

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

**MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE
LARANJA POR ATOMIZAÇÃO**

Paraver
Este exemplar corresponde a redação
final da Tese defendida por Lucy Doris
Aburto Chumpitaz e aprovada pela Comissão
Julgadora em 25.8.95

Complimentar

Trabalho apresentado por :

Lucy Doris Aburto Chumpitaz

Orientadora : Profa. Dra. Enny Therezinha Martucci

Dissertação de tese apresentada à

Faculdade de Engenharia de Alimentos

como requisito para a obtenção do título de mestre.

Campinas, 1995.

C.M. 00076758-1

UNIDADE	BC
CHAMADA A:	F/UNICAMP
	C 471 m
	F.
	25664
	433195
	0 D Y
PREÇO	88,11,00
DATA	28/09/95
N.º CPD	

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

A167m

Aburto Chumpitaz, Lucy Doris

Microencapsulação de óleo essencial de laranja por atomização /
Lucy Doris Aburto Chumpitaz. -- Campinas, SP : [s.n.], 1995.

Orientador: Enny Therezinha Martucci.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. *Microencapsulação. 2. *Encapsulação. 3. Secagem. 4.
Óleos essenciais. 5. *Amidos de milho. 6 *Amidos modificados.
7. *Gomas. I. Martucci, Enny Therezinha. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.
Título.

BANCA EXAMINADORA

Enny Therezinha Martucci

Dra. Enny Therezinha Martucci
Orientadora

Sandra Cristina S. Rocha

Dra. Sandra Cristina S. Rocha
Membro

Fernanda Elizabeth Xidieh Murr

Dra. Fernanda Elizabeth Xidieh Murr
Membro

Débora De Queiroz Tavares

Dra. Débora De Queiroz Tavares
Membro Suplente

Campinas, 25 de Agosto de 1995.

À memória do meu amado Pai,
Valerio.

Ao meu filho Sérgio André

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Enny T. Martucci pela valiosa orientação e pelo apoio oferecidos.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À Profa. Dra. Débora Tavares pela valiosa ajuda na análise microscópica.

Ao Prof. Dr. César Costa Pinto (FEQ/UNICAMP) pela facilidade no uso do tensiômetro.

À firma Dragoco S.A. pelo fornecimento da matéria prima.

À minha mãe pelo apoio em todas as etapas da minha vida e ao meu irmão Francisco Javier minha eterna gratidão.

Ao meu companheiro Wilfredo pela apoio em todo momento e principalmente nas horas difíceis.

À Antonio Carlos e Fátima Costa, Delson, Yemiko, José Guíllherme, Ana, Eduardo e demais colegas pelo apoio e amizade.

SUMÁRIO

Índice de figuras	iv
Índice de tabelas	vii
Nomenclatura	viii
Resumo	ix
Summary	x
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1 Histórico	
2.2 Emulsão	9
2.2.1 Propriedades	10
2.2.1.1 Aparência	
2.2.1.2 Dispersibilidade	
2.2.1.3 Viscosidade	
2.2.1.4 Diâmetro das gotículas	11
2.2.1.5 Estabilidade	
2.2.1.6 Tensões superficial e interfacial	12
2.2.2 Material de parede	
2.2.2.1 Goma Arábica	13
2.2.2.2 Maltodextrinas e amidos hidrolisados	15
2.2.2.3 Capsul e amidos modificados	16
2.2.3 Núcleo	19
2.2.3.1 Óleo essencial de laranja	
2.2.4 Preparação da emulsão	21
2.2.5 Homogeneização	22
2.3 Microencapsulação de aromas por atomização	23
2.4 Fatores que influem na microencapsulação	26
2.4.1 Concentração dos sólidos na emulsão	26

2.4.2	Peso molecular e volatilidade dos compostos aromáticos . . .	28
2.4.3	Tipo e peso molecular do encapsulante	29
2.4.4	Concentração dos compostos aromáticos	30
2.4.5	Viscosidade da emulsão	
2.4.6	Velocidade do ar de secagem	
2.4.7	Temperaturas do ar de entrada e de saída	31
2.4.8	Temperatura da emulsão	
2.4.9	Diâmetro dos glóbulos da emulsão	32
2.4.10	Diâmetro das gotículas atomizadas	
2.5	Caracterização do produto final	33
2.5.1	Retenção superficial e interna do óleo	
2.5.2	Tempo de armazenamento	34
2.5.3	Estrutura das microcápsulas	36
3.	Material e Métodos	37
3.1	Material	
3.2	Equipamentos	38
3.3	Métodos	39
3.3.1	Teste preliminar	
3.3.2	Planejamento experimental	41
3.3.3	Preparação da emulsão	42
3.3.4	Determinação das propriedades da emulsão	
3.3.4.1	Viscosidade	
3.3.4.2	Estabilidade	43
3.3.4.3	Diâmetro dos glóbulos	
3.3.4.4	pH	
3.3.4.5	Tensões superficial e interfacial	
3.3.5	Processo de microencapsulação	44
3.3.6	Caracterização do produto	
3.3.6.1	Umidade	45
3.3.6.2	Densidade	

3.3.6.3 Retenção do óleo na superfície e no interior da microcápsula	46
3.3.6.4 Caracterização superficial e diâmetro das microcápsulas	47
4. Resultados e Discussão	48
4.1 Matérias primas	
4.2 Emulsão	
4.2.1 Viscosidade, pH e densidade	
4.2.2 Estabilidade	49
4.2.3 Diâmetro dos glóbulos	52
4.2.4 Tensões interfacial e superficial	
4.3 Produto	55
4.3.1 Diâmetro das microcápsulas	
4.3.2 Umidade	59
4.3.3 Densidade	
4.3.4 Retenção superficial do óleo	60
4.3.5 Retenção interna do óleo	
4.3.6 Estrutura das microcápsulas	61
5. Conclusão	69
5.1 Sugestões	70
Referências Bibliográficas	71
Apêndices	76

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Estrutura da cadeia principal da goma arábica	14
FIGURA 2. Estabilidade de emulsões preparadas com três tipos de encapsulantes	18
FIGURA 3. Diagrama esquemático de um secador por atomização com disco centrífugo	24
FIGURA 4. Efeito da concentração dos sólidos dissolvidos na retenção de acetona para diferentes temperaturas do ar de entrada (temperatura de alimentação: 85°C)	27
FIGURA 5. Otimização da concentração de sólidos para a retenção de voláteis	28
FIGURA 6. Efeito do peso molecular dos voláteis na sua retenção	29
FIGURA 7. Tempo de armazenamento do óleo essencial de laranja em função do DE do agente encapsulante	35
FIGURA 8. Fluxograma para a obtenção das microcápsulas de óleo essencial de laranja	40
FIGURA 9. Curvas de estabilidade das emulsões para as três formulações (a 25 °C)	50

FIGURA 10. Emulsão da formulação 1 fotografada após 20 min de homogeneização	51
FIGURA 11. Emulsão da formulação 2 fotografada após 25 min de homogeneização	51
FIGURA 12. Emulsão da formulação 3 fotografada após 20 min de homogeneização	51
FIGURA 13. Curvas de tensão interfacial com a variação da temperatura para as três formulações.	53
FIGURA 14. Curvas de tensão superficial com a variação da temperatura para as três formulações	54
FIGURA 15. Microcápsulas mostradas em m.o. da formulação 1 a diferentes temperaturas de secagem. a. 180°C, b. 200°C e c. 220°C.	63
FIGURA 16. Microcápsulas mostradas em m.o. da formulação 2 a diferentes temperaturas de secagem. a. 180°C, b. 200°C e c. 220°C.	64
FIGURA 17. Microcápsulas mostradas em m.o. da formulação 3 a diferentes temperaturas de secagem. a. 180°C, b. 200°C e c. 220°C.	65
FIGURA 18. Microcápsulas da formulação 1 mostradas em m.e.v. nas três temperaturas de secagem: a. e b. 180°C, c. e d. 200°C, e. e f. 220°C.. . . .	66

FIGURA 19. Microcápsulas da formulação 2 mostradas em m.e.v.
nas três temperaturas de secagem:
a. e b. 180°C, c. e d. 200°C, e. e f. 220°C. 67

FIGURA 20. Microcápsulas da formulação 2 mostradas em m.e.v.
nas três temperaturas de secagem:
a. e b. 180°C, c. e d. 200°C, e. e f. 220°C 68

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Principais componentes do óleo essencial de laranja	20
Tabela 2. Fatores que afetam a estabilidade da emulsão	23
Tabela 3. Formulação para o teste preliminar	41
Tabela 4. Formulações utilizadas para a microencapsulação do óleo essencial de laranja	42
Tabela 5. Características das emulsões para as três formulações (a 25°C)	49
Tabela 6. Características físicas das microcápsulas para a formulação 1	56
Tabela 7. Características físicas das microcápsulas para a formulação 2	57
Tabela 8. Características físicas das microcápsulas para a formulação 3	58

NOMENCLATURA

b.u. = base úmida

d_a = densidade da amostra [g/ml]

d_t = densidade do tolueno [g/ml]

DE = dextrose equivalente

FDA = *Food and Drug Administration*

GRAS = *generally recognized as safe*

JECFA = *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*

m_a = massa da amostra [g]

$m_{a.o.sup}$ = massa da amostra sem óleo na superfície da microcápsula [g]

m_{ais} = massa da amostra inicial seca [g]

m_{aiu} = massa da amostra inicial úmida [g]

m_{ea} = massa do erlenmeyer com amostra [g]

m_{eas} = massa do erlenmeyer com amostra seca [g]

m_{ev} = massa do erlenmeyer vazio [g]

m.e.v. = microscópio eletrônico de varredura

m_{fo} = massa da fase oleosa destilada [g]

mN/m = miliNewtons/metro

m.o. = microscópio óptico

$m_{o.supe}$ = massa de óleo retido na superfície da microcápsula [g]

m_{ott} = massa de óleo total teórico [g]

m_{pa} = picnómetro com amostra [g]

m_{pf} = massa do papel filtro [g]

m_{pfas} = massa do papel filtro com amostra seca [g]

m_{pt} = massa do picnómetro com tolueno [g]

m_{pta} = picnómetro com tolueno e amostra [g]

m_{pv} = massa do picnómetro vazio [g]

m_{td} = massa do tolueno deslocado [g]

Pa.s = Pascal x seg.

$r_{o.supe}$ = índice de retenção de óleo na superfície da microcápsula [adimensional]

$r_{o.inte}$ = índice de retenção de óleo no interior da microcápsula [adimensional]

v_a = volume da amostra [ml]

v_{fo} = volume da fase oleosa destilada [ml]

v_{td} = volume do tolueno deslocado [ml]

X = fração de massa de óleo na emulsão

RESUMO

No presente trabalho foi feita a microencapsulação do óleo essencial de laranja através da secagem por atomização. Foi utilizado um material de parede constituído de três agentes encapsulantes: goma arábica, maltodextrina e amido de milho modificado (Capsul), de modo a aproveitar as vantagens que cada um deles oferece e sua influência no índice de retenção do óleo essencial de laranja.

Foram preparadas três formulações com diferentes concentrações de goma arábica e Capsul, mantendo constante as concentrações da maltodextrina e do óleo, para a observação da influência dos dois primeiros componentes na retenção do óleo durante a secagem.

As temperaturas do ar de secagem foram de 180°C, 200°C e 220°C para avaliar sua influência sobre a retenção dos compostos aromáticos do óleo essencial de laranja.

SUMMARY

Microencapsulation of orange essential oil by spray drying was realized in the present work. For this purpose a wall material was composed with three encapsulating agents: arabic gum, maltodextrin and Capsul. The goal was to profit the advantages that each one of these agents offer, and its influence over retention index of orange essential oil.

In order to accomplish this objective was prepared three formulations with different arabic gum and Capsul concentrations, maintaining constants the maltodextrin and oil concentrations, and observing the influence the two first components in the oil retention during spray drying.

The emulsions were dried with three different drying temperatures, 180°C, 200°C and 220°C, and then evaluated its influence over essential orange oil flavour compounds retention.

1. INTRODUÇÃO

Na atualidade existe a preocupação das indústrias de aromas de proteger seus produtos do meio ambiente, entre os quais os óleos essenciais, que são substâncias quimicamente instáveis, de volatilidade elevada, fáceis de oxidar na presença da luz, ar, umidade e temperaturas elevadas, dificultando a sua conservação. Por isto há interesse na investigação da microencapsulação de óleos essenciais aromáticos, ou outros compostos com componentes voláteis naturais, com a finalidade de substituir os aromas artificiais, muitas vezes utilizados na industrialização de alimentos.

A microencapsulação é um processo de empacotamento em miniatura de materiais sólidos, líquidos ou gasosos (DZIEZAK, 1988). A microencapsulação é utilizada por diversas razões: estabilizar o material encapsulado e controlar a liberação do material ativo ou núcleo.

Existem diversas técnicas de microencapsulação que são usadas comercialmente, secagem por atomização, em leito fluidizado, por resfriamento, extrusão, extrusão centrífuga, separação por suspensão rotacional e coacervação.

As microcápsulas são formadas do material de parede ou encapsulante e do material ativo ou núcleo. O diâmetro das microcápsulas pode ser desde unidades de micra até varios milímetros, apresentando diversos formatos, dependendo dos materiais e métodos usados para a sua obtenção.

O processo de microencapsulação por atomização, de forma geral envolve as seguintes etapas:

1. Escolha de um material de parede adequado ao material a encapsular
2. Preparação da emulsão constituída do material parede e do núcleo
3. Homogeneização da emulsão
4. Secagem por atomização da emulsão

No presente trabalho, utilizou-se como material de parede uma composição dos agentes encapsulantes: goma arábica, maltodextrina e Capsul. O material ativo foi o óleo essencial de laranja.

O objetivo do presente trabalho foi estudar a composição dos três agentes encapsulantes antes mencionados para o encapsulamento do óleo essencial de laranja, de forma a observar a influência que cada um destes agentes oferece, para a obtenção de níveis de retenção aceitáveis.

Sabe-se que cada agente encapsulante tem a suas vantagens e desvantagens para o recobrimento de compostos aromáticos. Por um lado, a maltodextrina é conveniente quanto ao custo comparada com a goma arábica e o Capsul, além de oferecer baixa higroscopicidade (evita a aglomeração das partículas de pó no produto) e ter efeito antioxidante (KENYON & ANDERSON, 1988). Por outro lado, a goma arábica oferece baixa viscosidade em soluções aquosas, boa estabilidade nas emulsões, boa retenção dos compostos voláteis e também proteção efetiva contra a oxidação (REINECCIUS, 1991). Por sua vez, o amido modificado de milho, Capsul, oferece excelentes propriedades de retenção dos voláteis, boas propriedades de estabilização da emulsão e baixa viscosidade ainda que em elevadas concentrações (KING *et al.*, 1976). Nesse sentido, a utilização desses três agentes encapsulantes parece interessante pelo fato de reunir as boas qualidades de cada um e com baixo custo.

O fator de maior influência na retenção dos compostos voláteis é a concentração de sólidos na emulsão, como foi estudado por REINECCIUS & COULTER (1969), MENTING *et al.* (1970) e RULKENS & THIJSSSEN (1972). Em algumas pesquisas foram utilizadas concentrações até de 60% de sólidos, BHANDARI *et al.* (1992), RULKENS & THIJSSSEN (1972) e SHAHIDI & HAN (1993) recomendam a utilização de concentrações maiores que 45% mas de forma a manter baixa viscosidade da emulsão (menor que 0,5 Pa.s). Neste trabalho utilizou-se 46% de concentração de sólidos, estando a maltodextrina em maior proporção e a goma arábica e o Capsul em proporções relativamente baixas.

A relação encapsulante/óleo recomendada por diversos autores (LEAHY *et al.*, 1983; GLICKSMAN, 1969) (citados por SANKARIKUTTY *et al.*, 1988) é no máximo 4/1 porque proporções maiores de óleo resultam em baixas retenções. Não foi de interesse para o presente trabalho estudar o efeito da proporção do óleo sobre a sua retenção. Para que a quantidade de óleo não interferisse na retenção e também por razões econômicas, utilizou-se uma relação constante de encapsulante/óleo de 8/1.

Finalmente, as temperaturas de secagem freqüentemente utilizadas (CHANG *et al.*, 1988; ANKER & REINECCIUS, 1988; RISCH & REINECCIUS, 1988; RULKENS & THIJSSSEN, 1972; BANGS & REINECCIUS, 1981) são de 180 a 250°C para o ar de entrada e de 80 a 100°C para o ar de saída. Além disso a experiência adquirida na planta piloto do DEA/FEA/UNICAMP recomenda o uso das temperaturas antes indicadas, razão pela qual foram escolhidas as temperaturas de 180 a 220°C para o ar de entrada e de 90°C para o ar de saída.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Histórico

A microencapsulação dos mais diversos compostos não é um processo novo, pois trabalhos pioneiros foram realizados pela *National Cash Register Co.* na década de 30 e utilizados comercialmente pela primeira vez em 1954 com o lançamento do papel carbono (JACKSON, 1991; SHAHIDI & HAN, 1993). Nessa aplicação a tinta foi encapsulada por meio do processo químico de coacervação, obtendo-se microcápsulas com diâmetros menores que 20 μm , as quais eram depositadas em camadas finas no verso da folha de papel e que quando rompidas pela pressão de uma caneta liberavam a tinta.

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. Outras pesquisas sobre microencapsulação foram desenvolvidas pelo *Southwest Research Institute* em 1950 (*San Antonio, Texas*), empregando processos mecânicos para encapsular líquidos ou sólidos com um material envolvente que solidificava na temperatura ambiente, desenvolvendo equipamentos para a produção de cápsulas de gasolina com diâmetros menores que 5 μm (DZIEZAK, 1988).

Em 1950, *Dale E. Wurster*, desenvolveu pesquisas sobre o recobrimento de tabletes e pílulas para uso farmacêutico. O processo consistia na atomização do material encapsulante sobre as partículas que eram suspensas numa coluna de ar (técnica de suspensão em ar). Esse princípio é empregado em sistemas comerciais de secagem em leito fluidizado (JACKSON, 1991).

Na indústria de alimentos a microencapsulação tem sido utilizada para o recobrimento de aromas e corantes, visando principalmente a retenção dos componentes voláteis. Existem vários métodos de encapsulamento, os quais tem sido amplamente estudados (DZIEZAK, 1988; SHAHIDI & HAN, 1993).

A retenção dos voláteis durante o processo de secagem é afetado por diversos fatores. Uma das primeiras pesquisas realizadas por REY (1962), citado por MENTING & HOOGSTAD (1967) e MENTING *et al.* (1970), que utilizou uma solução modelo de glicina 100 g/l em cloreto de sódio com acetona, indicou que uma concentração inicial de sólidos maior do que 50% promovía alta retenção dos componentes voláteis.

Um trabalho muito citado por MENTING & HOOGSTAD (1967); REINECCIUS & COULTER (1969) é o de SIVETZ & FOOTE (1963) que demonstraram que a concentração dos sólidos dissolvidos é o fator de maior influência na retenção do aroma do extrato de café, durante a secagem. Os autores também observaram que a baixa temperatura do ar de secagem (menor que 204°C) favorece a retenção dos componentes voláteis. Foi apresentada uma correlação entre o diâmetro dos glóbulos de óleo na emulsão e a retenção dos voláteis.

THIJSEN (1965) e BROOKS (1965), citados por MENTING & HOOGSTAD (1967), explicaram a alta retenção de aromas na secagem por atomização de soluções concentradas, supondo que durante a secagem forma-se rapidamente uma película ao redor das gotículas. Essa película age como uma membrana seletiva, permitindo a passagem do vapor de água e retendo a maioria das substâncias orgânicas voláteis.

BROOKS (1965), citado por RULKENS & THIJSEN (1972) e BANGS & REINECCIUS (1981), aponta a retenção de 40% de caprilato de etila pela solução aquosa de goma arábica à 20%. Também mostrou que a elevação da temperatura do ar de secagem entre 110 e 210°C aumentava a retenção, mantendo constante a temperatura do ar de saída do secador a 80°C. Além disso estudou a dependência da retenção com o diâmetro dos glóbulos na emulsão.

Em 1967, MENTING & HOOGSTAD apresentaram um estudo sobre o aumento da retenção de voláteis, com o aumento da concentração de sólidos na emulsão, baseando-se na diminuição dos coeficientes de difusão da água e dos componentes voláteis com o aumento do conteúdo de sólidos. Foram utilizadas soluções de maltodextrinas, as quais resultavam em maior retenção dos voláteis. Os autores mostraram ainda que a retenção dos voláteis era favoravelmente influenciada pela diminuição da umidade relativa do ar de secagem.

THIJSSSEN & RULKENS (1968), citados por MENTING *et al.* (1970), RULKENS & THIJSSSEN (1972) e BANGS & REINECCIUS (1981), postularam a idéia de que a perda de componentes voláteis durante a secagem depende de sua volatilidade relativa e de seu coeficiente de difusão através da camada de material envolvente. Estes pesquisadores mostraram a alta retenção de voláteis orgânicos pela difusividade seletiva da água em soluções aquosas de sólidos orgânicos com baixa concentração de água; a difusividade dos compostos orgânicos voláteis, presentes em baixa concentração, diminui mais rapidamente com o aumento de sua concentração do que a difusividade da água presente. Abaixo da concentração crítica da água o sistema torna-se completamente impermeável aos voláteis orgânicos. Esse conteúdo crítico de umidade é dependente do tamanho molecular do componente volátil, da natureza dos sólidos dissolvidos e da temperatura de secagem.

