

ELEN CRISTINA FRASCARELI

**MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO DE CAFÉ
ATRAVÉS DE SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO:
AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA EMULSÃO E DO
TIPO DE MATERIAL DE PAREDE SOBRE AS
CARACTERÍSTICAS DO PÓ**

CAMPINAS
2010



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia de Alimentos
Departamento de Engenharia de Alimentos

**MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO DE CAFÉ
ATRAVÉS DE SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO:
AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA EMULSÃO E DO
TIPO DE MATERIAL DE PAREDE SOBRE AS
CARACTERÍSTICAS DO PÓ**

Elen Cristina Frascareli
Engenheira de Alimentos, 2007 (UNESP)

Profa. Dra. Miriam Dupas Hubinger
Orientadora

Dissertação apresentada à Comissão de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

F861m Frascareli, Elen Cristina.
Microencapsulação de óleo de café através de secagem por atomização: avaliação das propriedades da emulsão e do tipo de material de parede sobre as características do pó. / Elen Cristina Frascareli. -- Campinas, SP: [s.n], 2010.

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

1. Óleo de café. 2. Emulsões. 3. Microencapsulação. 4. Eficiência de encapsulação. 5. Transição vítrea. I. Hubinger, Miriam Dupas. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

cars/bibfea

Título em inglês: Coffee oil microencapsulation by spray drying: evaluation of the emulsion properties and the wall material type over the characteristics of the powders

Palavras-chave em inglês (Keywords): Coffee oil, Emulsions, Microencapsulation, Encapsulation efficiency, Glass transition

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Miriam Dupas Hubinger

Carmen Silvia Favaro Trindade

Renata Valeriano Tonon

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Miriam Dupas Hubinger
Orientadora

Profa. Dra. Carmen Sílvia Favaro Trindade
Membro Titular – FZEA/USP

Dra. Renata Valeriano Tonon
Membro Titular – FEA/UNICAMP

Dra. Ana Silvia Prata Soares
Membro Suplente – FEA/UNICAMP

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

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais por todo apoio e incentivo e também por serem um exemplo de força e determinação. Também agradeço aos meus irmãos, Aline e Lucas, e ao meu cunhado, João Paulo, pelo companheirismo, incentivo, ajuda e paciência em todos os momentos da minha vida.

Ao meu querido namorado Valdecir, pelo amor, companheirismo, compreensão, apoio paciência e por tudo que vivemos em todos esses anos juntos.

À minha orientadora, Profa. Miriam Dupas Hubinger, pela orientação na realização desse trabalho e pela excelente convivência nesses dois anos que fiz parte do seu grupo de alunos.

À Companhia Cacique de Café Solúvel, pelo fornecimento de óleo de café. À Alibra por doar a Proteína de Soro de Leite Isolada, à Corn Products pela Maltodextrina e a Colloids Naturels Brasil pelo fornecimento de goma arábica.

À Vanessa e a Renata pela amizade e pela valiosa contribuição na execução desse trabalho. À Fabiana, Aninha, Juliana, Analia, Flávio, Júlio e Mariana pela amizade, paciência e pelos agradáveis momentos em Campinas.

Aos meus colegas de laboratório Vânia, Gláucia, Cristina, Lorena, Paula, Margarita, Nenis, Vanessa, Andrea pelo agradabilíssimo convívio nesses últimos dois anos e pelos momentos de descontração.

À CNPq pelo financiamento desse projeto.

E, finalmente, a todos que contribuíram para este trabalho com sugestões ou críticas, em especial, a Profa. Carmen Trindade, Profa. Rosiane Lopes, Renata Tonon e Ana Prata pelas sugestões e por aceitar participar da minha banca.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo o estudo da microencapsulação do óleo de café através de secagem por atomização. Inicialmente, foram avaliadas as variáveis de concentração de sólidos, concentração de óleo em relação aos sólidos e temperatura na secagem por *spray dryer*, através de um delineamento experimental composto central rotacional completo (2^3), usando goma arábica como material de parede, sobre as seguintes respostas: umidade, densidade aparente, higroscopicidade, óleo superficial, óleo total, retenção de óleo e eficiência de encapsulação. Nas condições otimizadas do planejamento (30% de sólidos, 15% de óleo em relação aos sólidos e 170° C) foi avaliado o efeito da homogeneização da emulsão a alta pressão (200, 600 e 1000 bar) nas características do pó, comparando-o com o pó obtido a partir de emulsão homogeneizada com o uso de um homogeneizador do tipo rotor-estator. A aplicação de alta pressão reduziu o tamanho das partículas da emulsão, aumentou a eficiência de encapsulação e reduziu o tamanho das partículas do pó, contudo reduziu a retenção de óleo. Ainda, nas mesmas condições selecionadas no planejamento, foram avaliados diferentes materiais de paredes combinados (proteína de soro de leite isolada e maltodextrina; goma arábica e maltodextrina) em diferentes razões (3:1, 1:1 e 1:3) ou puros (goma arábica e proteína de soro de leite). O emprego de materiais de parede diferentes resultou em alterações na viscosidade, no tamanho das gotas das emulsões, na higroscopicidade, densidade e molhabilidade. A mistura de proteína e maltodextrina resultou em alta eficiência de encapsulação e mostrou-se como uma possível substituta para a goma arábica. Em seguida, avaliou-se a estabilidade das microcápsulas produzidas com diferentes materiais de parede (goma arábica, maltodextrina e proteína de soro de leite - nas razões 3:1, 1:1, 3:1- e proteína de soro de leite), através da construção de isotermas de sorção e determinação da temperatura de transição vítrea. As microcápsulas produzidas com proteína apresentaram baixa higroscopicidade e alta estabilidade mesmo em ambientes com alta umidade relativa. Foi ainda avaliada a estabilidade oxidativa do óleo de café puro e microencapsulado com diferentes materiais de parede às temperaturas de 25 e 60° C. Tanto o óleo de café puro quanto o microencapsulado apresentaram alta estabilidade oxidativa a 25° C. Já as amostras

armazenadas a 60° C apresentaram maiores valores de índice de peróxidos, contudo observou-se uma melhora, ainda que pequena, na estabilidade oxidativa do óleo de café microencapsulado em relação à do óleo puro.

Palavras-chave: óleo de café, emulsões, microencapsulação, eficiência de encapsulação, transição vítrea e estabilidade oxidativa.

ABSTRACT

The objective of this work was studying coffee oil microencapsulation by means of spray drying. Initially, the solid concentration, oil concentration in relation to solids and drying temperature were evaluated by using a complete central rotational experimental design (2^3), using arabic gum as wall material, on the following responses: moisture content, bulk density, hygroscopicity, superficial oil, total oil, oil retention and encapsulation efficiency. Using the planning optimized conditions (30% of solids, 15% of oil in relation to solids, and 170° C) the effect of high-pressure homogenization (200, 600 and 1000 bar) on the powder characteristics was evaluated in comparison with the powder obtained from a homogenized emulsion with the use of a rotor-stator homogenizer. The use of high-pressure reduced the size of emulsion particles, increased encapsulation efficiency and reduced powder particle size; however, it also reduced oil retention. Applying the same conditions selected in the planning, different combined wall materials were evaluated (isolated whey protein and maltodextrin; arabic gum and maltodextrin) in different ratios (3:1, 1:1 and 1:3) or pure (arabic gum and isolated whey protein). The use of different wall materials resulted in changes on viscosity, emulsion particle size and powder's properties, such as hygroscopicity, density and wettability. The combination of protein and maltodextrin resulted in higher encapsulation efficiency and proved itself as a possible substitute for arabic gum. Further, the stability of microcapsules made of different wall materials (arabic gum, maltodextrin and whey protein - in rates 3:1, 1:1 and 1:3- and sole whey protein) was evaluated, by the construction of sorption isotherms and glass transition temperature determination. The microcapsules made of protein presented low hygroscopicity and stability, even in high relative humidity environments. Finally, the oxidative stability of pure and microencapsulated coffee oil with different wall materials was analyzed at 25 and 60° C. Both pure coffee oil and the microencapsulated one presented high oxidative stability at 25° C. The samples stored at 60° C presented high peroxide index values, even though a minor improvement in the oxidative stability was noticed for the microencapsulated coffee oil in comparison with the pure one.

Keywords: coffee oil, emulsion, microencapsulation, encapsulation efficiency, glass transition and oxidative stability.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Estrutura molecular da goma arábica. A: Arabinosil; Radicais baseados em R1: Ramnose; R2: Ácido Glucurônico; R3: Arabinose. Adaptado de Islam et al. (1997).	11
Figura 3.2. Isotermas de adsorção e dessorção e representação das três regiões da isoterma. Adaptado de Rahman e Labuza (2007).	21
Figura 3.3. Ilustração do holder e da fibra usados em SPME (VALENTE, AUGUSTO, 2000).	25
Figura 3.4. Extração por headspace e por imersão. Adaptado de Kataoka; Lord e Pawliszyn (2000).	27
Figura 3.5. Ilustração de análise de voláteis por SPME e cromatografia gasosa. Adaptado de Grim, Champagne e Ohtsubo (2002).	27
Figura 4.1. Diagrama de fluxo das etapas de execução deste trabalho.	30
Figura 5.1. Cromatograma representativo da separação cromatográfica dos compostos voláteis do óleo de café por CG-MS.	46
Figura 5.2. Curvas de escoamento para as emulsões usadas no planejamento experimental.	49
Figura 5.3. Curvas de viscosidade aparente versus a taxa de deformação para as diferentes emulsões avaliadas.	50
Figura 5.4. Microscopia ótica das emulsões produzidas com goma arábica nos diferentes ensaios do planejamento experimental. Aumento de 1000x.	52
Figura 5.5. Distribuição das partículas das emulsões dos diferentes ensaios do planejamento.	53
Figura 5.6. Superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta umidade, relacionando: (a) a quantidade de sólidos (%) e a quantidade de óleo em relação aos sólidos (%), (b) quantidade de sólidos (%) e a temperatura (oC) e (c) quantidade de óleo e a temperatura.	62

Figura 5.7. Superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta higroscopicidade, relacionando: (a) a quantidade de sólidos (%) e a quantidade de óleo em relação aos sólidos (%), (b) quantidade de sólidos (%) e a temperatura (oC) e (c) quantidade de óleo e a temperatura.	67
Figura 5.8. Superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta óleo superficial, relacionando: a quantidade de sólidos (%) e a quantidade de óleo em relação aos sólidos (%), na temperatura de 170° C.....	70
Figura 5.9. Superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta óleo total, relacionando: a quantidade de sólidos (%) e a quantidade de óleo em relação aos sólidos (%).	72
Figura 5.10. Superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta eficiência de encapsulação, relacionando: (a) a quantidade de sólidos (%) e a quantidade de óleo em relação aos sólidos (%), (b) quantidade de sólidos (%) e a temperatura (oC) e (c) quantidade de óleo e a temperatura.	75
Figura 5.11. Superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta retenção de óleo, relacionando: (a) a quantidade de sólidos (%) e a quantidade de óleo/sólidos (%), (b) quantidade de sólidos (%) e a temperatura (oC) e (c) quantidade de óleo e a temperatura.....	80
Figura 5.12. Distribuição do tamanho de partículas das microcápsulas produzidas nas condições dos pontos axiais do planejamento experimental.....	82
Figura 5.13. Sobreposição das curvas de contorno para determinar as condições ideais que maximizem as respostas eficiência de encapsulação e retenção de óleo, relacionando (a) sólidos e óleo; (b) sólidos e temperatura e (c) óleo e temperatura.	84
Figura 5.14. Microscopia ótica das emulsões homogeneizadas pelo Ultra Turrax (14000 rpm por 5 minutos) (a) e através de um homogeneizador a alta pressão a 200 bar (b), 600 bar (c) e a 1000 bar (d). Aumento de 1000x.	87
Figura 5.15. Distribuição do tamanho de gotas em função da pressão de homogeneização. (a) Turrax; (b) 200 bar; (c) 600 bar; (d) 1000 bar.	89

Figura 5.16. Distribuição do tamanho de partículas das microcápsulas produzidas na condição ótima do planejamento experimental (30% sólidos, 15% óleo/sólidos e 170° C) em diferentes pressões de homogeneização (200, 600 e 1000 bar) comparadas com os homogeneizadas com o Ultra-Turrax.	93
Figura 5.17. Microscopia de varredura das microcápsulas produzidas a partir de emulsões homogeneizadas a partir do Ultra-Turrax (a e b) e a 600 bar (c e d).	95
Figura 5.18. Curvas de escoamento para as emulsões produzidas com diferentes materiais de parede.	97
Figura 5.19. Microscopia ótica das emulsões formadas a partir de diferentes materiais de parede. Aumento de 1000x.	101
Figura 5.20. Distribuição do tamanho de gotas das emulsões formadas a partir de diferentes materiais de parede.	102
Figura 5.21. Distribuição do tamanho de partículas das microcápsulas produzidas com diferentes materiais de parede (100% goma, 75% maltodextrina e 25% de proteína, 50% maltodextrina e 50% de proteína e 25% de maltodextrina e 75% proteína e 100% proteína) na condição ótima do planejamento experimental (30% sólidos, 15% óleo/sólidos e 170° C).	113
Figura 5.22. Microscopias eletrônicas de varredura das microcápsulas de óleo de café produzidas a partir de diferentes materiais de parede (aumento de 2000 e 5000 vezes).	115
Figura 5.23. Isotermas de sorção de microcápsulas de óleo de café produzidos com diferentes materiais de parede, ajustadas pelo modelo de GAB.	119
Figura 5.24. Alterações físicas ocorridas para as microcápsulas de óleo de café produzidas a partir de goma arábica, maltodextrina (MD) e proteína (P).	121
Figura 5.25. Transição vítrea do óleo de café microencapsulado com goma arábica, equilibrados em diferentes atividades de água.	123

Figura 5.26. Transição vítrea do óleo de café microencapsulado com uma mistura de 75% de maltodextrina e 25% de proteína de soro de leite, equilibrados em diferentes atividades de água.	124
Figura 5.27. Transição vítrea do óleo de café microencapsulado com uma mistura de 50% de maltodextrina e 50% de proteína isolada de soro de leite, equilibrados em diferentes atividades de água.	124
Figura 5.28. Transição vítrea do óleo de café microencapsulado com uma mistura de 25% de maltodextrina e 75% de proteína de soro de leite, equilibrados em diferentes atividades de água.	125
Figura 5.29. Transição vítrea do óleo de café microencapsulado com uma mistura de 100% de proteína isolada de soro de leite, equilibrados em diferentes atividades de água.	125
Figura 5.30. Efeito do teor de sólidos na temperatura de transição vítrea.	127
Figura 5.31. Variação da temperatura de transição vítrea e da umidade de equilíbrio com a atividade de água para óleo de café microencapsulado com goma arábica.	128
Figura 5.32. Variação da temperatura de transição vítrea e da umidade de equilíbrio com a atividade de água para óleo de café microencapsulado com 75% de maltodextrina e 25% de proteína isolada de soro de leite.	129
Figura 5.33. Variação da temperatura de transição vítrea e da umidade de equilíbrio com a atividade de água para óleo de café microencapsulado com 50% de maltodextrina e 50% de proteína isolada de soro de leite.	129
Figura 5.34. Variação da temperatura de transição vítrea e da umidade de equilíbrio com a atividade de água para óleo de café microencapsulado com 25% de maltodextrina e 75% de proteína isolada de soro de leite.	130
Figura 5.35. Variação da temperatura de transição vítrea e da umidade de equilíbrio com a atividade de água para óleo de café microencapsulado com 100% proteína isolada de soro de leite.	130

Figura 5.36. Índice de peróxidos para óleo puro e de café microencapsulado com diferentes materiais de parede (100% goma, 75% maltodextrina e 25% proteína, 50% de maltodextrina e 50% de proteína, 75% de maltodextrina e 25% de maltodextrina e 100% de proteína) armazenados à temperatura de 25° C (a) e à temperatura de 60° C (b). 133

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Composição aproximada dos grãos de café verde e torrado a 200° C por 1 hora.	6
Tabela 3.2. Composição do soro do leite e algumas propriedades dos componentes (BOTTOMLEY; EVANS; PARKINSON, 1990).	12
Tabela 3.3. Características do amido e hidrolisados. Adaptado de Murray e Luft (1973)...	13
Tabela 3.4. Modelos para ajuste de isotermas de sorção.....	22
Tabela 3.5. Fibras disponíveis comercialmente (VALENTE, AUGUSTO, 2000).	26
Tabela 4.1. Especificações e características do óleo de café.....	29
Tabela 4.2. Variáveis analisadas e níveis de cada variável estudada.	36
Tabela 4.3. Variáveis analisadas e níveis de cada variável estudada.	36
Tabela 4.4. Sais que foram utilizados e suas respectivas atividades de água quando em soluções salinas a 25° C (GREENSPAN, 1977).	41
Tabela 5.1. Composição do óleo de café em ácidos graxos.	45
Tabela 5.2. Composição química dos voláteis do óleo de café obtida de por CG-MS.	47
Tabela 5.3. Parâmetros de ajuste do modelo Newtoniano e da Lei da Potência aos dados experimentais das emulsões preparadas.....	49
Tabela 5.4. Diâmetro médio superficial das gotas das emulsões (D_{32}) produzidas a partir de goma arábica como agente encapsulante, nas combinações de concentrações de sólidos e óleo em relação aos sólidos para os diferentes ensaios do planejamento.	51
Tabela 5.5. Valores da temperatura de saída do produto e das respostas umidade, densidade aparente e higroscopicidade obtidas em cada ensaio de microencapsulação de óleo de café.	57
Tabela 5.6. Valores de óleo superficial, óleo total, eficiência de encapsulação e retenção de óleo para cada ensaio de microencapsulação de óleo de café.	58

Tabela 5.7. Efeito estimado, erro, valor de t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para umidade.....	59
Tabela 5.8. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a umidade.....	60
Tabela 5.9. Efeito estimado, erro padrão, coeficiente t e grau de significância para cada fator do modelo codificado para densidade aparente.....	63
Tabela 5.10. Efeito estimado, erro padrão, coeficiente t e grau de significância para cada fator do modelo codificado para higroscopicidade.	65
Tabela 5.11. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a higroscopicidade.	65
Tabela 5.12. Efeito estimado, erro padrão, coeficiente t e grau de significância para cada fator do modelo codificado para óleo superficial.....	68
Tabela 5.13. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para o óleo superficial..	69
Tabela 5.14. Efeito estimado, erro padrão, coeficiente t e grau de significância para cada fator do modelo codificado para óleo total.	71
Tabela 5.15. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para o óleo total.	71
Tabela 5.16. Efeito estimado, erro padrão, coeficiente t e grau de significância para cada fator do modelo codificado para eficiência de encapsulação.....	73
Tabela 5.17. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a resposta eficiência de encapsulação.....	74
Tabela 5.18. Efeito estimado, erro padrão, coeficiente t e grau de significância para cada fator do modelo codificado para retenção de óleo.	78
Tabela 5.19. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a resposta retenção de óleo.	78
Tabela 5.20. Valores do diâmetro médio das microcápsulas produzidas nas condições dos pontos axiais do planejamento experimental (10% sólidos, 20% de óleo/sólidos e 170° C; 30% sólidos, 20% de óleo/sólidos e 170° C; 20% sólidos, 10% óleo/sólidos e	

170° C; 20% sólidos, 30% óleo/sólidos e 170° C; 20% sólidos, 20% óleo/sólidos e 150° C, 20% sólidos, 20% óleo/sólidos e 190° C).	82
Tabela 5.21. Valores experimentais e preditos de umidade, densidade aparente e higroscopicidade para os pós produzidos nas condições otimizadas obtidas a partir do planejamento experimental (30% sólidos e 15% óleo/sólidos e 170° C).....	85
Tabela 5.22. Valores experimentais e preditos de óleo superficial, óleo total, eficiência de encapsulação e retenção de óleo para os pós produzidos nas condições otimizadas obtidas a partir do planejamento experimental (30% sólidos e 15% óleo/sólidos e 170° C).	85
Tabela 5.23. Diâmetro médio superficial (D_{32}) das gotas das emulsões homogeneizadas pelo Ultra-Turrax e pelo homogeneizador a alta pressão a 200, 600 e 1000 bar.	88
Tabela 5.24. Valores de temperatura de saída, umidade, densidade aparente, higroscopicidade para os pós produzidos nas condições otimizadas obtidas a partir do planejamento experimental (30% sólidos e 15% óleo/sólidos e 170° C) através da secagem de emulsões homogeneizadas pelo Ultra-Turrax e em diferentes pressões de homogeneização.....	90
Tabela 5.25. Valores de óleo superficial, óleo total, eficiência de encapsulação e retenção de óleo para os pós produzidos nas condições otimizadas obtidas a partir do planejamento experimental (30% sólidos e 15% óleo/sólidos e 170° C) através da secagem de emulsões homogeneizadas pelo Ultra-Turrax e em diferentes pressões de homogeneização.....	91
Tabela 5.26. Diâmetro médio dos pós produzidos em diferentes pressões de homogeneização (200, 600 e 1000 bar) comparadas com homogeneizados com o Ultra-Turrax.	94
Tabela 5.27. Parâmetros de ajuste dos modelos Newtonianos e Lei da Potência aos dados experimentais das emulsões formadas a partir de diferentes materiais de parede.	98
Tabela 5.28. Diâmetro médio das gotas das emulsões (D_{32}) formadas a partir de diferentes materiais de parede.....	100

