECCION, A. V. A.; PRUSSIA, S. Sensory and instrumental evaluation of apple color. **Journal of Sensory Studies**, v. 10, n. 1, p. 15-23, 1995.
66. JACKSON, L.; LEE, K. Microencapsulation and the food industry. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, v. 4, n. 4, p. 289-297, 1991.
67. JANOVSKY, C. Encapsulated ingredients for the baking industry. **Cereal Foods World**, v. 38, n. 2, p. 85-87, 1993.
68. JARÉN-GALÁN, M.; PÉREZ-GÁLVEZ, A.; MÍNGUEZ-MOSQUERA, M. I. Prediction of decoloration in paprika oleoresins. Application to studies of stability in thermodynamically compensated systems. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 47, p. 945-951, 1999.
69. KARNNER, J.; HAREL, S.; MENDEL, H. Content and stability of alpha tocopherol in fresh dehydrated pepper fruits (*Capsicum annum* L.). **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 27, n.5, p. 1316-1319, 1977.
70. KHACHIK, F.; GOLI, M. B.; BEECHER, G. R.; HOLDEN, J.; LUSBY, W. R.; TENORIO, M.; BARRERA, M. R. Effect of food preparation on qualitative and quantitative distribution of major carotenoid constituents of tomatoes and several green. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, p. 390-398, 1992.

71. KHALIL, A. H.; MANSOUR, E.H. Alginate encapsulation bifidobacteria survival in mayonnaise. **Journal of Food Science**, v. 63, n. 4, p. 702-705, 1998.
72. KIM, H.S.; KAMARA, B.J.; GOOD, I.C.; ENDERS Jr., G.L. Method for the preparation of stable microencapsulated lactic acid bacteria. **Journal of Industrial Microbiology**, v. 3, p. 253-57, 1988.
73. KIM, Y. D.; MORR, C. V. Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: spray-dried orange oil emulsion particules. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, p. 1314-1320, 1980.
74. KING, W.; TRUBIANO, P.; PERRY, P. Modified starch-encapsulating agents offer superior emulsification, filming, and low surface oil. **Food Product Development**, December, p. 54-57, 1976.
75. KLIEBER, A.; BAGNATO, A. Colour stability of paprika and chilli powder. **Food Australia**, v. 51, n. 12, p. 592-596, 1999.
76. KRAJAYKLANG, M.; KLIEBER, A.; DRY, P. R. Colour at harvest and post-harvest behaviour influence paprika and chilli spice quality. **Postharvest Biology and Technology**, v. 20, p. 269-278, 2000.
77. LABELL, F. Gum arabic effective for dry flavors. **Food Processing**, p. 82-83, 1993.
78. LABUZA, T. P. **Shelf-life dating of foods**. Food & Nutrition Press Inc., Westport, Connecticut, USA, 1982.
79. LEASE, J. G.; LEASE, E. J. Factors affecting the retention of red color in peppers. **Food Technology**, v. 10, n. 8, p. 368-373, 1956.
80. LEMOS, A. L. S. C. **Obtenção e avaliação de óleo-resina de páprica**. Campinas, 1999. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas.
81. LORI, A. W.; WARTHESEN, J. Stability of spray-dried encapsulated carrot

- carotenes. **Journal of Food Science**, v. 60, n. 5, p. 1048-1053, 1995.
82. MABON, T. J. Color measurement of food. **Cereal Foods World**, vol. 38, n. 1, p. 21–25, 1993.
83. MAGA, J. A.; KIM, C. H. Stability of natural colorants (Annatto, Beet, Paprika, Turmeric) during extrusion cooking. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, v. 23, n. 5, p. 427- 432, 1990.
84. MALCHEV, E.; IONCHEV, N.; TANCHEV, S.; KALPAKCHIEVA, K. Quantitative changes in carotenoids during storage of dried red pepper and red pepper powder. **Die Nahrung**, v. 26, n. 5, p. 415-420, 1982.
85. MALCHEV, E.; TANCHEV, S.; IONCHEV, N.; KALPAKCHIEVA, K. Changes in carotenoids during the storage of red pepper powder obtained by drying of red pepper paste. **Die Nahrung**, v. 33, n. 9, p. 799-803, 1989.
86. MEYERS, M. High performance encapsulation (HPE). Applications in meat processing technology. **Agro-Food Industry Hi-Tech**, v. 6, n. 5, p. 23-25, 1995.
87. MÍNGUEZ-MOSQUERA, M. I.; HORNERO-MÉNDEZ, D. Separation and quantification of the carotenoid pigments in red peppers (*Capsicum annum* L.), paprika, and oleoresin by reversed-phase HPLC. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 41, n. 10, p. 1616-1620, 1993.
88. MÍNGUEZ-MOSQUERA, M. I.; HORNERO-MÉNDEZ, D. Comparative study of the effect of paprika processing on the carotenoids in peppers (*Capsicum annum*) of the Bola and Agridulce varieties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 7, p. 1555-1560, 1994.
89. MÍNGUEZ-MOSQUERA, M. I.; HORNERO-MENDEZ, D. Changes in provitamin A during paprika processing. **Journal of Food Protection**, v. 60, n. 7, p. 853–857, 1997.
90. MÍNGUEZ-MOSQUERA, M. I.; JARÉN-GALÁN, M.; GARRIDO-FERNÁNDEZ, J. Color quality in paprika. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, p. 2348-2388, 1992.