REINECCIUS & COULTER (1969) demonstraram que é possível conseguir alta retenção de compostos voláteis, operando sob condições controladas de secagem. Estudaram o efeito da concentração inicial de sólidos dissolvidos em leite e o efeito da temperatura do ar de secagem, ambos sobre a retenção de acetoina, acetona e diacetil. Observaram que o aumento na retenção dos mesmos acompanhava o aumento da concentração dos sólidos na emulsão. Contrariamente aos resultados de BROOKS (1965), observaram o decréscimo da retenção dos voláteis com o aumento da temperatura do ar de secagem.

MENTING *et al.* (1970), de forma similar que THIJSSSEN & RULKENS (1968), tentaram estimar a perda de voláteis pela variação do seu coeficiente de difusão e da

concentração de água. A teoria foi testada com solução aquosa de acetona, mostrando que com alta concentração de água a velocidade de perda dos componentes voláteis depende principalmente da volatilidade dos componentes. No entanto com baixa concentração de água, o coeficiente de difusão dos componentes voláteis torna-se um fator determinante.

Na microencapsulação, a tentativa de explicar o fenômeno da retenção dos componentes voláteis durante a secagem por atomização, THIJSEN (1971) citado por BOMBEN *et al.* (1973), BANGS & REINECCIUS (1981), elaborou a teoria da “difusão seletiva”. No ano seguinte, RULKENS & THIJSEN (1972) confirmaram a redução no mecanismo de difusão, que origina o aumento da retenção de aromas, em secagem por atomização. Os autores mostraram que a retenção dos voláteis é independente da volatilidade relativa dos componentes e está determinada pelo coeficiente de difusão dos mesmos nas gotículas atomizadas. Observaram também que a retenção aumenta com o aumento da concentração inicial dos sólidos dissolvidos e que a temperatura ótima do ar de secagem para a obtenção da máxima retenção aumenta com a concentração desses sólidos. Sob baixas concentrações iniciais a retenção não varia com a temperatura do ar de secagem. Diâmetros maiores das gotículas resultam em aumento da retenção dos voláteis.

Entretanto, BOMBEN *et al.* (1973) observaram que a dependência da retenção dos voláteis em relação ao coeficiente de difusão, mencionado no parágrafo anterior, cumpre-se apenas quando a concentração dos componentes voláteis é baixa.

A microencapsulação obtida com a secagem por atomização tem sido um dos métodos de recobrimento mais utilizados na indústria de alimentos por ser um processo econômico e facilmente adaptável, produzindo microcápsulas de boa qualidade (SHAHIDI & HAN, 1993). O processo basicamente envolve quatro etapas: preparação da dispersão ou emulsão, homogeneização da emulsão, atomização e desidratação das gotículas atomizadas.

Na preparação da dispersão, as pesquisas da literatura demonstraram que a

concentração de sólidos iniciais é um dos fatores mais importantes para a retenção dos componentes voláteis durante a microencapsulação por atomização (REINECCIUS, 1991). Viu-se também que há uma concentração ótima de sólidos a qual é única para cada material encapsulante (REINECCIUS & BANGS, 1985) (citado por SHAHIDI & HAN, 1993).

EMBERGER (1981) (citado por SHAHIDI & HAN, 1993) determinou que concentrações elevadas dos compostos aromáticos na emulsão geralmente resultam em alta perda dos voláteis durante o processo de secagem.

No que se refere à homogeneização, RISCH & REINECCIUS (1988) observaram um relacionamento direto entre o grau de homogeneização da emulsão e a retenção do óleo essencial de laranja durante a secagem.

Os parâmetros de atomização afetam significativamente a distribuição do diâmetro das partículas resultantes. Muitas pesquisas indicaram que diâmetros grandes de gotículas atomizadas influíam positivamente na retenção dos aromas, no entanto, REINECCIUS & COULTER (1969) não verificaram esse efeito na retenção dos voláteis.

CHANG *et al.* (1988), indicaram que há um diâmetro ótimo das gotículas para a retenção dos voláteis.

Parte desta controvérsia foi esclarecida por BOMBEN *et al.* (1973), mostrando que a influência do diâmetro das gotículas é insignificante quando são usadas altas concentrações de sólidos na emulsão.

Na secagem, o processo de evaporação da água do material encapsulante em solidificação é muito rápido, fazendo com que a temperatura do núcleo da partícula mantenha-se abaixo de 100°C, apesar das temperaturas do ar de secagem serem mais elevadas. Mesmo assim pode ocorrer a volatilização de alguns componentes voláteis do núcleo com baixo ponto de ebulição (TAYLOR, 1983 citado por SHAHIDI & HAN, 1993).

2.2 Emulsão

Praticamente todos os alimentos contêm ou são formados por dispersões (ou emulsões) de seus componentes em água, formando sistemas monofásicos (soluções verdadeiras) ou sistemas polifásicos (suspensões). Nas soluções verdadeiras as partículas do soluto possuem diâmetros inferiores a 0,01 μm . Nas suspensões, quando as partículas dispersas possuem diâmetros entre 0,01 e 1 μm ., formam as dispersões coloidais. Quando o diâmetro das partículas estiver acima de 1 μm teremos as suspensões (BOBBIO & BOBBIO, 1984).

A definição clássica descreve uma emulsão como um sistema de duas fases de líquidos imiscíveis. Os materiais imiscíveis geralmente são: água, óleo ou gordura. Um líquido é disperso em outro, na forma de pequenos glóbulos e chama-se de fase dispersa, descontínua ou interna. O líquido envolvente constitui a fase contínua ou externa (LYNCH & GRIFFIN, 1974).

As emulsões podem ser divididas em dois tipos principais (GLICKSMAN, 1982):

1. Aquelas nas quais as gotículas de óleo estão dispersas completamente em meio aquoso, são chamadas de emulsões óleo/água (o/a). Essas emulsões são solúveis em água.
2. Aquelas nas quais as gotículas de água estão dispersas completamente em meio oleoso ou gorduroso, são chamadas de emulsões água/óleo (a/o). Essas emulsões são solúveis em óleo.

Ambos os tipos podem ter consistência variável.

Nesta pesquisa a emulsão utilizada é do tipo óleo/água, onde a fase dispersa (constitui o núcleo da partícula) é o óleo essencial de laranja e a fase externa (constitui o material de parede ou encapsulante da partícula) é uma mistura de carboidratos dissolvidos em água.

2.2.1 Propriedades

As propriedades de uma emulsão dependem principalmente das propriedades da fase externa e da proporção desta em relação à fase interna. As propriedades das emulsões, principalmente as que intervêm com fins de recobrimento, são :

2.2.1.1 Aparência

A aparência depende dos componentes utilizados, da sua coloração, da diferença do índice de refração e do diâmetro dos glóbulos da fase dispersa. A opacidade, que reflete estabilidade, pode ser obtida se o diâmetro dos glóbulos está entre 0,5 até 5 μm e quando exista uma diferença significativa do índice de refração. A coloração da fase contínua é determinante para a coloração da emulsão. Valores elevados de transparência (e baixos de opacidade) na emulsão obtêm-se quando o diâmetro dos glóbulos é reduzido (da ordem de poucos nanômetros) ou quando os índices de refração das duas fases são idênticos (LYNCH & GRIFFIN, 1974; REINECCIUS, 1991).

2.2.1.2 Dispersabilidade

A dispersabilidade de uma emulsão depende de seu tipo. Se a fase externa é água, a emulsão pode ser dispersa ou diluída em água ou solventes aquosos. Se a fase externa é óleo, ela pode ser dispersa ou diluída em materiais oleosos. A dispersabilidade é uma propriedade útil na determinação do tipo de emulsão. O tipo de emulsão mais comum encontrado nas aplicações da indústria de alimentos é do tipo óleo/água (LYNCH & GRIFFIN, 1974).

2.2.1.3 Viscosidade

A viscosidade de uma emulsão habitualmente depende da viscosidade da fase externa, da relação volumétrica entre as fases, do diâmetro dos glóbulos dispersos e do tipo e concentração do emulsificante. Geralmente o valor da viscosidade de uma

emulsão aproxima-se ao da fase externa, quando essa constitui o seu volume maior. Aumentando a concentração da fase interna, aumenta-se o valor da viscosidade da emulsão e quando o volume da fase interna é maior do que a da fase externa, o valor da viscosidade aparente aumenta significativamente, devido ao crescimento dos glóbulos na emulsão. Teoricamente, somente 74% do volume total da emulsão pode ser ocupada pela fase interna, isto se os glóbulos tiverem forma esférica uniforme. Quando o volume da fase interna é muito alto, os glóbulos desta tornam-se muito distorcidos e a viscosidade da emulsão é fortemente afetada pelo diâmetro e carga elétrica dos glóbulos. Quando o diâmetro dos glóbulos é aumentado, também há pequeno aumento do valor da viscosidade da emulsão (GLICKSMAN, 1982).

2.2.1.4 Diâmetro dos glóbulos

Se o diâmetro dos glóbulos da emulsão não é uniforme, habitualmente usa-se o diâmetro de maior frequência como diâmetro de glóbulo da emulsão. Uma emulsão óleo em água é chamada fina quando o diâmetro dos glóbulos é pequeno e é chamada espessa quando o diâmetro dos glóbulos é grande. O diâmetro dos glóbulos depende do tipo e quantidade do emulsificante, do grau de homogeneização e da ordem em que são adicionados os componentes. Habitualmente uma emulsão tem boa estabilidade quando ela é fina e apresenta diâmetro uniforme dos glóbulos (REINECCIUS & COULTER, 1969; LYNCH & GRIFFIN, 1974).

2.2.1.5 Estabilidade

A estabilidade de uma emulsão pode ser observada pela manutenção da sua aparência original, viscosidade e odor, sob condições de transporte e armazenamento. Uma emulsão tem estabilidade fraca, exceto para a cor e o odor, devido à coalescência dos globulos dispersos, cuja velocidade depende do tipo e concentração do emulsificante, da viscosidade da emulsão e suas fases componentes, do diâmetro dos glóbulos dispersos, da carga nas partículas e das condições de armazenamento às quais é submetida a emulsão (REINECCIUS, 1991; GLICKSMAN, 1982).

2.2.1.6 Tensões superficial e interfacial

Na interface existente entre um líquido e um gás, ou de dois líquidos imiscíveis, forma-se uma película ou camada diferenciada sobre o líquido, devido à atração das moléculas sob a superfície. A formação dessa película pode entender-se melhor em termos de "energia de superfície" ou trabalho por unidade de área necessária para levar as moléculas até a superfície (STREETER & WYLIE, 1979). A unidade desta energia é mN/m, onde mN significa mili-Newtons e m significa metros. Este conceito, aplica-se tanto para a tensão superficial quanto para a interfacial.

O principal efeito das características das interfaces na formação de dispersões é a tensão interfacial, que é a barreira a vencer para a homogeneização das fases. Um valor alto da tensão interfacial dos componentes impede a sua homogeneização, pois indica a resistência ao aumento da superfície total de contato entre as fases (BOBBIO & BOBBIO, 1984).

O valor da tensão superficial da emulsão afeta as propriedades do produto seco. Valores de tensão superficial reduzidos produzirão, na atomização, gotículas de diâmetro pequeno e as de diâmetro grande secarão com formação de crateras resultando baixa densidade do pó. Já as gotículas de diâmetros pequenos secarão até níveis mais baixos de umidade, resultando um pó com densidade mais elevada (MASTERS, 1972).

2.2.2 Material de parede (m.p.)

O primeiro passo no processo de encapsulamento de um produto com finalidade alimentícia, é a escolha do material de parede adequado. As substâncias encapsulantes, que são basicamente materiais formadores de película, podem seleccionar-se de uma ampla variedade de polímeros naturais ou sintéticos, dependendo do material a ser encapsulado e das características desejadas nas microcápsulas produzidas. O ponto chave para uma ótima encapsulação, particularmente de gorduras e aromas, depende do desempenho do agente

encapsulante. Portanto, as funções procuradas do encapsulante são:

1. Proteger o componente ativo ou núcleo da oxidação, da luz, da umidade e do contato com outras substâncias no armazenamento, e, prolongar o tempo de prateleira.
2. Prevenir a perda dos componentes voláteis encapsulados.
3. Obter um produto final como um pó com escoamento livre, de fácil manuseio e incorporação nos alimentos secos (KING *et al.*, 1976).

Para corresponder a estas funções, um agente encapsulante deve ter boas propriedades emulsificantes; formar facilmente película envolvente; ter baixa viscosidade em altas concentrações de sólidos (menor que 0,5 Pa.s em concentrações maiores que 45%); apresentar baixa higroscopicidade; fácil reconstituição do componente encapsulado; e, ser econômico, de sabor leve e de fácil obtenção. Geralmente utilizam-se, como agentes encapsulantes, hidrocoloides de grau alimentar tais como: gelatinas, gomas vegetais, amidos modificados, dextrinas ou proteínas que não gelificam (SHAHIDI & HAN, 1993; KING *et al.*, 1976).

Os materiais encapsulantes não englobam todas estas propriedades por isso, na prática utilizam-se combinações de materiais encapsulantes e/ou modificadores.

2.2.2.1 Goma Arábica

A goma arábica ou goma acácia, é um exudado da seiva da árvore do gênero Acacia. É a mais antiga das gomas (2650 A.C.). Antigamente foi utilizada como bandagem em mumificação e mais recentemente como adesivo nos selos postais. Tem sua origem principal no Sudão, África. A goma arábica é definida pela JECFA (*Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*) como "exudado seco obtido dos talos e ramos da Acácia do Senegal ou espécies relativas (Fam. Leguminosae)" (FAO, 1986) (citado por OSMAN *et al.*, 1993).

O pó da goma arábica tem coloração branca ligeiramente amarelada, inodoro e insípido. As especificações são: total de cinzas menor que 4%; ácidos insolúveis

menor que 0,5%; água e resíduos insolúveis menor que 1%; e, 12% de umidade. Quimicamente é considerada um sal de pouca acidez, formado por um polissacarídeo complexo contendo cálcio, magnésio e ions potássio. É um polímero natural que consiste principalmente de ácido D-glucurônico, L-ranose, D-galactose e L-arabinose, com aproximadamente 5% de proteínas responsáveis pela propriedade de emulsificação. O núcleo da goma está formado principalmente por (1→3)-β-D-galactano e várias cadeias laterais de galactopiranosido, unidas mediante ligações β-(1→6) que por sua vez podem conter L-arabinose (BOBBIO & BOBBIO, 1985; ROBINSON, 1991). A estrutura da cadeia principal de goma arábica apresenta-se na figura 1.

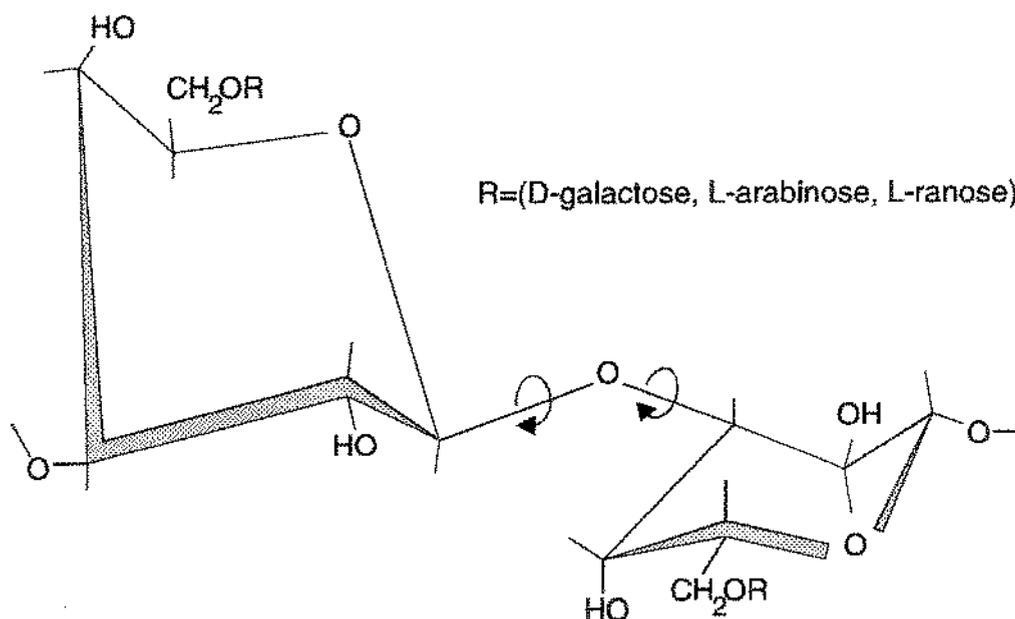


FIGURA 1. Estrutura da cadeia principal da goma arábica (ROBINSON, 1991)

A goma arábica é muito solúvel e pode ser utilizada para aumentar a concentração de sólidos nos produtos. Por outro lado, a viscosidade das soluções que contém até 40% de goma arábica é baixa, pelo que pode misturar-se facilmente com grandes quantidades de outras substâncias insolúveis, atuando como bom estabilizador nas emulsões (ROBINSON, 1991).

A solução de goma arábica tem comportamento reológico de fluido newtoniano até concentrações de 40% e para concentrações maiores exibe comportamento de fluido pseudoplástico, denotado pelo decréscimo da viscosidade (ARAUJO, 1966).

Tradicionalmente a goma arábica tem sido escolhida para o processo de encapsulamento com atomização. A sua baixa viscosidade em soluções aquosas, propriedade única, torna-a interessante. Outras gomas formam soluções com viscosidade elevada para concentrações baixas, até de 1%, impossibilitando o seu uso na atomização (REINECCIUS, 1991).

Apesar dos amidos modificados serem superiores à tradicional goma arábica, no que se refere à estabilidade, esta forma emulsões aquosas razoavelmente estáveis com óleos essenciais. Comparada com as maltodextrinas, a goma arábica oferece maior retenção de aromas durante a secagem e perda muito pequena de aromas durante o armazenamento com umidades menores que o nível de monocamada molecular de água (SHAHIDI & HAN, 1993).

2.2.2.2 Maltodextrinas e amidos hidrolisados

A FDA (*Food and Drug Administration*) define a maltodextrina ($(C_6H_{12}O_5)_n H_2O$) como um polímero sacarídeo nutritivo, formado de unidades D-glicose unidas principalmente por ligações α -(1-4) e com dextrose equivalente (DE) menor que 20. É preparada na forma de pó branco ou soluções concentradas pela hidrólise parcial do amido de milho com ácidos e/ou enzimas. A maltodextrina geralmente é reconhecida como insumo alimentar seguro para o consumo humano (GRAS). Por sua vez, os sólidos de xaropes de milho ($(C_6H_{12}O_5)_n H_2O$) são definidos pela FDA como xaropes de glicose secos, nas quais a dextrose equivalente é maior ou igual a 20 (KENYON & ANDERSON, 1988).

Devido ao fato das maltodextrinas e dos sólidos de xarope de milho serem muito relacionados em termos de propriedades e aplicabilidade no encapsulamento de componentes alimentícios, estes serão discutidos juntos.

Já que muitas das substâncias ativas (especialmente os aromas) são insolúveis em soluções aquosas, a estabilidade de uma emulsão é vista como uma consideração importante na seleção de encapsulantes. As maltodextrinas e sólidos de xarope de milho, não oferecem ação de estabilização dos componentes insolúveis em água, além disso, também não oferecem boa retenção dos componentes voláteis durante o processo de secagem por atomização (valores de retenção entre 65 e 80%). A capacidade de retenção muda significativamente com diferentes valores de DE. A razão da baixa retenção pelo uso destes dois agentes encapsulantes deve-se a sua pequena capacidade de formação de película. A matriz de encapsulação seca deve formar uma película ao redor das gotículas do material ativo e rete-lo durante a operação de secagem. Devido ao fato das maltodextrinas e dos sólidos de xarope de milho não possuírem propriedades emulsificantes, produzem emulsões espessas, as quais resultam em baixa retenção da substâncias aromáticas durante a secagem (REINECCIUS, 1991).

A proteção das substâncias ativas contra a oxidação por parte das maltodextrinas e dos sólidos de xarope de milho varia bastante, tendo uma dependência forte com o valor de DE. A maltodextrina com DE alto é muito estável e pode garantir um tempo de armazenamento de muitos anos, sem precisar de antioxidantes. Essa proteção proporcionada pela maltodextrina com elevado valor DE deve-se à menor permeabilidade ao oxigênio do ar. É necessário ter em conta também que a presença de glicose no material encapsulante tem efeito considerável nas propriedades antioxidantes (ANANDARAMAN & REINECCIUS, 1986; SHAHIDI & HAN, 1993).

2.2.2.3 Capsul e amidos modificados

Como já foi mencionado, as maltodextrinas e em geral os amidos não oferecem boas propriedades emulsificantes. Para a emulsificação dos óleos essenciais, é necessária a presença de grupos lipofílicos e grupos hidrofílicos nos emulsificantes. Os amidos contêm apenas os grupos hidrofílicos, razão pela qual para seu uso no encapsulamento foram alterados quimicamente, na sua estrutura, incorporando grupos

lipofílicos. O componente lipofílico escolhido foi o *octenyl succinate*. A FDA aprovou a adição deste componente até o grau de 0,02 de substituição, o qual é pequeno, resultando um produto que difere bastante do amido não modificado. Os amidos modificados proporcionam excelente retenção de voláteis durante a secagem por atomização, podendo ser usados em alta concentração (em comparação com a goma arábica) e dão melhor estabilidade na emulsão. Em numerosos estudos foi demonstrada a excelente retenção de voláteis, quando se utiliza um amido modificado como agente encapsulante (REINECCIUS, 1991).

A viscosidade das soluções de um amido modificado é substancialmente menor que a da goma arábica e portanto é possível usar altos níveis de concentração de sólidos na emulsão. A concentração de sólidos, com goma arábica, geralmente é limitada a 35%, no entanto, com um amido modificado é possível usar concentrações de sólidos de até 50% a qual reduz a perda de voláteis favorecendo o desempenho do secado por atomização (SHAHIDI & HAN, 1993).