Tabela 5.29. Umidade das microcápsulas de óleo de café produzidas a partir de diferentes materiais de parede.....	105
Tabela 5.30. Densidade aparente das microcápsulas de óleo produzidos a partir de diferentes materiais de parede.....	106
Tabela 5.31. Higroscopicidade e molhabilidade das microcápsulas de óleo de café a partir de diferentes materiais de parede.....	107
Tabela 5.32. Óleo Total e Superficial dos pós produzidos a partir de diferentes materiais de parede.....	109
Tabela 5.33. Retenção de óleo e eficiência de encapsulação das microcápsulas de óleo de café produzidos a partir de diferentes materiais de parede.	111
Tabela 5.34. Diâmetro médio ($D_{4,3}$) das cápsulas produzidas a partir de diferentes materiais de parede.	113
Tabela 5.35. Valores experimentais de umidade de equilíbrio a 25° C das microcápsulas produzidas a partir de diferentes agentes encapsulantes (maltodextrina (MD), goma (G) e proteína (P)).	117
Tabela 5.36. Parâmetros de ajuste dos modelos GAB, BET (3 parâmetros), BET (2 parâmetros), Halsey, Oswin e Henderson para as microcápsulas produzidas com diferentes materiais de parede (maltodextrina (MD), proteína (P) e goma (G))	118
Tabela 5.37. Temperatura de transição vítrea para as microcápsulas de óleo de café produzidas com diferentes materiais de parede (maltodextrina (MD), proteína (P) e goma (G)) e armazenadas em diferentes umidades relativas.....	122
Tabela 5.38. Parâmetros de ajuste do modelo de Gordon-Taylor (T_{g1} e k_{GT}) para as microcápsulas de óleo de café produzidas com diferentes materiais de parede.	126
Tabela 5.39. Valores críticos de atividade de água (a_{wc}) e umidade (X_c) para as microcápsulas produzidas a partir de diferentes materiais de paredes.....	131

NOMENCLATURA

A	Constante da equação de Halsey
a_w	Atividade de água
B	Constante de equação de Halsey
C	Constante da equação de Oswin
C_{BET}	Constante da equação de BET
C_{GAB}	Constante da equação de GAB
D	Constante da equação de Oswin
E	Desvio relativo médio (%)
k	Índice de consistência (Pa.s^n)
K_{GAB}	Constante de equação de GAB
k_{GT}	Constante do modelo de Gordon-Taylor
k_H	Constante da equação de Henderson
n	Índice de escoamento
N	Número de camadas moleculares
n_H	Constante da equação de Peleg
P	Pressão de vapor de água em equilíbrio no alimento
P_w	Pressão de vapor da água pura
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{g1}	Temperatura de transição vítrea dos sólidos ($^{\circ}\text{C}$)
T_{g2}	Temperatura de transição vítrea da água ($^{\circ}\text{C}$)
UR	Umidade relativa (%)
V_o	Valor experimental

V_p	Valor predito
w_1	Fração de sólidos no alimento (g/g total)
w_2	Fração de água no alimento (g/g total)
X_e	Umidade de Equilíbrio (g água/g sólidos secos)
X_m	Umidade na monocamada molecular (g água/g sólidos secos)

Letras gregas

τ	Tensão (Pa)
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação (s^{-1})
μ	Viscosidade (Pa.s)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	3
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1.	CAFÉ.....	5
3.2.	MICROENCAPSULAÇÃO	7
3.3.	AGENTES MICROENCAPSULANTES.....	9
3.3.1.	<i>Goma Arábica.....</i>	<i>10</i>
3.3.2.	<i>Proteína de Soro de Leite</i>	<i>12</i>
3.3.3.	<i>Maltodextrinas.....</i>	<i>13</i>
3.4.	SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO.....	14
3.5.	EMULSÕES	17
3.5.1.	<i>Caracterização da emulsão.....</i>	<i>18</i>
3.6.	CARACTERIZAÇÃO DAS MICROCÁPSULAS.....	19
3.7.	ATIVIDADE DE ÁGUA.....	20
3.8.	TRANSIÇÃO VÍTREA	23
3.9.	VOLÁTEIS	24
4.	MATERIAL E MÉTODOS.....	29
4.1.	MATERIAL	29
4.1.1.	<i>Matéria-prima.....</i>	<i>29</i>
4.1.2.	<i>Agentes encapsulantes.....</i>	<i>29</i>
4.2.	MÉTODOS	30
4.2.1.	<i>Caracterização do óleo de café torrado.....</i>	<i>31</i>
4.2.1.1.	<i>Composição do óleo em Ácidos Graxos.....</i>	<i>31</i>
4.2.1.2.	<i>Análise de voláteis</i>	<i>32</i>
4.2.2.	<i>Formação da emulsão</i>	<i>33</i>

4.2.3.	<i>Caracterização da emulsão</i>	33
4.2.3.1.	<i>Avaliação da Estabilidade</i>	33
4.2.3.2.	<i>Tamanho das Gotas da Emulsão</i>	34
4.2.3.3.	<i>Reologia</i>	34
4.2.4.	<i>Produção das microcápsulas por secagem em spray-dryer</i>	35
4.2.5.	<i>Planejamento Experimental</i>	35
4.2.6.	<i>Efeito da homogeneização a alta pressão</i>	37
4.2.7.	<i>Efeito do uso de diferentes materiais de parede</i>	37
4.2.8.	<i>Caracterização das microcápsulas</i>	38
4.2.8.1.	<i>Umidade</i>	38
4.2.8.2.	<i>Quantidade de óleo total</i>	38
4.2.8.3.	<i>Quantidade de óleo superficial e eficiência de microencapsulação</i>	38
4.2.8.4.	<i>Retenção de Óleo</i>	39
4.2.8.5.	<i>Densidade aparente</i>	39
4.2.8.6.	<i>Higroscopicidade</i>	39
4.2.8.7.	<i>Molhabilidade</i>	40
4.2.8.8.	<i>Morfologia</i>	40
4.2.8.9.	<i>Distribuição do tamanho de partículas</i>	40
4.2.9.	<i>Avaliação da estabilidade física</i>	41
4.2.9.1.	<i>Isotermas de sorção</i>	41
4.2.9.2.	<i>Temperatura de transição vítrea</i>	42
4.2.10.	<i>Estabilidade Oxidativa</i>	43
4.2.11.	<i>Análise Estatística</i>	44
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	45
5.1.1.	<i>Análise de Composição em Ácidos Graxos</i>	45
5.1.2.	<i>Análise de Voláteis</i>	46
5.2.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	48
5.2.1.	<i>Emulsões produzidas para o planejamento experimental</i>	48

5.2.1.1.	<i>Comportamento reológico</i>	48
5.2.1.2.	<i>Diâmetro e distribuição do tamanho das gotas da emulsão</i>	51
5.2.1.3.	<i>Estabilidade das emulsões</i>	54
5.2.2.	<i>Produção das microcápsulas por secagem em spray-dryer</i>	55
5.2.2.1.	<i>Umidade</i>	59
5.2.2.2.	<i>Densidade</i>	63
5.2.2.3.	<i>Higroscopicidade</i>	64
5.2.2.4.	<i>Óleo Superficial</i>	68
5.2.2.5.	<i>Óleo Total</i>	70
5.2.2.6.	<i>Eficiência de Encapsulação</i>	73
5.2.2.7.	<i>Retenção de Óleo</i>	77
5.2.3.	<i>Distribuição do tamanho de partículas</i>	81
5.2.4.	<i>Otimização e Validação dos modelos obtidos</i>	83
5.3.	<i>AVALIAÇÃO DA HOMOGENEIZAÇÃO A ALTA PRESSÃO NAS CARACTERÍSTICAS DAS MICROCÁPSULAS</i>	86
5.3.1.	<i>Emulsões</i>	86
5.3.1.1.	<i>Diâmetro e distribuição do tamanho das gotas da emulsão</i>	86
5.3.1.2.	<i>Estabilidade das emulsões</i>	89
5.3.2.	<i>Avaliação das microcápsulas</i>	89
5.3.3.	<i>Morfologia das microcápsulas</i>	95
5.4.	<i>AVALIAÇÃO DE DIFERENTES MATERIAIS DE PAREDE</i>	96
5.4.1.	<i>Emulsões</i>	97
5.4.1.1.	<i>Comportamento Reológico</i>	97
5.4.1.2.	<i>Diâmetro e distribuição do tamanho das gotas da emulsão</i>	99
5.4.1.3.	<i>Estabilidade das emulsões</i>	103
5.4.2.	<i>Caracterização do pó</i>	104
5.4.2.1.	<i>Umidade</i>	104
5.4.2.2.	<i>Densidade Aparente</i>	105
5.4.2.3.	<i>Higroscopicidade e Molhabilidade das microcápsulas</i>	107
5.4.2.4.	<i>Óleo Superficial e Total das microcápsulas</i>	109

5.4.2.5.	<i>Retenção de óleo e Eficiência de Encapsulação</i>	<i>110</i>
5.4.2.6.	<i>Distribuição do Tamanho de Partículas.....</i>	<i>112</i>
5.4.2.7.	<i>Morfologia</i>	<i>114</i>
5.5.	AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE.....	116
5.5.1.	<i>Isotermas de Sorção</i>	<i>116</i>
5.5.2.	<i>Temperatura de Transição Vítrea</i>	<i>122</i>
5.5.3.	<i>Condições críticas de estocagem.....</i>	<i>127</i>
5.6.	ESTABILIDADE OXIDATIVA	131
6.	CONCLUSÕES.....	135
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	137
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	139

1. Introdução

O café é um dos principais produtos agrícolas e segundo gerador de riquezas do planeta, perdendo apenas para o petróleo (NAIDU et al., 2008). A bebida do café é bastante apreciada em inúmeros países, apesar de não apresentar valor nutricional relevante, sendo apenas consumida pelos efeitos psicológicos e pelo prazer que seu aroma proporciona (RODRIGUES, 2004).

A produção mundial de café, na safra de 2005/2006, foi aproximadamente, 110 milhões de sacas, sendo o Brasil o maior produtor e responsável por aproximadamente 27% da produção mundial (USDA, 2006). Na safra de 2007/2008, a produção de café no Brasil foi de 33,7 milhões de sacas (de 60 kg), sendo que os estados que apresentaram maior produção foram Minas Gerais (45,9%), Espírito Santo (28,4%), São Paulo (7,8%) e Paraná (4,8%) (MAPA, 2008).

No Brasil, o óleo de café com propriedades aromáticas é obtido pela compressão dos grãos torrados antes da extração do café solúvel (OLIVEIRA et al., 2005). Outras maneiras de extrair o aroma do café consistem na extração por solventes e fluidos supercríticos. O óleo de café torrado obtido por compressão é composto por uma fração de lipídios e uma típica fração de voláteis de aroma de café. Essa fração contém boa proporção de constituintes aromáticos de baixa e média volatilidade (ROSELIUS; VITZTHUM; HUBERT, 1982). Normalmente o óleo de café torrado é adicionado ao café solúvel para evitar a formação de grânulos finos, por constituir uma camada superficial que previne a fragmentação dos grânulos (OLIVEIRA et al., 2005). Além disso, o óleo de café pode ser empregado como *flavor* na indústria de alimentos (podendo ser adicionado a bolos, bebidas e doces) e como aroma na indústria de cosméticos.

O processo de microencapsulação consiste em se envolver materiais sólidos, líquidos ou gasosos em um material de parede, formando microcápsulas que podem liberar o seu conteúdo sob condições específicas. Outro objetivo da microencapsulação é a

proteção do material encapsulado de fatores que podem causar sua deterioração, como temperatura, umidade ou microrganismos (ROSENBERG; KOPPELMAN; TALMON, 1990). O princípio da microencapsulação é a criação de uma barreira entre o componente na partícula e o ambiente, que pode proteger contra oxigênio, água, luz ou permitir difusão controlada. A eficiência da proteção e liberação depende principalmente da composição e estrutura da parede estabelecida, mas também das condições de operação durante a produção e o uso dessas partículas (temperatura, pH, pressão, umidade). Os agentes de encapsulação usuais são carboidratos (amidos e maltodextrina), gomas (arábica, alginato), proteínas (leite e de soro de leite) e lipídios (cera, glicerídeos, lecitina) (SHAHIDI; HAN, 1993).

O método de encapsulação por *spray drying* é o mais comumente usado na indústria de alimentos. Esse processo é econômico e flexível (sendo empregado para a secagem de diversos materiais) e produz partículas de boa qualidade (GHARSALLAOUI et al., 2007). A obtenção de microcápsulas por este processo envolve a formação de uma emulsão do material de parede e do recheio, seguida da nebulização da emulsão em uma câmara de secagem contendo circulação de ar quente seco.

Além do tipo de material de parede usado, outro fator que afeta o processo de microencapsulação de óleos e *flavors* é a estabilidade das emulsões utilizadas para a produção das microcápsulas. Normalmente, quanto mais estável a emulsão, maior a eficiência de encapsulação, ou seja, menor é a quantidade de material não-encapsulado presente na superfície das partículas (BARBOSA; BORSARELLI; MERCADANTE, 2005). Alguns estudos vêm demonstrando também que a redução do tamanho das gotas da emulsão, que geralmente representa um aumento da estabilidade, resulta em partículas com maior retenção de voláteis e menor concentração de óleo não encapsulado na superfície (SOOTTITANTAWAT et al., 2005; SOOTTITANTAWAT et al., 2003).

Dessa maneira, torna-se relevante o estudo do processo de obtenção de óleo de café microencapsulado por *spray drying*, avaliando-se a influência das condições de processo, das características da emulsão e de diferentes materiais de parede sobre as propriedades do pó.

2. Objetivos

O objetivo principal desse trabalho foi estudar o processo de obtenção de óleo de café microencapsulado, através do método físico de secagem por *spray dryer*.

Os objetivos específicos desse trabalho foram:

- Avaliar, através de um planejamento experimental 2^3 completo, o efeito da concentração de sólidos (10 a 30%), da concentração de óleo em relação aos sólidos (10 a 30%) e da temperatura de secagem (150 a 190° C) na produção de microcápsulas, caracterizando-as em relação às propriedades físico-químicas: umidade, densidade aparente, higroscopicidade, óleo superficial, óleo total, eficiência de encapsulação, retenção de óleo e distribuição do tamanho de partículas;
- Estudar, nas condições de processo otimizadas pelo planejamento experimental e usando goma arábica como material de parede, as características das microcápsulas produzidas a partir de emulsões homogeneizadas a alta pressão (pressões de 200, 600 e 1000 bar), comparando-as com as características do pó produzido a partir da emulsão homogeneizada por apenas rotor-estator (Ultra-Turrax);
- Avaliar a influência dos materiais de parede nas características da emulsão e das microcápsulas. Para tal, nas condições otimizadas no planejamento experimental, foram avaliados tanto materiais de parede puros - goma arábica e proteína isolada de soro de leite - quanto combinados de goma arábica/maltodextrina e maltodextrina/proteína isolada de soro de leite em diferentes proporções (1:3, 1:1, 3:1);
- Estudar a estabilidade das microcápsulas armazenadas em diferentes umidades relativas, através da determinação das isotermas de sorção e da temperatura de transição vítrea;
- Avaliar a estabilidade oxidativa do óleo de café puro e microencapsulado com diferentes materiais de parede a 25 e 60° C.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Café

O Brasil é o maior produtor de café do mundo (MAPA, 2008), o maior exportador e o segundo maior mercado consumidor, perdendo, neste último quesito, apenas para os Estados Unidos (SILVA et al., 2008). Em 2008, a produção mundial de café era de aproximadamente 6,3 milhões de toneladas, com Brasil e Colômbia contribuindo com aproximadamente 44% desse valor (NAIDU et al., 2008). No comércio internacional, o café fica em segundo lugar, perdendo somente para o petróleo, em termos de valor negociado (NAIDU et al., 2008).

A planta de café pertence ao gênero *Coffea* (família Rubiaceae) (NAIDU et al., 2008). Existem duas espécies de café importantes no mercado que são *Coffea arabica* e *Coffea canephora*, comumente conhecidas como Arábica e Conillon (Robusta), respectivamente. A maioria dos cafés disponíveis comercialmente consiste de grãos pertencentes a essas duas variedades ou *blends* das mesmas. Atualmente, o café arábica é mais apreciado pelos consumidores devido a seu *flavor* fino e aromático e a seu bom corpo. De fato, os cafés 100% arábica são considerados de maior qualidade e, portanto, são mais caros. Os grãos arábica apresentam coloração verde a verde claro um formato oval enquanto o robusta tende a ser arredondado e pode ser acastanhado (GONZÁLEZ et al., 2001).

A qualidade do café é normalmente avaliada de acordo com critérios tais como tamanho dos grãos, cor, tipo, método de processamento, ano da safra, *flavor* e presença de defeitos. Entre esses, o *flavor* e a presença de defeitos (classificação por tipo) são os critérios mais importantes aplicados mundialmente no comércio de café.

A composição do café arábica verde e torrado está descrita na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. *Composição aproximada dos grãos de café verde e torrado a 200° C por 1 hora.*

Componente	Café verde (g/100 g em base seca)	Café Torrado (g/100 g em base seca)
Umidade	9,05	1,49
Proteína	16,11	14,87
Lipídios	11,13	10,36
Carboidrato	68,28	62,14
Cinzas	4,59	4,15

Fonte: FRANCA; MENDONÇA; OLIVEIRA, 2005.

Grãos de café apresentam um teor de lipídios de 10 a 13% em base seca, composto por triacilgliceróis, ésteres de terpeno, acilgliceróis parciais, de ácidos graxos livres, esteróis livres, ésteres de esterol e lipídios polares. A maioria dos ácidos graxos presentes são linoléico (43,1%), ácido linolênico (1,8%), oléico (9,6%), esteárico (9,6%) e palmítico (31,1%) (AZEVEDO et al., 2008).

Os grãos verdes de café arábica apresentam, em média, 15% de lipídeos enquanto o café robusta contém muito menos, por volta de 10%. O óleo está localizado principalmente no endosperma dos grãos de café verde, enquanto apenas a cera localiza-se na camada mais externa do grão (SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006).

A fração volátil do café apresenta extraordinária complexidade, sendo alvo de pesquisas por diferentes grupos no mundo. Mais de 800 compostos já foram relatados como presentes na fração volátil. Entretanto, a real contribuição de componentes específicos para a qualidade sensorial da bebida ainda não está bem definida. Alguns compostos heterocíclicos têm sido considerados de alto impacto para o aroma do café torrado. Dentre estes, destacam-se o 2-furil-metanotiol, o caveofurano, o N-furil-2-metil-pirrol, o 2- etil-furano, o N-etil-2-formil-pirrol, a tio-butirolactona e o 2-acetil-3-metil-tiofeno (OLIVEIRA, 2001).

O aroma do café verde é muito fraco e difícil de descrever, sendo a torrefação um processo tecnológico essencial para desenvolver o aroma de café. A maioria dos voláteis é derivada de componentes não voláteis do grão verde, os quais se quebram e reagem durante

a torrefação, formando uma mistura complexa. A composição final de voláteis depende de inúmeros fatores, incluindo espécies/variedade do grão, condições climáticas e do solo durante o crescimento, armazenamento dos grãos, e tempo e temperatura de torrefação. A fração de lipídios é pouco alterada durante a torrefação e protege os compostos aromáticos de degradação, enquanto a torrefação continua (OLIVERA et al., 2005).

Uma maneira de se obter os compostos aromáticos do café torrado é através da extração do óleo por prensagem dos grãos. O óleo de café torrado obtido por esse processo é composto por uma fração lipídica e uma fração de voláteis de aroma de café. Outra forma de obtenção de óleo de café é por extração supercrítica. No Brasil, o método mais utilizado industrialmente é a compressão dos grãos torrados, seguida por uma filtração que objetiva remover partículas maiores. O óleo obtido é rico em pigmentos que lhe conferem coloração marrom escura. Além disso, por apresentar uma fração de voláteis e uma fração lipídica, o óleo pode ter sua estabilidade melhorada e a perda de voláteis minimizada através da microencapsulação.

3.2. Microencapsulação

A microencapsulação é uma técnica que consiste basicamente no aprisionamento de um agente ativo (pequenas partículas sólidas, gotas de líquidos ou gases) em um invólucro protetor (filmes finos ou cobertura polimérica), para que seja feita a liberação em condições específicas (JACKSON; LEE, 1991). O material que constitui a membrana externa é chamado de material de parede, cobertura ou membrana e o material a ser encapsulado é chamado de núcleo, material de recheio ou fase interna (GHARSALLAOUI et al., 2007). Vale mencionar que a cobertura pode ser constituída de um ou mais materiais (WILSON; SHAH, 2007).

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

A indústria de alimentos utiliza a tecnologia de microencapsulação com os seguintes objetivos: reduzir a reatividade do material de recheio em relação ao ambiente externo (Ex.

luz, oxigênio e água), reduzir a taxa de evaporação do material de recheio para o ambiente externo, facilitar o manuseio do material de recheio para prevenir a agregação, converter um líquido à forma sólida, promover fácil mistura do material, proporcionar a liberação gradual do material de recheio, mascarar o sabor do recheio e, por fim, diluir o material de recheio, quando este é usado somente em pequenas quantidades (WILSON; SHAH, 2007).

As cápsulas obtidas no processo são muito pequenas, apresentando de 5 a 300 μm de diâmetro. Geralmente um material hidrofóbico é protegido por uma camada hidrofílica enquanto que um material hidrofílico é protegido por uma camada hidrofóbica.

Diferentes métodos têm sido propostos para a produção de microcápsulas. Em geral, podem-se dividir os métodos em três grupos: processos físico-químicos (coacervação simples ou complexa e evaporação de emulsão-solvente), processos químicos (polimerização interfacial e inclusão molecular) e processos físicos (*spray-drying*, *spray coating*, *spray chilling*, leite fluidizado e extrusão). A escolha do processo específico é baseada em alguns parâmetros tais como: média do tamanho de partículas requerida, propriedades físico-químicas tanto do recheio quanto da cobertura, aplicação do material microencapsulado, mecanismo de liberação desejado, escala de produção industrial e custo do produto final (RÉ, 1998).