91. MÍNGUEZ-MOSQUERA, M. I.; JARÉN-GALÁN, M.; GARRIDO-FERNÁNDEZ, J. Effect of processing of paprika on the main carotenes and esterified xanthophylls present in the fresh fruit. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 41, n. 11, p. 2120-2124, 1993.
92. MÍNGUEZ-MOSQUERA, M. I.; JARÉN-GALÁN, M.; GARRIDO-FERNÁNDEZ, J. Detection of Bixin, Lycopene, Canthaxanthin, in products derived from red pepper. **Journal of AOAC International**, v. 78, n. 2, p. 491-496, 1995.
93. MÍNGUEZ-MOSQUERA, M. I.; JARÉN-GALÁN, M. Kinetics of the decolouring of carotenoid pigments. **Journal Science of Agricultural**, v. 67, p. 153-161, 1995.
94. MODLER, H.W.; VILLA-GARCIA, L. The growth of *Bifidobacterium longum* in a whey-based medium and viability of this organism in frozen yogurt with low and high levels of developed acidity. **Cult. Dairy Prod Journal**, February, p. 4-8, 1993.
95. MORAIS, H.; RAMOS, A. C.; CSERHATI, T.; FORGACS, E. Effects of fluorescent light and vacuum packaging on the rate of decomposition of pigments in paprika (*Capsicum annuum* L.) powder determined by reversed-phase high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**. v. 936, p. 139-144, 2001.
96. MOSTER, J. B.; PRATER, A. N. Color of capsicum spices. **Food Technology**, v. 2, n. 1, p. 226-228, 1957.
97. MULTON, J. L. Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires. **Collection Sciences ET Techniques Agro-Alimentaires**. Lavoiser, Apria, p. 266-270, e 567- 602, 1992.
98. MUTKA, J. B.; NELSON, D. B. Preparation of encapsulated flavors with high flavor level. **Food Technology**, April, 1988.
99. NAGAI, H. Produção de tomate, pimentão e pimentas no Brasil. **O Agrônômico**, v. 40, n. 1, p. 44-60, 1988.

100. NAVARRO, F.; COSTA, J. Evaluación del color de pimentón por colorimetría de triestímulos. **Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos**, v. 33, n. 4, p. 427-434, 1993.
101. NORI, M. A. Ingredientes e aditivos microencapsulados na indústria de alimentos. **Engenharia de Alimentos**, n. 9, p. 33-35, 1996.
102. OKOS, M.; CSORBA, T.; SZABAD, J. The effect of paprika seed on the stability of the red colors of ground paprika. **Acta Alimentaria**, v. 19, n. 1, p. 79-86, 1990.
103. ONWULATA, C.; SWITH, P. W.; CRAIG, J. C.; HOLSINGER, V. H. Physical properties of encapsulated spray-dried milk fat. **Journal of Food Science**, v. 59, n. 2, p. 316-320, 1994.
104. OSMAN, M. E.; WILLIAMS, P. A.; MENZIES, A. R.; PHILLIPS, G. O. Characterization of commercial samples of gum Arabic. **J Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.41, p. 71-77, 1993.
105. OSUNA-GARCIA, J. A.; WALE, M. M.; WADDELL, C. A. Natural antioxidants for preventing color loss in stored paprika. **Journal of Food Science**, v. 62, n. 5, p. 1017-1021, 1997.
106. OSUNA-GARCIA, J. A.; WALE, M. M. Presto rage moisture content affects color loss of ground paprika (*Capsicum annuum* L.) under storage. **Journal of Food Quality**, v. 21, n. 3, p. 251-259, 1998.
107. PARDO-GONZÁLEZ, J. E.; GÓMEZ LADRÓN DE GUEVARA, R. Evolution of color during the ripening of selected varieties of paprika pepper (*Capsicum annum* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, V. 44, p. 2049-2052, 1997a.
108. PARDO-GONZÁLEZ, J. E.; MARTÍNEZ-MATEO, M.; VARÓN-CASTELLANOS, R.; AMO-SAUS, M.; GÓMEZ-LADRÓN DE GUEVARA, R. Evaluación de la calidad de pimentones precedentes de variedades seleccionadas de pimiento (*Capsicum annuum* L.). **Alimentaria**, p. 81-84, 1997b.