Os amidos modificados são excelentes também para garantir a estabilidade das emulsões possibilitando a obtenção de glóbulos de pequeno diâmetro. TRUBIANO & LACOURSE (1988) compararam o diâmetro de glóbulos de emulsões preparadas com vários materiais de parede. As emulsões preparadas com goma arábica deram em média globulos com diâmetro de 3 μm , as dextrinas de 2 a 10 μm e os amidos modificados, diâmetros menores que 2 μm .

As emulsões feitas com amidos modificados são fisicamente mais estáveis que aquelas preparadas com goma arábica. A figura 2 mostra as curvas que relacionam a centrifugação e a absorbância de emulsões preparadas com xarope de milho, goma arábica e amido modificado. Quanto maior a absorbância melhor será a estabilidade da emulsão (REINECCIUS, 1991).

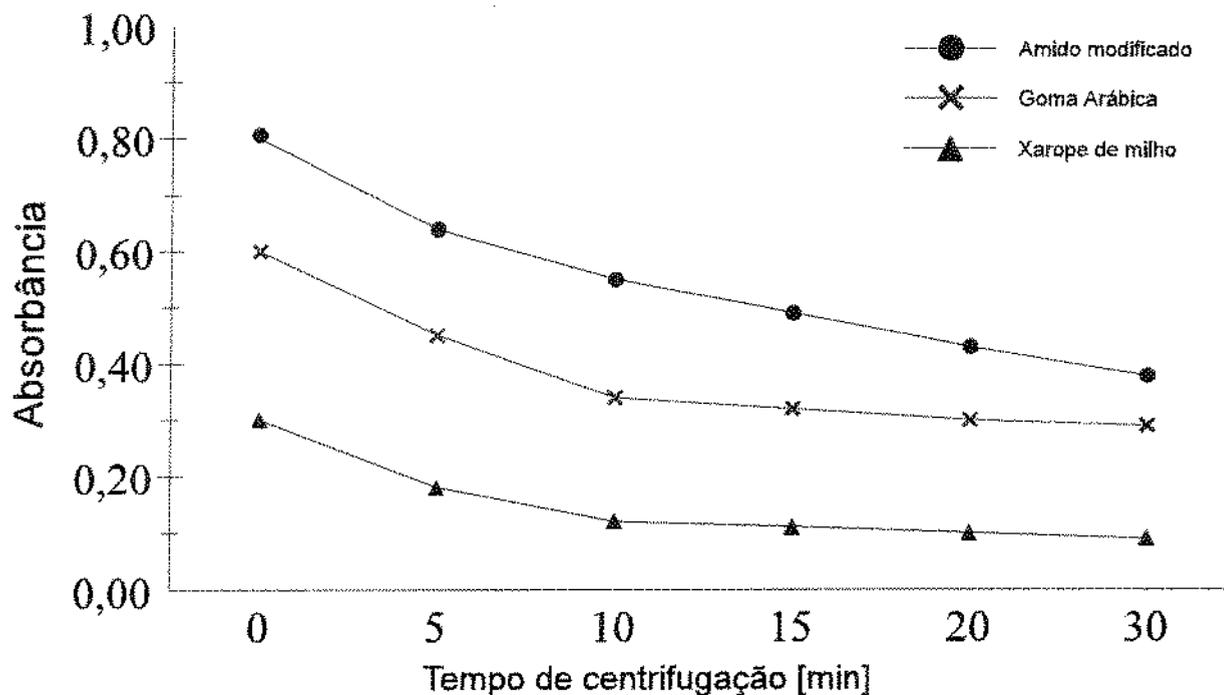


FIGURA 2. Estabilidade de emulsões preparadas com três tipos de encapsulantes

A desvantagem principal do uso dos amidos modificados é a ausência de proteção contra a oxidação do material encapsulado durante o armazenamento. (REINECCIUS, 1991) observou que existe oxidação rápida dos óleos essenciais de laranja encapsulados com amidos modificados. Contrariamente a isto, os estudos dos terpenos do óleo essencial de laranja, realizados por TRUBIANO & LACOURSE (1988), indicam que os amidos modificados proporcionam igual ou melhor proteção à oxidação do que a goma arábica ou dextrinas.

O Capsul é um amido modificado de milho, resultado das pesquisas da *National Starch and Chemical Corporation* na procura de material substituto para a goma arábica. Como já foi mencionado o Capsul tem capacidade de formar emulsões finas, proporcionando boa estabilidade para as mesmas e também capacidade de formação de película envolvente. Tudo isto, faz com que o Capsul seja particularmente útil na maximização da retenção de materiais ativos no núcleo e a minimização da retenção destes na superfície das microcápsulas na secagem por atomização (KING *et al.*,

1976).

2.2.3 Núcleo

A grande maioria dos compostos aromáticos utilizados na indústria alimentar estão sob forma líquida e são mantidos a temperatura ambiente; a maioria dos componentes voláteis nessas condições são sensíveis ao ar e à radiação (térmica e luminosa), além disso são líquidos oleosos e lipofílicos difíceis de manusear. Portanto, o recobrimento desses compostos com a microencapsulação proporciona proteção aos componentes voláteis contra a oxidação, a umidade, combinação com outras substâncias e diminuição de sua volatilidade (DZIEZAK, 1988). A microencapsulação tornou-se um procedimento atrativo para transformar líquidos aromáticos em pós estáveis, fáceis de manusear e incorporar em produtos alimentícios secos.

A encapsulação de óleos cítricos, óleo de folhas odoríferas, óleos de alho e cebola, oleoresinas e especiarias em geral, são exemplos muito comuns. Os óleos cítricos são muito susceptíveis à oxidação devido aos segmentos não saturados na sua estrutura mono-sesquiterpenoide (JACKSON & LEE, 1991). Os óleos cítricos encapsulados com secagem por atomização, utilizando por exemplo maltodextrina como agente encapsulante são muito mais estáveis do que o óleo líquido (ANANDARAMAN & REINECCIUS, 1986).

2.2.3.1 Óleo essencial de laranja

As essências cítricas naturais são componentes aromáticos obtidos durante a concentração dos sucos cítricos. Esses componentes aromáticos separam-se em uma fase aquosa (conhecida como o "aroma") e em outra oleosa (chamada de "óleo essencial"). O óleo essencial é a camada oleosa que é separada durante a coleta da essência aquosa da laranja (JOHNSON & VORA, 1983).

Os óleos essenciais e os óleos da casca de laranja contêm alguns dos componentes aromáticos voláteis presentes no suco de laranja fresco (MOSHONS &

SHAW, 1986).

TABELA 1. Principais componentes do óleo essencial de laranja

Componente	Concentração
Etanol	0,1 %
Acetato de Etila	50 ppm
Acetal	20 ppm
Hexanal	200 ppm
Butirato de Etila	0,1 %
Trans-2-hexenal	50 ppm
Alfa pineno	0,4 %
Sabineno	0,4 %
Mirceno	1,8 %
Octanal	0,5 %
d-limoneno	93,6 %
Linalool	0,5 %
Decanal	0,6 %
Neral	0,2 %
Geranial	0,1 %
Valenceno	1,7 %

(JOHNSON & VORA, 1983)

A composição quantitativa e qualitativa do óleo essencial de laranja está na tabela 1. Entre os compostos mais importantes na contribuição do aroma no óleo essencial de laranja, estão: acetato de etila, acetal, butirato de etila, hexanal, trans-2-hexenal, octanal, decanal, neral e geranial. O componente de maior concentração do óleo essencial de laranja é o d-limoneno (93,6%) e dos sesquiterpenos é o valenceno (1,7%). A diferença da concentração elevada do valenceno no óleo essencial de laranja comparado com o óleo de laranja espremido a baixas temperaturas, é significativa. Já que o óleo essencial de laranja é um óleo

destilado, é mais susceptível à oxidação do que o óleo de laranja espremido, portanto precisa de cuidados especiais no armazenamento e manuseio (JOHNSON & VORA, 1983).

2.2.4 Preparação da emulsão

Uma vez feita a seleção do material de parede, que pode ser constituído de apenas um agente encapsulante ou uma mistura, emprega-se uma determinada concentração de sólidos na emulsão adequada para cada material de parede; as pesquisas têm demonstrado que este fator é um dos mais importantes na retenção dos aromáticos na secagem por atomização (REINECCIUS, 1991). A elevação da concentração de sólidos até a saturação da solução inicial do material de parede, beneficia a retenção de aromáticos, diminuindo o tempo de secagem e formando uma película superficial homogênea ao redor das gotículas. A partir do instante em que o material de parede da superfície da gotícula atinge 10% de umidade, as moléculas dos compostos aromáticos não conseguem se difundir através desta película, no entanto o restante das moléculas da água continuam a se difundir através da película (BOMBEN *et al.*, 1973; MENTING *et al.*, 1970).

A alta concentração de sólidos na emulsão significa que a membrana semipermeável mencionada se forme rapidamente, favorecendo a retenção dos compostos aromáticos. As pesquisas têm mostrado que há uma ótima concentração de sólidos na alimentação do secador e que é única para cada material encapsulante (REINECCIUS, 1988).

É típica a utilização de concentração de até 20% de compostos aromáticos, sendo desfavoráveis maiores concentrações pois resultam em perdas inaceitáveis dos compostos voláteis (SHAHIDI & HAN, 1993).

Os agentes emulsificantes adicionados à emulsão têm a função de reduzir sua tensão interfacial e permitir a formação de uma área interfacial ampliada necessitando menor energia para a agitação. O agente emulsificante contribui para a estabilidade

da emulsão e para a formação de uma película rígida ou semi-rígida com solubilidade parcial para ambas as fases da emulsão, formando uma ligação de conexão, e, finalmente contribue para a formação de uma camada dupla de carga elétrica na interface que inibirá a coalescência dos glóbulos (GLICKSMAN, 1982).

De acordo com GLICKSMAN (1982) alguns fatores contribuem para a variação do valor da viscosidade da emulsão:

Para diminuir a viscosidade:

1. Elevar a proporção da fase contínua ou externa.
2. Diminuir a viscosidade da fase contínua ou externa.

Para aumentar a viscosidade:

1. Adicionar espessantes (gomos) à fase contínua ou externa.
2. Aumentar a proporção da fase descontínua ou interna.
3. Reduzir o tamanho dos glóbulos da emulsão.

2.2.5 Homogeneização

A homogeneização consiste na ruptura da continuidade das fases e serve para testar o poder e a eficiência de emulsificação do hidrocolóide. A ruptura pode ser realizada com centrifugação a altas velocidades (GLICKSMAN, 1982).

RISCH & REINECCIUS (1988) observaram que existe um relacionamento direto entre o grau de homogeneização da emulsão e a retenção do óleo essencial da casca da laranja, utilizando secagem por atomização.

Em resumo, os fatores que influenciam e controlam a estabilidade da emulsão são apresentadas na tabela 2.

TABELA 2. Fatores que afetam a estabilidade da emulsão

Fator	Influência na estabilidade
Diferença de densidade entre as fases	Favorável uma diferença mínima
Coesão da fase interna	Favorável uma natureza coesiva mínima
Porcentagem de sólidos na emulsão	Favorável baixa porcentagem da fase interna
Exposição a temperaturas extremas	Desfavoráveis temperaturas elevadas ou baixas
Diâmetro dos glóbulos da fase interna	Favorável diâmetros pequenos
Viscosidade da fase externa	Favorável alta viscosidade
Distribuição do diâmetro dos glóbulos na fase interna	Favorável diâmetro uniforme
Tensão interfacial entre as fases	Favorável valores baixos

(WOLF & MEYER, 1961) (citado por GLICKSMAN, 1982)

2.3 Microencapsulação de aromas por atomização

A secagem por atomização é um dos processos mais utilizados para o encapsulamento de aromas. Sua popularidade é histórica por ser o primeiro método de secagem a ser usado na indústria de compostos aromáticos encapsulados e principalmente pelas vantagens que oferece. Dentre as vantagens temos: disponibilidade de equipamento, baixo custo de processo, emprego de ampla variedade de agentes encapsulantes, boa retenção dos componentes voláteis e boa estabilidade no produto final (REINECCIUS, 1988).

Existem diferentes tipos de secadores por atomização que podem ser utilizados no encapsulamento de compostos aromáticos os quais diferem em tamanho, forma e tipo de atomização. A atomização geralmente é realizada por meio de um bocal de pressão ou por meio de um disco rotativo (figura 3). Também é usado em algumas

aplicações o bocal de fluido duplo, mas a sua utilização é restrita. Os atomizadores de disco rotativo têm a vantagem de operar com líquidos de maior consistência, também com líquidos abrasivos, enquanto que o bocal de pressão é mais utilizado na produção de partículas de pó de diâmetros maiores e é de operação menos flexível (KNEULE, 1976).

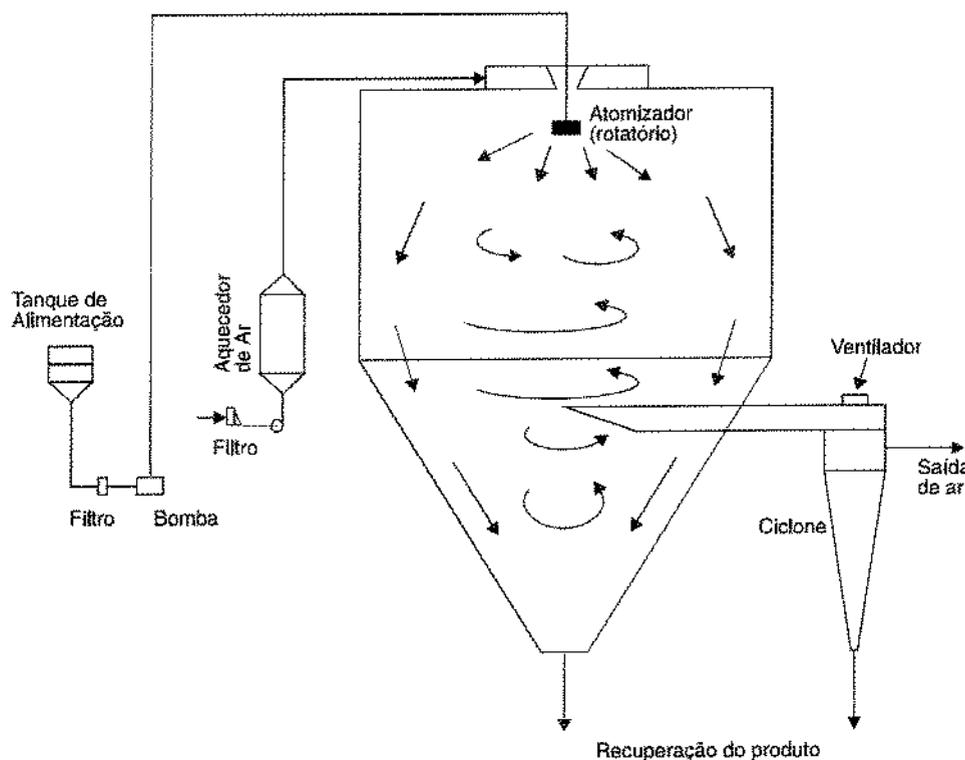


FIGURA 3. Diagrama esquemático de um secador por atomização com disco centrífugo (MASTERS, 1972)

Aproximadamente 80% da indústria utiliza atomizadores de disco rotativo. A maioria dos secadores por atomização são projetados de forma que o líquido a secar e o escoamento do ar tenham a mesma direção (sistema concorrente), de tal modo que o produto seco não fique exposto a temperaturas elevadas, permitindo a secagem de substâncias termolábeis. Nos secadores com modelo de escoamento concorrente os compostos aromáticos não atingem a temperatura do ar de saída e são mantidos pouco

acima da temperatura de bulbo úmido desse ar; a temperatura de saída do produto do secador fica geralmente de 35 a 40°C abaixo da temperatura de saída do ar de secagem (MARSHALL, 1954).

O modelo da câmara de secagem costuma ser de base cônica ou de base horizontal lisa. Nos secadores do primeiro tipo, o pó é recolhido da base por meio de um descarregador rotatório pneumático, o qual funciona como um limpador a vácuo. Os secadores do segundo tipo mantêm o produto mais aquecido do que os do tipo cônico, podendo afetar os materiais termolábeis (REINECCIUS, 1988).

A água é o componente de maior concentração na alimentação do secador. Durante a operação de secagem pelo menos 90% da água é evaporada, porém os componentes voláteis (por exemplo, diacetil, etilacetato, etilbutirato, etc.) são quase completamente retidos ao contrário do que se poderia supor, isto se as condições de secagem forem adequadas. A razão desta retenção dos voláteis tem sido motivo de diversos estudos (MENTING & HOOGSTAD, 1967; RULKENS & THIJSEN, 1969; MENTING *et al.*, 1970; RULKENS & THIJSEN, 1972). Essa evaporação deve-se ao fato de que uma gotícula atomizada ao entrar em contato com o ar quente, a água da sua superfície evapora-se rapidamente. Quando a umidade atinge uma porcentagem entre 7 e 23%, a superfície da gotícula deixa de ser permeável para muitos compostos aromáticos, porém permanece ainda permeável para as moléculas da água relativamente pequenas. Portanto, essa superfície praticamente seca age como uma membrana semipermeável, permitindo a difusão da água, mas com retenção eficiente das moléculas dos aromas.

MENTING *et al.* (1970) mostraram que na faixa de umidade de 40 a 100%, os coeficientes de difusão da água e dos compostos aromáticos diferiam em um fator menor que 10, no entanto, quando o conteúdo da umidade é menor que 7%, as constantes de difusão eram muito diferenciadas (no estudo em questão, a acetona mostrou um coeficiente de difusão 300 vezes menor do que da água). Como os valores dos coeficientes de difusão dos compostos voláteis são muito pequenos, sua migração através da superfície da partícula fica reduzida.

2.4 Fatores que influem na microencapsulação

A perda dos compostos aromáticos durante a secagem de produtos alimentícios é determinante para a aceitação do produto pelo consumidor e pode ser considerado um aspecto crucial na operação de secagem. A secagem por atomização, que envolve processos de transferência de calor e de massa, é uma operação complexa e de difícil modelamento matemático em termos de perdas dos compostos voláteis (BANGS & REINECCIUS, 1981).

Por isto, em várias pesquisas RULKENS & THIJSSSEN (1969), MENTING *et al.* (1970) tentaram estimar a perda dos compostos aromáticos determinando os coeficientes de difusão dos mesmos e relacionando-os com a retenção. A teoria de THIJSSSEN (1965) citado por BANGS & REINECCIUS (1981) que trata da difusão seletiva, é a mais aceita para a explicação desta relação.

Deve-se considerar os diversos fatores que influenciam a secagem de produtos alimentícios, como:

- Concentração de sólidos na alimentação do atomizador
- Peso molecular
- Volatilidade e concentração dos compostos aromáticos na alimentação
- Tipo e peso molecular do encapsulante utilizado
- Viscosidade e temperatura da alimentação
- Velocidade e temperatura do ar de secagem
- Diâmetro dos glóbulos na emulsão
- Diâmetro das gotículas atomizadas (ROSENBERG, 1990).

2.4.1 Concentração dos sólidos na emulsão

A concentração dos sólidos na alimentação do atomizador é o fator principal na retenção dos compostos voláteis (REINECCIUS & COULTER, 1969; MENTING *et al.*, 1970; RULKENS & THIJSSSEN, 1972). O tempo de formação da membrana

semipermeável na superfície da gotícula é reduzido pela alta concentração dos sólidos na emulsão; a dependência sobre a retenção dos compostos aromáticos é mostrada na figura 4.

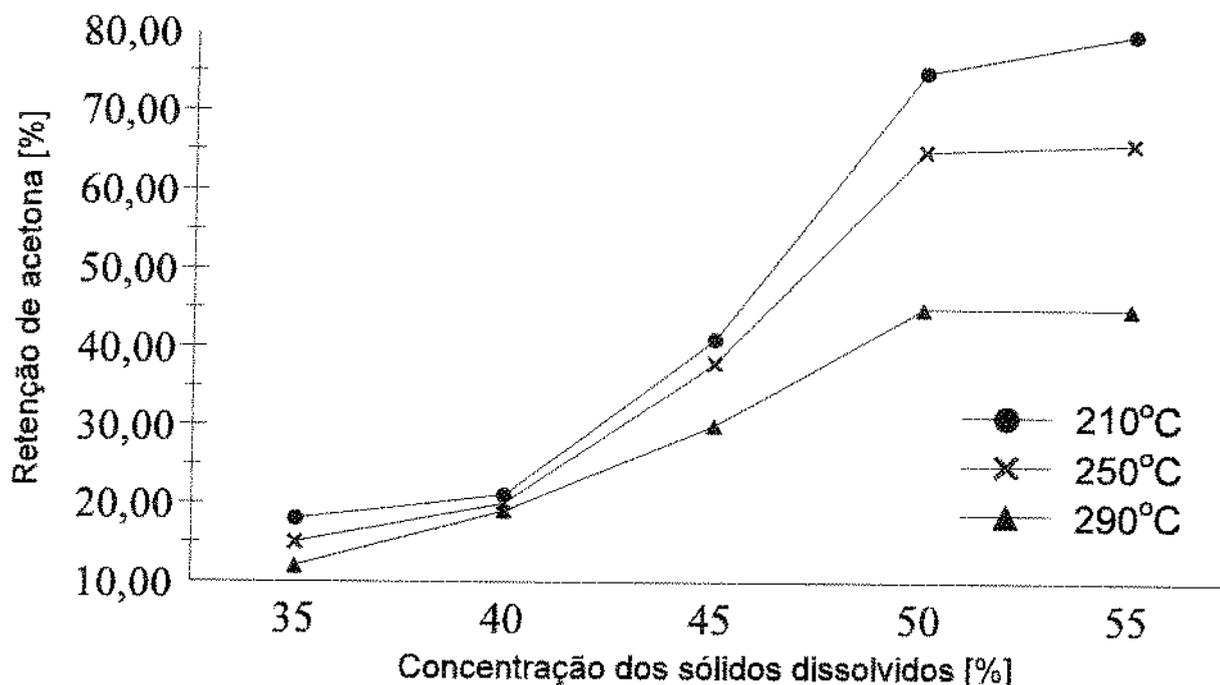


FIGURA 4. Efeito da concentração dos sólidos dissolvidos na retenção de acetona para diferentes temperaturas do ar de secagem (temperatura de alimentação: 85°C) (RULKENS & THIJSSSEN 1972)

LEAHY (1983), citado por REINECCIUS (1988), observou que o conteúdo de sólidos na emulsão é mais importante na retenção dos compostos aromáticos do que o tipo de encapsulante utilizado. Embora, estudos anteriores sugerissem a utilização de alta concentração de sólidos (a maior possível), trabalhos recentes mostraram que existe uma concentração de sólidos ótima (LEAHY, 1983; REINECCIUS & BANGS, 1982, citados por REINECCIUS, 1988), a qual ocorre desde que a relação encapsulante/composto aromático seja constante. É possível o bombeamento e atomização de uma emulsão cuja concentração de sólidos é tal que a sua solubilidade é excedida, mas isto contribui para uma retenção menor dos compostos aromáticos

(figura 5). Pode-se observar que cada material encapsulante tem uma concentração de sólidos ótima para a retenção de aromáticos, baseada na sua solubilidade.