O método de *spray drying* (secagem por atomização) é o mais comumente utilizado na indústria de alimentos devido a seu baixo custo e sua simplicidade se comparado aos demais. Os passos básicos envolvidos na secagem por *spray* incluem preparação da dispersão ou emulsão, homogeneização da dispersão e atomização da massa para secagem (DRUSCH et al., 2006).

A encapsulação de *flavors* constituídos de frações lipídicas e aromáticas tem o objetivo de minimizar a oxidação lipídica e a perda de voláteis. No caso específico da encapsulação de óleos, a goma arábica é amplamente aplicada devido à presença de proteínas que apresentam boa capacidade emulsificante em sua composição (FUCHS et al., 2006). A medida da qualidade da microencapsulação desses materiais é o percentual de óleo efetivamente encapsulado (DRUSCH; BERG, 2008).

3.3. Agentes microencapsulantes

As características e a qualidade das cápsulas geradas no processo de encapsulação são determinadas pela escolha do agente microencapsulante. Tais substâncias são, basicamente, materiais formadores de filmes, que podem ser selecionados dentre uma ampla variedade de polímeros naturais ou sintéticos, dependendo do material a ser coberto e das características finais desejadas para as microcápsulas.

Um material de cobertura ideal deve ter as seguintes propriedades: baixa viscosidade em altas concentrações; fácil manipulação durante o processo de encapsulação; habilidade de dispersão ou emulsificação do material ativo e de estabilização da emulsão produzida; não reatividade com o material a ser emulsificado, tanto no processamento quanto no armazenamento prolongado; habilidade para selar e segurar o material ativo dentro da sua estrutura durante o processamento ou no armazenamento; liberação completa do solvente ou outros materiais que podem ser usados durante o processo de encapsulação, sob o processo de secagem, ou outra condição de desolventização; habilidade de prover máxima proteção ao material ativo contra condições do meio-ambiente (ex. calor, luz e umidade); solubilidade em solventes aceitáveis na indústria de alimentos; habilidade de se determinar condições específicas para liberação do material ativo (SHAHIDI; HAN, 1993).

Os materiais usados como agentes encapsulantes incluem: carboidratos (amidos, maltodextrinas, xarope de milho, dextrana, sacarose, ciclodextrina e celulose), gomas (goma arábica, ágar, alginato de sódio e carragena), lipídios (cera, parafina, ácido esteárico, triestearina, mono e diglicerídeos, óleos e gorduras) e proteínas (glúten, caseína, gelatina, albumina, hemoglobina, peptídeos).

Dentre as gomas, a goma arábica se destaca devido a sua excelente propriedade emulsificante e, por esta razão, é amplamente empregada como material de parede no processo de microencapsulação. Em contrapartida, devido a seu baixo conteúdo de proteína, a goma arábica deve ser empregada em altas concentrações (15% a 25%) para a emulsificação (DRUSCH, 2007). Os principais problemas associados ao uso de goma arábica na microencapsulação são o alto custo e a disponibilidade limitada (LOKSUWAN, 2007). Por esta razão, o uso de misturas de goma arábica com maltodextrina é encarado como uma alternativa que pode oferecer uma boa relação entre custo e eficiência de

encapsulação. No estudo de microencapsulação de óleo de soja com misturas de goma arábica com maltodextrinas de diferentes dextroses equivalentes, Mcnamee, O’Riordan e O’Sullivan (2001) confirmaram tal possibilidade ao observarem que a substituição de 50% de goma arábica por maltodextrinas não gerou alteração significativa no diâmetro das gotas da emulsão de óleo de soja e resultou em um decréscimo pequeno na eficiência de encapsulação das microcápsulas produzidas por *spray drying*.

Além da goma arábica, outras gomas como a goma mesquita (BERISTAIN; GARCIA; VERNON-CARTER, 2001; BERISTAIN; GARCIA, VERNON-CARTER, 1999) e a goma de cajueiro (RODRIGUES; GROSSO, 2008) foram estudadas e demonstram ser bons agentes encapsulantes.

Dentre as proteínas, a proteína de soro de leite tem se mostrado um excelente agente para a encapsulação de óleos, gorduras e voláteis. Amidos hidrolisados são geralmente adicionados como um material de parede secundário (material de preenchimento) para melhorar as propriedades de secagem das partículas atomizadas. Essa melhoria ocorre através formação de superfície rígida ao redor das partículas secas, aumentando a estabilidade oxidativa do óleo encapsulado pela redução da permeabilidade da matriz da parede. Para essa finalidade, maltodextrinas com maior peso molecular e baixo valor de dextrose equivalente conferem maior estabilidade física à matriz da parede (BAE; LEE, 2008). Bae e Lee (2008) encapsularam óleo de abacate por *spray-drying*, usando como agente encapsulante a proteína de soro de leite isolada ou uma combinação desta com a maltodextrina. Propriedades físicas, tais como molhabilidade e densidade, foram melhoradas com aumento da concentração de maltodextrina no sistema de parede.

Nos subitens seguintes encontra-se uma descrição mais detalhada dos materiais de parede usados neste trabalho.

3.3.1. Goma Arábica

A goma acácia, também chamada de goma arábica, é um exsudado natural da *Acacia Senegal* (AHMED; RAMASWAMY; NGADI, 2005). É um polímero que consiste primariamente de ácido D-glucurônico, L-rhamnose, D-galactose, e L-arabinose, com

aproximadamente 5% de proteína. Essa fração de proteína é responsável pela propriedade de emulsificação da goma, o que a torna adequada para a encapsulação de *flavors* por *spray drying* (SHAHIDI; HAN, 1993). A estrutura molecular da goma arábica está ilustrada na Figura 3.1.

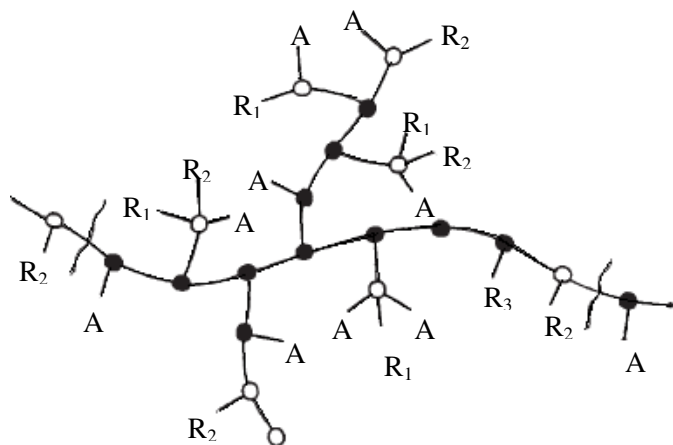


Figura 3.1. Estrutura molecular da goma arábica. A: Arabinosil; Radicais baseados em R_1 : Ramnose; R_2 : Ácido Glucurônico; R_3 : Arabinose. Adaptado de Islam et al. (1997).

Esta goma é caracterizada pela sua heteropolimolecularidade, ou seja, pelas variações tanto nos monômeros da sua composição quanto no modo de ligação desses monômeros. Além disso, a ramificação entre as unidades dos monômeros e a massa molecular também variam (PICTON; BATAILLE; MULLER, 2000).

A goma arábica é normalmente preferida por produzir emulsões estáveis com a maioria dos óleos sobre uma ampla faixa de pH e também por formar um filme visível na interface do óleo. Por causa da eficiência de encapsulação, a goma arábica tem sido usada normalmente para encapsular lipídios (GHARSALLAOUI et al., 2007); no entanto, o custo e o fornecimento limitado restringem o uso de goma arábica como agente encapsulante (KRISHNAN; KRISHIRSAGAR; SINGHAL, 2005). Adicionalmente, uma característica interessante e única da goma arábica é o fato de esta apresentar baixa viscosidade em soluções aquosas (SHAHIDI; HAN, 1993).

É importante destacar que a padronização da goma arábica para fins industriais torna-se difícil devido às diferenças entre as espécies, localização geográfica,

processamento pós-colheita e época da colheita (BUFFO; REINECCIUS; OELHLERT, 2001).

3.3.2. *Proteína de Soro de Leite*

A proteína de soro de leite apresenta excelente propriedade de encapsulação e pode ser aplicada para materiais de recheio voláteis e não-voláteis. Estudos indicam que microcápsulas obtidas por secagem por atomização e formadas por sistemas de parede compostas de proteína de soro de leite apresentam proteção efetiva contra a oxidação do recheio (LEE; ROSENBERG, 1999).

A proteína de soro de leite isolada (WPI) contém aproximadamente 95% de proteína em relação à massa seca e são produzidas a partir do soro de leite através de diversas técnicas, incluindo filtração por gel, troca iônica, ultrafiltração, adsorção e precipitação por polifosfato (SHIMADA; CHEFTEL, 1988).

Quanto às propriedades físico-químicas, as proteínas do soro de leite são solúveis em uma ampla faixa de pH, exceto na faixa de pH correspondente ao ponto isoeletrico (CAVALLIERI, 2003). Os tratamentos térmicos aplicado às proteínas de soro de leite podem afetar as propriedades funcionais do pó possivelmente pela desnaturação protéica. A desnaturação protéica ocorre com a combinação de dois fatores: alta temperatura e alta atividade de água do produto que está sendo seco (GHARSALLAOUI et al., 2007). As características das proteínas do soro do leite podem ser visualizadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. *Composição do soro do leite e algumas propriedades dos componentes (BOTTOMLEY; EVANS; PARKINSON, 1990).*

Proteínas	Massa Molecular (Da)	Ponto Isoelétrico	Concentração no soro (g/L)	Quantidade do total no soro (%)
β-lactoglobulinas	18.363	5,35-5,49	3,0	50
α-lactoalbumina	14.175	4,2-4,5	0,7	12
Imunoglobulinas	(1,61 a 10)x10 ⁵	5,5-8,3	0,6	10
Albumina séricas	66.267	5,13	0,3	5
Proteases, Peptonas e Proteínas menores	4.100 a 40.800	3,3-3,7	1,4	23

3.3.3. Maltodextrinas

As maltodextrinas são produtos parcialmente hidrolisados do amido formado de cadeias de D-glicose conectadas por ligações α -(1,4) (SHAHIDI; HAN, 1993). São produzidas por hidrólise ácida, enzimática ou ainda pela combinação de ambos os processos sobre o amido (CHRONAKIS, 1998). Os hidrolisados são descritos em relação a sua dextrose equivalente (DE), que é uma medida do total do número de unidades de α -D-glicose anidro, e está ligada a seu grau de polimerização (DP), de forma que $DE=100/DP$ (KENNEDY; KNILL; TAYLOR, 1995). Para serem chamados de maltodextrinas, eles devem ter dextrose equivalente (DE) menor que 20. Se o DE é maior que 20, são chamados de xarope de amido (SHAHIDI; HAN, 1993). Maltodextrinas de diferentes valores de DE tem diferentes propriedades físico-químicas, incluindo solubilidade, temperatura de congelamento e viscosidade (KLINKESORN et al., 2004).

De maneira geral, as maltodextrinas são produtos com baixa higroscopicidade, não apresentam sabor doce e são amplamente usadas para melhorar o corpo dos produtos alimentícios. Já os xaropes de milho apresentam uma leve doçura e maior capacidade de absorver umidade (BE MILLER; WHISTKER, 1996). Algumas características do amido e hidrolisados com relação à dextrose equivalente estão descritos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Características do amido e hidrolisados. Adaptado de Murray e Luft (1973).

Propriedade	Dextrose Equivalente						
	5	10	15	20	25	36	42
Escurecimento não enzimático				Aumenta			
Higroscopicidade				Aumenta			
Poder Edulcorante				Aumenta			
Viscosidade	←			Diminui			
Solubilidade				Aumenta			
Retenção de voláteis	←			Diminui			

As maltodextrinas são consideradas bons agentes encapsulantes porque exibem boa solubilidade e baixa viscosidade, mesmo em alta concentração de sólidos. Além disso,

fornece boa estabilidade ao óleo encapsulado, mas exibem baixa capacidade emulsificante, estabilizante e de retenção de óleo (GHARSALLAOUI et al., 2007).

Apesar de a maltodextrina não promover boa retenção de compostos voláteis durante a secagem por atomização, a mesma é capaz de proteger os ingredientes encapsulados da oxidação (RÉ, 1998). Anandaraman e Reineccius (1986) estudaram a estabilidade e a proteção do *flavor* de óleo de laranja encapsulado com maltodextrina de diferentes dextroses equivalentes. Os autores concluíram que maltodextrinas com maior dextrose equivalente aumentam a proteção ao óleo de laranja encapsulado.

3.4. Secagem por atomização

A secagem por atomização (*spray drying*) é a técnica mais comum para a produção de *flavors* com baixa umidade (REINECCIUS, 1988). Por definição, *spray drying* é a transformação do material de alimentação em estado fluido (solução, dispersão ou pasta) em um produto particulado, formado pela atomização do fluido em um meio de secagem a quente. É um processo contínuo que envolve diversas fases: atomização do fluido, mistura do fluido atomizado com o ar quente, evaporação da água e separação do produto em pó do ar de secagem (GHARSALLAOUI et al., 2007).

As variáveis de processo que influenciam a retenção de compostos de *flavor* durante o processo de secagem por atomização são: conteúdo de sólidos do material de alimentação; o peso molecular e a pressão de vapor dos compostos de *flavor*; o tipo e o peso molecular dos carreadores usados; concentração dos componentes de *flavor*; viscosidade do material de alimentação do secador; velocidade do ar de secagem; temperaturas do ar de entrada e saída; porcentagem de umidade do ar de entrada na secagem; tamanho da partícula da gotícula atomizada e temperatura da alimentação (REINECCIUS, 1988).

Na secagem por atomização, apesar de a técnica utilizar altas temperaturas, sua rápida evaporação mantém relativamente baixa a temperatura das gotículas, podendo dessa maneira ser aplicada em produtos sensíveis ao calor, tais como produtos biológicos e farmacêuticos, sem afetar a qualidade do produto final (RÉ, 1998).

A pequena perda de voláteis durante a secagem por atomização pode ser explicada pela teoria da difusão seletiva. De acordo com esse conceito, a membrana seletiva formada, ao redor da gota atomizada no início processo de secagem, impede a saída de voláteis sem impedir a saída de água. Como a formação da membrana ocorre muito rapidamente, a perda de voláteis é reduzida consideravelmente (RÉ, 1998).

Sabe-se que a retenção de voláteis durante a secagem está relacionada ao conteúdo de sólidos dissolvidos na alimentação e que o aumento na concentração total de sólidos resulta no aumento da viscosidade (RÉ, 1998). O primeiro efeito é devido à grande concentração de sólidos proporcionar uma redução no tempo necessário para a formação de uma membrana semipermeável sobre a superfície da partícula, durante a secagem (REINECCIUS, 1988).

Um termo comumente usado em microencapsulação é a relação entre a massa do material de recheio e a massa do material de parede, a qual representa, na verdade, a concentração de óleo ou de *flavor*. Na maioria dos trabalhos publicados, uma relação típica de material recheio e de parede de 1:4 (20% de material de recheio no pó encapsulado) é adotado e reportado como sendo o ótimo para vários materiais, incluindo a goma arábica e amidos modificados (JAFARI et al., 2008).

A temperatura do ar de entrada é diretamente proporcional à taxa de secagem das microcápsulas e ao conteúdo final de água. Quando a temperatura de entrada do ar é baixa, a baixa taxa de evaporação causa a formação de microcápsulas com membranas de alta densidade, alto teor de umidade, baixa fluidez, o que pode facilitar a aglomeração. Contudo, uma alta temperatura do ar de entrada causa uma evaporação excessiva e resulta em fissuras na membrana, induzindo a liberação prematura, degradação do ingrediente microencapsulado e também perdas de voláteis. A temperatura do ar de entrada é normalmente condicionada por dois fatores: custo e faixa de temperatura que pode ser seguramente empregada, sem causar danos ao produto ou perigos operacionais (GHARSALLAOUI et al., 2007).

Diversos estudos verificaram o efeito da temperatura de entrada e saída na eficiência de encapsulação de óleos e *flavors*. Sabe-se que temperaturas de entrada do ar suficientemente altas (160-220°C) permitem a formação rápida de uma membrana

semipermeável na superfície da partícula, resultando em uma retenção ótima de *flavor* (JAFARI et al., 2008).

A viscosidade do material também afeta as condições de secagem e qualidade do produto final. Como a viscosidade varia em função da temperatura, o pré-aquecimento do produto na alimentação do atomizador é um parâmetro que poderia ser avaliado, uma vez que uma redução da viscosidade pode tornar possível o aumento da concentração de sólidos no fluido. Como consequência, a capacidade do processo de secagem aumenta, o tempo de secagem diminui e a qualidade do produto final é melhorada.

Rodrigues (2004) estudou a produção de microcápsulas de extrato de café crioconcentrado por *spray drying*, usando como agente encapsulante a maltodextrina, a goma arábica e a goma de cajueiro. Para a determinação das melhores condições de temperatura de secagem e da relação material de recheio/concentração de sólidos de parede, foram avaliadas as temperaturas 150, 180 e 200° C e a relação material de recheio/concentração de sólidos 10%, 20 % e 30%, usando maltodextrina como material de parede. Os melhores resultados foram obtidos para a temperatura de 180° C com 20% de material de recheio em relação à concentração de sólidos.

Huynh et al. (2008) otimizaram a microencapsulação de óleo de murta (*lemon myrtle*), através secagem por atomização, usando a metodologia de superfície de resposta. Foram avaliados, através de um planejamento completo de faces centradas, o efeito do tipo de material (amido modificado e maltodextrina ou proteína de soro concentrada e maltodextrina), concentração de alimentação (20 a 30%), concentração de óleo (10 a 20%) e temperatura de saída (60 a 70° C) em relação às respostas retenção de óleo e concentração de óleo na superfície. Os autores observaram que a retenção de óleo era significativamente afetada pelo tipo de material de parede e pela concentração de sólidos, já o conteúdo de óleo da superfície foi influenciado pelo tipo de agente encapsulante, pelo conteúdo de óleo e a temperatura de saída do ar de secagem. A condição otimizada foi encontrada utilizando-se 40% de concentração de alimentação, 18% de concentração de óleo e 65° C de temperatura de saída de ar.

Ahn et al. (2008) empregaram o método de superfície de resposta para otimizar as condições de microencapsulação de óleo de girassol. Foram avaliadas, através de um

planejamento fatorial completo, quatro variáveis: concentração de óleo, proporção de proteína de leite isolada em relação ao material de parede, concentração de lecitina de soja e pressão de homogeneização. Em relação à eficiência de microencapsulação, as condições otimizadas foram: 23,6% de óleo de girassol, 19% de proteína isolada de leite, 2,5% de lecitina de soja e 54,8% de dextrina, sendo que, nessas condições, a eficiência de encapsulação foi 96,6%. Além disso, foi constatado que o efeito da pressão de homogeneização não foi significativo.

3.5. Emulsões

Uma emulsão consiste de dois líquidos imiscíveis (normalmente óleo e água), com um dos líquidos disperso como partículas esféricas pequenas no outro. Na maioria dos alimentos, o diâmetro das gotas está normalmente entre 0,1 e 100 μm (FRIBERG; LARRSON, 1997). As emulsões podem ser classificadas convenientemente de acordo com a sua distribuição de óleo na fase aquosa. Um sistema que consiste de gotas de óleo dispersas em uma fase aquosa é chamada de emulsão óleo em água (O/A) (por exemplo, leite, creme, maionese, bebidas, sopas) e um sistema que consiste de gotas de água dispersas na fase óleo são chamadas emulsão água em óleo (A/O). A substância ou solução que compõe a gota é chamada de fase dispersa, descontínua ou fase interna, enquanto que a substância que envolve as gotas é chamada de fase contínua ou externa (MCCLEMENTS, 2005).

Para promover a estabilização das emulsões, geralmente são adicionados dois tipos de compostos: estabilizantes e emulsificantes (DICKINSON, 1992). Os estabilizantes são componentes que conferem estabilidade às emulsões por longo período de tempo (DICKINSON, 1992), já os emulsificantes são moléculas anfifílicas que promovem a formação da emulsão e estabilização por ação interfacial (DICKINSON, 2003).

O processo de formação de emulsões consiste na mistura de dois líquidos imiscíveis através de uma etapa de homogeneização, que pode ser dividida em duas categorias: homogeneização primária e secundária. A homogeneização primária é definida como a produção de uma emulsão diretamente a partir de dois líquidos imiscíveis, enquanto que a

homogeneização secundária consiste na redução dos tamanhos de gotas já existentes em uma emulsão (MCCLEMENTS, 2005). Em algumas circunstâncias, partículas podem se combinar (coalescer) e formar partículas maiores (ROBINS; WATSON; WILDE, 2002).

Em relação aos diferentes processos de homogeneização de emulsões, atualmente são empregados misturadores do tipo rotor-estator, homogeneizadores a altas pressões, emulsificadores ultrasônicos e sistemas de membranas. Esses processos influenciam diretamente a adsorção da proteína na interface, diâmetro de gota e estabilidade de sistemas, produzindo emulsões com diferentes propriedades físico-químicas e organolépticas (PERRIER-CORNET et al., 2005).

A homogeneização a alta pressão visa a redução do tamanho das gotas da macro-emulsão pré-formada, como por exemplo, em um misturador do tipo rotor-estator (MCCLEMENTS, 2005). Durante a homogeneização a alta pressão, a macro-emulsão passa por um estreito orifício sob pressão elevada. O fluido acelera rapidamente alcançando velocidade de 300 m/s nos canais. A energia fornecida como resultado do cisalhamento, impacto e cavitação é representada como energia livre adicional necessária para a criação de uma grande área superficial, resultando numa redução do tamanho das gotas (ANTON; BENOIT; SAULNIER, 2008). Durante o processo ocorre um equilíbrio dinâmico entre a quebra das gotas, colisões e posterior recoalescência. Além da redução do tamanho de gotas, algumas reações ou alterações físicas são favorecidas em altas pressões, como a desnaturação de proteínas (MOZHAEV et al., 1996).