-
109. PETERSEN, R. G. **Design and analysis of experiments**. Ed. New York and Basel, 1985.
110. PETERSON, M. S.; JOHNSTON, A. M. **Microencapsulation**. In: Encyclopedia of Food Science, AVI Publishing Co., p. 499-507, 1978.
111. PEUSCH, M.; MÜLLER-SEITZ, E.; PETZ, M. Determination of capsaicinoids in low pungency paprika. **Z. Lebensm. Unters Forsch.** v. 202, p. 334–336, 1996.
112. POPPLEWELL, L. M.; BLACK, J. M.; NORRIS, L. M.; PORZIO, M. Encapsulation system for flavors and colors. **Food Technology**, v. 5, p. 76-82, 1995.
113. PSCZOLA, E. D. Natural colors: pigments of imagination. **Food Technology**, v. 52, n. 6, p. 70-82, 1998.
114. RAO, A.V.; SHIWNARAIN, N.; MAHARAJ, I. Survival of microencapsulated *Bifidobacterium pseudolongum* in simulated gastric and intestinal juices. Can. Inst. **Food Science and Technology Journal**, v. 22, n. 4, p. 345-49, 1989.
115. RÉ, M. I. Cápsulas inteligentes. **Ciência Hoje**, v. 27, n. 162, p. 24-29, 2000.
116. REINECCIUS, G. A.; COULTER, G. Flavor retention during drying. **Journal of Dairy Science**. CHAMPAGNE, v.52, n.8, 1969.
117. REINECCIUS, G. A. Flavor encapsulation. **Food Review International**, St. Paul, v. 5, n. 2, p. 146-176, 1989.
118. REINECCIUS, G. A. Carbohydrates for flavor encapsulation. **Food Technology**, Chicago, p. 144-146, 1991.
119. REINECCIUS, G. A. Controlled release techniques in the food industry. In: **Encapsulation and controlled release of food ingredients**. ACS Symposium Series 590, 1995. American Chemical Society, Washington, DC.
120. RIGO, N. Páprica na cozinha de Caras. **Caras**, Ed. Histórica n. 322, ano 07,

- n. 01, 2001.
121. RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; BOBBIO, F.; BOBBIO, P. Curso sobre pigmentos naturais. **Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, (SBCTA/UNICAMP), 1984.
122. RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **Carotenóides: estruturas, propriedades e funções**. Apostila, Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, 1996.
123. ROLINSON, D. S. **Bioquímica y valor nutritivo de los alimentos**. Zaragoza, ED. Acribia S. A., 1991.
124. ROSENBERG, M.; TALMON, Y.; KOPELMAN, I. J. A scanning electron microscopy study of microencapsulation. **Journal of Food Science**, v. 50, p. 139-144, 1985.
125. ROSENBERG, M.; TALMON, Y.; KOPELMAN, I. J. The microstructure of spray-dried microcapsules. **Food Microstructure**, v. 7, p. 15-23, 1988.
126. ROSENBERG, M.; TALMON, Y.; KOPELMAN, I. J. Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 36, p. 1288-1294, 1990.
127. ROSENBERG, M.; YOUNG, S. Whey proteins as microencapsulating agents. Microencapsulation of anhydrous milk fat-structure evaluation. **Food Structure**, v.12, p. 31-41, 1993.
128. ROSS, E. W. Mathematical modeling of quality loss. In: **Food Storage Stability**, TAUB, I. A.; SINGH, R. P. Boca Raton, CRC Press, p.331-351, 1997.
129. SAINT BLANQUAT, G. **Colorants Alimentarios**. Ed. Acribia, 1988.
130. SANDERSON, G. R. Polysaccharides in foods. **Food Technology**, v. 35, n. 5, p. 50-57 e 83, 1981.
131. SCHWARTEZBERG, G. H.; RAO, M. A. **Biotechnology and Food**