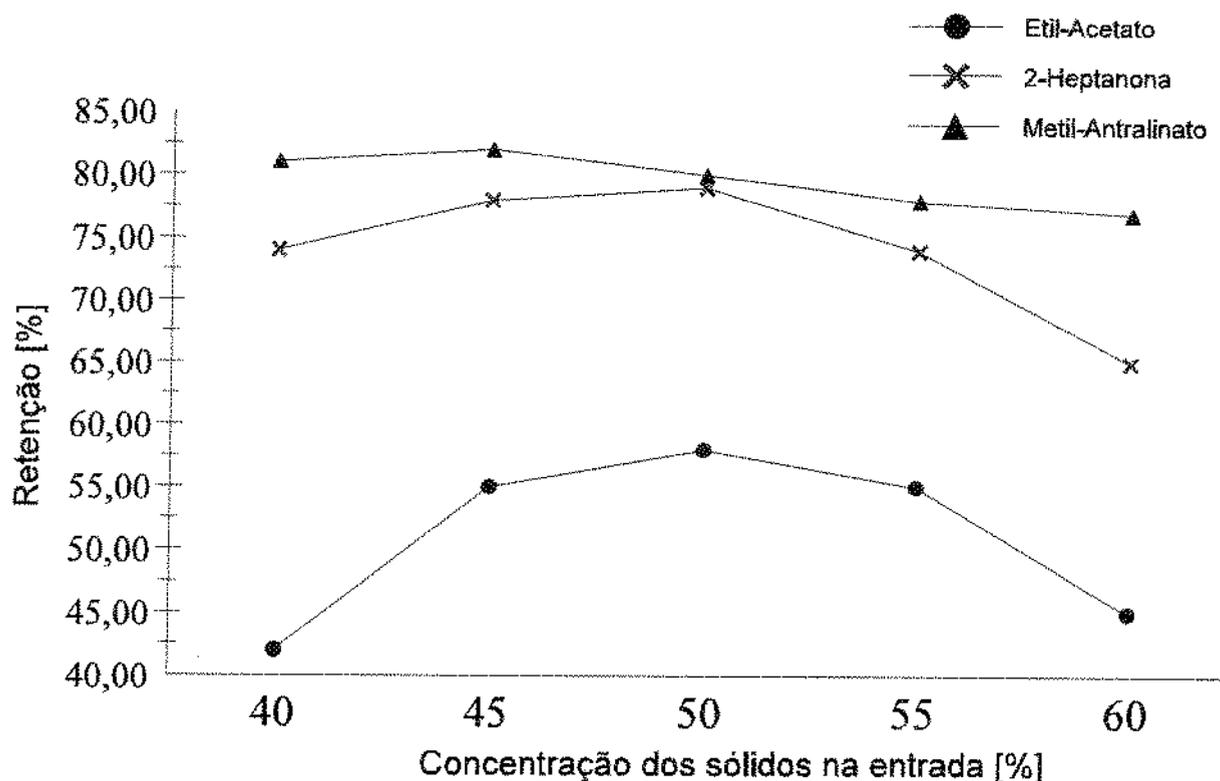


FIGURA 5. Otimização da concentração de sólidos para a retenção de voláteis (REINECCIUS, 1988).

2.4.2 Peso molecular e volatilidade dos compostos aromáticos

BOMBEM *et al.* (1973) evidenciaram a influência tanto do peso molecular quanto da volatilidade dos compostos aromáticos sobre a retenção destes últimos. O peso molecular é uma representação do diâmetro molecular, o qual é realmente o fator principal que determina a difusão dos voláteis, portanto, as moléculas dos aromáticos com diâmetro molecular grande, difundem-se lentamente não conseguindo atingir rapidamente a superfície da gotícula em secagem. Além disto, a superfície da gotícula torna-se impermeável rapidamente durante a secagem para as moléculas em questão. Por outro lado, a retenção dos componentes voláteis dos compostos aromáticos

depende da sua volatilidade, isto é, enquanto a superfície da gotícula mantém-se semipermeável os componentes de diâmetro molecular pequeno (mais voláteis) perdem-se em maior quantidade do que aqueles de diâmetro molecular grande e volatilidade menor (figura 6)

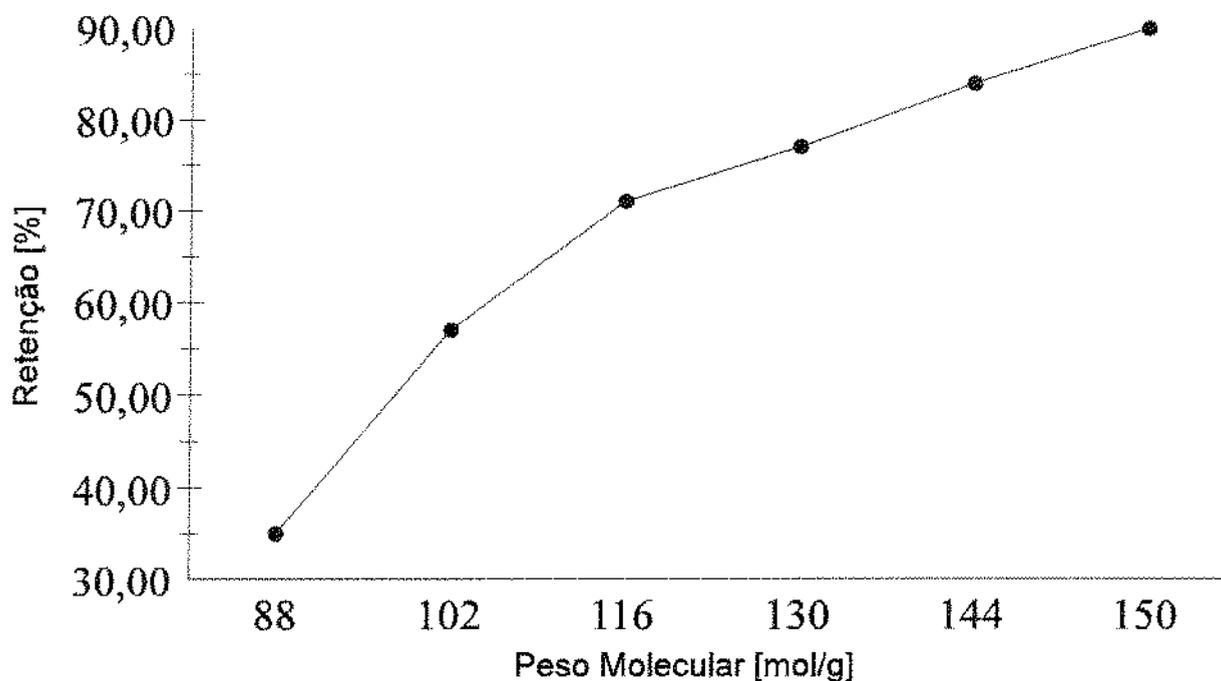


FIGURA 6. Efeito do peso molecular dos voláteis na sua retenção (REINECCIUS, 1988)

2.4.3 Tipo e peso molecular do encapsulante

Apesar da concentração de sólidos da emulsão ter influência inquestionável sobre a retenção dos compostos aromáticos, o tipo de encapsulante tem influência indireta, pois as soluções de alguns materiais de parede são muito viscosas para concentrações de sólidos relativamente baixas (REINECCIUS & COULTER, 1969), porém um conteúdo de sólidos baixo acarreta retenções pobres. O tipo de encapsulante pode ter um efeito direto sobre a retenção de aromáticos, pois alguns

tipos de encapsulantes são bons emulsificadores e bons formadores de película, dando desta maneira retenções melhores do que aqueles que não têm essas propriedades.

2.4.4 Concentração dos compostos aromáticos

Geralmente a utilização de altas concentrações dos compostos aromáticos resultam em retenções baixas. Por isto muitas emulsões são secadas mantendo a proporção da concentração de sólidos/concentração de aromáticos de 4/1 (REINECCIUS & COULTER, 1969; RULKENS & THIJSEN, 1972). Uma das poucas exceções a este limite é a patente apresentada por BRENER *et al.* (1976) (citado por SHAHIDI & HAN, 1993), que utilizou uma combinação de polissacarídeos (goma arábica, derivados de amidos e amidos dextrinizados e hidrolisados) e compostos de lactoses, monoésteres e acetais para formar um encapsulante que permanece plástico durante a secagem; com isto a concentração de compostos aromáticos pode ser elevada até 75%.

2.4.5 Viscosidade da emulsão

A viscosidade da emulsão tem influência sobre a retenção dos componentes voláteis, influenciando as correntes de movimentação das gotículas atomizadas. Se a viscosidade for baixa, pode ocorrer uma mistura interna na gotícula durante a secagem, retardando desta maneira a formação da película superficial semipermeável e como consequência ocorrerão grandes perdas dos voláteis. Portanto, para a mesma concentração de sólidos na emulsão, ter-se-a maior retenção dos compostos voláteis se a viscosidade for alta (menor que o limite prático de 0,5 Pa.s) (ROSENBERG, 1990; BHANDARI *et al.*, 1992).

2.4.6 Velocidade do ar de secagem

Sabe-se que alta velocidade do ar na câmara de secagem favorece a retenção dos compostos aromáticos devido a maior taxa de transferência de calor e massa. Este fator depende do projeto do secador e não pode ser alterado em grau significativo

(RULKENS & THIJSEN, 1972).

2.4.7 Temperaturas do ar de entrada e de saída

REINECCIUS & COULTER (1969), BOMBEN *et al.* (1973), RULKENS & THIJSEN (1972) e ANKER & REINECCIUS (1988) estudaram a influência das temperaturas do ar de entrada e do ar de saída do secador. É desejável a utilização da temperatura de entrada a mais alta possível para promover a rápida formação da membrana semipermeável na superfície da gotícula, desde que não haja formação de bolhas de vapor (superaquecimento da gotícula). As temperaturas na faixa de 160 a 210°C dão ótima retenção dos compostos aromáticos na secagem por atomização (REINECCIUS & COULTER, 1969; BOMBEN *et al.*, 1973; RULKENS & THIJSEN, 1972) e temperaturas acima de 210°C provocam um decréscimo na retenção dos compostos voláteis por alguns materiais de parede. Essa diminuição devida a altas temperaturas é ocasionada pelo aparecimento de bolhas de vapor no interior da gotícula durante a secagem e que provocam a formação de partículas com paredes finas e portanto retenção baixa dos compostos voláteis. Esse efeito de borbulhamento depende principalmente do tipo de material de parede.

Por outro lado, REINECCIUS & COULTER (1969) mostraram que a retenção dos compostos voláteis aumenta com o aumento da temperatura do ar de saída. Isto provavelmente deve-se ao fato de que altas temperaturas do ar de saída (para temperaturas do ar de entrada constantes), resultam em secagem mais rápida com maior retenção dos compostos voláteis. Em contrapartida, as altas temperaturas do ar de saída podem alterar alguns aromas como os de suco de frutas naturais, tomate, queijo, etc. em detrimento da qualidade do produto final. Por isto, na prática utilizam-se geralmente temperaturas de saída do secador na faixa de 80 a 90°C.

2.4.8 Temperatura da emulsão

RULKENS & THIJSEN (1972) e BOMBEN *et al.* (1973) estudaram o efeito da retenção de voláteis com a temperatura da alimentação ao atomizador. SIVETZ &

FOOTE (1963) (citado por REINECCIUS, 1988) observaram que o resfriamento prévio da alimentação (extrato de café com 30% de sólidos), favoreceu notavelmente o aroma do produto seco. Este resfriamento aumentou o valor da viscosidade da alimentação, afetando as correntes de circulação e o diâmetro das gotículas atomizadas, bem como a volatilidade e difusividade dos compostos aromáticos.

RULKENS & THIJSSSEN (1972) não concordam com essas observações e postulam que a temperatura da emulsão deve ser elevada, de tal forma que a alimentação tenha altas concentrações de sólidos aumentando a retenção dos compostos voláteis.

2.4.9 Diâmetro dos glóbulos na emulsão

(RISCH & REINECCIUS, 1988) citam as vantagens de utilizar emulsões com diâmetro pequeno dos glóbulos. A vantagem principal é que possibilitam boa retenção de óleos cítricos. Uma segunda vantagem é a obtenção de partículas com menor conteúdo de óleo na sua superfície (retenção superficial) e resistência à oxidação. Uma terceira vantagem é a obtenção de emulsões mais estáveis.

2.4.10 Diâmetro das gotículas atomizadas

O papel que desempenha o diâmetro das gotículas atomizadas na retenção dos compostos voláteis é controvertido. Por um lado, BOUDREAU *et al.* (1966) e RULKENS & THIJSSSEN (1972) citam que gotículas de diâmetros grandes influem positivamente na retenção dos compostos aromáticos, mas REINECCIUS & COULTER (1969) não consideraram o efeito do diâmetro das gotículas sobre a retenção de voláteis. Ainda, CHANG *et al.* (1988) encontraram um diâmetro de gotícula ótimo para conseguir uma retenção máxima de óleo de laranja.

BOMBEN *et al.* (1973) esclareceram o fato, mostrando que o diâmetro das gotículas não têm efeito sobre a retenção de voláteis, desde que sejam utilizadas altas concentrações de sólidos na alimentação. Apesar da possibilidade de não existir uma

dependência da retenção de voláteis com o diâmetro das gotículas, é desejável produzir partículas de diâmetro grande, o que facilitará a reconstituição do produto. As partículas pequenas tendem a dispersar-se pouco, especialmente em água fria e formam camadas duras na superfície do líquido umectante. Para se obter partículas grandes deve-se escolher cuidadosamente as condições de secagem, ou seja, alta viscosidade e alta concentração de sólidos da alimentação, baixa pressão na câmara de secagem, orifícios grandes se usado o bocal de pressão, baixa velocidade do disco se usado o atomizador rotativo, ou recorrer a técnicas de aglomeração para as partículas de pequeno diâmetro.

2.5 Caracterização do produto final

A caracterização das microcápsulas obtidas após o processo de secagem, pode ser realizada por métodos químicos, físicos, físico-químicos e sensoriais (SHAHIDI & HAN, 1993). As microcápsulas podem ser esféricas, oblongas ou de forma irregular; isoladas ou aglomeradas; e, ter uma ou várias camadas na parede (JACKSON & LEE, 1991). Dentre as características mais importantes das microcápsulas temos: retenção dos voláteis na superfície e no interior da microcápsula, retenção total (superficial mais interna), tempo de armazenamento, estrutura e diâmetro.

2.5.1 Retenção superficial e interna do óleo

Durante o processo de secagem por atomização, uma quantidade (geralmente pequena) dos compostos voláteis atravessam a membrana semipermeável (BOMBEN *et al.*, 1973). Quando a camada superficial (casca) das microcápsulas é formada, uma parcela desses compostos voláteis fica retida na sua estrutura. O volume maior dos compostos aromáticos fica retido no interior das microcápsulas e depende fortemente dos fatores citados no item 2.4.

Existem dois métodos para a determinação do conteúdo dos compostos voláteis na superfície da microcápsula. O primeiro método consiste na dissolução de uma

amostra em éter de petróleo ou hexano, determinando-se a quantidade de voláteis pela diferença de peso da amostra inicial e o peso da amostra lavada com o solvente. Após isto, a mistura é filtrada e o resíduo seco em estufa por um tempo adequado (SANKARIKUTTY *et al.*, 1988; TRUBIANO & LACOURSE, 1988). O segundo método de *Soxhlet* (RISCH & REINECCIUS, 1988; ANKER & REINECCIUS, 1988; CHANG *et al.*, 1988), consiste na extração dos compostos voláteis da superfície da microcápsula por meio do solvente pentano e depois a realização de análise cromatográfica.

A determinação da retenção dos compostos aromáticos no interior das microcápsulas pode realizar-se por diversos métodos. O primeiro método, de *Clevenger* (ANKER & REINECCIUS, 1988; SANKARIKUTTY *et al.*, 1988) consiste na hidrodestilação por algumas horas da amostra misturada com água deionizada e então determinar a quantidade de voláteis que são coletados por um condensador com esfriamento. O segundo método baseado também na hidrodestilação, é específico para óleos essenciais (AFNOR, 1983) e consiste em: destilação do produto em suspensão aquosa, recuperação do destilado dentro de um tubo graduado contendo uma quantidade de xileno para fixar o óleo essencial, separação por decantação das fases orgânica e aquosa, e leitura do volume total da fase orgânica. Após a dedução do volume de xileno, calcula-se o teor em óleos essenciais. O terceiro método chamado HPLC (*High Performance Liquid Chromatograph*) consiste na utilização de cromatografia líquida (CROCKER & PRITCHETT, 1978).

2.5.2 Tempo de armazenamento

ANKER & REINECCIUS (1988) e WESTING *et al.* (1988) mostraram que o óleo essencial de laranja encapsulado tem um tempo de armazenamento da ordem de algumas semanas. Para aumentar esse tempo os compostos aromáticos encapsulados devem ser protegidos pela adição de agentes antioxidantes na emulsão ou no produto final.

ANANDARAMAN & REINECCIUS (1986) citam que existe uma forte dependência do nível de DE das maltodextrinas sobre o efeito protetor do óleo

essencial de laranja encapsulado contra a oxidação. Os autores utilizaram amidos com diversos níveis de DE, observando que para encapsulantes com valores elevados de DE obtem-se melhor proteção (figura 7), provavelmente pelo fato do material encapsulante proporcionar um meio altamente reduzido.

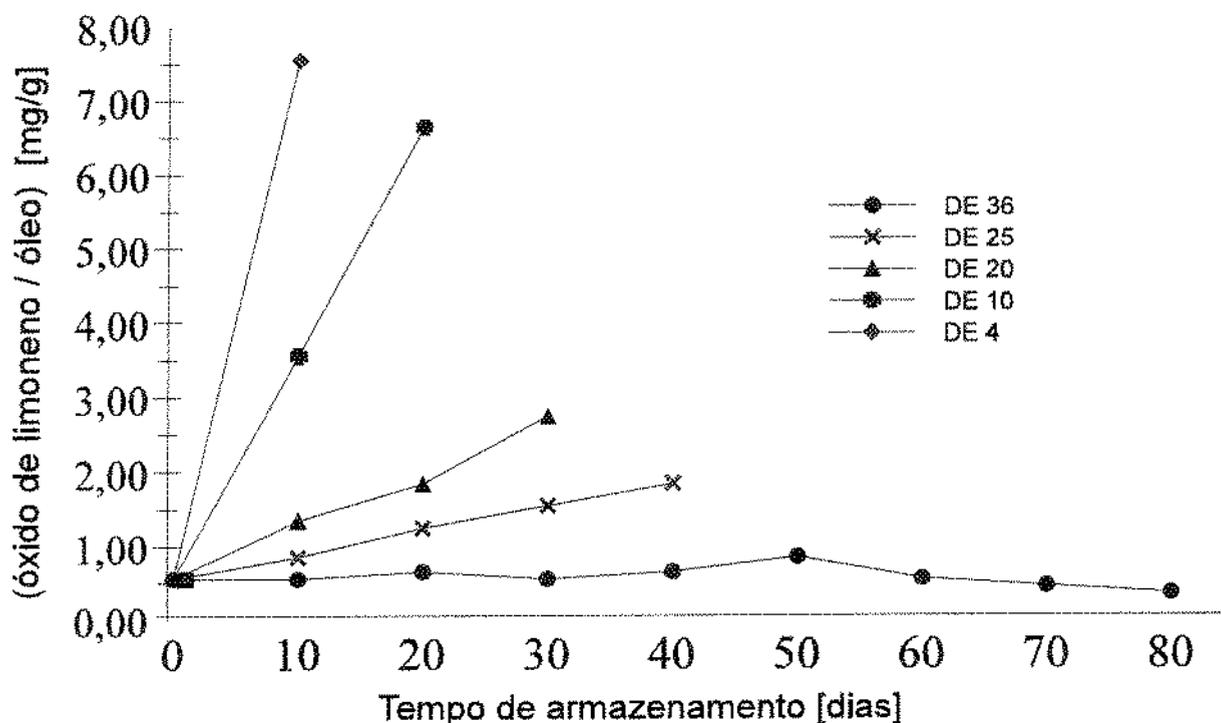


FIGURA 7. Tempo de armazenamento do óleo essencial de laranja em função do DE do agente encapsulante (REINECCIUS, 1988).