3.5.1. Caracterização da emulsão

Um dos passos chave na encapsulação por *spray drying* de óleos e flavors é o preparo da emulsão de alimentação. Essa emulsão constitui um importante parâmetro na determinação da retenção de voláteis e da quantidade de óleo na superfície do pó final encapsulado. Para a formação da emulsão são significativos: o total de sólidos, viscosidade, estabilidade, tamanho de partícula (ou de gota) e método de emulsificação (JAFARI et al., 2008).

O aumento da viscosidade da emulsão inicial pode ajudar a retenção de voláteis, devido à formação rápida de uma membrana semi-permeável. Em relação à concentração de sólidos, o aumento da concentração é favorável até um ponto em que é relevante para a obtenção de uma viscosidade ótima. Já a estabilidade da emulsão inicial influencia a eficiência de encapsulação de óleos e *flavors*: melhor a estabilidade, maior a eficiência. Além disso, alguns trabalhos têm mostrado que o tamanho das gotas da emulsão tem efeito considerável na eficiência de encapsulação de óleos e *flavors* durante a microencapsulação por secagem por atomização (JAFARI et al., 2008).

3.6. Caracterização das microcápsulas

O conhecimento e o entendimento das propriedades dos pós é essencial para otimizar processos, funcionalidades e reduzir custos. As propriedades físicas e químicas tem recebido muita atenção em diversas indústrias que trabalham com pós, tais como: farmacêuticas, alimentícias, metalúrgica, construção civil entre outras.

As propriedades dos produtos alimentícios em pó podem ser classificadas em físicas e químicas. As propriedades físicas incluem o formato da partícula, densidade, porosidade, características da superfície, dureza, diâmetro e tamanho. Por outro lado, as propriedades químicas de um material alimentício estão relacionadas à composição do alimento e a sua interação com outras substâncias, como solventes ou componentes dentro de sua estrutura (BARBOSA-CÁNOVAS; JULIANO, 2005b).

As medidas de tamanho de partícula são usadas para monitorar processos industriais. O desempenho de vários produtos depende do tamanho de partícula de forma crítica (ETZLER; DEANNE, 1997). A densidade é de fundamental importância para os estudos de propriedades do material e para processos industriais na determinação das condições de estocagem, processamento, embalagem e distribuição (BARBOSA-CÁNOVAS; JULIANO, 2005a). A densidade aparente de pós é afetada pela composição química, tamanho de partícula e conteúdo de umidade, assim como pelo processamento e pelas condições de armazenamento (BERISTAIN; GARCIA; VERNON-CARTER, 2001).

No caso de emulsões secas por *spray-dryer*, um dos parâmetros determinantes da qualidade do produto é a quantidade de óleo não-encapsulada. No caso de microencapsulação de óleos essenciais e óleos nutracêuticos, ricos em ácidos graxos poliinsaturados, o material de recheio não-encapsulado é particularmente passível de oxidação (DRUSCH; BERG, 2008). Dessa maneira, a eficiência de microencapsulação tem sido usada como uma importante medida para garantir a qualidade dos óleos microencapsulados (AHN et al., 2008).

3.7. Atividade de água

Desde 1929 foi reconhecido que a estabilidade química e microbiológica e a vida de prateleira dos alimentos não estão diretamente relacionadas à umidade, mas sim a uma propriedade chamada atividade de água. Essencialmente, a atividade de água é a medida do grau em que a água está ligada ao alimento e está indisponível para a atividade química e microbiológica (RAHMAN; LABUZA, 2007).

A atividade de água (a_w) é uma função termodinâmica, definida como a razão entre a fugacidade da água na mistura (f_w) e a fugacidade da água pura no estado padrão (f_o) ambos à mesma temperatura. Essa grandeza pode ser interpretada como a tendência da água migrar para o estado gasoso. A comparação entre a atividade de água e a umidade relativa de equilíbrio (definida como a relação entre a pressão parcial da água no sistema e pressão de vapor da água pura) apresenta uma diferença de 0,2% com a temperatura ambiente, à mesma pressão (GAL, 1975). No equilíbrio, a atividade de água está relacionada com a umidade relativa (UR) do ambiente, através da Equação 3.1, que relaciona a pressão de vapor de água em equilíbrio no alimento (P_w) com a pressão de vapor da água pura (P_o), à mesma temperatura:

$$a_w = \frac{P_w}{P_o} = \frac{UR}{100} \quad (3.1)$$

A relação entre atividade de água e a umidade para a maioria dos alimentos a uma temperatura particular é uma curva tipo sigmoidal, chamada de isoterma de sorção (CYBULSKA; DOE, 2007). As isotermas de sorção podem ser obtidas em duas direções: durante a hidratação do material (adsorção) e durante a sua secagem (dessorção). A diferença entre as isotermas de sorção e dessorção é chamada de histerese (Figura 3.2).

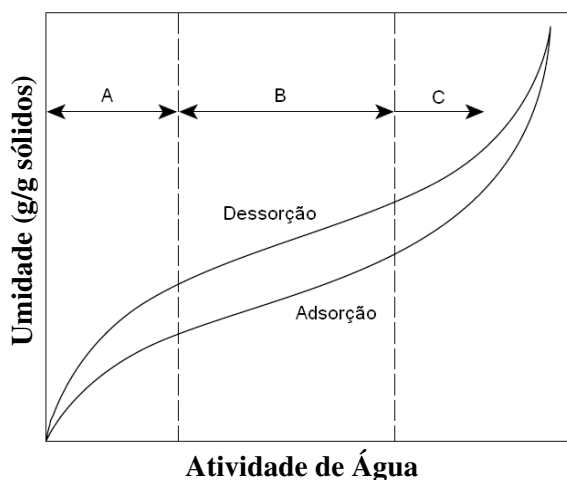


Figura 3.2. Isotermas de adsorção e dessorção e representação das três regiões da isoterma. Adaptado de Rahman e Labuza (2007).

As isotermas de sorção podem ser divididas em três regiões, dependendo do estado físico da água presente (Figura 3.2). A primeira região (A) está relacionada a uma faixa de atividade de água entre zero e 0,35 e representa a adsorção de um filme de água monomolecular. A segunda região (B) corresponde a uma faixa entre 0,35 e 0,60 de atividade de água e representa a adsorção das camadas adicionais de água acima da monocamada. A terceira região (C), acima de 0,60, representa a água condensada nos poros do material seguida de dissolução dos materiais solúveis presentes (LABUZA, 1968).

Várias tentativas têm sido realizadas no sentido de descrever isotermas de sorção matematicamente. Enquanto alguns modelos são derivados diretamente de conceitos teóricos da termodinâmica, outros são uma forma de extensão ou modificação desses modelos (BASU; SHIVHARE; MUJUMDAR, 2006). Alguns modelos são amplamente usados para prever a sorção de água por materiais alimentícios, particularmente o modelo

de Guggenheim-Anderson-DeBoer (GAB). Outro modelo muito utilizado é o de Brunauer-Emmett-Teller (BET) o qual tem sido utilizado para obter o valor do conteúdo de água da monocamada BET de alimentos. O valor da monocamada BET expressa a quantidade de água que teoricamente pode formar uma camada de moléculas de água com espessura de uma molécula adsorvida na superfície (ROOS, 2001). A equação de Halsey representa um modelo semi-empírico que considera a condensação da multicamada a uma distância relativamente grande da superfície (TONON, 2009). Na Tabela 3.4 estão apresentados alguns dos modelos mais usados para prever isothermas de sorção em alimentos.

Tabela 3.4. Modelos para ajuste de isothermas de sorção.

Modelo	Equação	
GAB	$X_e = \frac{X_m C_{GAB} K_{GAB} a_w}{[(1 - K_{GAB} a_w)(1 + K_{GAB} (C_{GAB} - 1) a_w)]}$	(3.2)
BET (2 parâmetros)	$X_e = \frac{X_m C_{BET} a_w}{(1 - a_w)(1 + (C_{BET} - 1) a_w)}$	(3.3)
BET (3 parâmetros)	$X_e = \frac{X_m C_{BET} a_w [1 - (N + 1)(a_w)^N + N(a_w)^{N+1}]}{(1 - a_w)[1 - (1 - C_{BET})a_w - C_{BET}(a_w)^{N+1}]}$	(3.4)
HALSEY	$a_w = \exp\left[\frac{-A}{X_e^B}\right]$	(3.5)
OSWIN	$X_e = C \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^D$	(3.6)
HENDERSON	$1 - a_w = \exp(-k_H X_e^{n_H})$	(3.7)

sendo X_e a umidade de equilíbrio (g de água/g sólidos secos), X_m umidade da monocamada (g de água/g de sólidos secos), N número de camadas moleculares e C_{GAB} , K_{GAB} , C_{BET} , A , B , C , D , k_H e n_H constantes.

A determinação das isothermas de sorção para alimentos é necessária para a determinação da estabilidade em várias condições de armazenamento e do tipo de material

de embalagens para garantir a vida útil. O método mais comum para a obtenção das isotermas de sorção é a determinação do conteúdo de umidade para materiais alimentícios em condições constantes de umidade relativa, como, por exemplo, equilíbrio de amostras em soluções de sais saturadas em dessecadores (ROOS, 2001).

3.8. Transição vítrea

As transições de fase são mudanças no estado físico dos materiais que apresentam efeito significativo sobre as suas propriedades físicas. Existem três estados físicos básicos: sólido, líquido e gasoso. O termo transição se refere à mudança de estado provocada por uma alteração de temperatura ou pressão (ROOS, 1995).

Termodinamicamente, um material está no estado de equilíbrio estável quando sua estrutura molecular se encontra organizada da melhor forma possível, e o sistema está no nível mínimo de energia livre. O material, nesse estado, está em equilíbrio com as condições de pressão e temperatura do ambiente. Em geral, materiais em equilíbrio são compostos puros, a certa temperatura e pressão.

A maioria dos alimentos existe em um estado amorfo, que pode ser definido como uma falta de organização das moléculas, sendo o oposto ao estado cristalino, o qual se caracteriza pelo melhor arranjo da estrutura. Esses materiais são geralmente metaestáveis, de modo que seu estado físico e suas propriedades físico-químicas mudam de comportamento durante as etapas de processamento, estocagem, distribuição e consumo (ROOS, 1993).

Em alimentos, a mudança de fase mais importante, que é característica de materiais amorfos, é a transição vítrea, que consiste em uma transição de fase de segunda ordem de um estado sólido-vítreo para um estado semi-líquido gomoso (ROOS, 1995). Essa transformação ocorre através de uma faixa de temperaturas, embora seja freqüentemente referida a um único valor.

A temperatura de transição vítrea (T_g) é um valor crítico, no qual uma estrutura sólida vítrea começa a mudar para o estado gomoso (SPERLING, 1992). Essa mudança de estado é responsável pela alteração das propriedades físico-químicas dos produtos, as quais

podem ser atribuídas à rápida mudança na mobilidade molecular do sistema. O fenômeno de transição vítrea e a temperatura de transição vítrea são importantes para a formulação, produção e controle de qualidade de produto em todos os processos de secagem. É mais importante em operações de secagem, tais como secagem por atomização e liofilização. A temperatura de transição vítrea está associada à viscosidade durante secagem por atomização e ao colapso estrutural durante a liofilização (BHANDARI; ADHIKARI, 2009).

A temperatura de transição vítrea, em alimentos, é principalmente afetada pelo conteúdo de água e pela massa molecular média de seus componentes (RODAUT et al., 2004). A água é um plasticizante que afeta a temperatura de transição vítrea de alimentos amorfos, sendo que o aumento do conteúdo de água resulta na queda da temperatura de transição vítrea.

A predição da queda da T_g como um resultado de plasticização pela água é útil na avaliação dos efeitos da composição de alimentos sobre a temperatura de transição vítrea. O modelo de Gordon-Taylor (Equação 3.8) tem se provado particularmente útil no ajuste de dados experimentais da T_g . A equação de Gordon-Taylor emprega valores de T_g dos componentes (T_{g1} e T_{g2}) e a massa de cada fração (w_1 e w_2) para os sólidos e a água, respectivamente, e a constante k para obter a T_g da mistura. A $T_{g2} = -135^\circ C$ é sempre usada para água amorfa (ROOS, 2001).

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} \quad (3.8)$$

3.9. Voláteis

Dos atributos sensoriais do café, sabor e aroma, o aroma é sem dúvida o mais complexo. O aroma do café é formado por uma mistura altamente complexa de grande quantidade de componentes voláteis com diferentes qualidades, intensidades e concentrações (RODRIGUES, 2004). Devido à grande importância que o aroma representa na qualidade e aceitação do café, seus voláteis tem sido objeto de muitas pesquisas, sendo

que centenas de compostos funcionais já foram identificados, como aldeídos, cetonas, ésteres, mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiazóis.

A microextração em fase sólida (SPME) é uma técnica analítica aplicada para a extração de voláteis responsáveis pelo *flavor*. É um método de preparação de amostras baseado na adsorção, e tem sido amplamente usada para análise de traços de substâncias, tanto na pré-concentração destes compostos quanto na separação de analitos de uma matriz. O método envolve extração e pré-concentração, utilizando uma fibra de sílica fundida, revestida com um material adsorvente (polímero da fase estacionária) que está protegido dentro da agulha do dispositivo da SPME. Os compostos adsorvidos podem ser dessorvidos termicamente no injetor do cromatógrafo (OLIVEIRA; MOURA; COELHO, 2007). O método de SPME tem sido escolhido para a análise de aromas devido ao não uso de solvente, por ser de amostragem rápida, de baixo custo, de fácil operação e sensibilidade (SIDES; ROBARD; HELLIWELL, 2000).

O dispositivo básico de SPME consiste de um bastão de fibra ótica, de sílica fundida (FS) de 100 mm de diâmetro, com 10 mm de uma extremidade recoberto com um filme fino de um polímero ou de um sólido adsorvente (Figura 3.3) (VALENTE; AUGUSTO, 2000).

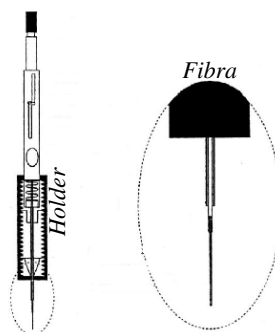


Figura 3.3. Ilustração do holder e da fibra usados em SPME (VALENTE, AUGUSTO, 2000).

As fibras disponíveis comercialmente estão descritas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. *Fibras disponíveis comercialmente (VALENTE, AUGUSTO, 2000).*

Tipo	Composição Química	Espessura de Recobrimento (μm)	Faixa de temperatura para dessorção ($^{\circ}\text{C}$)
Não Polares	Polidimetilasiloxano (PDMS)	100	200-270
		30	-
		7	220-320
Polares	Poliacrilato (PA)	85	220-310
	Carbowax/Divinilbenzeno (CW/DVB)	65	200-260
Bipolares	PDMS-DVB	65	200-270
	Carboxen-PDMS	75	-

Dois métodos de amostragem podem ser usados, dependendo da posição da fibra: imersão direta e *headspace*. No método por *headspace*, a fibra é colocada na fase vapor do líquido ou da amostra sólida, e assim tem maior vida útil. Já no caso de imersão direta, a fibra é colocada diretamente na amostra, o que reduz sua vida útil (Figura 3.4). A fibra é normalmente colocada na amostra (imersa) se a amostra aquosa é livre de carboidratos, proteínas ou gordura, e seu objetivo é a quantificação de um determinado analito. Com o modo de amostragem por *headspace*, o tempo para alcançar o equilíbrio é normalmente mais longo, mas a vida útil da fibra é prolongada. A maioria das aplicações usa medidas abaixo das condições de equilíbrio se os objetivos são a extração da matriz e a quantificação dos compostos na matriz.

Na análise por SPME-*headspace*, a fibra é colocada no *headspace* acima da amostra em equilíbrio. Considerando tempo infinito de adsorção, dois tipos de equilíbrio ocorrem: entre a amostra e o ar e entre o ambiente e a fibra (ROBERTS; POLLIEN; MILO, 2000).

A otimização da SPME muitas vezes se torna difícil, já que é necessário o controle de diversas variáveis experimentais como: escolha do revestimento da fibra (fase sólida), temperatura de extração, tempo de extração, pH, velocidade de agitação, força iônica do meio e tempo de dessorção (LANÇAS, 2004).

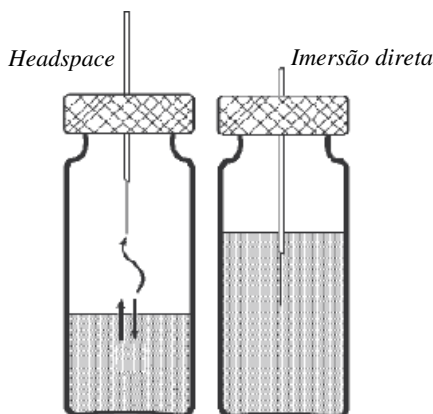


Figura 3.4. Extração por headspace e por imersão. Adaptado de Kataoka; Lord e Pawliszyn (2000).

A extração de analitos é melhorada pela agitação, adição de sal na amostra, mudança de pH e temperatura (KATAOKA; LORD; PAWLISZYN, 2000). A agitação acelera a transferência de analitos da matriz da amostra para a fibra. Apesar do tempo de equilíbrio progressivamente diminuir com o aumento da taxa de agitação, agitações mais rápidas tendem a ser não-controláveis e a velocidade de rotação pode causar uma mudança no tempo de equilíbrio e baixa precisão de medidas (KATAOKA; LORD; PAWLISZYN, 2000).

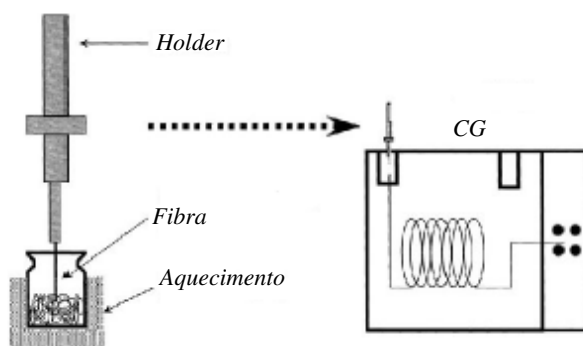


Figura 3.5. Ilustração de análise de voláteis por SPME e cromatografia gasosa. Adaptado de Grim, Champagne e Ohtsubo (2002).

As fibras, após a exposição aos voláteis, são acopladas a um cromatógrafo gasoso (CG) ou a um cromatógrafo gasoso-espectrômetro de massa (CG-MS) (Figura 3.5), onde os

analitos são termicamente desorvidos da cobertura da fibra no local de injeção dos equipamentos, enquanto a separação e a quantificação ocorrem (BULDINI; RICCI; SHARMA, 2002).

4. Material e Métodos

4.1. Material

4.1.1. Matéria-prima

A matéria-prima utilizada foi o óleo de café, gentilmente fornecido pela Cia. Cacique de Café Solúvel (Barueri – São Paulo). O óleo de café fornecido advinha da prensagem dos grãos torrados.

As características do óleo de café, fornecidos pela Cacique, estão descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. *Especificações e características do óleo de café.*

Característica	Valores
Umidade	< 0,7%
Densidade	>900 g/L
Valor ácido	< 4,00 %
Aspecto	Líquido Viscoso
Cor	Marrom escuro
Odor	Típico de café torrado

4.1.2. Agentes encapsulantes

Os materiais de parede usados foram: a goma arábica, maltodextrina 10 DE e proteína de soro de leite. A goma arábica do tipo Instantaneum BB foi gentilmente fornecida pela Colloids Naturels Brasil (CNI). A maltodextrina MOR-REX[®] 1910 (9 ≤ DE ≤ 12) foi concedida pela Corn Products (Mogi-Guaçu, Brasil) e o isolado protéico de soro de leite não lecitinado (90% de proteína em base seca) foi cedido pela Alibra (Campinas – Brasil).

4.2. Métodos

Para o estudo do processo de microencapsulação de óleo de café, inicialmente, foram avaliadas as variáveis de concentração de sólidos, concentração de óleo em relação aos sólidos e temperatura através de um delineamento experimental composto central rotacional 2^3 completo, usando goma arábica como material de parede. Nas condições otimizadas do planejamento e utilizando goma arábica como material de parede, foi avaliado o efeito da homogeneização da emulsão a alta pressão nas características do pó, comparando-o com o pó obtido através do uso de um homogeneizador do tipo rotor-estator. Ainda, nas mesmas condições selecionadas no planejamento, foram avaliados diferentes materiais de paredes combinados em diferentes razões ou puros.