- Process Engineering**. Marcel Dekker, New York, 1990.
132. SELIM, K.; TSIMIDON, M.; BILIADERIS, C., G. Kinetic studies of degradation of saffron carotenoids encapsulated in amorphous polymer matrices. **Food Chemistry**, v. 71, p. 199-206, 2000.
133. SHAHIDI, F.; HAN, X. Encapsulation of food ingredients. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 33, n. 6, p. 501-547, 1993.
134. SHEU, T.Y.; MARSHALL, R.T.; HEYMANN, H. Improving survival of culture bacteria in frozen desserts by microentrapment. **Journal Dairy Science**, v. 76, n. 7, p. 1902-1907, 1993.
135. SHIMADA, Y.; ROOS, Y.; KAREL, M. Oxidation of methyl linoleate encapsulated in amorphous lactose-based food model. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 39, n. 4, p. 637-641, 1991.
136. SINGH, R. P. **Computer Applications in Food Technology Use of Spread Sheets in Graphical, Statistical and Process Analyses**. Academic Press, 1996.
137. SINGH SIDHU, J. P.; BAWA, A .S. Effect of gum acacia on rheological properties of wheat flour. **Journal of Food Science and Technology**, v. 35, n. 2, p. 157-159, 1998.
138. SOUTHWEST RESEARCH INSTITUTE. **A Capability Statement for Microencapsulation**. San Antonio, 1991. 31 p.
139. STAUDINGER, G.; MANFRED, H.; PETER, P. Quick optical measurement of particle distribution in a sedimentation apparatus. **Particle Characterization**, v. 3, p. 158-162, 1986.
140. STONE, H.; SIDEL, J.L. **Sensory Evaluation Practices**. London: Academic Press, 338p., 1993.
141. SULTANA, K.; GODWARD, G.; REYNOLDS, N. Encapsulation of probiotic bacteria with alginate-starch and evaluation of survival in simulated gastrointestinal conditions and in yogurt. **International Journal of Food**

- Microbiology**, v. 62, n.1-2, p. 47-55, 2000.
142. TARRANT, A. The nature of colour. A physicist's viewpoint. In: **Natural Colours for Food and Others Uses**. COUNSELL, J. Applied Sci. Pub. 1981. 151 p.
143. TEE, E. S.; LIM, C. L. Carotenoid composition and content of Malaysian vegetables and fruits by the AOAC and HPLC methods. **Food Chemistry**, v. 41, p. 309-339, 1991.
144. THEVENET, F. Acacia gums. In: **Encyclopedia of Food Science**. PETERSON M.S.; JOHNSTON R. Westport, AVI, p. 499, 1978.
145. THEVENET, F. Acacia gums: natural encapsulation agent for food ingredients. In: **Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients**; RISCH, S. J., REINECCIUS, G. A. American Chemical Society, p. 51-59, 1995.
146. THIES, C. **How to Make Microcapsules Lecture and Laboratory Manual**. St. Louis. Missouri, 1995.
147. TODD, E. C. New extraction process improves. **Food Engineering**, August, p. 82-84, 1957.
148. TODD, R. D. Microencapsulation and the flavor industry. **Flavor Industry**, v. 1, n. 11, p. 768,1970.
149. TRINDADE, M. A. **Microencapsulação de ácido ascórbico e avaliação de sua funcionalidade na estabilidade da cor em produtos cárneos curados**. Campinas, 1998. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas.
150. TRINDADE, M.A.; GROSSO, C.R.F. The stability of ascorbic acid microencapsulated in granules of rice starch and in gum arabic. **Journal of Microencapsulation**, v. 17, n.2, p.169-176, 2000.
151. TSIMIDOU, M.; TSATSARONI, E. Stability of saffron pigments in aqueous extracts. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 5, p. 1073-1075, 1993.