Possivelmente o fator determinante do tempo de armazenamento dos compostos aromáticos encapsulados seja a porosidade da parede das partículas secas (ANKER & REINECCIUS, 1988; RISCH & REINECCIUS, 1988). Os autores não apresentaram dados a respeito, mas verificaram que produtos que tinham as mesmas concentrações de óleo essencial e as mesmas densidades absolutas apresentaram diferentes tempos de armazenamento.

2.5.3 Estrutura das microcápsulas

A proteção que oferece o material de parede ao material ativo do núcleo da microcápsula, depende das propriedades internas e externas da estrutura da microcápsula e da distribuição do material ativo interno. Esses fatores podem ser estudados por diversos métodos de microscopia, particularmente a técnica SEM (*Scanning Electron Microscopy*) ou de microscopia eletrônica de varredura (mev) que apresenta boa profundidade de campo e suficiente resolução (ROSENBERG *et al.*, 1985), tendo potencial para mostrar os mecanismos de formação das microcápsulas e os efeitos das bolhas de vapor de água. Além das técnicas para exame da estrutura externa das microcápsulas, os autores desenvolveram uma técnica que permite estudar também a sua estrutura interna.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

Na preparação das emulsões foram utilizadas dois tipos de goma arábica cujas especificações estão logo abaixo: a primeira na forma de pó apresentou uma cor creme, alta solubilidade e baixo conteúdo de resíduos celulósicos; a segunda na forma de fragmentos grandes, cor creme e alto conteúdo de resíduos celulósicos.

A maltodextrina apresentou características similares, pó branco, de fácil dissolução e com dextrose equivalente 20. Por sua vez, o Capsul, na forma de pó cor creme, umidade de 5%, solução com pH=3 de dissolução baixa a temperatura ambiente.

O material a encapsular, o óleo essencial de laranja, apresentou as seguintes características:

Aspecto: Líquido castanho escuro, com odor característico.

Propriedades físico-químicas:

Índice de refração a 25°C :	1,474 a 1,484
Densidade a 25°C :	0,872 a 0,882 g/ml
Índice de peróxido :	máximo 20
Aldeído (C ₁₀) :	7,0 a 9,0%

O produto recolhido após o processo de secagem foi armazenado em recipientes escuros ao abrigo da luz e da umidade.

Nas análises realizadas utilizaram-se diversos reagentes, assim, na determinação da densidade do produto utilizou-se tolueno com densidade de 0,866g/ml. Na determinação do óleo retido nas microcápsulas utilizou-se hexano, ácido sulfúrico (concentrado e solução 10%) e água destilada.

3.2 Equipamentos

Na preparação da emulsão utilizaram-se os seguintes equipamentos:

- Banho maria com termostato
- Agitador de hélice
- Homogeneizador *ULTRATURRAX*, velocidade 20000 rpm

Na caracterização da emulsão utilizaram-se os equipamentos:

Viscosidade:

- Viscosímetro *BROOKFIELD Factor Finder (Brookfield Engineering Laboratories, Inc.)* com precisão de +/- 1% e reprodutibilidade de 0,2% na escala total de leitura.
- Cronômetro

Estabilidade:

- Espectrofotômetro (*MICRONAL B382*)
- Centrífuga com controle de velocidade

Diâmetro dos glóbulos:

- Microscópio óptico (*JENAMED VARIANT Carl - Zeiss*)

pH:

- pHmetro (*TE-902 DIGIMED*)

Tensões superficial e interfacial:

- Tensiômetro *KRÜSS K12* com precisão de 0,1 mg (*KRÜSS, 1992*)
- Banho maria com circulação de água.

A secagem foi realizada usando o secador de atomização *NIRO ATOMIZER (COPENHAGEN)* com disco rotativo para planta piloto .

Na caracterização do produto utilizou-se:

Umidade:

- Estufa com termostato e circulação de ar
- Dessecadores
- Balança analítica

Densidade:

- Picnômetro de 25 ml, munido de termômetro

Retenção de óleo:

- Estufa com termostato e circulação de ar
- Destilador de vidro

Estrutura das microcápsulas:

- Microscópio óptico (*JENAMED VARIANT Carl - Zeiss*)
- Microscópio eletrônico de varredura (*JEOL T 300*)
- Câmara fotográfica

3.3 Métodos

A figura 8 mostra o fluxograma do processo de obtenção das microsápsulas de óleo essencial de laranja utilizado no presente trabalho.

3.3.1 Teste preliminar

Com a finalidade de obter uma idéia sobre o desempenho da metodologia empregada para o encapsulamento do óleo essencial de laranja e obter uma primeira aproximação da retenção deste, fez-se um teste preliminar, cujos dados foram utilizados como ponto de partida para o planejamento experimental. Também foi necessário executar o teste preliminar para fazer a escolha dos equipamentos adequados e adquirir experiência no seu manuseio.

O objetivo principal do presente trabalho, como mencionado anteriormente, foi compor um material de parede que aproveitasse as propriedades favoráveis dos agentes encapsulantes (goma arábica, maltodextrina e Capsul) de forma a obter um produto com índices de retenção, propriedades antioxidantes e níveis de higroscopicidade que apresente vantagens sobre um material de parede composto apenas de um agente encapsulante.

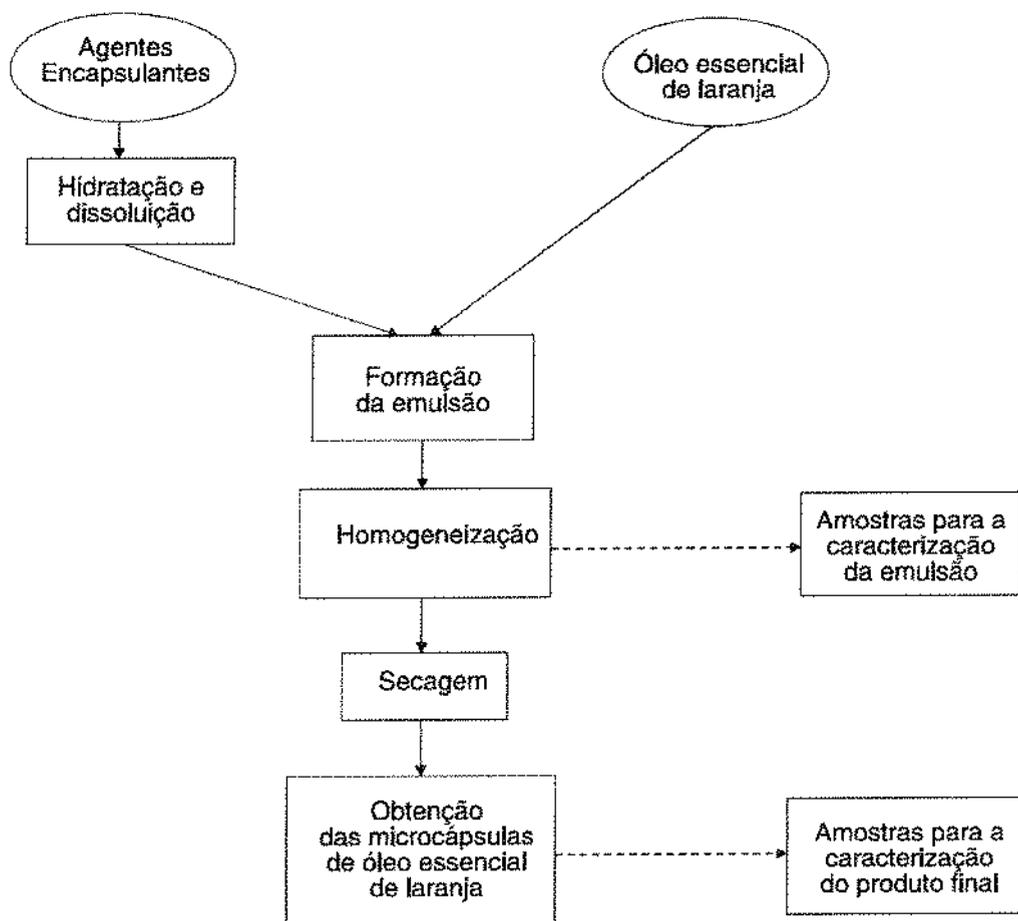


FIGURA 8. Fluxograma para a obtenção das microcápsulas de óleo essencial de laranja.

As propriedades antes mencionadas poderiam ser reunidas apenas com o uso de goma arábica e Capsul, porém, como um dos fatores de maior influência na retenção de voláteis é a concentração de sólidos, a utilização destes dois encapsulantes acarretaria em custos maiores na produção. Devido a isto, a utilização da maltodextrina seria favorável pelo fato de oferecer propriedades antioxidantes, baixa higroscopicidade e baixo custo.

Na tabela 3 são apresentadas as proporções dos agentes encapsulantes utilizados no material de parede, do óleo essencial de laranja e da quantidade de água utilizada para o teste preliminar. A preparação da emulsão, seguiu a metodologia apresentada em SANKARIKUTTY *et al.* (1988), BHANDARI *et al.* (1992). Primeiramente

foram hidratados separadamente os três agentes encapsulantes e em seguida dissolvidos em água deionizada. A goma arábica empregada, por estar na forma de fragmentos grandes, teve um tratamento prévio para a eliminação de resíduos celulósicos. Em seguida, acrescentou-se o óleo essencial de laranja e a mistura foi homogeneizada. Foram medidas na emulsão, a viscosidade aparente, diâmetro dos glóbulos e tensões superficial e interfacial.

TABELA 3. Formulação para o teste preliminar

Componente	Porcentagem
Maltodextrina	36
Goma arábica	5
Capsul	5
Óleo essencial de laranja	10
Água	44

Na secagem da emulsão as temperaturas do ar de entrada foram 180, 200, 220°C e a temperatura do ar de saída foi 90°C.

O produto obtido foi caracterizado pela densidade, conteúdo de umidade, retenção de óleo tanto na superfície quanto no interior das microcápsulas e diâmetro das partículas do pó.

Os resultados obtidos com as análises deste teste preliminar encontram-se nas tabelas A1 e A2 do apêndice 2.

3.3.2 Planejamento experimental

Após o teste preliminar foram feitas três formulações para estudar o efeito das concentrações de goma arábica e de Capsul, mantendo constante as concentrações de maltodextrina (36%), da água (44%) e do óleo essencial de laranja (10%). As concentrações de goma arábica, Capsul, maltodextrina, água e óleo essencial de

laranja para as três formulações apresentam-se na tabela 4.

TABELA 4. Formulações utilizadas para a microencapsulação do óleo essencial de laranja

Formulação No.	Concentração				
	Capsul [%]	goma arábica [%]	maltodextrina [%]	Água [%]	Óleo essencial de laranja [%]
1	5	5	36	44	10
2	0	10	36	44	10
3	10	0	36	44	10

3.3.3 Preparação da emulsão

O procedimento utilizado para a preparação da emulsão foi o seguinte :

- Hidratação da maltodextrina e da goma arábica por 24 hrs.
- Dissolução do Capsul em água deionizada a 82°C.
- Dissolução da goma arábica em água deionizada a 60-70°C.
- Centrifugação da goma arábica a 2500 rpm por 30 min.
- Mistura dos componentes do material de parede com a adição final do óleo.
- Homogeneização da emulsão cerca de 20 min. com velocidade de 20000 rpm.

3.3.4 Determinação das propriedades da emulsão

3.3.4.1 Viscosidade

A viscosidade da emulsão foi medida no viscosímetro *Brookfield*. As medidas foram realizadas considerando que a precisão aumenta quando a deflexão do ponteiro está mais próxima da escala total de leitura. A haste (*spindle*) utilizada foi o LV1.

As medidas foram realizadas, após homogeneização, a velocidades de rotação de 0,3 até 60 rpm. Como a temperatura da emulsão alimentada ao secador foi de 25°C, a viscosidade foi medida nessa temperatura. Os resultados são apresentados na tabela 5.

3.3.4.2 Estabilidade

O método consistiu em centrifugar a emulsão com velocidade de 2400 rpm e medindo a absorbância a temperatura de 25 °C. Estas medidas foram realizadas, após homogeneização, em intervalos de 5 min. até completar 30 min. Na realidade, mediu-se a absorbância relativa devido à não existência de padrões para as emulsões em estudo, obtendo-se valores indiretamente pela medida da turbidez. Os resultados são mostrados na figura 9.

3.3.4.3 Diâmetro dos glóbulos

O diâmetro dos glóbulos da emulsão foi medido, após homogeneização, com microscópio óptico (m.o.) com objetiva de imersão (100x). Para a medida, a emulsão foi diluída com 15 partes de emulsão / 1 parte de água. Os resultados encontram-se na tabela 5.

3.3.4.4 pH

O pH de cada formulação da emulsão foi medido, após homogeneização, e os resultados estão na tabela 5.

3.3.4.5 Tensões superficial e interfacial

A tensão superficial (interface emulsão/ar) medida após homogeneização e a tensão interfacial (interface encapsulante/óleo) medida antes da mistura do material parede e o óleo, foram medidas com o tensiômetro *KRÜSS*. As amostras de emulsão foram aquecidas em banho maria em 25°C a 50°C em bequeres de 6,65 cm de diâmetro

e 3,75 cm de altura. O método de medida das tensões superficial e interfacial foi o do anel (apêndice 1). Existem duas direções de medida para a tensão interfacial e para o nosso caso escolheu-se a direção *push*, na qual o anel de medida se desloca da fase óleo à fase encapsulante. A escolha foi feita supondo que durante o processo de secagem os glóbulos de óleo nas gotículas exercem uma força sobre o encapsulante na tentativa de difundir-se pela camada semipermeável.

A variação dos valores das tensões interfacial e superficial com a temperatura é mostrado na figuras 13 e 14, respectivamente.

3.3.5 Processo de microencapsulação

As amostras das emulsões de cada formulação foram alimentadas ao secador. As temperaturas de secagem do ar de entrada foram 180, 200 e 220°C para cada formulação, mantendo constante a temperatura de 90°C para o ar de saída. O produto recolhido na forma de pó foi armazenado em recipientes escuros para resguarda-los da luz e umidade e serem utilizados na caracterização do produto.

3.3.6 Caracterização do produto

A etapa final da microencapsulação do óleo essencial de laranja foi a determinação da umidade, densidade, retenção de óleo e caracterização da estrutura das microcápsulas. Como foi mencionado no planejamento experimental, foram obtidos nove (9) diferentes amostras de pó, três de cada formulação. As análises realizadas envolveram pesagens, destilação, extração e microscopia óptica e de varredura. Procederam-se todas as medidas em triplicata.

Os resultados da caracterização do produto encontram-se nas tabelas 6, 7 e 8 para as formulações 1, 2 e 3, respectivamente.

3.3.6.1 Umidade

O conteúdo de umidade das amostras de pó foi determinado em estufa com circulação de ar na temperatura de 105°C por 5 horas. Após a secagem as amostras foram colocadas em dessecadores e pesadas novamente em balança analítica, determinando por diferença de peso o conteúdo de umidade segundo o método recomendado por BHANDARI *et al.* (1992).

3.3.6.2 Densidade

A densidade das partículas foi determinada pelo método do picnômetro usando tolueno (BHANDARI *et al.*, 1992) consistente em:

1. Pesar um picnômetro vazio (m_{pv}).
2. Encher de tolueno o picnômetro e pesa-lo (m_{pt}). Densidade do tolueno 0,866 g/ml a 25 °C (d_t).
3. Esvaziar, lavar e secar o picnômetro.
4. Colocar uma amostra de aproximadamente 5g (m_a) no picnômetro e fazer a pesagem (m_{pta}).
5. Completar o picnômetro com tolueno (m_{pta}).
6. Calcular a massa do tolueno deslocado,

$$m_{td} = m_{pt} - [(m_{pta} - m_{pa}) + m_{pv}]$$

7. Sabendo que o volume da amostra (v_a) é igual ao volume do tolueno deslocado (v_{td}), calcular:

$$v_a = \frac{m_{td}}{d_t}$$

8. Calcular a densidade da amostra,

$$d_a = \frac{m_a}{v_a}$$

3.3.6.3 Retenção do óleo na superfície e no interior da microcápsula

Os procedimentos para a determinação da retenção do óleo essencial de laranja na superfície e no interior das microcápsulas foram (SANKARIKUTTY *et alii.*, 1988; ANKER & REINECCIUS, 1988):

1. Pesar um erlenmeyer vazio (m_{ev}) e papel filtro (m_{pf}).
2. Acrescentar uma amostra de aproximadamente 25 g (m_{alu}) e pesar tudo junto (m_{ea}).
3. Calcular a massa da amostra inicial "seca" (m_{ais}), subtraindo a porcentagem de umidade.
4. Calcular a massa teórica de óleo total (superficial + interno) retido na microcápsula (m_{ott}) como:

$$m_{ott} = \frac{m_{ais} \cdot (\text{porcentagem de óleo na emulsão})}{(\text{sólidos totais na emulsão considerando o óleo})}$$

5. Acrescentar 30 ml de hexano, lavando levemente durante 10 min da superfície das microcápsulas.
6. Separar o hexano por filtração. Notamos que fica amostra lavada tanto no papel filtro como no erlenmeyer.
7. Secar o sólido retido no papel de filtro e o resíduo do erlenmeyer em estufa a 105°C por 5 horas.
8. Resfriar as amostras em dessecador por uma hora
9. Pesar as amostras do papel filtro (m_{pfas}) e do erlenmeyer (m_{eas}).

$$m_{o, \text{sup}} = m_{ea} - (m_{pfas} + m_{eas} + m_{ev} + m_{pf})$$

10. Calcular a massa de óleo retido na superfície,
11. Calcular o índice de retenção de óleo na superfície,

$$r_{o, \text{sup}} = \frac{(m_{o, \text{sup}} \cdot 100)}{m_{ott}}$$

12. Calcular a massa da amostra sem óleo na superfície,

$$m_{a.o.supe} = m_{ais} - m_{o.supe}$$

13. Colocar a amostra sem óleo na superfície em balão de 500 ml com 200 ml de água destilada e 3 ml de ácido sulfúrico concentrado.
14. Destilar, recolhendo o destilado em proveta de 250 ml, a qual contém 20 ml de ácido sulfúrico (ao 10%).
15. Medir o volume da fase oleosa (v_{fo}).
16. Calcular a massa da fase oleosa,

$$m_{fo} = \frac{v_{fo}}{\text{densidade do óleo}}$$

17. Calcular o índice de retenção de óleo no interior da microcápsula,

$$x_{o.inte} = \frac{m_{fo} \cdot 100}{m_{ott}}$$

Os resultados são apresentados nas tabelas 6,7 e 8.

3.3.6.4 Caracterização superficial e diâmetro das microcápsulas

A estrutura e diâmetro das microcápsulas foram observadas ao microscópio eletrônico de varredura (m.e.v.). O diâmetro das microcápsulas também foi medido ao microscópio óptico (m.o.), no qual foram fotografadas as amostras com ampliações de 400 a 1.000 vezes. Por outro lado, as amostras utilizadas para o m.e.v. foram colocadas em dessecadores durante vários dias, metalizadas com ouro em alto vácuo (*sputtering*), observadas e fotografadas com aceleração de 10 kilovolts. Os fatores de ampliação utilizados foram 500, 750 e 1500 vezes.

Os valores dos diâmetros das microcápsulas estão nas tabelas 6, 7 e 8.

As figuras de nº 15 a nº 20 mostram os valores dos diâmetros e as estruturas das microcápsulas obtidas nas três formulações.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Matérias Primas

As características estruturais das matérias primas foram as seguintes:

- O Capsul conservou a estrutura granular e cristalina original do amido de milho apresentando a *cruz de malta* sob luz polarizada ao m.o. Mostrou fissuras na região do hilo mas sempre manteve-se reconhecível como grânulo de amido.
- A goma arábica apresentou-se ao m.o. como um pó, não tendo as partículas formas ou dimensões predominantes.
- A maltodextrina apresentou também partículas irregulares quanto à forma e, possivelmente as porções de maltose apresentaram-se como cristais aciculares e quebrados
- Após a preparação das emulsões a forma original de cada matéria prima foi modificada porque todas as três apresentaram embebição pelo óleo de laranja. Após a secagem por atomização ocorreu a formação de uma nova estrutura, a microcápsula como veremos nos itens a seguir.

4.2 Emulsão

As emulsões preparadas para as três formulações apresentaram o seguinte aspecto: amarelo verde para as formulações 1 e 2 e amarelo claro para a emulsão 3. As emulsões que continham goma arábica por serem diferentes da que foi utilizada no teste preliminar, apresentaram porcentagem baixa de restos celulósicos.

4.2.1 Viscosidade, pH e densidade

Os resultados da viscosidade para as emulsões das três formulações apresentam-se na tabela 5. Observa-se que os valores de viscosidade são baixos, menores que $500 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$ sendo adequados para o bombeamento ao atomizador. Isto

se explica ao fato de que o encapsulante tem fração volumétrica maior do que a do óleo, determinando a viscosidade da emulsão. A relação volumétrica sólidos/óleo nas três formulações é 82/18. Nas formulações 1 e 3, onde tem-se a combinação maltodextrina/Capsul, observa-se que a viscosidade é mais alta do que na formulação 2, na qual houve a combinação de goma arábica/maltodextrina. Poder-se-ia pensar que a relativa maior viscosidade aparente da formulação 3, devido a uniformidade no diâmetro de seus glóbulos, influenciaria na formação das gotículas atomizadas produzindo microcápsulas com rachaduras, porém isto não aconteceu, como mostram as fotografias das figuras 17 e 20.