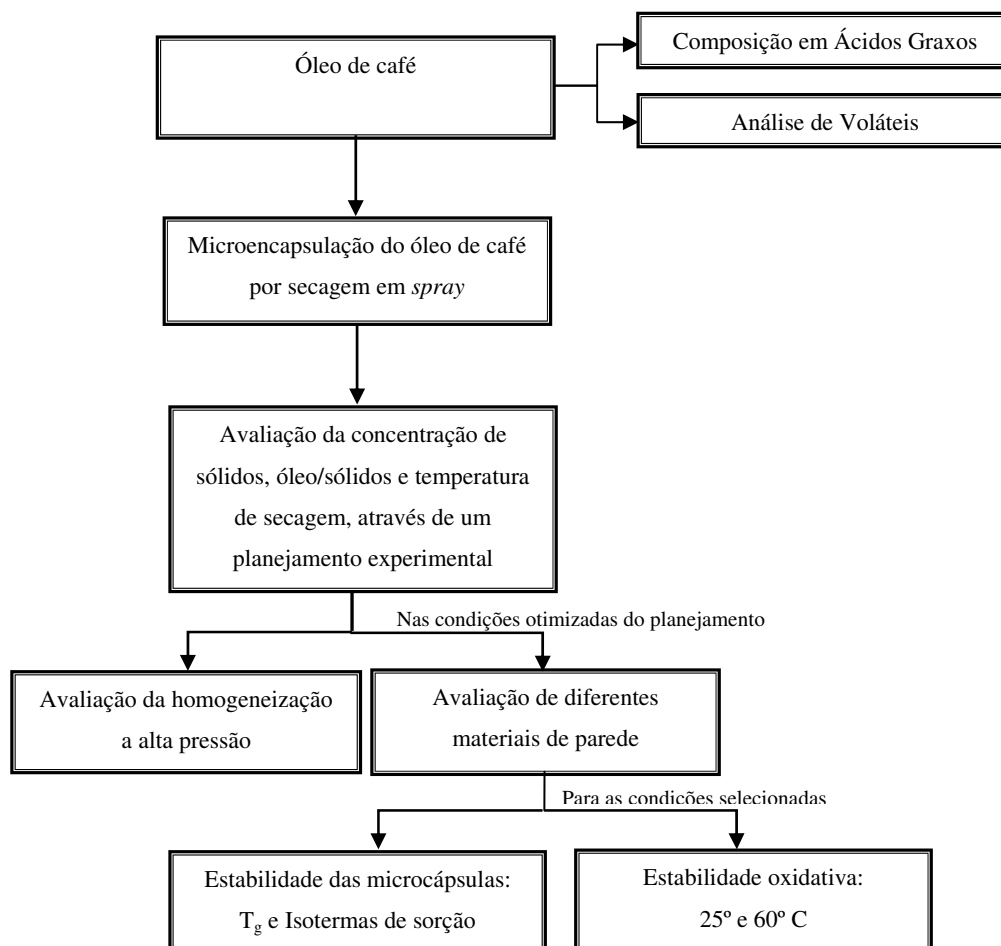


Figura 4.1. Diagrama de fluxo das etapas de execução deste trabalho.

Em seguida, nas condições escolhidas, foi avaliada a estabilidade das microcápsulas produzidas com diferentes materiais de paredes, através da construção de isotermas de sorção e determinação da temperatura de transição vítrea. Foi ainda avaliada a estabilidade oxidativa do óleo de café puro e microencapsulado com diferentes materiais de parede às temperaturas de 25 e 60° C.

Para uma melhor elucidação das etapas realizadas neste trabalho, a Figura 4.1 apresenta as diferentes etapas de realização deste trabalho.

4.2.1. Caracterização do óleo de café torrado

Foi realizada a caracterização do óleo de café em relação à composição de voláteis, através de análise por Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massa, e pela composição lipídica em ácidos graxos, através de análise de cromatografia gasosa de ésteres metílicos de ácidos graxos.

4.2.1.1. Composição do óleo em Ácidos Graxos

Para a determinação da composição do óleo de café em Ácidos Graxos, foi adotado o método oficial Ce 1-62 da AOCS (1998). As amostras foram preparadas na forma de metil-ésteres de ácidos graxos, de acordo com a metodologia oficial 2-66 da AOCS (1998). As análises foram feitas por cromatografia gasosa de alta resolução (Cromatógrafo HP 5890 com detector FID), em coluna de sílica fundida de ciano-propil-siloxano (60 m x 0,25 mm x 0,32 mm); temperatura de coluna de 150 a 200°C com programação de 1,3°C/minuto; temperatura do injetor 250°C; temperatura do detector 280°C; fluxo de hidrogênio de 2,5 mL/min. Os ésteres metílicos dos ácidos graxos foram identificados por comparação com os tempos de retenção dos padrões Nu Check Inc. (Elysian, IL) e a quantificação foi realizada por normalização interna. Essa análise foi realizada em duplicata no Laboratório de Óleos e Gorduras da FEA/Unicamp.

4.2.1.2. Análise de voláteis

A análise de voláteis do óleo puro foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-MS), efetuando-se a extração dos voláteis através de extração em fase sólida por *hedspace* (SPME - *headspace*).

A extração de voláteis por *headspace* foi feita usando uma fibra de Polidimetilsiloxano (PDMS) de espessura 100 µm. Cinco mililitros da amostra foram colocados em um frasco (*vial*) de 40 mL selados com septo de silicone e deixados em equilíbrio à temperatura de 40° C durante 15 minutos antes da exposição da fibra. Transcorrido esse tempo, a fibra foi exposta ao *headspace* da amostra por 45 minutos, sendo que a amostra foi agitada através do uso de um agitador magnético à velocidade de 1200 rpm. A dessorção dos voláteis da fibra no injetor do cromatógrafo foi realizada à 250° C, durante 10 minutos.

Um cromatógrafo a gás acoplado ao detector de massa (CG-MS, Shimadzu, modelo QP-5000) foi utilizado e a coluna cromatográfica empregada foi a HP-5MS (5% de difenil e 95% de dimetil polisiloxano) com dimensões de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, temperatura do injetor de 250° C, no modo split (1:20), temperatura do forno de 30° C por 2 min, seguido de rampa de 30 a 60° C a taxa de 2° C/min, de 60 a 90° C a taxa de 5° C/min e 90 a 200° C a taxa de 10° C/min e isoterma de 200° C por 2 minutos, com gás de arraste He a 1 mL/min. As condições do detector foram: espectrômetro de massa do tipo quadrupolo linear, com fonte de ionização por impacto de 70 eV e varredura de 0,5 scan/s realizada a faixa de massa de 35 a 450 daltons e linha de transferência de 280° C.

Estudos da literatura mostram que tempos de extração, sem agitação, entre 1 e 30 minutos influenciam de maneira significativa a quantidade de compostos extraídos, enquanto que tempo superiores a 30 minutos não geram melhoras neste processo (DOLESCHALL; KEMÉNY, 2004). Segundo Kataoka, Lord e Pawliszyn (2000) a extração de voláteis em fase sólida é considerada completa quando a concentração do analito atinge uma distribuição de equilíbrio entre a matriz da amostra e a cobertura da fibra. Na prática, uma vez atingido o equilíbrio, a quantidade de analito extraída é constante, dentro dos limites de erro experimental, e independente do tempo de extração

(DOLESCHALL; KEMÉNY, 2004). Dessa maneira, foram adotados 45 minutos de extração, com intuito de se estabelecer uma margem de segurança.

4.2.2. Formação da emulsão

As soluções dos materiais de parede foram preparadas pela dispersão dos pós em água destilada. O óleo de café foi adicionado ao material de parede hidratado e a emulsão foi formada através de uso de um homogeneizador de tipo rotor-estator (ULTRA TURRAX IKA – Modelo T18 Basic - Alemanha) operando a 14000 rpm, durante 5 minutos.

Nos casos em que a amostra foi homogeneizada à alta pressão, o procedimento de homogeneização constou de duas etapas: a homogeneização primária, em um equipamento do tipo “Ultra-Turrax” a 14000 rpm por 5 minutos, e a homogeneização secundária, em que foi utilizado um homogeneizador de dois estágios (NS1001L2K-PANDA2K, Niro Soave S.p.A. - Parma, Itália). No homogeneizador a alta pressão, a pressão no primeiro estágio variou entre 200 e 1000 bar e no segundo estágio foi de 50 bar.

4.2.3. Caracterização da emulsão

As emulsões foram caracterizadas quanto à estabilidade, tamanho das gotas e comportamento reológico.

4.2.3.1. Avaliação da Estabilidade

Imediatamente após o preparo das emulsões, alíquotas de 10 mL de cada amostra foram transferidas para provetas graduadas de igual volume (com 15,5 mm de diâmetro interno e 65 mm de altura), seladas, estocadas à temperatura ambiente por um dia, sendo o volume da fase aquosa quantificado de 15 em 15 minutos até a primeira hora após o preparo, depois de 30 em 30 minutos até o tempo de 4 horas e, por último, depois de 24 h.

4.2.3.2. *Tamanho das Gotas da Emulsão*

A microestrutura das emulsões foi avaliada logo após o processo de homogeneização através de microscopia ótica. Para isso, alíquotas das amostras foram colocadas em lâminas cobertas com lamínulas e observadas em um microscópio ótico Carl Zeiss modelo MF-AKS 24 x 36 Expomet (Zeiss, Alemanha) com um aumento de 400 vezes e 1000 vezes. Foram obtidas cerca de 10 imagens de cada amostra, de modo a varrer a lâmina toda e se obter um resultado representativo. As imagens de microscopia foram analisadas utilizando-se o software Image J 1.36b ([HTTP://rsb.info.nih.gov/ij/](http://rsb.info.nih.gov/ij/)). Como as emulsões apresentaram gotas de tamanho muito reduzido, menores que 5 μm , as partículas foram analisadas segundo metodologia descrita por Rocha (2009), com algumas modificações, medindo-se cerca de 500 gotas presentes em cada sistema com o auxílio do software Image J. Considerando que as gotas de óleo são perfeitamente esféricas, pode-se calcular o diâmetro médio superficial das gotas (D_{32}) utilizando-se a Equação 4.1, onde n_i é o número de gotas com diâmetro d_i .

$$d_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (4.1)$$

4.2.3.3. *Reologia*

Para a determinação da viscosidade das emulsões, foi utilizado um reômetro de deformação controlada Physica MCR 301 Rheometer (Anton Paar, Graz, Áustria). As medidas foram feitas em triplicata, em geometria de placas paralelas de 75 mm de diâmetro, com temperatura controlada em 25°C por sistema Peltier e gap de 0,5 mm. As emulsões foram avaliadas imediatamente após o seu preparo.

As curvas de escoamento foram obtidas através de um programa de passos múltiplos usando intervalos de tensões de cisalhamento diferentes para cada amostra, mas que correspondessem a um intervalo de taxa de deformação de 0-300 s^{-1} , aproximadamente. Os modelos para fluidos Newtonianos (Equação 4.2) e Lei de Potência (Equação 4.3) foram

utilizados para ajustar as curvas de escoamento. A viscosidade das amostras foi calculada como a relação entre a tensão (τ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) obtidas.

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

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

onde μ é a viscosidade Newtoniana, k é o índice de consistência e n é o índice de comportamento do fluido.

4.2.4. Produção das microcápsulas por secagem em *spray-dryer*

A obtenção das microcápsulas foi realizada através da secagem por atomização. O processo foi realizado em um secador laboratorial (mini *spray dryer* – modelo MSD 1,0 – Labmaq) com câmara de secagem de 500 mm × 150 mm e bico atomizador do tipo duplo fluido, com orifício de 1,2 mm de diâmetro. A alimentação foi feita através de uma bomba peristáltica, com vazão de 0,8 L de solução/h. A temperatura do ar de saída foi monitorada para avaliar sua variação em função dos parâmetros usados na alimentação e das características do produto. A vazão do ar de secagem foi de 36 m³/h e a vazão do ar comprimido de 2,4 m³/h.

4.2.5. Planejamento Experimental

Inicialmente, foram avaliadas as variáveis de concentração de sólidos, concentração de óleo em relação aos sólidos e temperatura de secagem através de um planejamento experimental 2³ completo, com 8 pontos axiais (níveis $\pm\alpha$) e 3 pontos centrais, resultando em um total de 17 ensaios, sendo usado como material de parede a goma arábica. A Tabela 4.2 apresenta os valores das variáveis independentes codificadas utilizadas no planejamento experimental e a Tabela 4.3 mostra os ensaios do planejamento. Foram realizadas análises de umidade, densidade, higroscopicidade, óleo superficial, óleo total, eficiência de encapsulação, retenção de óleo e distribuição do tamanho de partículas.

As emulsões preparadas para o processo de microencapsulação foram avaliadas quanto à estabilidade, viscosidade e tamanho de gota.

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

Variáveis	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Quantidade de sólidos totais (%)	10	14	20	26	30
Óleo/Sólidos (%)	10	14	20	26	30
Temperatura de Secagem (°C)	150	158	170	182	190

Tabela 4.3. *Variáveis analisadas e níveis de cada variável estudada.*

Ensaio	Quantidade de sólidos (%)	Óleo/Sólidos (%)	Temperatura do ar (°C)
1	14 (-1)	14 (-1)	158 (-1)
2	26 (+1)	14 (-1)	158 (-1)
3	14 (-1)	26 (+1)	158 (-1)
4	26 (+1)	26 (+1)	158 (-1)
5	14 (-1)	14 (-1)	182 (+1)
6	26 (+1)	14 (-1)	182 (+1)
7	14 (-1)	26 (+1)	182 (+1)
8	26 (+1)	26 (+1)	182 (+1)
9	10 (-1,68)	20 (0)	170 (0)
10	30 (+1,68)	20 (0)	170 (0)
11	20 (0)	10 (-1,68)	170 (0)
12	20 (0)	30 (+1,68)	170 (0)
13	20 (0)	20 (0)	150 (-1,68)
14	20 (0)	20 (0)	190 (+1,68)
15	20 (0)	20 (0)	170 (0)
16	20 (0)	20 (0)	170 (0)
17	20 (0)	20 (0)	170 (0)

4.2.6. Efeito da homogeneização a alta pressão

Nas condições otimizadas do planejamento experimental e usando goma arábica como material de parede, foram avaliadas as características das microcápsulas obtidas pela secagem de emulsões homogeneizadas a alta pressão, comparando-o com o pó produzido a partir de emulsão homogeneizada através de um rotor-estator.

No caso do emprego de homogeneização a alta pressão, o processo de formação da emulsão foi dividido em duas etapas: a homogeneização através do homogeneizador do tipo rotor-estator, formando uma emulsão primária, que posteriormente foi passada através de um homogeneizador a alta pressão, formando emulsão secundária. Foram avaliadas as seguintes pressões: 200, 600 e 1000 bar.

Para as emulsões formadas a partir da homogeneização a alta pressão, foi avaliada a estabilidade e determinado o diâmetro médio das gotas da emulsão. Já as microcápsulas obtidas foram caracterizadas quanto à umidade, densidade aparente, higroscopicidade, óleo total, óleo superficial, eficiência de encapsulação e retenção de óleo, distribuição do tamanho das partículas e microscopia eletrônica de varredura das amostras.

4.2.7. Efeito do uso de diferentes materiais de parede

Nas condições otimizadas do planejamento, foram avaliados diferentes materiais de parede combinados (proteína de soro de leite isolada/maltodextrina e goma arábica/maltodextrina em diferentes razões - 3:1, 1:1 e 1:3) e puros (goma arábica e proteína de soro de leite), sendo que nestas condições, as emulsões foram homogeneizadas por um homogeneizador do tipo rotor-estator.

Para as emulsões formadas a partir de diferentes materiais de parede foram avaliadas a estabilidade, a viscosidade das emulsões e determinado o diâmetro médio das gotas da emulsão.

As microcápsulas obtidas foram caracterizadas quanto à umidade, densidade aparente, higroscopicidade, molhabilidade, óleo total, óleo superficial, eficiência de encapsulação e retenção de óleo.

4.2.8. Caracterização das microcápsulas

As microcápsulas obtidas foram caracterizadas quanto à umidade, densidade aparente, higroscopicidade, quantidade de óleo encapsulado e na superfície, eficiência de encapsulação, retenção de óleo, análise de microestrutura e distribuição do tamanho de partículas.

4.2.8.1. Umidade

A umidade das microcápsulas foi determinada gravimetricamente, por secagem em estufa a vácuo a 70° C por 72 h. A análise foi feita em triplicata usando 1 g de amostra por replicata (AOAC, 1997).

4.2.8.2. Quantidade de óleo total

A quantidade total de óleo foi determinada gravimetricamente por extração com éter, de acordo com o método Rose-Gottlieb (BRADLEY et al., 1993).

4.2.8.3. Quantidade de óleo superficial e eficiência de microencapsulação

A quantidade de óleo não encapsulado presente na superfície das microcápsulas foi determinada através do método descrito por Bae e Lee (2008). Quinze mililitros de hexano foram adicionados a 2 g de pó em um frasco de vidro com tampa, que foi agitado em um *shaker* para extração do óleo livre, por dois minutos à temperatura ambiente. A mistura do solvente foi passada através de um filtro de papel *Whatman* número 1. O pó coletado no filtro foi “lavado” três vezes com 20 mL de hexano. Em seguida, foi realizada a evaporação do solvente a 60° C até peso constante. A quantidade de óleo não microencapsulado foi determinada pela diferença de massa antes e depois da extração com hexano e a eficiência de microencapsulação foi calculada a partir da Equação (4.4).

$$\text{Eficiência de Microencapsulação} = \frac{(\text{Óleo}_{\text{Total}} - \text{Óleo}_{\text{Superfície}})}{\text{Óleo}_{\text{Total}}} \times 100 \quad (4.4)$$

Sendo Óleo_{Total} , a quantidade de óleo total e $\text{Óleo}_{Superficial}$, a quantidade de óleo não encapsulado presente na superfície das microcápsulas.

4.2.8.4. Retenção de Óleo

O índice de retenção de óleo foi calculado usando a Equação (4.5) (HUYNH et al., 2008).

$$\text{Retenção de óleo} = \frac{(\text{Óleo}_{Total})}{\text{Óleo}_{Inicial}} \times 100 \quad (4.5)$$

Sendo Óleo_{Total} , a quantidade de óleo total obtido analiticamente nas microcápsulas (considerando a umidade do pó), $\text{Óleo}_{Inicial}$, a quantidade inicial de óleo adicionada à emulsão antes da secagem.

4.2.8.5. Densidade aparente

A determinação da densidade aparente das partículas foi realizada através da medida do volume ocupado por 2 g da amostra em pó em uma proveta graduada de 50 mL (GOULA; ADAMOPOULOS, 2004).

4.2.8.6. Higroscopicidade

A determinação da higroscopicidade foi feita de acordo com a metodologia descrita por Cai e Corke (2000) com algumas modificações. Cerca de 1 g de amostra foi disposto em um recipiente hermético contendo uma solução saturada de NaCl (umidade relativa de 75,29%). Após uma semana, as amostras foram pesadas e a higroscopicidade foi expressa como a quantidade de umidade absorvida por 100 g de amostra (g/100g).

4.2.8.7. *Molhabilidade*

A molhabilidade dos pós produzidos a partir de diferentes materiais de parede foi determinada pelo método descrito por Fuchs et al. (2006). Um grama do pó foi polvilhado sobre a superfície de 100 mL de água destilada a 20° C sem agitação. O tempo necessário para as partículas do pó sedimentarem ou submergirem e desaparecerem da superfície da água foi medido e usado para uma comparação relativa entre as amostras.

4.2.8.8. *Morfologia*

A análise de morfologia das amostras foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), executada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP). As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas de acordo com os procedimentos descritos por Rosenberg e Young (1993). As amostras foram fixadas em porta-espécimes metálicos (*stubs*) de 12 mm de diâmetro e 10 mm de altura e, em seguida, sofreram metalização (*sputtering*) com uma fina camada de liga metálica de ouro/paládio em um metalizador Polaron SC7620 Sputter Coater (Ringmer, U.K.) a uma taxa de recobrimento de 0,51 Å/s, por 180 segundos, com corrente de 3-5 mA, 1 Volt e 2×10^{-2} Pa. Após a metalização, as amostras foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura LEO 440i (LEICA Electron Microscopy Ltd., Cambridge, U.K.), operando com 5 kV. A aquisição das imagens foi realizada pelo LEO *software*, versão 3.01.

4.2.8.9. *Distribuição do tamanho de partículas*

A distribuição do tamanho das partículas foi obtida por difração a laser no equipamento *Laser Scattering Spectrometer Mastersizer* (modelo MAM 5005 – Malven Instruments Ltda., Worcestershire, Reino Unido), disponível no laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP). O diâmetro médio foi determinado considerando-se o diâmetro médio de uma esfera de mesmo volume (diâmetro de De Brouckere $D_{4,3}$). Para essa análise, uma pequena quantidade do produto em

pó foi dispersa em álcool etílico (99,5%) e submetida a 5 leituras de distribuição de tamanho de partículas. A análise foi realizada em duplicata.

4.2.9. Avaliação da estabilidade física

A avaliação da estabilidade física das amostras foi feita através das isotermas de sorção e pela determinação da temperatura de transição vítrea das amostras. As análises encontram-se descritas nos sub-itens a seguir.

4.2.9.1. Isotermas de sorção

Para a determinação das isotermas foi utilizado o método estático gravimétrico, utilizando-se soluções salinas saturadas em água destilada, para uma faixa de umidade relativa variando de 0,08 a 0,93, conforme a Tabela 4.4.

Tabela 4.4. *Sais que foram utilizados e suas respectivas atividades de água quando em soluções salinas a 25° C (GREENSPAN, 1977).*

Sal	Atividade de água (a_w)
KOH	0,0823
LiCl	0,1130
KF	0,3085
Mg(NO ₃) ₂	0,5289
NaBr	0,5757
KI	0,6886
NaCl	0,7529
KCl	0,8434

As amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio e, em seguida, armazenadas em potes herméticos com as respectivas soluções salinas para cada valor de umidade relativa desejada. Os potes herméticos foram colocados em uma estufa de circulação forçada a 25° C. As amostras foram pesadas em balança analítica em intervalos de tempos

regulares até atingirem o ponto de equilíbrio. Após o equilíbrio, foi realizada a análise de umidade das amostras.