152. TULEY, L. Flavour in bubble. **Food Manufacture**, p. 26-28, 1998.
153. VANDEGAER, J. E. **Microencapsulation**. Plenum Press, New York, 1973.
154. VARÓN-CASTELLANOS, R.; NAVARRO-ALBALADEJO, F. Evolution of color during the ripening of selected varieties of paprika pepper (*Capsicum annuum* L.). **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 44, p. 2049-2052, 1996.
155. VERSIC, R. J. Flavor encapsulation—an overview. In: **Flavor Encapsulation**. ACS Symposium Series 370, 1988.
156. WAMPLER, D. J. Flavor encapsulation: A method for providing maximum stability for dry flavor systems. **Cereal Foods World**. v. 37, n. 11, p. 817-820, 1992.
157. WENDEL, S.; ELIK, M. Uma visao geral sobre o uso da tecnologia de spray-drying. **Pharmaceutical Techonology**, April, p. 31-45, 1998.
158. WHISTLER, R. L.; PASCALL, E. F. **Starch: Chemistry and Technology**. V. I, II. Academic Press, New York. 1965.
159. WINNING, M. Micro-encapsulated colours - Natural colours with improved stability. **Agro-Food Industry Hi-Tech.**, v. 6, n. 5, p. 13-15, 1995.
160. WILKINS, C. Paprika chemistry and its relationship to spice quality. In: **Spices, Herb and Edible Fungi**. CHARALAMBOUS G. Elsevier Science, p. 381-410, 1994.
161. WISSGOTT, U.; BORTLIK, K. Prospects for news food colorants. **Trends in Food Science & Technology**, v. 7, p. 298-307, 1996.
162. YAZAW, K.; ARAI, R.; KITAJIMA, M.; KONDO, A. Method of producing oil and fat encapsulated amino acids, **U. S. Patent** 3.804.776, 1974.
163. ZAMBONI, C. Q.; ATUI, M. B.; ALVES, H. I. Deteccao de fraudes em acafrao e colorau. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, v. 15, n. 2, p. 124-127, 1995.
164. ZANALONI, E. Uso de gelificantes y espesantes en heladera. **Heladeria**

Panaderia Latinoamericana, v. 19, n. 107, p. 39-46, 1992.

165. ZHAO, J.; WHISTLER, R. L. Spherical aggregates of starch granules as flavor carriers. **Food Technology**, v. 48, n. 7, p. 104-105, 1994.

8. ANEXO 1A: SISTEMA MODELO BOLO – ADAPTAÇÃO FEITA À FORMULAÇÃO

Ingredientes:

- 2 copos de farinha de trigo (256g),
- 1 copo de maisena (142g),
- 2 copos de açúcar refinado (414g),
- 1 copo de leite integral, temperatura ambiente (250 mL),
- 5 colheres (sopa) de banha hidrogenada (100g),
- 2 colheres (chá) de fermento em pó (32g),
- 1 pitada de sal,
- óleo de soja (para untar a forma),
- 1,47g de encapsulado (0,31g de encapsulado/250g de massa).

Preparo:

Misture o açúcar e a banha, bata até ficar cremoso.

Sobre o creme, peneire os ingredientes secos, exceto o fermento e o encapsulado.

Reserve um pouco do leite para diluir o fermento e o encapsulado.

Adicione o restante do leite a massa, aos poucos em movimentos circulares. Bata bem.

Dilua o fermento e o encapsulado no leite (reservado).

Coloque à massa o fermento e o encapsulado já diluídos, com movimentos de baixo para cima, mexa levemente até obter uma coloração uniforme.

Despeje a massa em uma forma (retangular-média) untada e polvilhada.

Asse em forno médio (45 minutos).

Verifique se está pronto antes de retirar do forno (faça a prova do palito).

Deixe esfriar (evite corrente de ar).

9. ANEXO 1B: SISTEMA MODELO GEL DE GELATINA - ADAPTAÇÃO FEITA À FORMULAÇÃO

Ingredientes:

gelatina sem sabor incolor natural (6g),

açúcar refinado (30g),

água morna (200 mL),

água fria (10 mL),

encapsulado (0,31g de encapsulado/250mL de líquido).

Preparo:

Junte a água fria ao pó de gelatina.

Deixe descansar por 5 minutos, até a gelatina amolecer.

Adicione o açúcar e coloque aos poucos a água morna, aqueça em fogo baixo, até dissolver completamente a gelatina.

Retire do fogo e deixe esfriar a temperatura ambiente.

Adicione o encapsulado já dissolvido (0,31g em 10mL de água fria) mexa até obter uma coloração homogênea.

Despeje lentamente nos copinhos descartáveis, com o auxílio de um bastão de vidro, evitando a formação de espuma ou bolhas na superfície e leve a geladeira por 12 horas.

10. ANEXO 2A: FICHA DO TESTE DE ACEITAÇÃO

Nome: _____ Data: _____
Idade ____ 10 a 20; ____ 21 a 30; ____ 31 a 40; ____ 41 a 50; ____ 51 a 60;

1. Por favor avalie, da esquerda para direita, a aparência de cada amostra codificada, indicando o quanto você gostou ou desgostou de cada amostra utilizando a escala abaixo.

9. gostei extremamente
8. gostei muito
7. gostei moderadamente
6. gostei ligeiramente
5. nem gostei/nem desgostei
4. desgostei ligeiramente
3. desgostei moderadamente
2. desgostei muito
1. desgostei extremamente

Amostra	Valor
_____	_____
_____	_____
_____	_____

2. Agora prove as amostras codificadas da esquerda para direita, e avalie de um modo geral o quanto você gostou ou desgostou, utilizando a escala acima.