As medidas do pH e da densidade estão também na tabela 5. As três formulações apresentaram pH=4, com variações muito pequenas. A formulação 1 mostrou a maior densidade.

TABELA 5. Características das emulsões para as três formulações (a 25°C)

Formulação	Viscosidade [x10 ⁻³ Pa.s]	pH	Densidade [g/ml]	Diâmetro dos glóbulos [µm]
1	84.8±0.87	4,02	1,50	0,5 - 6,0
2	4.3±1.97	4,43	1,14	0,5 - 5,0
3	150.8±6.23	3,49	1,16	0,5 - 1,0

4.2.2 Estabilidade

As curvas de estabilidade e tempo de centrifugação para as três formulações estão na figura 9. A curva da formulação 3 mostra que a absorvância é praticamente constante para diferentes tempos de centrifugação, indicando estabilidade da emulsão, que pode ser atribuída à presença do Capsul. Já as formulações 1 e 2 atingiram o mesmo nível de absorvância após um certo período de centrifugação (15min para a formulação 1 e 30min para a 2), provavelmente pela influência da goma arábica,

mantendo-se estáveis após este intervalo de tempo. Esse nível de absorvância supõe-se foi conseguido mais rapidamente na formulação 1 pela presença do Capsul. As fotografias das figuras 10, 11 e 12 mostram a distribuição dos glóbulos para as formulações 1, 2 e 3, respectivamente. As emulsões das formulações 1 e 2 apresentaram dispersão e homogeneização razoáveis, sendo que a formulação 2 apresentou coalescência e distribuição do diâmetro dos glóbulos heterogênea. Finalmente, a emulsão da formulação 3 mostrou uma elevada dispersibilidade e boa homogeneização.

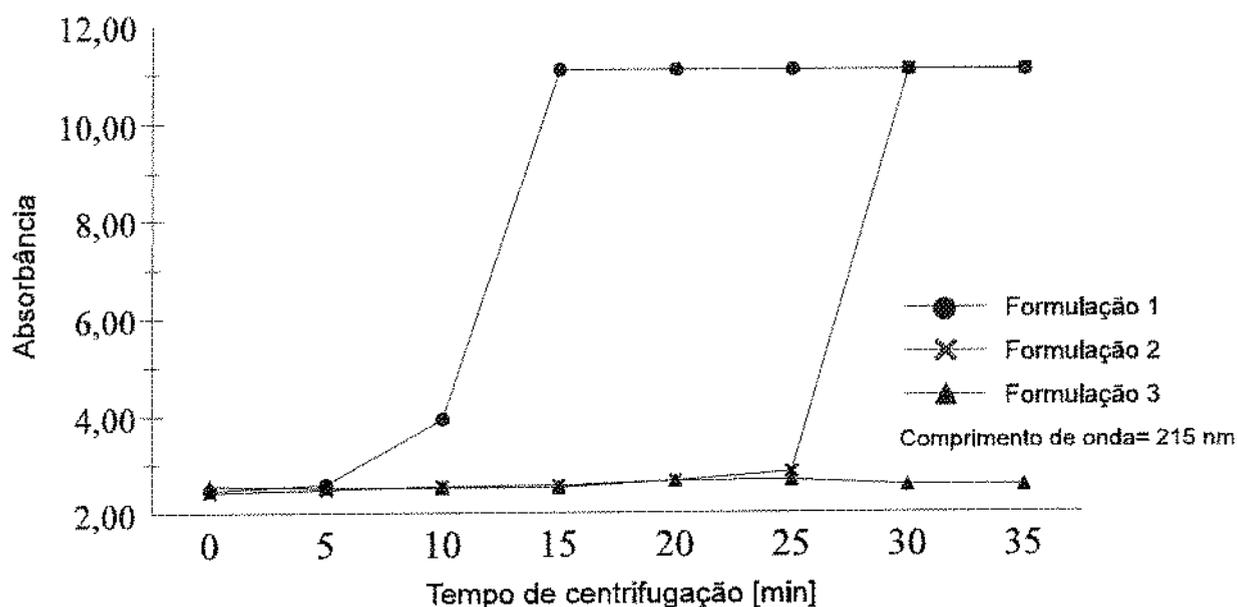


FIGURA 9. Curvas de estabilidade das emulsões para as três formulações (a 25 °C).

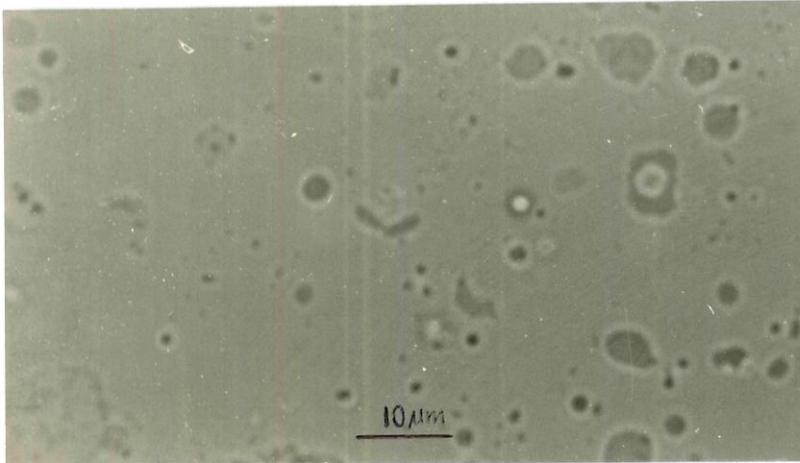


FIGURA 10. Emulsão da formulação 1 fotografada após 20 min de homogeneização.

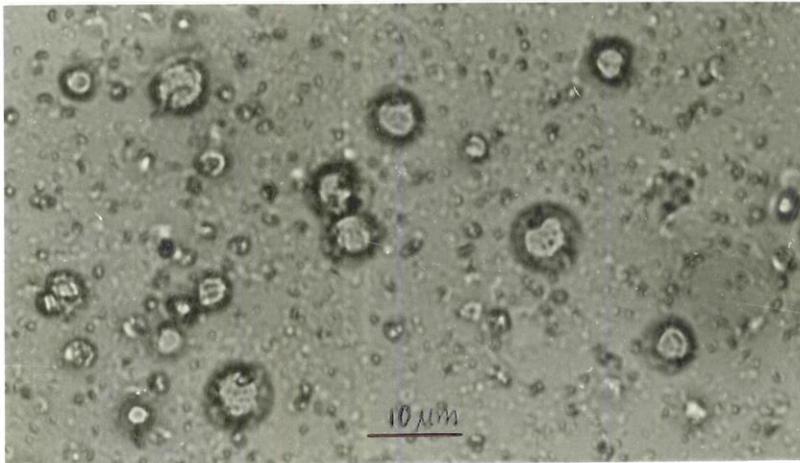


FIGURA 11. Emulsão da formulação 2 fotografada após 25 min de homogeneização.

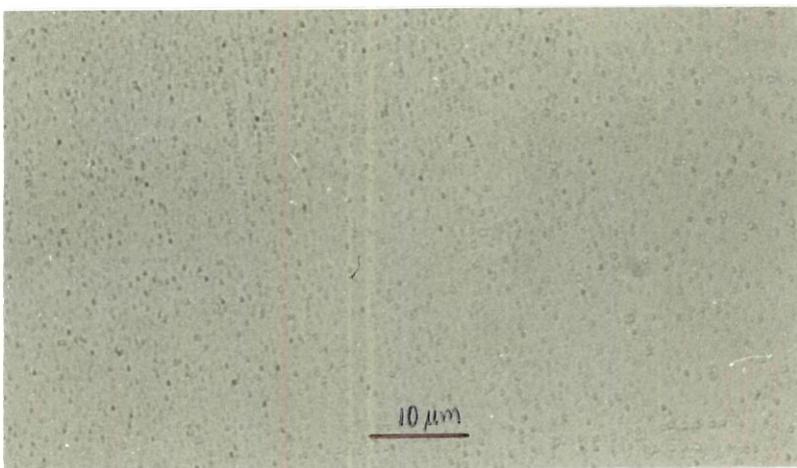


FIGURA 12. Emulsão da formulação 3 fotografada após 20 min de homogeneização.

4.2.3 Diâmetro dos glóbulos

Na tabela 5 são apresentados os valores dos diâmetros dos glóbulos das emulsões para as três formulações, cujos valores indicam que as mesmas podem ser classificadas como dispersões coloidais ou suspensões. Observa-se que as três emulsões têm distribuições de diâmetros dos glóbulos que concordam com o grau de estabilidade mostrado no item anterior. As distribuições das formulações 1 e 2 mostraram-se mais dispersas pela influência de seus relativos valores elevados de tensão interfacial (vide fig. 13), os quais devem-se possivelmente à presença de goma arábica. As três formulações, embora com distintos diâmetros de glóbulos, ainda são considerados de pequeno valor. A formulação 3, em particular, mostrou os menores valores.

4.2.4 Tensões interfacial e superficial

A figura 13 mostra a variação das tensões interfaciais com a variação da temperatura. A formulação 2 apresentou valores elevados de tensão interfacial interferindo com a completa homogeneização da emulsão, resultando uma distribuição do diâmetro dos glóbulos não homogênea, com coalescência dos mesmos (vide fig. 10), o que provavelmente deva-se à presença da goma arábica. Pela mesma razão, resultados similares foram obtidos para a formulação 1 no que se refere à distribuição de diâmetro dos glóbulos e coalescência (vide fig. 11), embora a tensão interfacial tenha menor valor. Os valores relativamente baixos da tensão interfacial e em consequência a homogeneização adequada (vide fig. 12) da formulação 3, mostram a influência do Capsul.

As curvas de variação da tensão superficial com respeito à temperatura para as três formulações encontram-se na figura 14. Em geral os valores apresentados são similares nas três formulações para a faixa de temperatura de 25 a 50°C, com ligeiras diferenças. Das curvas observadas supõe-se o comportamento da tensão superficial mantenha-se similar para as três formulações, até a temperatura da emulsão atinga as temperaturas de secagem (180, 200 e 220°C). Efetivamente isto pôde ser corroborado

pelos valores, também similares, da densidade das microcápsulas (vide tabelas 6, 7 e 8).

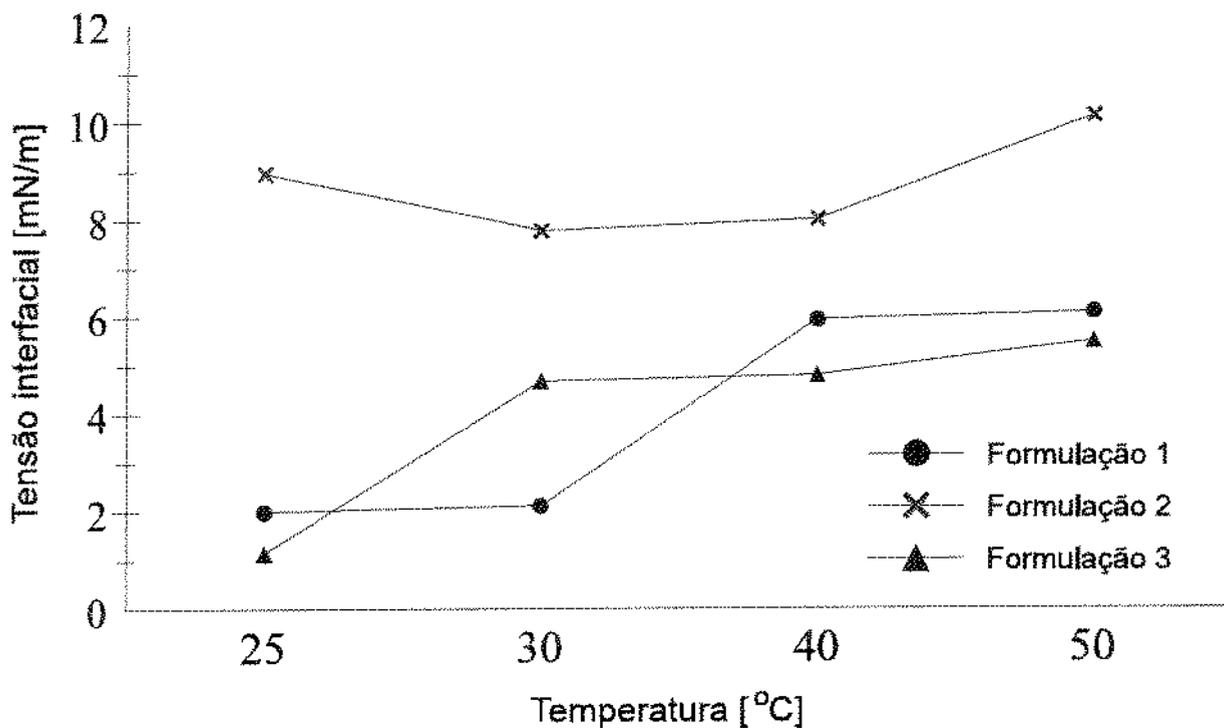


FIGURA 13. Curvas de tensão interfacial com a variação da temperatura para as três formulações.

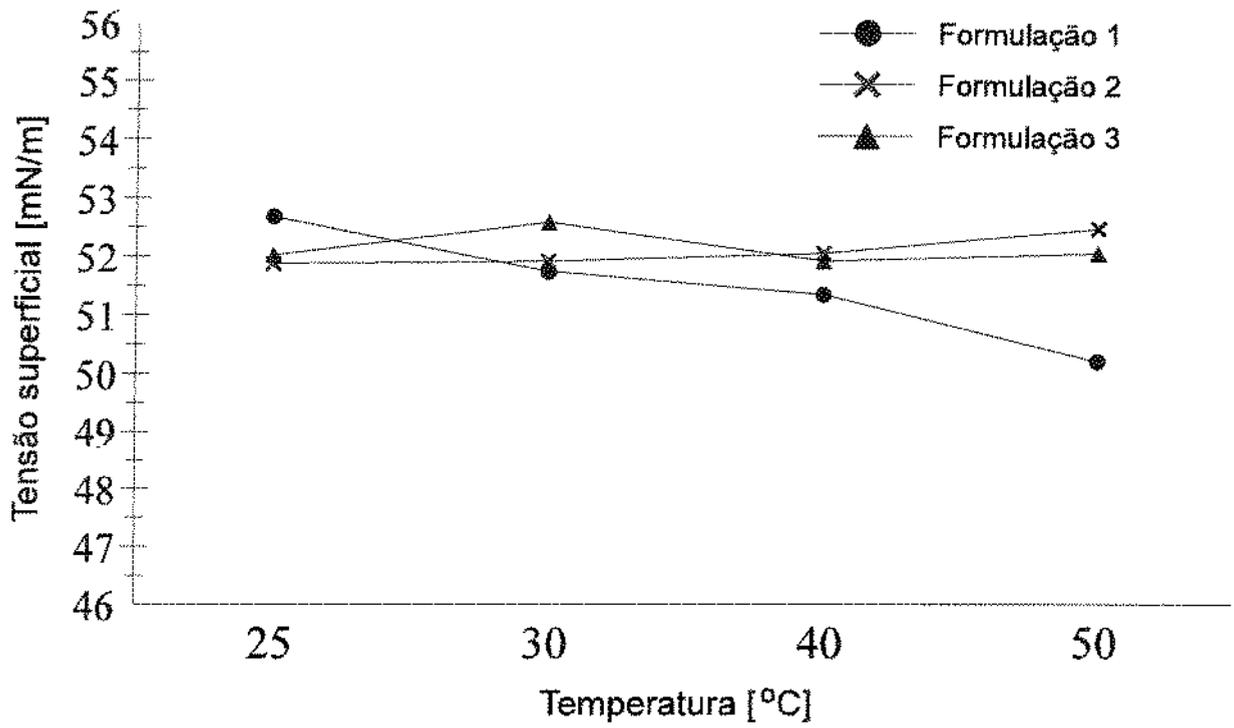


FIGURA 14 Curvas de tensão superficial com a variação da temperatura para as três formulações.

4.3 Produto

Os produtos finais, após a secagem por atomização, apresentaram características de aparência similares, sem macroaglomerados e coloração ligeiramente amarela para as três formulações. Examinados ao m.o. a semelhança das três formulações era evidente. Os produtos resultantes eram, quanto à forma, totalmente distintos das matérias primas das formulações. As novas estruturas formadas apresentaram-se aproximadamente esféricas (globosas), as quais são mostradas nas figuras 15 a 20.

4.3.1 Diâmetro das microcápsulas

Nas tabelas 6, 7 e 8 foram resumidos os valores relativos dos diâmetros das microcápsulas, medidas tanto no m.o. quanto no m.e.v. Para todas as formulações a alta concentração de sólidos iniciais influenciou o diâmetro das microcápsulas, com valores na faixa de 1,5 a 34,8 μm , já obtidos por CHANG *et al.* (1988).

Pode-se observar na tabela 8 que o diâmetro das microcápsulas da formulação 3, é ligeiramente menor do que as outras duas formulações, o que deve-se em parte à presença do Capsul o qual proporcionou uma emulsão com glóbulos de pequeno diâmetro (emulsão estável), embora a viscosidade desta formulação seja a mais elevada. Diâmetros das microcápsulas:

Formulação 1

$$2,2 < \text{Diâmetro } (\mu\text{m}) < 34,8$$

Formulação 2

$$1,5 < \text{Diâmetro } (\mu\text{m}) < 29,7$$

Formulação 3

$$1,8 < \text{Diâmetro } (\mu\text{m}) < 22,8$$

Nas formulações 1 e 2 a viscosidade influiu mais do que a estabilidade das emulsões determinada pelo diâmetro dos glóbulos, a qual foi similar nos dois casos, portanto apresentaram valores maiores do diâmetro das microcápsulas.

TABELA 6. Características físicas das microcápsulas para a formulação 1.

Temperatura de secagem [°C]	Diâmetro das microcápsulas [µm]	Densidade [g/ml]	Umidade (b.u.) [%]	Óleo		
				na superfície [%]	no interior [%]	Total retido [%]
180	2,2 - 34,8	1,182±0,014	3,657±0,097	7,379±0,394	84,404±0,2	91,783±0,624
200	2,2 - 18,0	1,132±0,005	2,643±0,073	4,420±0,379	85,861±2,0	90,281±2,387
220	2,2 - 28,8	1,010±0,008	1,753±0,081	11,004±0,588	82,507±3,2	93,511±3,878

TABELA 7. Características físicas das microcápsulas para a formulação 2.

Temperatura de secagem [°C]	Diâmetro das microcápsulas [µm]	Densidade [g/ml]	Umidade (b.u.) [%]	Óleo		
				na superfície [%]	no interior [%]	Total retido [%]
180	1,5 - 21,0	1,220±0,011	2,973±0,042	7,695±0,950	72,012±0,6	79,707±1,640
200	2,4 - 26,9	1,236±0,012	3,057±0,107	6,272±0,563	71,496±1,2	77,768±1,843
220	3,3 - 29,7	1,204±0,011	3,307±0,026	2,716±1,396	74,341±1,2	77,057±2,666

TABELA 8. Características físicas das microcápsulas para a formulação 3.

Temperatura de secagem [°C]	Diâmetro das microcápsulas [µm]	Densidade [g/ml]	Umidade (b.u.) [%]	Óleo		
				na superfície [%]	no interior [%]	Total retido [%]
180	2,9 - 18,6	1,155±0,015	2,651±0,466	2,126±2,321	90,902±0,6	93,028±2,971
200	2,9 - 21,6	1,120±0,001	2,888±0,020	1,267±0,135	93,248±2,3	94,515±2,455
220	1,8 - 22,8	1,014±0,003	2,093±0,063	3,712±0,773	90,167±0,2	93,879±1,043

4.3.2 Umidade

Em todos os casos obtiveram-se valores relativamente baixos de umidade (vide tabelas 6, 7 e 8). Na formulação 1 o conteúdo de água nas microcápsulas diminuiu com a temperatura de secagem, obtendo-se o menor valor para a temperatura de 220°C. Já nas outras formulações não observou-se clara dependência entre a temperatura de secagem e o valor da umidade das microcápsulas.

4.3.3 Densidade

Para as formulações 1 e 3 pode-se observar que há dependência da densidade do produto com a temperatura do ar de entrada. Para temperaturas baixas os valores da densidade foram mais elevados, com variação de 4,2% da temperatura de 180 a 220°C (para a formulação 1) e uma variação de 12% para a formulação 3. Para a formulação 2 na temperatura de 200°C obteve-se o maior valor da densidade.

Como mencionado anteriormente as curvas de tensão superficial, para as três formulações, tiveram comportamento similar com a variação da temperatura, portanto à sua influência na densidade do pó foi pouco significativa.

Pode-se notar que a densidade do produto obtido, para as três formulações, teve relação inversa proporcional à viscosidade das emulsões, confirmando de que o tamanho das gotículas atomizadas dependem desta variável. Assim para a formulação 2 que teve a menor viscosidade (vide tabelas 5, 6, 7 e 8), obteveram-se valores maiores de densidade do que nas formulações 1 e 3.

O grau de estabilidade das emulsões, para as três formulações, influenciou inversamente a densidade do produto. Isto é, para a formulação 3 que mostrou a melhor estabilidade resultou uma densidade menor do pó. A formulação 2 cujo grau de estabilidade foi o médio, dentre as três formulações, mostrou também valores de densidade intermediários em relação as outras formulações.

4.3.4 Retenção superficial do óleo

Na formulação 3 ocorreu a menor retenção de óleo na superfície da casca das microcápsulas (vide tabela 8), a qual mostrou diâmetro de glóbulos na emulsão pequenos, provavelmente devido à presença do Capsul. Observa-se também que não há uma dependência clara da retenção superficial de óleo com a variação da temperatura de secagem; o menor valor foi obtido à temperatura de secagem de 220°C.