4.2.9.2. *Temperatura de transição vítrea*

Para determinar a temperatura de transição vítrea, as amostras foram armazenadas em diferentes atividades de água. Cerca de 5 mg de amostra em pó foram colocadas em cápsulas de alumínio de 20 μ L e armazenados em recipientes herméticos contendo diferentes soluções salinas saturadas em água destilada, a 25°C. Após atingirem o equilíbrio, foram pesadas e fechadas hermeticamente e submetidas à análise de calorimetria diferencial de varredura (BARONI; SERENO; HUBINGER, 2003).

O calorímetro empregado foi um TA-MDSC-2920 (TA Instruments, New Castle) que apresenta resfriamento controlado por resfriador mecânico RCS (*Refrigerated Cooling Accessory*). A calibração dos equipamentos foi realizada com índio ($T_{\text{fusão}} = 156,6^\circ \text{C}$) e foi feita uma verificação com azobenzol ($T_{\text{fusão}} = 68,0^\circ \text{C}$), operando com gás nitrogênio e utilizando, como gás de purga, o hélio, com vazão constante de 25 mL/min.

Inicialmente a amostra foi resfriada à taxa de -10°C/min até -70°C , mantida nessa temperatura por três minutos e, em seguida, foi aquecida até 110°C a uma taxa de 10°C/min . Esse aquecimento foi realizado duas vezes para cada amostra, uma vez que o segundo aquecimento reduz a entalpia de relaxação do pó amorfo, que pode aparecer no primeiro aquecimento, aumentando assim a precisão da medida da T_g nos termogramas obtidos. A análise foi realizada em triplicata e a temperatura de transição vítrea foi calculada com auxílio do *software* Universal Analysis 2.6 (TA Instruments, New Castle, USA).

O efeito plasticizante da água sobre a temperatura de transição vítrea foi descrito pelo modelo de Gordon-Taylor (GORDON; TAYLOR, 1952). A temperatura de transição vítrea da água considerada foi de -135°C (JOHARI; HALLBRICKER; MAYER, 1987). Os parâmetros da equação foram determinados com auxílio da ferramenta Solver do *software* Microsoft Excel (Microsoft, Redmond, EUA), sendo que os critérios de ajuste foram o

valor do coeficiente de determinação (R^2) e do módulo do desvio relativo médio E (Equação 4.6).

4.2.10. Estabilidade Oxidativa

As amostras microencapsuladas (com proteína de soro de leite isolada/maltodextrina - razões 3:1, 1:1 e 1:3 – e com goma arábica e proteína de soro de leite puros) e o óleo puro (controle) foram armazenados em potes plásticos a 25 e a 60° C e foram avaliados em relação à oxidação, através do índice de peróxidos ao longo de 60 dias de armazenamento. A temperatura de 60°C foi empregada com o objetivo de acelerar a oxidação dos óleos e das microcápsulas.

A análise de extração de óleo para determinação do valor de peróxido foi realizada segundo metodologia proposta por Partanen et al. (2008), com algumas modificações. Uma amostra de 0,5 g de pó foi pesada em um tubo de ensaio e suspenso em 5 mL de água. O tubo foi agitado durante 30 minutos para garantir a dissolução do pó. Uma porção de 400 μ L foi retirada e agitada 3 vezes durante 10 s com 1,5 mL de uma mistura iso-octano/isopropanol (2:1) para extrair o óleo. Em seguida, as fases foram separadas por centrifugação (1000 g por 4 minutos), sendo que as extrações foram realizadas em triplicata.

A determinação do valor de peróxidos foi realizada espectrofotometricamente (SHANTHA; DECKER, 1994). Uma porção de óleo de 0,1 a 0,3 g foi pesada ou, no caso do pó, a uma alíquota de 400 μ L do meio de extração foram adicionados 9,6 mL de uma mistura de metanol/clorofórmio (7:3). Para a formação de cor, foram adicionados 50 μ L de soluções de cloreto de ferro (II) e tiocianato de amônia. A amostra foi agitada, mantida em repouso, no escuro, por 5 minutos e então foi medida a absorbância a 500 nm em um espectrofotômetro (DU-7-B340, Beckman, Krefeld, Alemanha). As medidas foram feitas em triplicata.

4.2.11. Análise Estatística

Para avaliar o ajuste dos dados experimentais aos modelos da literatura, foram utilizados o coeficiente de determinação (R^2) e o módulo do desvio relativo médio E , cuja definição encontra-se descrita pela Equação 4.6:

$$E = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|V_p - V_o|}{V_o} \quad (4.6)$$

Sendo que E é o desvio relativo médio (%), V_p são os valores preditos pelo modelo; V_o são os valores observados experimentalmente, N é o número de pontos experimentais.

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização da Matéria-Prima

A caracterização do óleo de café foi feita através da determinação da composição em ácidos graxos e da composição de voláteis do óleo.

5.1.1. Análise de Composição em Ácidos Graxos

A composição do óleo em termos dos ácidos graxos presentes foi feita segundo metodologia descrita na seção 4.2.1.1. Os tipos de ácidos graxos determinados assim como o tempo de retenção (T_r) do composto e a área correspondente a cada tipo estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Composição do óleo de café em ácidos graxos.

Pico	Ácido Graxo	Tempo de Retenção (min)	Área (%)
1	C14:0* Mirístico	20,231	0,089
2	C15:0 Pentadecanóico	21,961	0,035
3	C16:0 Palmítico	23,662	32,177
4	C16:1 Palmitoléico	24,155	0,035
5	C17:0 Margárico	25,157	0,105
6	C18:0 Esteárico	26,687	8,957
7	C18:1 Oléico	27,153	10,157
8	C18:2 Linoléico	28,096	42,601
9	C18:3 Linolênico	29,185	1,402
10	C20:0 Araquídico	30,059	3,089
11	C20:1 Eicosanóico	30,679	0,313
12	C22:0 Docosanóico	34,583	0,734
13	C24:0 Tetracosanóico	41,285	0,271

*Cx:y – x: Número de Carbonos; y: Ligações duplas.

Foram encontrados 14 ácidos graxos, sendo que se destacam os ácidos graxos insaturados oléico, linoléico e os ácidos graxos saturados palmítico, esteárico e araquídico.

Resultados semelhantes foram também obtidos por Oliveira et al. (2005) na análise dos ácidos graxos da fração lipídica do óleo de café. Os autores encontraram cinco frações: palmítico, linoléico, oléico, esteárico e eicosanóico.

5.1.2. Análise de Voláteis

A composição de voláteis do óleo de café puro foi obtida através da comparação dos fragmentos do cromatograma da amostra com os fragmentos armazenados na Biblioteca NIST do programa operacional do equipamento.

Pela análise de voláteis por CG-MS foram detectados e tentativamente identificados 24 compostos (Figura 5.1). Na Tabela 5.2 estão descritos os compostos detectados, seus respectivos tempos de retenção (*Tr*) e outros estudos na literatura que identificaram os mesmos compostos observados.

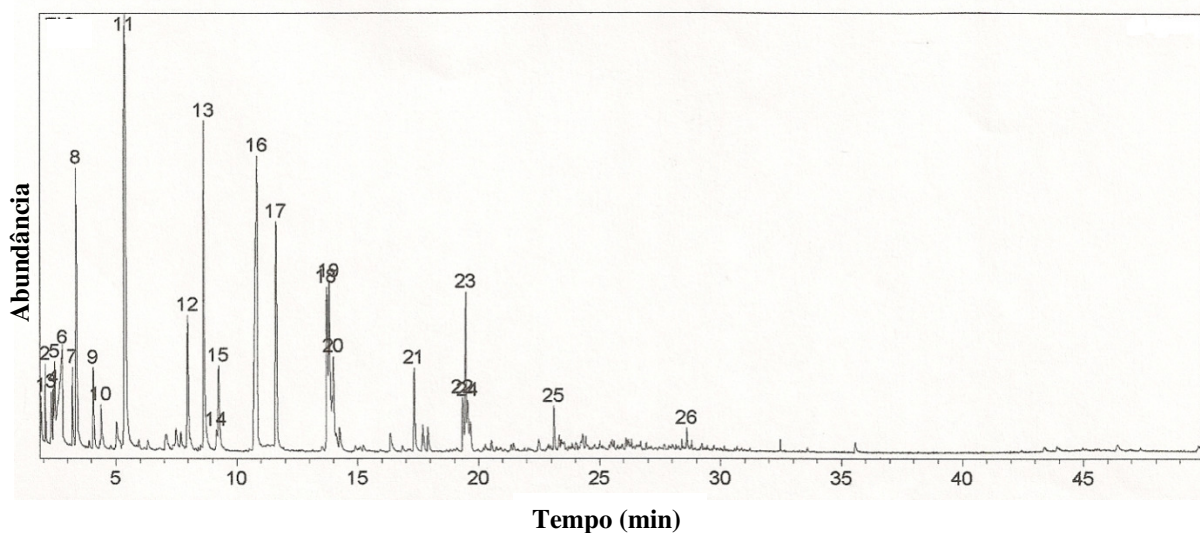


Figura 5.1. Cromatograma representativo da separação cromatográfica dos compostos voláteis do óleo de café por CG-MS.

Tabela 5.2. *Composição química dos voláteis do óleo de café obtida de por CG-MS.*

Pico	Nome do Composto	Tr	Autores (Literatura)
1	Acetato de Metila	1,91	MAEZTU et al., 2001; AMSTALDEN et al., 2001
2	Isobutanal	2,08	BICCHI et al., 1997
3	Acetato de Vinila	2,34	WANG; SHANFIELD; ZLATKIS, 1983
4	Metil Etil Cetona	2,42	AMSTALDEN et al., 2001; MAEZTU et al., 2001
5	2 -Metil Furano	2,48	MAEZTU et al., 2001; AMSTALDEN et al., 2001
6	Ácido Acético	2,79	AMSTALDEN et al., 2001; MAEZTU et al., 2001
7	3-Metil-Butanal	3,20	MAEZTU et al., 2001; AMSTALDEN et al., 2001
8	Não Identificado	3,35	-
9	2,3-Pentanodiona	4,07	MAEZTU et al., 2001; BICCHI et al. 1997
10	3-Hidróxi-2-Butanona	4,39	BICCHI et al. 1997
11	Piridina	5,37	AMSTALDEN et al., 2001; BICCHI et al. 1997
12	2-Metil-Tetra- Hidrofuranona	7,97	BICCHI et al., 1997
13	2-MetilPirazina	8,63	MAEZTU et al., 2001; AMSTALDEN et al., 2001
14	Não Identificado	9,15	-
15	Furaldeído	9,24	MAEZTU et al., 2001; ROBERTS; POLIEN; MILO, 2000
16	Álcool Furfurílico	10,84	AMSTALDEN et al., 2001
17	1-Acetiloxi-2- Propanona	11,63	AMSTALDEN et al., 2001
18	2,5-Dimetil Pirazina	13,71	MAEZTU et al., 2001; ROBERTS; POLIEN; MILO, 2000
19	2,6- Dimetil Pirazina	13,82	BICCHI et al., 1997; MAEZTU et al., 2001
20	Butirolactona	14,00	MAEZTU et al., 2001; AMSTALDEN et al., 2001
21	5-Metil-2-Furfural	17,34	ROBERTS; POLIEN; MILO, 2000
22	3- Etil-Metil Pirazina	19,34	BICCHI et al., 1997; OLIVEIRA et al., 2005
23	Acetato de Furfurila	19,47	OLIVEIRA et al., 2001
24	2,3,6-Trimetil Pirazina	19,55	BICCHI et al., 1997; AMSTALDEN et al., 2001
25	2,5-Dimetil-3-Etil Pirazina	23,12	OLIVEIRA et al., 2005
26	2-Metóxi-4-Vinil-Fenol	28,60	RODRIGUES, 2004

*Não identificado

Foram tentativamente identificados 2 ésteres (acetato de metila, acetato de vinila), 3 aldeídos (isobutanol, 3-metilbutanal, furaldeído), 4 cetonas (metil etil cetona, 3-hidróxi-2-butanona, 2,3-pentodiona, 1-acetiloxi-2-propanona), 1 ácido carboxílico (ácido acético), 1 fenol (2-metóxi-4-vinil-fenol), 1 lactona (butirolactona), 5 furanos (2-metil furano, 2-metil-tetra-hidrofuranona, álcool furfurílico, 5-metil-2-furfural, acetato de furfurila), 1 piridina (piridina), 6 pirazinas (2-metilpirazina, 2,5-dimetil pirazina, 2,6-dimetil pirazina, 3-etil-metil pirazina, 2,3,6-trimetil pirazina, 2,5-dimetil-3-etil pirazina).

Nota-se que a composição de voláteis encontrada não foi a mesma de outros estudos analisados, pois a composição de voláteis, com exceção do trabalho de Oliveira et al., 2005, foi feito para grãos de café e não para óleo de café. Além disso, a composição de voláteis pode variar dependendo do tipo de café, região em que foi produzido, condições de torrefação, dentre outras.

5.2. Planejamento experimental

Através do planejamento experimental, foram avaliadas as variáveis de concentração de sólidos (10 a 30%), concentração de óleo em relação aos sólidos (10 a 30%) e temperatura de entrada no secador (150 a 170° C), usando goma arábica como material de parede.

5.2.1. Emulsões produzidas para o planejamento experimental

As emulsões produzidas através das combinações do planejamento experimental foram avaliadas quanto ao tamanho de gotas, comportamento reológico e estabilidade.

5.2.1.1. Comportamento reológico

O comportamento reológico das emulsões alimentadas no *spray dryer* foi avaliado através da determinação das curvas de escoamento a 25° C. A Figura 5.2 ilustra as curvas de escoamento para as emulsões avaliadas. Os dados experimentais das curvas obtidos foram ajustados pelo modelo Newtoniano e o de Lei da Potência. Os valores dos parâmetros obtidas pelo ajuste dos modelos aos dados experimentais, além dos valores do

desvio relativo médio (E) e dos valores do coeficiente de determinação (R^2), estão descritos na Tabela 5.3.

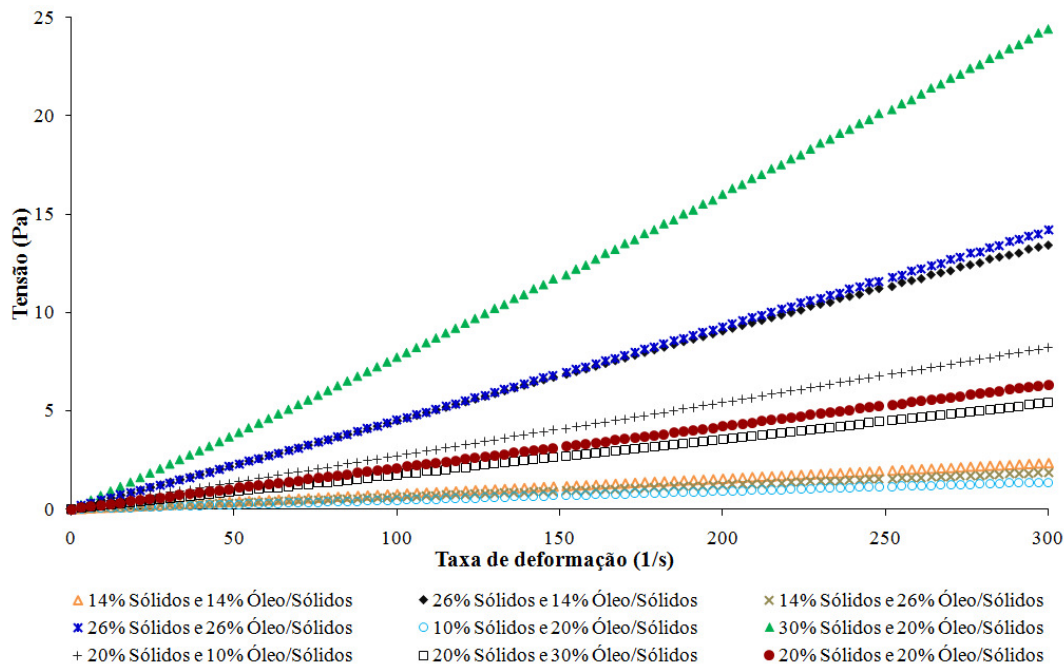


Figura 5.2. Curvas de escoamento para as emulsões usadas no planejamento experimental.

Tabela 5.3. Parâmetros de ajuste do modelo Newtoniano e da Lei da Potência aos dados experimentais das emulsões preparadas.

Emulsão	Lei da Potência				Newtoniano		
	k	n	R^2	E	μ	R^2	E
	($Pa.s^n$)			(%)	($Pa.s$)		(%)
14 % Sólidos - 14% Óleo/Sólidos	0,0080	0,9935	0,9999	1,13	0,0077	0,9999	1,45
26% Sólidos - 14% Óleo/Sólidos	0,0427	1,0179	0,9999	1,12	0,0470	0,9999	1,60
14% Sólidos - 26% Óleo/Sólidos	0,0063	0,9945	0,9999	2,16	0,0061	0,9999	2,38
26% Sólidos - 26% Óleo/Sólidos	0,0607	0,9519	0,9988	5,38	0,0486	0,9999	3,88
10% Sólidos - 20% Óleo/Sólidos	0,0052	0,9776	0,9985	1,81	0,0046	0,9999	3,12
30% Sólidos - 20% Óleo/Sólidos	0,1422	0,9054	0,9989	1,64	0,0801	0,9997	2,67
20% Sólidos - 10% Óleo/Sólidos	0,0262	1,0047	0,9999	1,17	0,0268	0,9999	1,07
20% Sólidos - 30% Óleo/Sólidos	0,0160	1,0214	0,9999	1,49	0,0180	0,9997	1,84
0% Sólidos - 20% Óleo/Sólidos	0,0204	1,0085	0,9999	0,94	0,0214	0,9999	0,83

Conforme a Tabela 5.3, os dois modelos apresentaram ajustes bons aos dados experimentais, com valores de erros relativos menores que 5,5% e com valores de R^2 maiores que 0,998. Como os valores de n foram muito próximos de 1, com exceção da emulsão contendo 30% de sólidos, as amostras foram consideradas fluidos Newtonianos.

A Figura 5.3 mostra as curvas de viscosidade aparente *versus* a taxa de deformação das diferentes emulsões avaliadas.

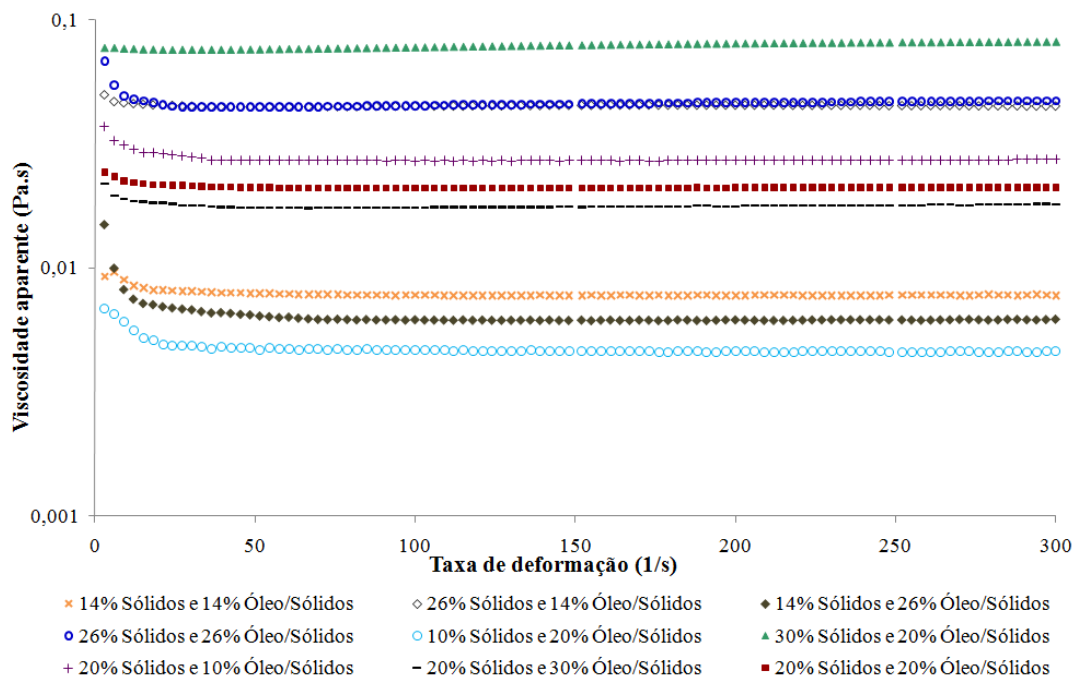


Figura 5.3. Curvas de viscosidade aparente *versus* a taxa de deformação para as diferentes emulsões avaliadas.

Como era esperado a viscosidade das emulsões aumentou com o aumento da quantidade de sólidos. Para uma mesma quantidade de sólidos, o aumento da quantidade de óleo em relação aos sólidos ocasionou a diminuição da viscosidade.

O mesmo resultado foi obtido por Hogan et al. (2001), que estudaram as propriedades de emulsificação e microencapsulação de misturas de caseinato/carboidratos. Os autores observaram que a viscosidade aparente diminuiu com o aumento da razão de óleo da emulsão e material de parede e que o aumento da quantidade de sólidos da emulsão (10 a 40%) resultou no aumento da viscosidade aparente (2,5 a 17,7 mPa.s).

5.2.1.2. Diâmetro e distribuição do tamanho das gotas da emulsão

Na Tabela 5.4 estão descritos os valores do tamanho de gota das emulsões alimentadas no secador. Na Figura 5.4 estão ilustradas as microscopias óticas das emulsões aumentadas em 1000 vezes e a Figura 5.5 apresenta a distribuição de tamanho de partículas das emulsões.