Amostra	Valor
_____	_____
_____	_____
_____	_____

3. Descreva o que você mais gostou ou desgostou de um modo geral das amostras codificadas

11. ANEXO 2B: FICHA DO TESTE DE DIFERENÇA DO CONTROLE

Nome: _____ Data: _____
Idade _____ 10 a 20; _____ 21 a 30; _____ 31 a 40; _____ 41 a 50; _____ 51 a 60;

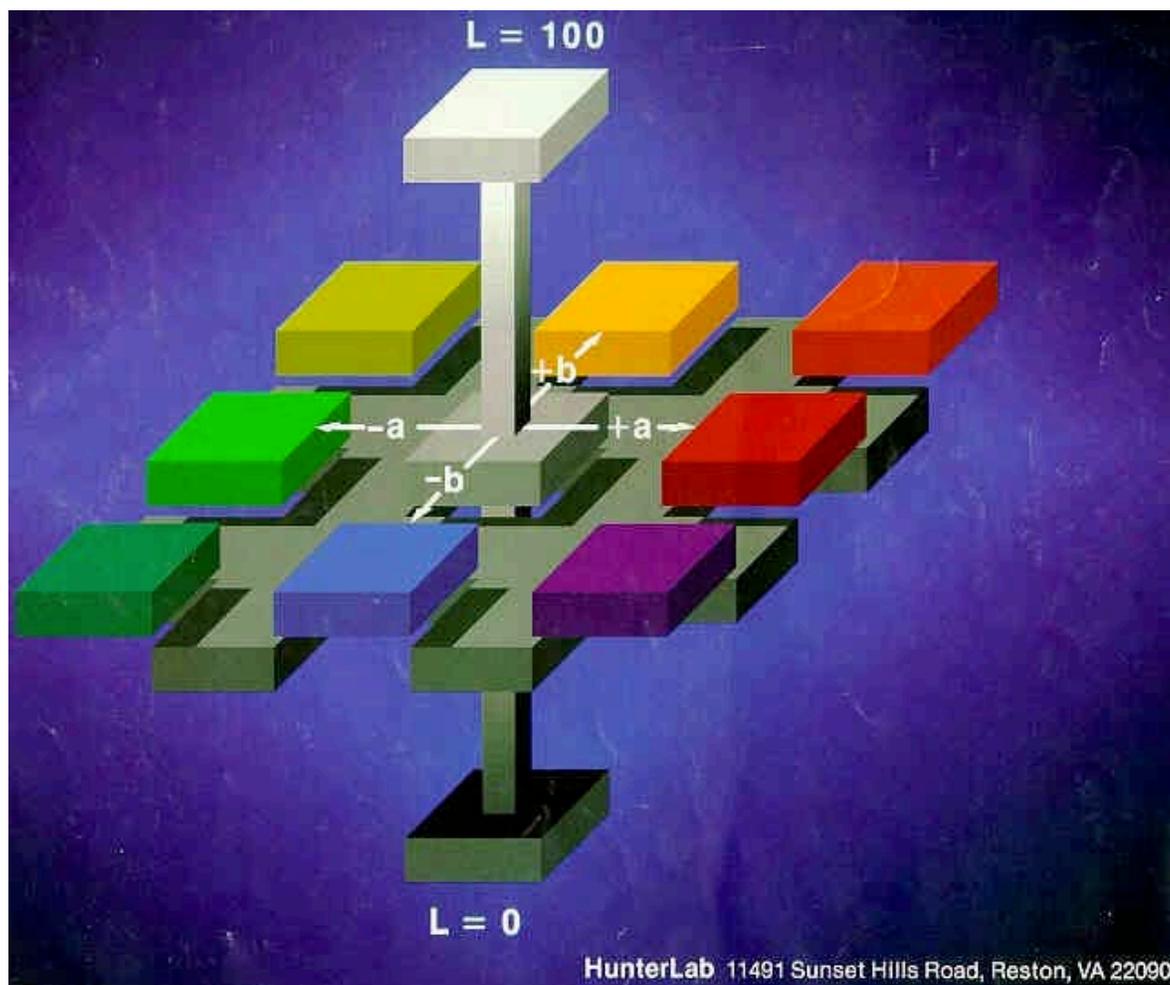
Você está recebendo uma amostra padrão (P) e duas amostras codificadas. Por favor, observe a amostra padrão e em seguida as amostras codificadas e avalie a cor de cada amostra codificada, indicando o quanto cada amostra difere ou não do padrão utilizando a escala abaixo.