A formulação 1 também não apresenta clara relação da retenção superficial do óleo com a temperatura de secagem, observando-se elevados níveis de retenção principalmente para as temperaturas de 180°C e 220°C. Na formulação 2 observa-se que na maior temperatura menor retenção, obtendo-se elevados índices para 180 e 200°C. Esses valores de retenção para ambas as formulações resultaram da grande variação de diâmetro dos glóbulos nas emulsões e possivelmente devido à presença da goma arábica.

4.3.5 Retenção interna do óleo

A adição do Capsul nas formulações foi determinante para obter bons índices de retenção de óleo no interior das microcápsulas. A formulação 3 teve a maior concentração de Capsul e portanto o maior valor de retenção (91,44% em média), como observa-se na tabela 8. A formulação 1 com concentração de Capsul menor do que na formulação 3, obteve-se valores intermediários de retenção, em média 84,26% (vide tabela 6). Já na formulação 2, a qual não teve Capsul, resultou em valores baixos de retenção (vide tabela 7), em média 72,62%.

Os valores de retenção interna obtidos estão em concordância também com o diâmetro de glóbulos e portanto com o nível de estabilidade mostrado pelas emulsões, isto é, para a formulação 3 com elevado nível de estabilidade obteve-se o maior valor de retenção e para a formulação 2 que mostrou baixa estabilidade obteve-se baixas retenções. As três formulações não mostraram dependência bem definida com a temperatura do ar de secagem.

4.3.6 Estrutura das microcápsulas

As fotografias 15, 16 e 17 tiradas no m.o. mostram as estruturas das microcápsulas dos pós obtidos das três formulações para cada uma das temperaturas de secagem. Da mesma forma as estruturas obtidas em m.e.v. estão nas fotografias 18, 19 e 20 para as formulações 1, 2 e 3, respectivamente.

Nas fotografias da figura 15 (formulação 1) as microcápsulas têm diâmetros variáveis e tendem a agrupar-se. As fotografias da figura 16 mostram que a formulação 2 mesmo com ausência do Capsul, forma microcápsulas muito semelhantes à formulação 1. A agregação das partículas sobre a superfície das microcápsulas maiores está bem demonstrada na figura 16c. Na formulação 3 (fotografias da figura 17), as microcápsulas estão pouco aglomeradas e as deformações superficiais são menores, destacando-se microcápsulas esféricas e compactas. Para as três formulações, os três tratamentos térmicos não modificaram a forma das microcápsulas.

As microcápsulas da formulação 1 (figura 18a-18f) apresentaram maior variação nos seus diâmetros provavelmente devido a presença de entumescimentos, predominando as microcápsulas com superfície rugosa. Entretanto algumas microcápsulas quando atingem conformação esférica (figura 18c, C) quebram-se no manuseio e demonstram possuir parede porosa (figura 18d, D). Para as partículas obtidas com a temperatura de secagem de 180°C o entumescimento é acentuado, entretanto nas partículas obtidas com a temperatura de 200°C observa-se menor grau de entumescimento, já nas partículas obtidas a 220°C observam-se microcápsulas com grau de entumescimento maior.

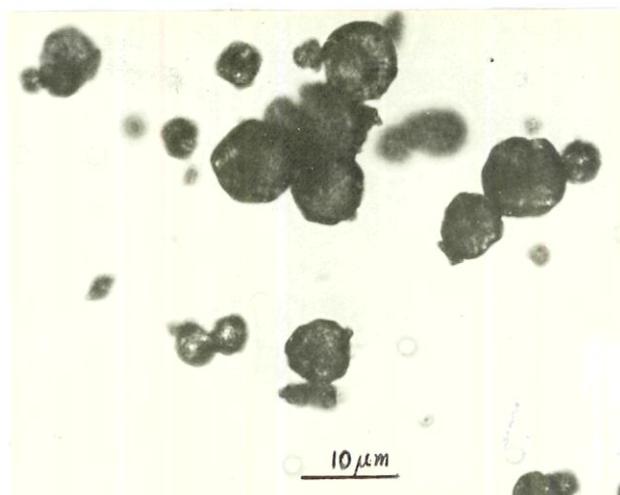
Na formulação 2 (figura 19a-19f) a maioria das microcápsulas apresentam-se com entumescimentos, enrugamentos e orifícios ou crateras resultantes da formação de bolhas de vapor no interior da microcápsula, durante a secagem. Os índices de retenção superficial de óleo diminuíram com a elevação da temperatura de secagem (tabela 7); observando-se as paredes das microcápsulas fica evidenciado que na temperatura de 220°C as paredes mostram formas mais definidas e com deformações

menores. Em particular observa-se que as cascas das microcápsulas com a temperatura de secagem de 200°C apresentam número maior de orifícios e a retenção de óleo também foi menor (tabela 7).

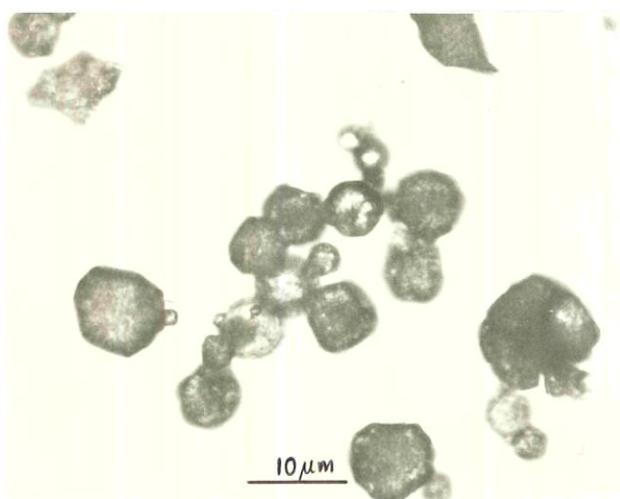
As microcápsulas da formulação 3 (figura 20a-20f) apresentaram entumescimentos em menor grau e rugosidades mais leves na sua superfície, com formas mais definidas, globosas e compactas com a presença mínima de rachaduras e orifícios. A retenção de óleo interno nas microcápsulas obtidas a 180 e 220°C são similares (tabela 8), porém as retenções superficiais entre essas temperaturas diferem em 42,7%, o que pode ser corroborado observando que as partículas obtidas a 220°C apresentam aglomerações que praticamente não são observadas a 180°C. As microcápsulas obtidas a 200°C apresentaram os melhores índices de retenção interna e superficial de óleo e isto comprova-se com as observações das figuras 20c e 20d, as quais mostram pouco entumescimento e não apresentando outras deformações.

Em geral, os resultados obtidos mostram que a formulação 1 (maltodextrina/goma arábica/Capsul) e a formulação 3 (maltodextrina/Capsul) dão como resultado microcápsulas com cascas melhor formadas, e maior retenção de óleo. No entanto na formulação 2 (maltodextrina/goma arábica) resultaram microcápsulas com formas heterogêneas, deformadas e com menor retenção interna de óleo.

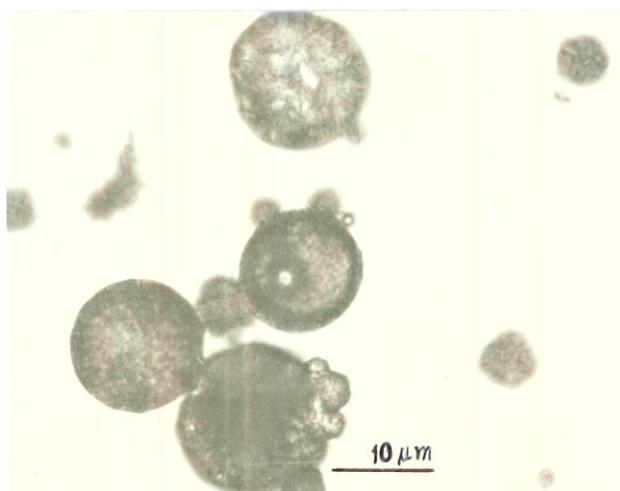
As microcápsulas de todas as formulações mostraram mesma velocidade de embebição e demonstraram que as suas estruturas resultaram da interação da mistura maltodextrina e/ou goma arábica e/ou Capsul.



a. 180°C

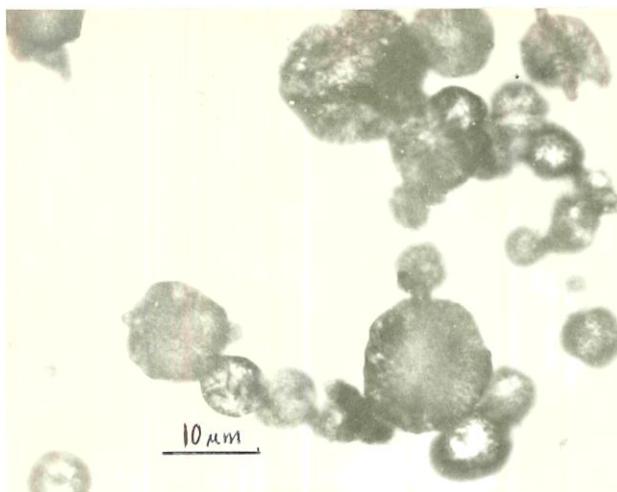


b. 200°C

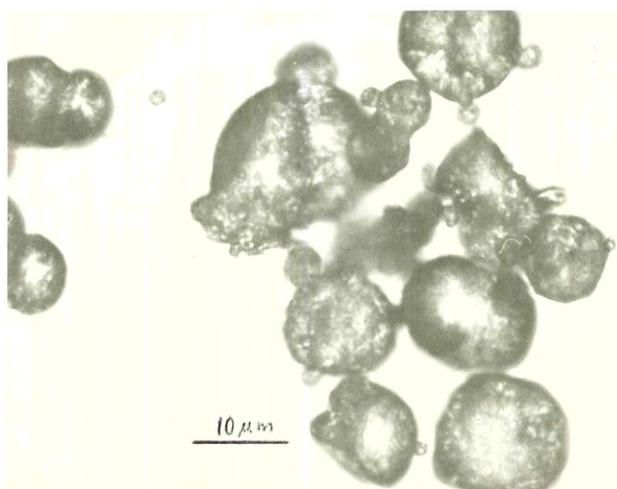


c. 220°C

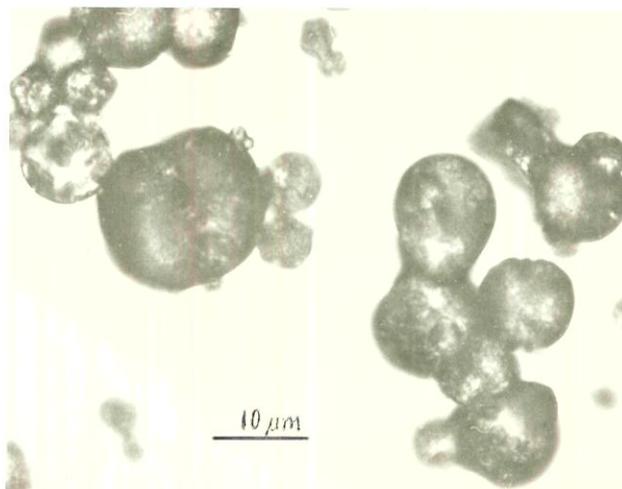
FIGURA 15. Microcápsulas mostradas em m.o. da formulação 1 a diferentes temperaturas de secagem. a. 180°C, b. 200°C e c. 220°C.



a. 180°C

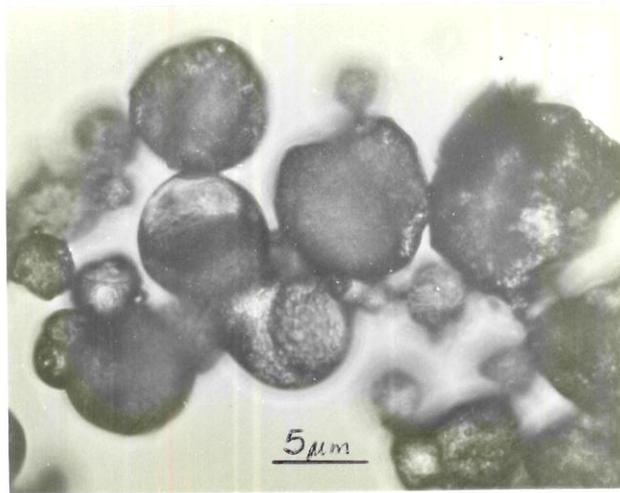


b. 200°C

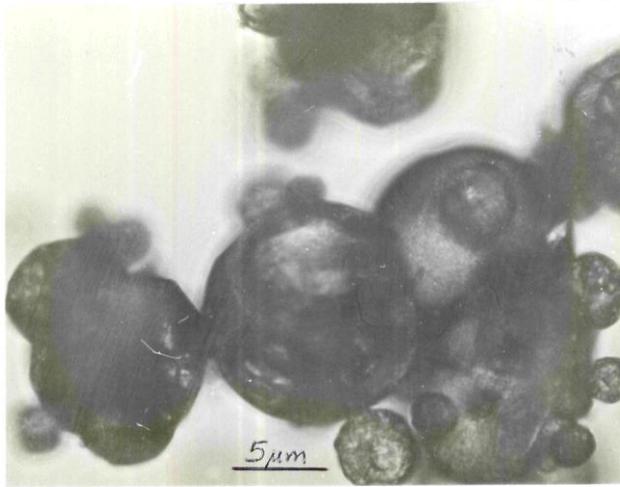


c. 220°C

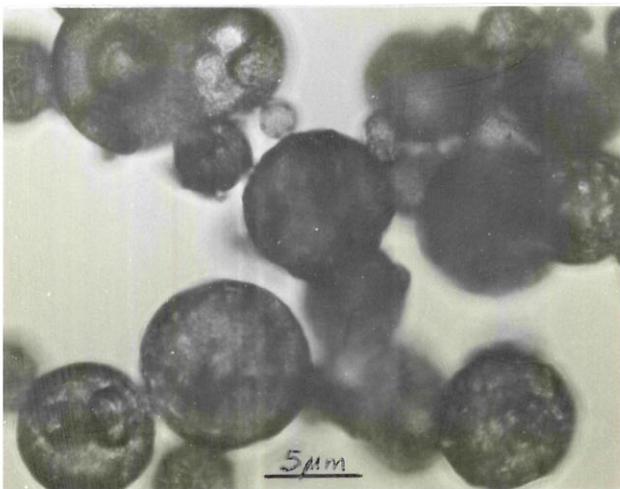
FIGURA 16. Microcápsulas mostradas em m.o. da formulação 2 a diferentes temperaturas de secagem. a. 180°C, b. 200°C e c. 220°C.



a. 180°C

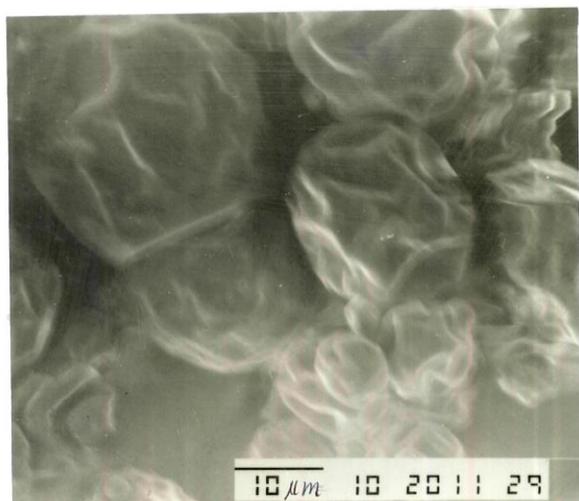


b. 200°C

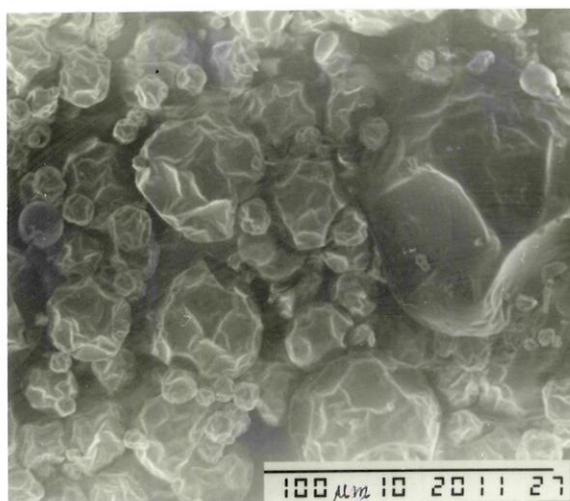


c. 220°C

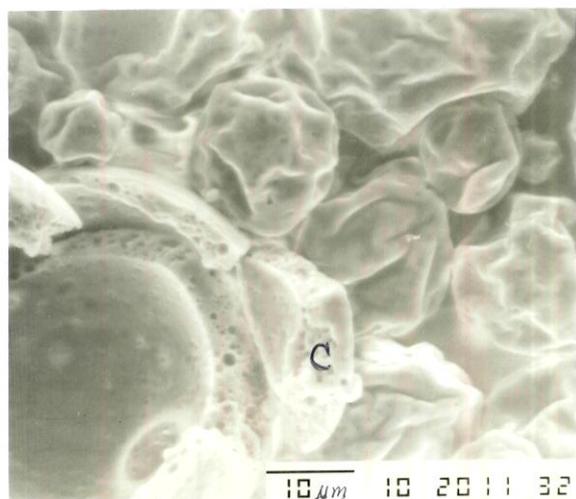
FIGURA 17. Microcápsulas mostradas em m.o. da formulação 3 a diferentes temperaturas de secagem. a. 180°C, b. 200°C e c. 220°C.



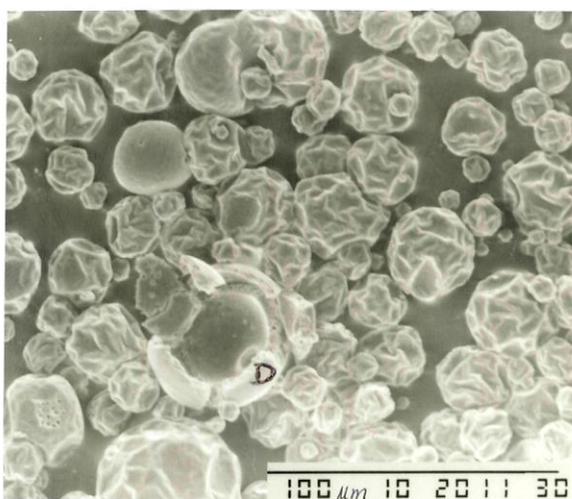
a.



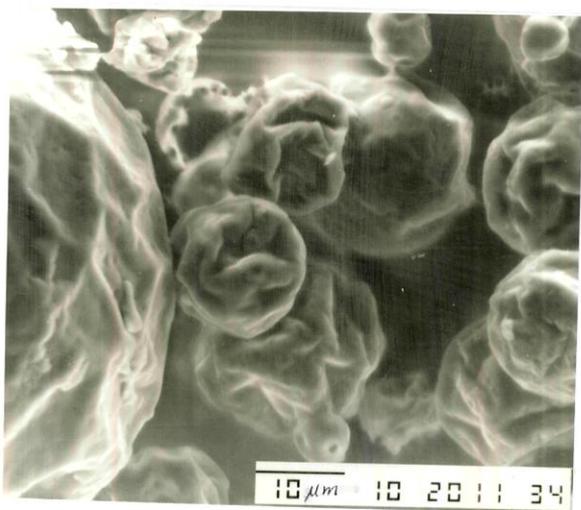
b.



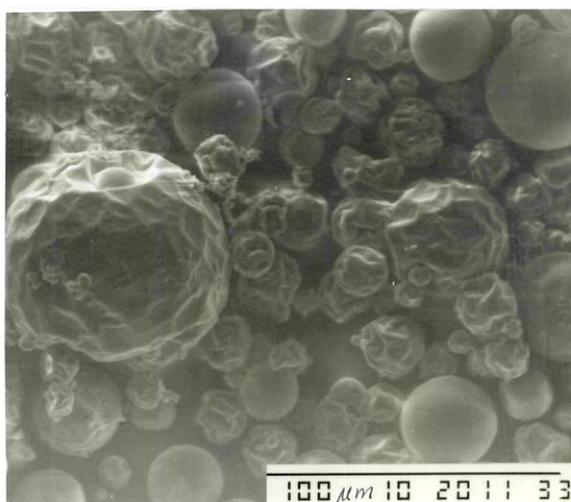
c.



d.

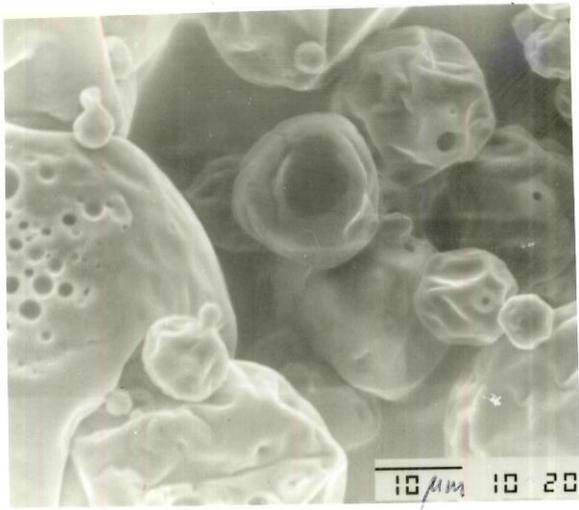


e.