Tabela 5.4. *Diâmetro médio superficial das gotas das emulsões (D_{32}) produzidas a partir de goma arábica como agente encapsulante, nas combinações de concentrações de sólidos e óleo em relação aos sólidos para os diferentes ensaios do planejamento.*

Emulsão	Diâmetro médio das gotas da emulsão (μm)
14 % de sólidos e 14% de óleo/sólidos	$5,18 \pm 0,61^a$
26% de sólidos e 14% de óleo/sólidos	$3,13 \pm 0,16^{bf}$
14% de sólidos e 26% de óleo/sólidos	$4,80 \pm 0,43^{ac}$
26% de sólidos e 26% de óleo/sólidos	$4,61 \pm 0,19^{ad}$
10% de sólidos e 20% de óleo/sólidos	$4,90 \pm 0,86^{ae}$
30% de sólidos e 20% de óleo/sólidos	$2,90 \pm 0,23^f$
20% de sólidos e 10% de óleo/sólidos	$4,65 \pm 0,29^{ag}$
20% de sólidos e 30% de óleo/sólidos	$4,20 \pm 0,70^{ah}$
20% de sólidos e 20% de óleo/sólidos	$4,00 \pm 0,31^{bcdegh}$

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

Pode-se observar que o aumento da quantidade de sólidos resultou na diminuição do tamanho de gota. No caso do aumento da concentração de óleo para uma mesma concentração de sólidos, os valores médios do tamanho de gota da emulsão não apresentaram diferença significativa, na maioria dos casos; sendo que apenas no caso em que as amostras apresentavam 26% de sólidos, houve aumento significativo do tamanho da gota com o aumento da quantidade de óleo. Dessa maneira, pode-se concluir que as emulsões continuaram estáveis mesmo com maior quantidade de óleo, ou seja, suportaram uma maior quantidade de óleo sem alterar significativamente o tamanho das gotas.

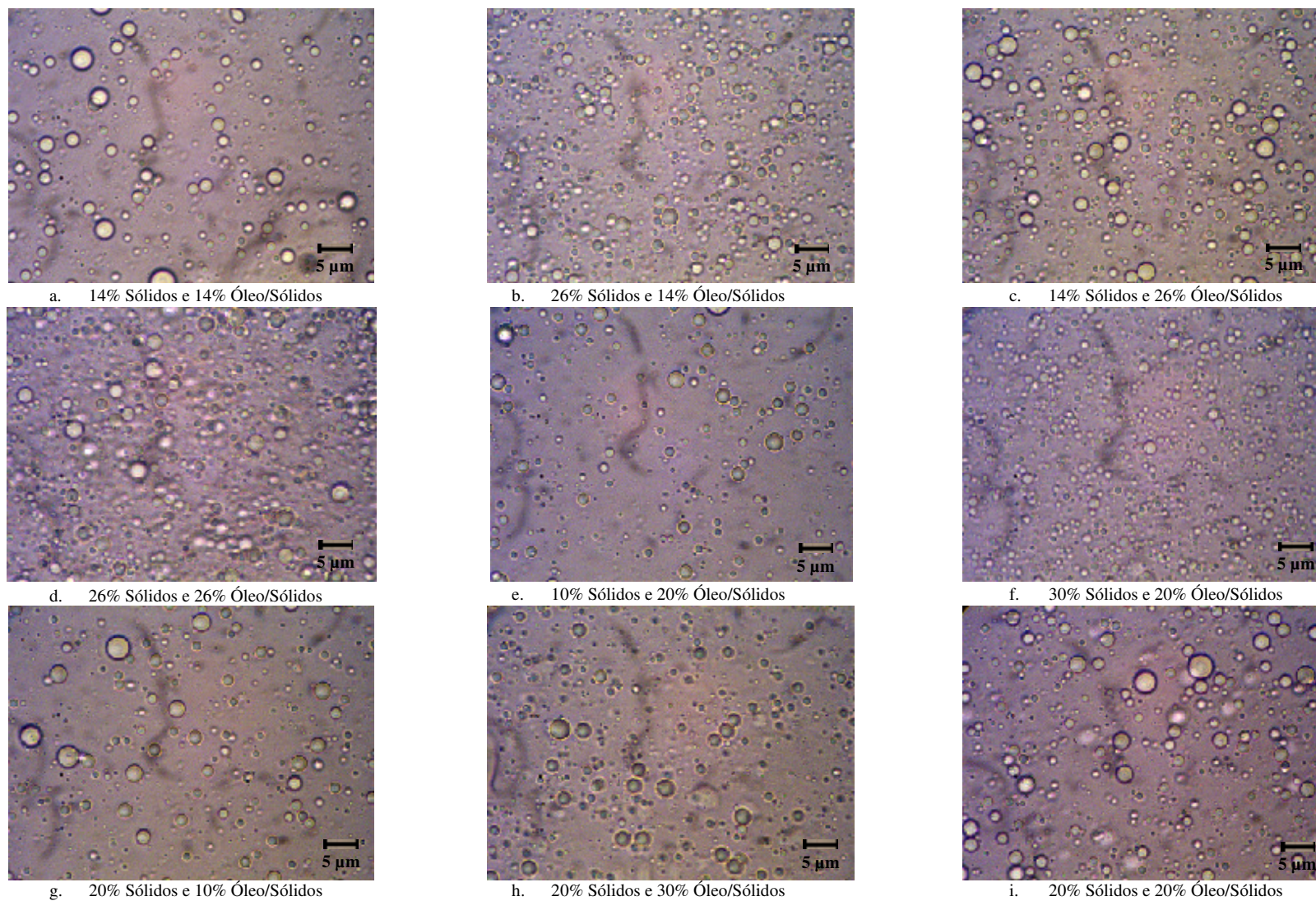


Figura 5.4. Microscopia ótica das emulsões produzidas com goma arábica nos diferentes ensaios do planejamento experimental. Aumento de 1000x.

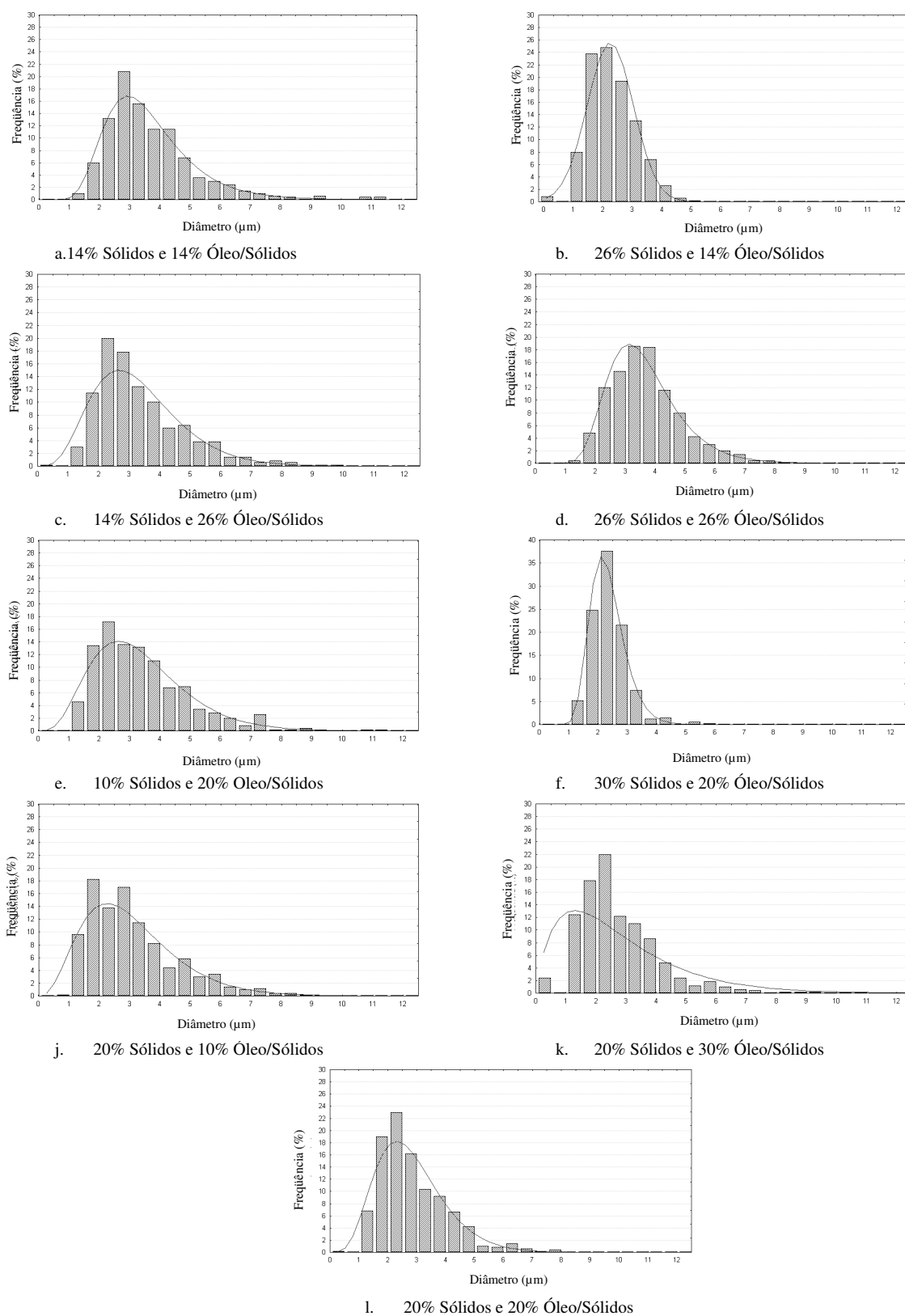


Figura 5.5. Distribuição das partículas das emulsões dos diferentes ensaios do planeamento.

Resultados semelhantes foram obtidos por McNamee, O’Riordan e O’Sullivan (1998) e Hogan et al. (2001). Na avaliação de emulsões de goma arábica (10% de goma arábica) e de óleo/goma arábica em várias proporções (0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00), homogeneizadas a 20 MPa com cinco recirculações, McNamee, O’Riordan e O’Sullivan (1998) observaram que não havia diferença significativa nos diâmetros de gotas nas amostras preparadas com relações de óleo/goma de 0,25 a 1,00. Contudo, o diâmetro das emulsões aumentou com o aumento da razão óleo das emulsões/goma arábica maior que 1.

Hogan et al. (2001) verificou o efeito no diâmetro das gotas da emulsão avaliando a razão de recheio/parede (0,33; 1; 1,5; 3) e a quantidade de sólidos na emulsão (10, 20, 30, 40%). Os autores observaram que o tamanho das gotas de emulsão não apresentou diferença significativa nas razões recheio e parede de 0,33 a 1,5. Somente foi verificado um aumento significativo na razão de valor 3, isto é, para razões de recheio/parede altas. No entanto, diferentemente ao resultado obtido no presente trabalho, Hogan et al. (2001) observaram que a concentração de sólidos não influenciou significativamente o tamanho das gotas da emulsão.

Através da Figura 5.5, observa-se uma tendência de diminuição do tamanho de gotas da emulsão com o aumento da quantidade de sólidos assim como se observa a diminuição da dispersão da distribuição do tamanho de gotas da emulsão. Tal resultado pode estar relacionado com o fato de que emulsões contendo maior quantidade de emulsificante recobrindo a gota possuem menor coalescência. Ainda, emulsões contendo mais sólidos são mais viscosas e apresentam menor mobilidade das gotas da emulsão, resultando em menor coalescência e gotas com menor tamanho.

5.2.1.3. Estabilidade das emulsões

As emulsões preparadas foram analisadas durante as quatro primeiras horas posteriores à emulsificação e após 24 horas. As emulsões deveriam se manter estáveis durante o processo de secagem por atomização, que, no presente trabalho, levou no máximo 45 minutos. Contudo, o tempo avaliado para verificar a estabilidade foi de até 24 horas, para comparação das emulsões. Algumas emulsões apresentaram-se cineticamente instáveis, com formação de uma fase superior oleosa. As amostras contendo 14% de sólidos e 26% de óleo em relação aos sólidos e 20% de sólidos e 30% de óleo em relação aos sólidos apresentaram separação de óleo durante o período avaliado, sendo que a segunda foi mais instável do que a primeira, apresentando separação de fase a partir da primeira hora de preparação da emulsão enquanto a primeira apresentou separação apenas depois de 1,5 h. Nota-se que as emulsões com menor teor de sólidos apresentaram menor estabilidade, havendo maior separação das fases da emulsão. Tal resultado confirma o fato que a maior quantidade de emulsificante recobrindo a gota reduz (impede) a coalescência.

5.2.2. Produção das microcápsulas por secagem em *spray-dryer*

Nas Tabelas 5.5 e 5.6 estão descritos os resultados encontrados para cada resposta avaliada no planejamento experimental, além da temperatura de saída de cada secagem.

Para a análise estatística, foram calculadas as estimativas dos efeitos sobre as respostas avaliadas, o erro padrão, o coeficiente t e a significância estatística (p -valor). Os valores dos efeitos estimados indicam quanto cada fator influencia na resposta estudada, sendo que quanto maior seu valor, maior é a sua influência, e um efeito positivo indica que ao passar de um valor mínimo a um máximo a resposta aumenta. Já um efeito negativo indica o contrário. O coeficiente t indica o quão grande é a variável em relação ao seu desvio. Assim, quanto maior o valor de t , maior a probabilidade da variável ser estatisticamente significativa. O valor do coeficiente p está relacionado ao nível de significância da variável independente sobre a resposta em estudo. Foi escolhido como intervalo de confiança, o valor de 90%, ou seja, para valores de p inferiores a 0,10, a variável foi considerada estatisticamente significativa.

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

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

Conforme a Tabela 5.5, observou-se o aumento da temperatura de saída com o aumento da concentração de sólidos da emulsão alimentada no secador, mantendo as variáveis concentração de óleo e temperatura de secagem constantes. Por outro lado, a temperatura de saída diminuiu com o aumento da concentração de óleo em relação aos sólidos, numa mesma concentração de sólidos e temperatura de operação, e ainda foi observada uma maior temperatura de saída para os ensaios em que foram usadas maiores temperaturas de entrada.

Tabela 5.5. Valores da temperatura de saída do produto e das respostas umidade, densidade aparente e higroscopicidade obtidas em cada ensaio de microencapsulação de óleo de café.

Ensaio	Quantidade de sólidos (%)	Óleo/Sólidos (%)	Temperatura do ar (°C)	Temperatura de Saída (°C)	Umidade (%)	Densidade Aparente (g/cm ³)	Higroscopicidade (g/100 g)
1	14 (-1)	14 (-1)	158 (-1)	81 ± 1	1,87 ± 0,07	0,371 ± 0,009	17,69 ± 0,10
2	26 (+1)	14 (-1)	158 (-1)	98 ± 1	2,24 ± 0,20	0,335 ± 0,012	17,73 ± 0,16
3	14 (-1)	26 (+1)	158 (-1)	82 ± 1	3,23 ± 0,04	0,344 ± 0,010	14,41 ± 0,14
4	26 (+1)	26 (+1)	158 (-1)	87 ± 2	2,36 ± 0,14	0,260 ± 0,007	14,07 ± 0,03
5	14 (-1)	14 (-1)	182 (+1)	96 ± 1	2,06 ± 0,18	0,335 ± 0,008	17,37 ± 0,26
6	26 (+1)	14 (-1)	182 (+1)	104 ± 1	2,07 ± 0,03	0,305 ± 0,003	17,68 ± 0,01
7	14 (-1)	26 (+1)	182 (+1)	93 ± 1	1,60 ± 0,07	0,294 ± 0,013	14,68 ± 0,15
8	26 (+1)	26 (+1)	182 (+1)	94 ± 1	1,24 ± 0,02	0,330 ± 0,006	14,53 ± 0,18
9	10 (-1,68)	20 (0)	170 (0)	81 ± 1	0,98 ± 0,19	0,402 ± 0,020	15,90 ± 0,13
10	30 (+1,68)	20 (0)	170 (0)	95 ± 1	2,43 ± 0,38	0,377 ± 0,004	15,06 ± 0,15
11	20 (0)	10 (-1,68)	170 (0)	107 ± 1	1,59 ± 0,16	0,333 ± 0,013	16,58 ± 0,11
12	20 (0)	30 (+1,68)	170 (0)	101 ± 1	1,17 ± 0,06	0,325 ± 0,012	13,83 ± 0,10
13	20 (0)	20 (0)	150 (-1,68)	84 ± 1	2,75 ± 0,57	0,338 ± 0,002	14,94 ± 0,09
14	20 (0)	20 (0)	190 (+1,68)	102 ± 1	0,76 ± 0,04	0,363 ± 0,010	17,15 ± 0,08
15	20 (0)	20 (0)	20 (0)	106 ± 1	0,80 ± 0,05	0,307 ± 0,006	16,81 ± 0,06
16	20 (0)	20 (0)	20 (0)	108 ± 1	0,82 ± 0,10	0,305 ± 0,005	16,65 ± 0,26
17	20 (0)	20 (0)	20 (0)	105 ± 2	0,82 ± 0,19	0,298 ± 0,012	16,57 ± 0,06

Tabela 5.6. Valores de óleo superficial, óleo total, eficiência de encapsulação e retenção de óleo para cada ensaio de microencapsulação de óleo de café.

Ensaio	Quantidade de sólidos (%)	Óleo/Sólidos (%)	Temperatura do ar (°C)	Óleo Superficial (%)	Óleo Total (%)	Eficiência de Encapsulação (%)	Retenção de Óleo (%)
1	14 (-1)	14 (-1)	158 (-1)	2,55 ± 0,07	12,37 ± 0,07	79,34	89,72
2	26 (+1)	14 (-1)	158 (-1)	2,37 ± 0,32	13,61 ± 0,25	82,57	99,08
3	14 (-1)	26 (+1)	158 (-1)	9,99 ± 0,42	21,58 ± 0,38	53,72	85,93
4	26 (+1)	26 (+1)	158 (-1)	7,48 ± 0,34	23,93 ± 0,36	68,75	94,45
5	14 (-1)	14 (-1)	182 (+1)	4,71 ± 0,20	11,40 ± 0,58	58,69	82,83
6	26 (+1)	14 (-1)	182 (+1)	2,43 ± 0,34	13,51 ± 0,16	81,99	98,23
7	14 (-1)	26 (+1)	182 (+1)	10,43 ± 0,27	20,03 ± 0,53	47,93	78,44
8	26 (+1)	26 (+1)	182 (+1)	9,01 ± 0,57	23,58 ± 0,27	61,80	92,00
9	10 (-1,68)	20 (0)	170 (0)	7,29 ± 0,22	16,16 ± 0,43	54,86	81,58
10	30 (+1,68)	20 (0)	170 (0)	3,60 ± 0,03	17,95 ± 0,01	79,96	91,98
11	20 (0)	10 (-1,68)	170 (0)	3,58 ± 0,23	9,01 ± 0,11	60,23	91,56
12	20 (0)	30 (+1,68)	170 (0)	9,27 ± 0,20	23,44 ± 0,61	60,44	79,05
13	20 (0)	20 (0)	150 (-1,68)	5,24 ± 0,23	16,55 ± 0,44	68,36	85,09
14	20 (0)	20 (0)	190 (+1,68)	5,73 ± 0,06	16,46 ± 0,49	65,20	82,95
15	20 (0)	20 (0)	20 (0)	5,25 ± 0,06	16,67 ± 0,19	68,49	84,01
16	20 (0)	20 (0)	20 (0)	5,23 ± 0,08	16,56 ± 0,29	68,43	83,48
17	20 (0)	20 (0)	20 (0)	5,31 ± 0,28	16,77 ± 0,27	68,34	84,56

5.2.2.1. Umidade

Os resultados da análise estatística aplicados aos dados experimentais de umidade estão apresentados na Tabela 5.7. Os valores dos efeitos dos fatores lineares (*L*), quadráticos (*Q*) e das interações na umidade, assim como o erro, o coeficiente *t* e a significância estatística podem ser observados. Em itálico estão os fatores significativos a 90% de confiança ($p \leq 0,1$).

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

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t (7)	<i>p</i> – valor
Média	0,7861	0,3002	2,6187	0,0345
Sólidos (<i>L</i>)	0,2326	0,2820	0,8251	0,4365
<i>Sólidos (Q)</i>	<i>0,8178</i>	<i>0,3103</i>	<i>2,6354</i>	<i>0,0336</i>
Óleo/Sólidos (<i>L</i>)	-0,0756	0,2820	-0,2682	0,7963
<i>Óleo/Sólidos(Q)</i>	<i>0,5880</i>	<i>0,3103</i>	<i>1,8948</i>	<i>0,0999</i>
<i>Temperatura (L)</i>	<i>-0,8899</i>	<i>0,2802</i>	<i>-3,1563</i>	<i>0,0160</i>
<i>Temperatura (Q)</i>	<i>0,8532</i>	<i>0,3103</i>	<i>2,7493</i>	<i>0,0285</i>
Sólidos x Óleo	-0,4025	0,3684	-1,093	0,3107
Sólidos x Temperatura	0,0375	0,3684	0,1018	0,9218
<i>Óleo x Temperatura</i>	<i>-0,6925</i>	<i>0,3684</i>	<i>-1,8798</i>	<i>0,1022</i>
R ²	0,7951			

De acordo com a Tabela 5.5, a umidade das microcápsulas variou de 0,76 e 3,23%. Através da Tabela 5.7, nota-se que a temperatura do ar foi o fator que apresentou maior influência na umidade final do produto, seguido da quantidade de sólidos. Os fatores *Sólidos (L)* e (*Q*), *Óleo/Sólidos (Q)*, *Temperatura (Q)* e *Sólidos x Temperatura* apresentam um efeito positivo na umidade, ou seja, um aumento em qualquer um desses fatores acarreta um aumento na resposta, enquanto os outros parâmetros apresentaram um efeito negativo. Entretanto, somente os fatores de *Sólidos (Q)*, *Óleo/Sólidos (Q)*, *Temperatura (L)* e (*Q*) apresentaram um efeito significativo a $p \leq 0,1$.