0. Nenhuma diferença
1. .
2. .
3. .
4. .
5. .
6. .
7. .
8. .
9. Extremamente diferente

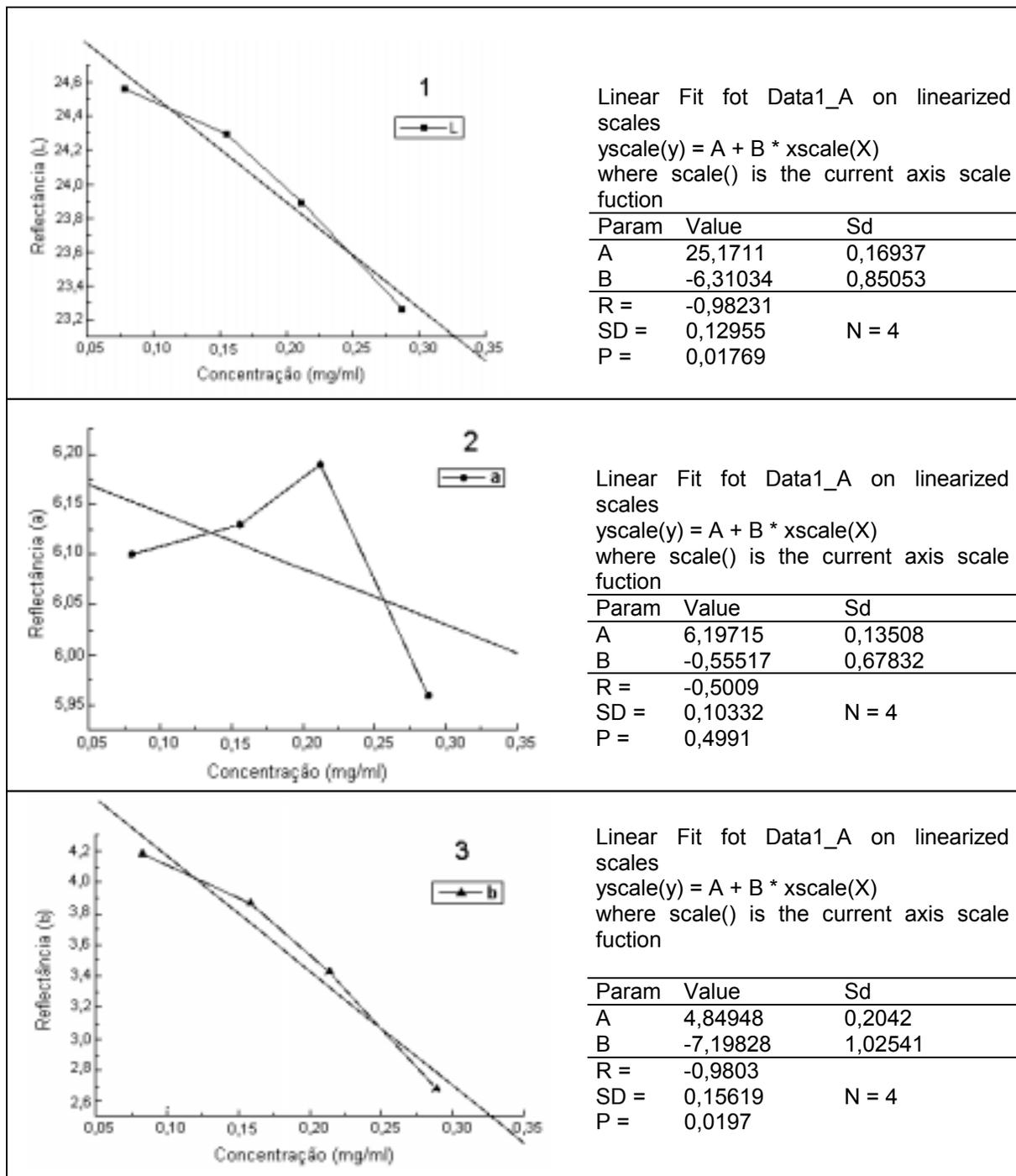
Amostra	Grau de diferença
_____	_____
_____	_____

Agora observe somente as amostras codificadas, e utilizando o mesmo critério acima avalie o quanto elas diferem ou não uma da outra em relação à cor.