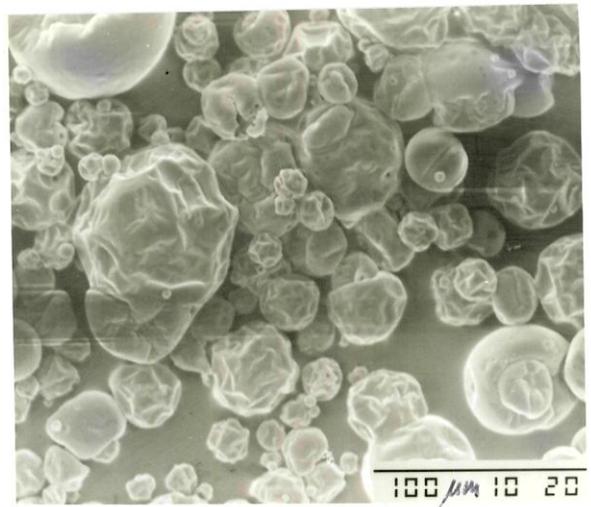


f.

FIGURA 18. Microcápsulas da formulação 1 mostradas em m.e.v. nas três temperaturas de secagem: a. e b. 180°C, c. e d. 200°C, e. e f. 220°C.



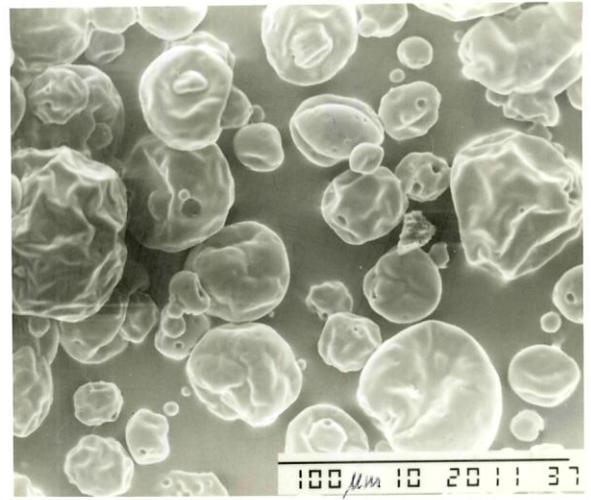
a.



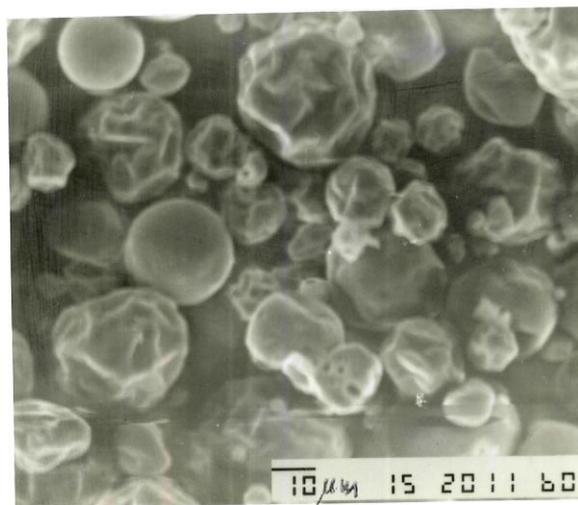
b.



c.

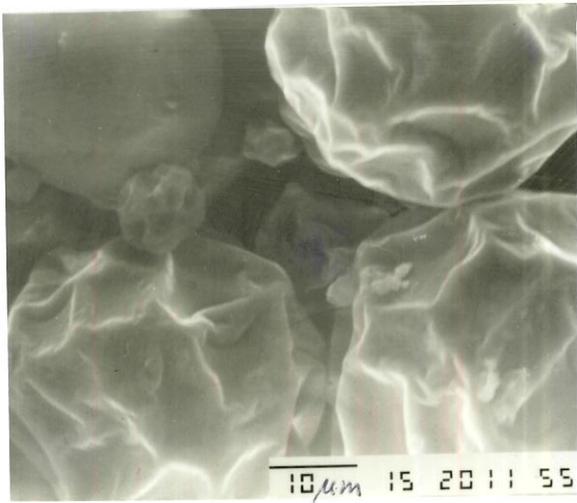


d.

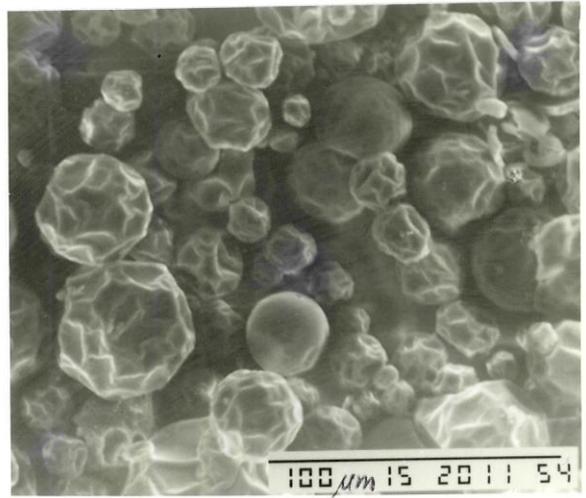


e.

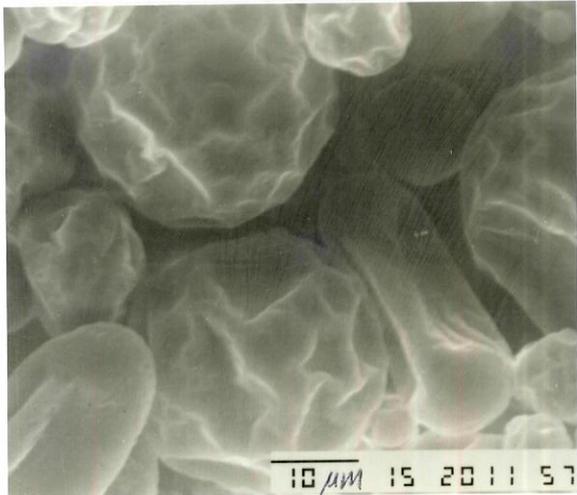
FIGURA 19. Microcápsulas da formulação 2 mostradas em m.e.v. nas três temperaturas de secagem: a. e b. 180°C, c. e d. 200°C, e. 220°C.



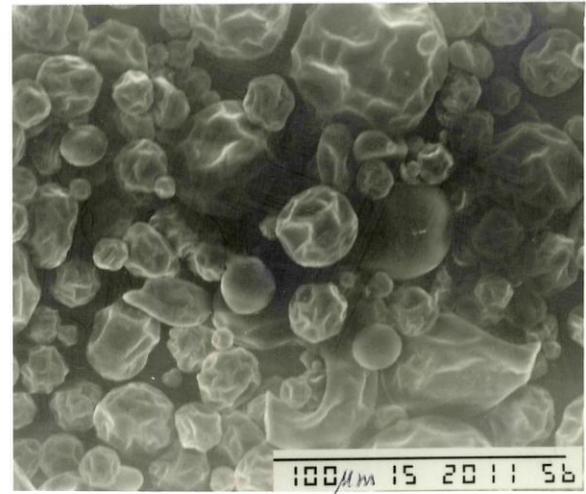
a.



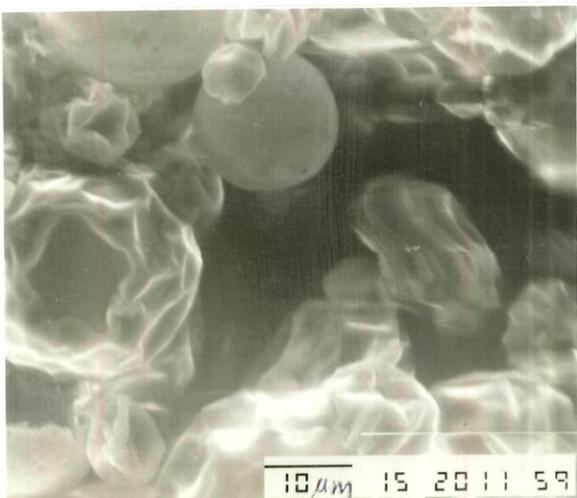
b.



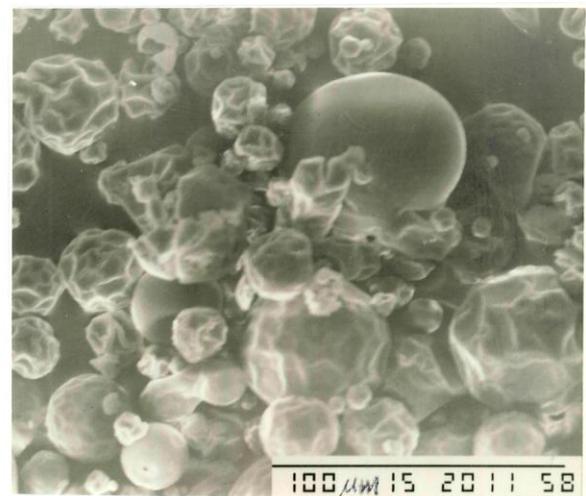
c.



d.



e.



f.

FIGURA 20. Microcápsulas da formulação 3 mostradas em m.e.v. nas três temperaturas de secagem. a. e b. 180°C, c. e d. 200°C, e. e f. 220°C.

5. OBSERVAÇÕES E CONCLUSÕES

1. A microencapsulação por atomização do óleo essencial de laranja é um processo complexo e depende de vários fatores tanto na preparação da emulsão quanto na secagem por atomização. Assim a escolha do tipo e concentração do encapsulante e homogeneização, na preparação da emulsão, são determinantes. A temperatura do ar de secagem, o diâmetro das gotículas atomizadas e algumas características da emulsão como viscosidade e tensão superficial, são determinantes na secagem.
2. A formulação com encapsulante maltodextrina/Capsul apresentou os melhores índices de retenção de óleo essencial de laranja, apesar da emulsão apresentar valores elevados de viscosidade o qual provocaria a formação de partículas grandes e portanto a diminuição da retenção, porém isto não aconteceu devido à estabilidade da emulsão.
3. A combinação de encapsulantes maltodextrina, goma arábica e Capsul apresentou menor retenção de óleo que a combinação maltodextrina/Capsul. Isto poderia levar à conclusão de excluir a goma arábica da formulação, porém a sua presença seria necessária devido ao seu efeito antioxidante, sendo preciso otimizar a sua concentração.
4. De forma geral a estrutura das microcápsulas para as três formulações estudadas não apresentou maior diferença, observando-se uma nova estrutura produto da interação das estruturas originiais dos agentes encapsulantes.
5. Em todas as formulações estudadas observou-se nas microcápsulas algum grau de porosidade, o que provavelmente deva-se à presença de alta concentração de maltodextrina.

5.1 Sugestões

1. Neste trabalho foi estudada o comportamento da composição maltodextrina, goma arábica e Capsul como material parede, porém não foram encontradas proporções ótimas para cada encapsulante. Propõe-se a otimização das proporções de maltodextrina, Capsul e goma arábica segundo a formulação 1. Para uma melhor avaliação da proteção contra a oxidação pelo material de parede proposto, deverá também ser estudado o tempo de armazenamento do produto obtido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFNOR. **Détermination de la Teneur en Huiles Essentielles**, Documentação AFNOR. NF V 03-409 Mai 1983, Paris, Association Française de Normalisation, 1983.
- ANANDARAMAN S. & REINECCIUS G.A. Stability of Encapsulated Orange Peel Oil. **Food Technology**, november, 88-93(1986).
- ANKER M. H. & REINECCIUS G. A. **Encapsulated Orange Oil**: Influence of Spray-Dryer Air Temperatures on Retention and Shelf Life. In: Flavor encapsulation (RISCH & REINECCIUS), ACS Symposium Series N.370, American Chemical Society, 1988, p. 78-86.
- ARAUJO O. Effects of Certain Preservatives on the Aging Characteristics of Acacia. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, **55**(6), 636-639(1966).
- BANGS W. E. & REINECCIUS G. A. Influence of Dryer Infeed Matrices on the Retention of Volatile Flavor Compounds During Spray Drying. **Journal of Food Science**, **47**, 254-259(1981).
- BHANDARI B. R., DUMOULIN E. D., RICHARD H. M. J., NOLEAU I. & LEBERT A.M. Flavor Encapsulation by Spray Drying: Application to Citral and Linalyl Acetate. **Journal of Food Science**, **57**(1), 217-221(1992).
- BOBBIO P. A. & BOBBIO F. O. **Química do Processamento de Alimentos**, Campinas, 1984. 232 p. Fundação Cargill.
- BOBBIO, F. O. & BOBBIO P. A. **Introdução à Química de Alimentos**, Campinas, 1985. 306 p. Fundação Cargill.

- BOMBEN J. L., BRUIN S., THIJSSSEN H. A. C. & MERSON R. L. **Aroma Recovery and Retention in Concentration and Drying of Foods**. In: *Advances in Food Research* (CHICHESTER C. O. *et alii.*). Academic Press, 1973, v. 20, p. 2-73.
- BOUDREAU A., RICHARDSON T. & AMUNDSON C. H. Spray-Dried Butter and Loss of Volatile Fatty Acids During Spray Drying. **Food Technology**, May, 100-103(1966).
- CHANG Y. I., SCIRE J. & JACOB B. **Effect of Particle Size and Microstructure Properties on Encapsulated Orange Oil**. In: *Flavor encapsulation* (RISCH & REINECCIUS), ACS Symposium Series N.370, American Chemical Society, 1988, p. 87-102.
- CROCKER D. C. & PRITCHETT D. E. Improved Encapsulated Citrus Oils: Modified Matrix Increases Moisture Resistance. **Food Technology**, January, 36-39(1978)
- DZIEZAK J. D. Microencapsulation and Encapsulated Ingredients. **Food Technology**, april, 136-151(1988).
- GLICKSMAN M. **Functional Properties of Hydrocolloids**. In: *Food Hydrocolloids*. Florida, CRC Press, 1982. v. 1, 219 p.
- JACKSON L. S. & LEE K. Microencapsulation and the Food Industry. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol.**, **24**, 289-297(1991).
- JOHNSON J. D. & VORA J. D. Natural Citrus Essences. **Food Technology**, December, 92-97(1983).
- KENYON M. M. & ANDERSON R. J. Maltodextrins and Low-Dextrose-Equivalence Corn Syrup Solids. In: **Flavor encapsulation** (RISCH & REINECCIUS), p. 7-11, ACS Symposium Series N.370, American Chemical Society, 1988.

- KING W., TRUBIANO P. & PERRY P. Modified starch encapsulating agents offer superior emulsification, film forming, and low surface oil. **Food Product Development**, December, 54-57(1976).
- KNEULE F. **El Secado**. In: Enciclopedia de la Tecnología Química, Tomo I. Bilbao, URMO S. A. DE EDICIONES, 1976.
- KRÜSS GmbH. **Processor Tensiometer K12 User's Manual**. RHEOLOGIE UND GRENZFLÄCHENCHEMIE. Hamburg, 1992.
- LYNCH M. & GRIFFIN W. **Food Emulsions**. In: Emulsion and emulsion technology (LISSANT K. J.). New York, Surfactant Science Series, 1974, v. 6, p. 249-289.
- MARSHALL W. R. **Atomization and Spray Drying** OEA, monograph series, 1954. v.50, n.2.
- MASTERS K. **Spray Drying**, London, Leonard Hill Books, 1972.
- MENTING L. C. & HOOGSTAD B. Volatiles Retention During the Drying of Aqueous Carbohydrate Solutions. **J. of Food Science**, **32**, 87-90(1967).
- MENTING L. C., HOOGSTAD B. & THIJSSSEN H. A. C. Aroma retention during the drying of liquid foods. **J. Food Technology**, **5**, 127-139(1970).
- MOSHONAS M. G. & SHAW P. E. Quantities of Volatile Flavor Components in Aqueous Orange Essence and in Fresh Orange Juice. **Food Technology**, November, 100-103(1986).
- OSMAN M. E., WILLIAMS P. A., MENZIES A. R. & PHILLIPS, G. O. Characterization of Commercial Samples of Gum Arabic. **J. Agric. Food Chem**, **41**(1), 71-77(1993).

- REINECCIUS G. A. **Spray-drying of Food Flavors**. In: Flavor encapsulation (RISCH & REINECCIUS), ACS Symposium Series N.370, American Chemical Society, 1988, p. 56-66.
- REINECCIUS G. A. Carbohydrates for Flavor Encapsulation. **Food Technology**, march, 144-146(1991).
- REINECCIUS G. A. & COULTER S. T. Flavor Retention During Drying. **J. Dairy Science**, **52**(8), 1219-1223(1969).
- RISCH S. J. & REINECCIUS G. A. **Spray-dried orange oil: effect of emulsion size on flavor retention and shelf stability**. In: Flavor encapsulation (RISCH & REINECCIUS), ACS Symposium Series N.370, American Chemical Society, 1988, p. 67-77.
- ROBINSON D. S. **Bioquímica y valor nutritivo de los alimentos**. Zaragoza, Editorial ACRIBIA S.A., 1991.
- ROSENBERG M., KOPELMAN I. J. & TALMON Y. A Scanning Electron Microscopy Study of Microencapsulation. **J. of Food Science**, **50**, 139-144(1985).
- ROSENBERG M., KOPELMAN I. J. & TALMON Y. Factors Affecting Retention in Spray-Drying Microencapsulation of Volatile Materials. **J. Agric. Food Chem.**, **36**, 1288-1294(1990).
- RULKENS W. H. & THIJSSSEN H. A. C. The retention of organic volatiles in spray-drying aqueous carbohydrates solutions. **Journal Food Technology**, **7**, 95-105(1972).
- RULKENS W. H. & THIJSSSEN H. A. C. Numerical solution of diffusion equations with strongly variable diffusion coefficients. **Trans. Inst. Chem. Engrs**, **47**, 292-

298(1969).

SANKARIKUTTY B., SREEKUMAR M. M., NARAYANAN C. S. & MATHEW A. G. Studies on Microencapsulation of Cardamon Oil by Spray Drying Technique. **J. Fd. Sci. Technol.**, **25**(6), 352-356(1988).

SHAHIDI F., HAN X. Q. Encapsulation of Food Ingredients. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, **33**(6), 501-547(1993).

STREETER V. L. & WYLIE E.B. **Propiedades de los fluidos y definiciones**. In: *Mecánica de los fluidos*. México, McGraw-Hill, 1979.

TRUBIANO P. C. & LACOURSE N.L. **Emulsion-Stabilizing Starches**: Use in Flavor Encapsulation. In: *Flavor encapsulation (RISCH & REINECCIUS)*, ACS Symposium Series N.370, American Chemical Society, 1988, p. 45-54.

WESTING L. L., REINECCIUS G. A. & CAPORASO F. Shelf Life of Orange Oil: Effects of Encapsulation by Spray-Drying, Extrusion, and Molecular Inclusion. In: *Flavor encapsulation (RISCH & REINECCIUS)*, ACS Symposium Series N.370, American Chemical Society, 1988, p. 110-121.

APÊNDICES

Apêndice 1. Medida das tensões superficial e interfacial (método do anel)

Para a medida das tensões superficial e interfacial, procede-se da seguinte maneira:

1. Fixação do anel na unidade de medida.
2. Programação da unidade de processamento (tipo de tensão a medir e número de medidas).
3. Colocação do bequer contendo a amostra.

Caso seja a **tensão superficial** :

4. Introdução manual do anel, até 1 - 3 mm abaixo da interface emulsão/ar
5. Início da medida.
6. O tensiómetro automaticamente deslocará o anel até a interface emulsão/ar e proporcionará a medida.

Caso seja a **tensão interfacial**,

tipo *pull* :

4. Colocação do óleo no bequer.
5. Imerção do anel de 2 a 3 mm.
6. Início da calibração.
7. Retirada do óleo.
8. Limpeza do bequer. Limpeza do anel com água deionizada e secagem no fogo direto.
9. Colocação do encapsulante no bequer.
10. Imersão do anel no encapsulante e colocação do óleo.
11. Início da medida.
12. O tensiómetro automaticamente deslocará o anel até a interface encapsulante/óleo

e proporcionará a medida.

tipo *push* :

4. Colocação no bequer do encapsulante obtendo uma altura de 6 a 10 mm.
5. Cobertura com o óleo obtendo uma altura de 1 cm. acima da interface, tendo o cuidado de não misturar ambas as fases.
6. Imersão do anel até 2 mm. acima da interface.
7. Início da medida.
8. O tensiômetro automaticamente deslocará o anel até a interface encapsulante/óleo e proporcionará a medida.

Apêndice 2. Resultados do teste preliminar

A emulsão preparada mostrou as seguintes características: viscosidade 87,75 cps a 25°C; pH 3,97; diâmetro médio dos glóbulos 2µm; não apresentou separação de fases. As medidas das tensões superficial e interfacial em função da temperatura são mostrados na tabela A1.

TABELA A1. Tensões superficial e interfacial para a emulsão do teste preliminar

Temperatura [°C]	Tensão superficial * [mN/m]	Tensão interfacial * [mN/m]
20	41,115	4,330
25	40,400	4,490
30	42,170	4,595
40	43,955	4,550
50	45,225	4,795

* as medidas foram realizadas em duplicata

As características do produto final estão na tabela A2. Observa-se que os índices de retenção do óleo essencial de laranja no interior das microcápsulas são satisfatórios e os níveis de retenção do óleo na superfície são baixos. As partículas de pó, para as três temperaturas de secagem, não mostraram aglomeração.

TABELA A2 Características do produto para a formulação do teste preliminar

Temperatura [°C]	Densidade [g/ml]	Umidade [%]	Óleo retido na superfície [%]	Óleo total retido [%]	Diâmetro das partículas do pó [μm]
180	1,153	2,510	9,978	87,819	31,73
200	1,120	2,898	2,707	94,355	26,92
220	1,083	1,837	7,608	87,530	41,34

As medidas foram realizadas em triplicata.