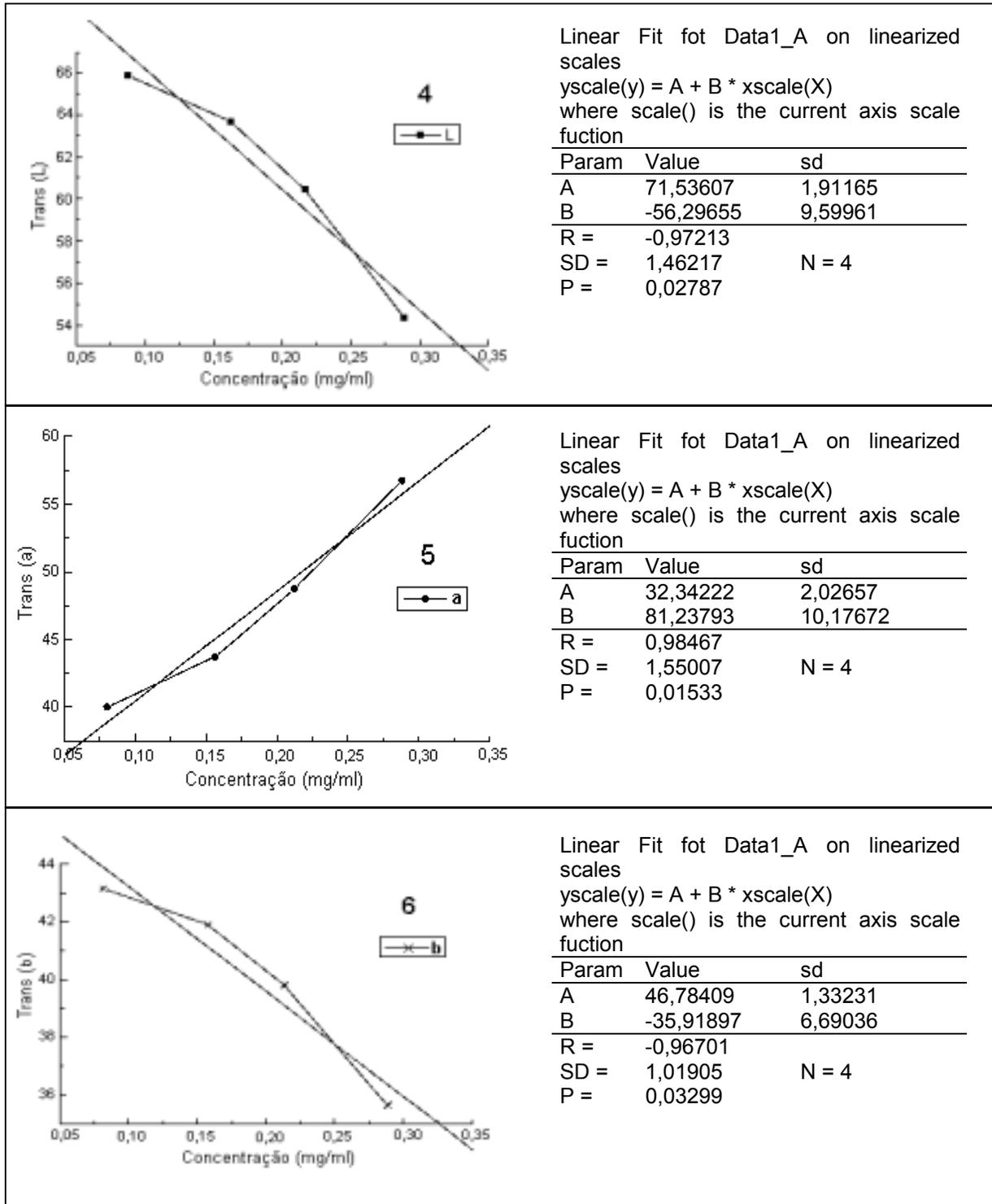
12. ANEXO 3: SÓLIDO DE COR - SISTEMA HUNTER



13. ANEXO 4A: COMPARAÇÃO DE MEDIDAS DE REFLECTÂNCIA E TRANSMITÂNCIA DE OLEORESINA DE PÁPRICA EM SOLUÇÃO ETANÓLICA MEDIDA NO SISTEMA HUNTER (L, a, b).



Gráficos de reflectância: gráfico 1: L_{Hunter} , gráfico 2: a_{Hunter} , gráfico 3: b_{Hunter} .



Gráficos de transmitância: gráfico 4: L_{Hunter} , gráfico 5: a_{Hunter} , gráfico 6: b_{Hunter} .

**14. ANEXO 4B CURVA ESPECTROFOTOMÉTRICA DA
OLEORESINA LIVRE EM ÁLCOOL ETÍLICO HIDRATADO.
VARREDURA EM UV – VISÍVEL**