Eliminando-se os fatores não-significativos, mas mantendo a interação *Óleo x Temperatura* (devido ao fato do *p*-valor ser próximo de 0,1), verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste a um nível de confiança de 90%, através de uma Análise de Variância (ANOVA) e, utilizando-se o teste *F* para o planejamento estudado. Na Tabela 5.8, encontram-se os valores calculados e tabelados de *F*.

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

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	$F_{\text{Calculado}}$	F_{Tabelado}^*
Regressão	6,8425	5	1,3685	6,19	2,45
Resíduos	2,4311	11	0,2210		
Falta de Ajuste	2,4308	9	0,2701	2025,66	9,38
Erro Puro	0,0003	2	0,0001		
Total	9,2736	16			

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

De acordo com a Análise de Variância mostrada na Tabela 5.8, o modelo apresentou regressão significativa ($F_{\text{Calculado}}$ maior que o F_{Tabelado}) e falta de ajuste também significativa ($F_{\text{Calculado}}$ maior que o F_{Tabelado}) ao nível de 90% de confiança. Entretanto, o modelo foi considerado preditivo, pois houve uma boa repetibilidade dos pontos centrais, como pode ser observado na Tabela 5.8, o que explica o alto valor de $F_{\text{Calculado}}$ para a falta de ajuste.

O modelo codificado para a umidade das microcápsulas de óleo de café, dentro dos limites das variáveis estudadas, é descrito pela Equação 5.1.

$$\text{Umidade} = 0,79 + 0,41 S^2 + 0,29 O^2 - 0,44 T - 0,43 T^2 - 0,35 OT \quad (5.1)$$

sendo *S* a quantidade de sólidos (codificada), *O* a quantidade de óleo em relação aos sólidos (codificada) e *T* a temperatura (codificada).

O coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado foi 0,74, indicando que o modelo obtido explica 74% da variação dos dados observados.

A Figura 5.6 apresenta as superfícies de respostas e curvas de contorno construídas a partir do modelo proposto. As menores umidades das partículas foram obtidas para as temperaturas de 170 a 190° C, quantidades de sólidos de 15 a 25% e quantidade de óleo em relação aos sólidos de 14 a 26%.

A temperatura do ar foi a variável que apresentou maior influência sobre a umidade das partículas, gerando um efeito negativo. Para maiores temperaturas, há maior gradiente de temperatura entre o produto atomizado e o ar de secagem, resultando em uma maior transferência de calor e, conseqüentemente, em uma maior evaporação de água do produto.

No estudo de microencapsulação dos pigmentos de antocianinas (*Daucuscarota* L.) de cenoura preta por secagem por atomização com diferentes agentes carreadores (maltodextrinas de diferentes DE – 10, 20 e 30) com temperatura de secagem variando de 160 a 190° C, Ersus e Yurdagel (2007) observaram que o aumento da temperatura de secagem reduziu o teor de umidade dos pós, que variou de 1,09 a 3,76%.

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

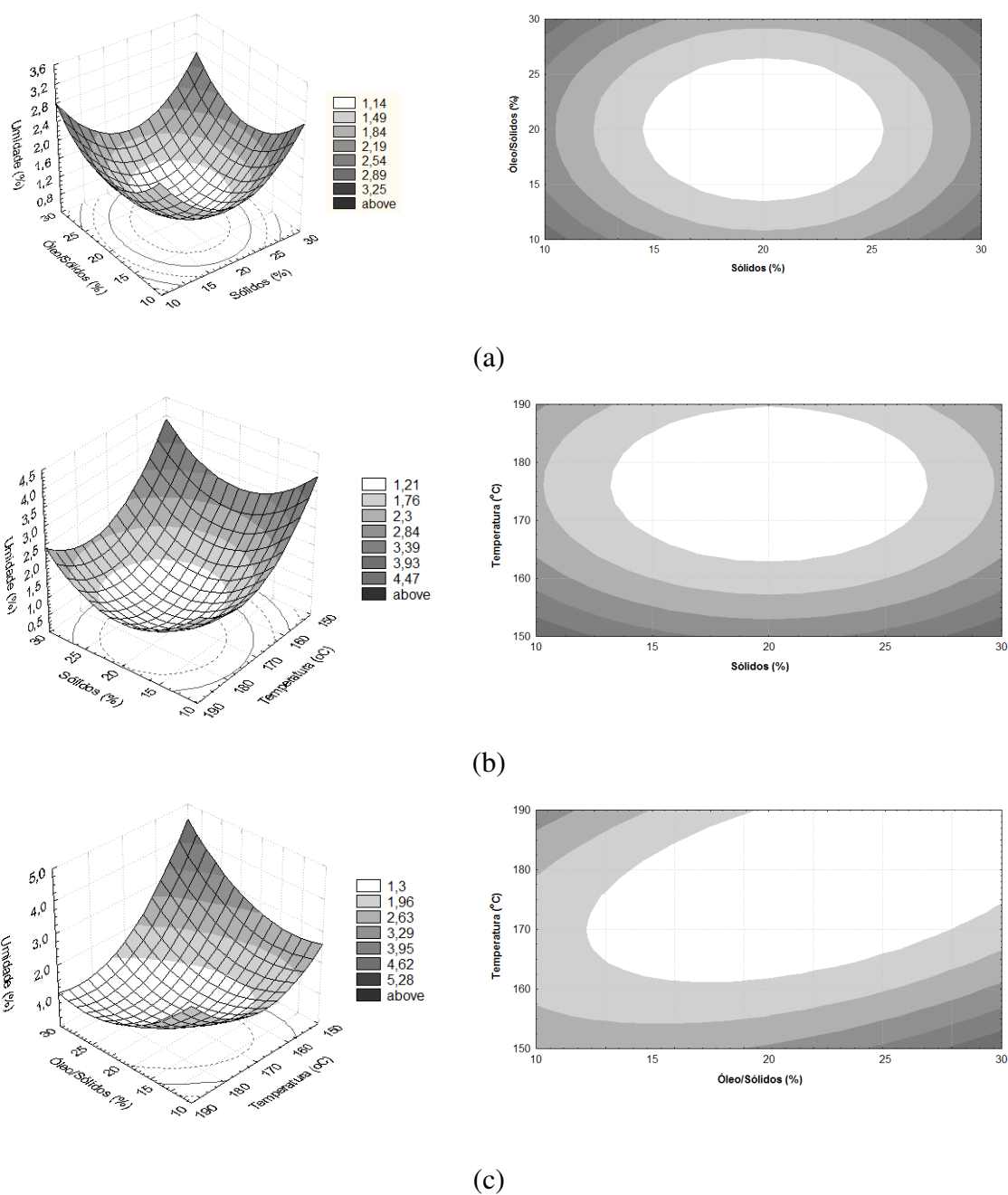


Figura 5.6. Superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta umidade, relacionando: (a) a quantidade de sólidos (%) e a quantidade de óleo em relação aos sólidos (%), (b) quantidade de sólidos (%) e a temperatura (°C) e (c) quantidade de óleo e a temperatura.

5.2.2.2. *Densidade*

Os valores da análise estatística para os dados experimentais dos valores obtidos para a densidade aparente estão descritos na Tabela 5.9.

Tabela 5.9. *Efeito estimado, erro padrão, coeficiente t e grau de significância para cada fator do modelo codificado para densidade aparente.*

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t (7)	p – valor
Média	0,3074	0,0187	16,4102	<0,0001
Sólidos (L)	-0,0229	0,0176	-1,2988	0,2352
<i>Sólidos (Q)</i>	<i>0,0430</i>	<i>0,0194</i>	<i>2,29210</i>	<i>0,0618</i>
Óleo/Sólidos (L)	-0,0193	0,0176	-1,0941	0,3101
Óleo/Sólidos(Q)	0,0002	0,0194	0,0120	0,9908
Temperatura (L)	-0,0006	0,0176	-0,0329	0,9747
Temperatura (Q)	0,0154	0,0194	0,7970	0,4516
Sólidos x Óleo	0,0045	0,0230	0,1957	0,8504
Sólidos x Temperatura	0,0315	0,0230	1,3702	0,2130
Oleo x Temperatura	0,0215	0,0230	0,9352	0,3808
R ²	0,6145			

Através da Tabela 5.9, nota-se que os parâmetros *Sólidos (Q)*, *Óleo/Sólidos (Q)*, *Temperatura (Q)* e as interações entre *Sólidos x Óleo*, *Sólidos x Temperatura* e *Óleo x Temperatura* apresentaram efeito positivo na densidade, ou seja, os aumentos desses parâmetros resultaram no aumento da densidade. Contudo, apenas o fator da quantidade de sólidos apresentou efeito significativo a $p \leq 0,1$.

O coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado com todos os parâmetros foi 0,6145, indicando que o modelo obtido explicou 61,45% da variação dos dados observados. Como este coeficiente de determinação foi baixo, não foi obtido modelo, não foram construídas as superfícies de respostas e nem as curvas de contorno.

A partir dos valores de densidade aparente obtidos nas diferentes condições de processo avaliadas, nota-se que os valores de densidade aparente variaram de 0,260 a 0,402

g/cm³. Esse resultado indica que se pode produzir pós com diferentes densidades aparentes variando as condições de processo adotadas.

Alguns trabalhos na literatura encontraram valores de densidade aparente próximos aos obtidos neste trabalho (de 0,260 a 0,402 g/cm³). Na secagem de açaí com diferentes materiais de parede (maltodextrina 10DE e 20DE, goma arábica e fécula de mandioca), Tonon (2009) obteve valores de densidade aparente, no caso em que foi usado goma arábica como material de parede, de 0,377g/cm³. Kurozawa (2009), na secagem de hidrolisado de frango por *spray drying*, usando 10%, 20% e 30% de goma arábica encontrou valores de 0,3304; 0,3119 e 0,2951 g/cm³, respectivamente. Turchiuli et al. (2005) na microencapsulação de um óleo vegetal (ISIO4®) em uma mistura de maltodextrina e goma arábica (40% de sólidos, relação de maltodextrina/goma arábica 3/2 e 5% de óleo em relação ao total de sólidos), obtiveram valores de densidade aparente de 0,33 g/cm³.

5.2.2.3. Higroscopicidade

Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e das interações, assim como o erro, o coeficiente *t* e a significância estatística para os dados de higroscopicidade podem ser observados na Tabela 5.10.

Pela Tabela 5.10, observa-se que os fatores *Sólidos (L)* e *(Q)*, *Óleo/Sólidos (L)* e *(Q)*, *Temperatura (Q)* e a interação *Sólidos x Óleo* exerceram efeito negativo sobre a resposta higroscopicidade. Porém, o único fator significativo a 90% de confiança foi o fator *Óleo/Sólidos (L)*. No entanto, os fatores *Sólidos (Q)* e *Sólidos/Óleo (Q)* e *Temperatura (L)* também foram considerados para a predição do modelo.

Eliminando-se os fatores não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste a um nível de confiança de 90%, através de uma Análise de Variância (ANOVA) utilizando o teste *F* para o planejamento estudado. Na Tabela 5.11, encontram-se os valores calculados e tabelados de *F*.

Tabela 5.10. Efeito estimado, erro padrão, coeficiente *t* e grau de significância para cada fator do modelo codificado para higroscopicidade.

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t (7)	p-valor
Média	16,6438	0,4514	36,8725	<0,0001
Sólidos (L)	-0,2274	0,4240	-0,5364	0,6083
Sólidos (Q)	-0,6197	0,4666	-1,3281	0,2258
Óleo/Sólidos (L)	-2,5489	0,4240	-6,0122	0,0005
Óleo/Sólidos(Q)	-0,8142	0,4666	-1,7448	0,1245
Temperatura (L)	0,5970	0,4240	1,4082	0,2019
Temperatura (Q)	-0,2202	0,4666	-0,4719	0,6514
Sólidos x Óleo	-0,2100	0,5539	-0,3791	0,7158
Sólidos x Temperatura	0,1150	0,5539	0,2076	0,8414
Óleo x Temperatura	0,2750	0,5539	0,4965	0,6348
R ²	0,8591			

Tabela 5.11. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a higroscopicidade.

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{Calculado}	F _{Tabelado} *
Regressão	25,6113	4	6,4028	15,76	2,48
Resíduos	4,8746	12	0,4062		
Falta de Ajuste	4,8448	10	0,4845	32,44	9,39
Erro Puro	0,0299	2	0,0149		
Total	30,4859	16			

* Valores tabelados de *F* a *p* ≤ 0,10.

De acordo com a Análise de Variância mostrada na Tabela 5.11, o modelo foi considerado preditivo. Sendo assim, o modelo codificado ajustado para a resposta higroscopicidade, dentro dos limites estudados, é dado por:

$$\text{Higroscopicidade} = 16,50 - 0,28 S^2 - 1,27 O - 0,37 O^2 + 0,30 T \quad (5.2)$$

sendo S a quantidade de sólidos (codificada), O a quantidade de óleo em relação aos sólidos (codificada) e T a temperatura (codificada).

O coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado foi 0,84, indicando que o modelo obtido explica 84,01% da variação dos dados observados.

A Figura 5.7 apresenta as superfícies de respostas construídas a partir do modelo proposto. A concentração de óleo em relação à quantidade de sólidos foi a variável que mais influenciou a higroscopicidade dos pós, sendo que os menores valores de higroscopicidade foram obtidos quando se utilizaram as maiores concentrações de óleo em relação aos sólidos. Tal resultado pode ser explicado pela maior hidrofobicidade do recheio em relação ao material de parede.

No caso da temperatura, a aplicação de menores temperaturas resultou em menores valores de higroscopicidade, o que pode ser justificado pelo fato de o pó produzido nessas condições apresentar maiores umidades e, conseqüentemente, menor gradiente de concentração de água existente entre o produto e o ambiente. Esse resultado está de acordo com o publicado por Goula, Adamopoulos e Kazakis (2004), em um trabalho de secagem por atomização de polpa de tomate, no qual foram variáveis a vazão de ar comprimido, a vazão de ar de secagem e a temperatura de secagem. Os autores verificaram que a higroscopicidade do pó aumentou inversamente à umidade do pó.

Pelos valores obtidos, nota-se que as higroscopicidades das microcápsulas variaram de 13,83 a 17,69 g/100 g de pó. Os valores encontrados foram próximos aos valores obtidos por Tonon (2009) na secagem de açaí por spray-dryer (12,48 até 15,42 g/100g). Assim, a partir dos valores encontrados no presente trabalho pode-se concluir que é possível produzir microcápsulas com maior ou menor higroscopicidade, dependendo das condições de processo usadas.

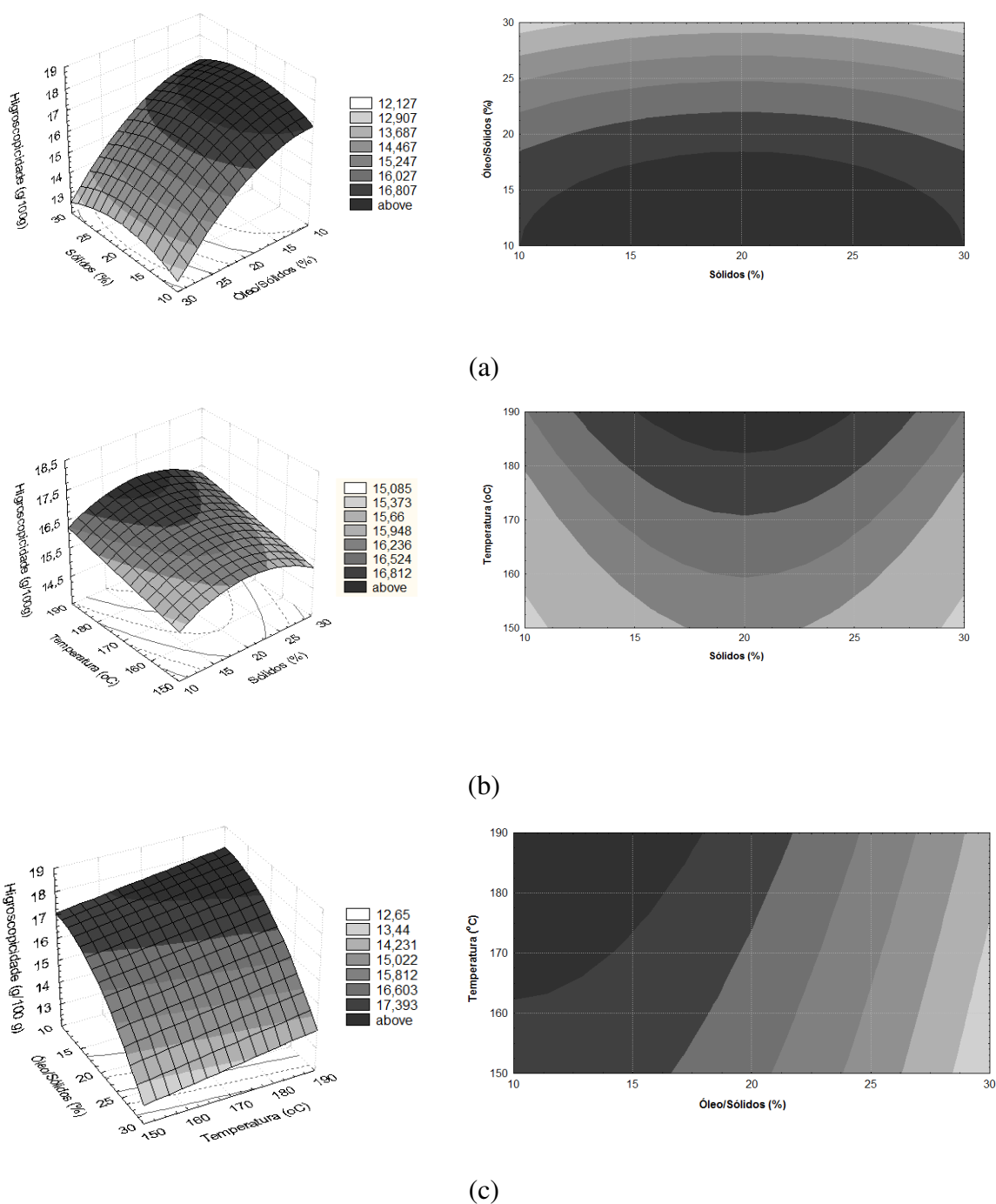


Figura 5.7. Superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta higroscopicidade, relacionando: (a) a quantidade de sólidos (%) e a quantidade de óleo em relação aos sólidos (%), (b) quantidade de sólidos (%) e a temperatura (°C) e (c) quantidade de óleo e a temperatura.

5.2.2.4. Óleo Superficial

Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e das interações na resposta óleo superficial, assim como o erro, o coeficiente t e a significância estatística podem ser observados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12. Efeito estimado, erro padrão, coeficiente t e grau de significância para cada fator do modelo codificado para óleo superficial.

Fatores	Coeficientes de Regressão	Erro padrão	t (7)	p – valor
Média	5,2437	0,6523	8,0386	0,0001
Sólidos (L)	-1,8446	0,6127	-3,0108	0,0196
Sólidos (Q)	0,2637	0,6743	0,3911	0,7074
Óleo/Sólidos (L)	5,0406	0,6127	8,2274	0,0001
Óleo/Sólidos(Q)	0,9567	0,6743	1,4187	0,1989
Temperatura (L)	0,7343	0,6127	1,1985	0,2697
Temperatura (Q)	0,2920	0,6743	0,4330	0,6780
Sólidos x Óleo	-0,3675	0,8005	-0,4591	0,6601
Sólidos x Temperatura	-0,2525	0,8005	-0,3154	0,7616
Óleo x Temperatura	-0,0625	0,8005	-0,0781	0,9400
R^2	0,9200			

Observa-se pela Tabela 5.12 que os parâmetros Sólidos e Óleo/Sólidos são significativos a 90%. Eliminando-se os fatores não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste a um nível de confiança de 90%, através de uma Análise de Variância (ANOVA), utilizando o teste F para o planejamento estudado. Na Tabela 5.13, encontram-se os valores calculados e tabelados de F. Como $F_{\text{Calculado}}$ (Regressão/Resíduos) é maior que F_{Tabelado} , foram construídas as superfícies de resposta e as curvas de contorno.

Tabela 5.13. *Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para o óleo superficial.*

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{Calculado}	F _{Tabelado} *
Regressão	100,6081	3	33,5360	37,73	2,56
Resíduos	11,5547	13	0,8888		
Falta de Ajuste	11,5512	11	1,0501	605,83	9,40
Erro Puro	0,0035	2	0,0017		
Total	112,1628	16			

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

Considerando apenas os parâmetros significativos e o termo *Óleo* (Q), o coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado Equação 5.3 foi 0,8970.

$$\text{Óleo Superficial} = 5,52 - 0,92 S + 2,52 O + 0,42 O^2 \quad (5.3)$$

sendo S a quantidade de sólidos (codificada) e O a quantidade de óleo em relação aos sólidos (codificada).

A Figura 5.8 apresenta a superfície de resposta para óleo superficial construída a partir do modelo proposto. Pode-se observar que a quantidade de óleo superficial foi minimizada nas condições de maiores concentrações de sólidos (23 a 30%) e menores relações entre óleo e quantidade de sólidos (10 a 15%), que possivelmente pode estar relacionado com a maior estabilidade das emulsões produzidas nesses dois casos.

Huynh et al. (2008) otimizaram a microencapsulação de óleo de murta através da metodologia de superfície de resposta, avaliando o efeito de diferentes tipos de materiais de parede (amido modificado/maltodextrina e proteína de soro de leite concentrada/maltodextrina), das concentrações da alimentação, das concentrações de óleo, das temperaturas de saída na retenção de óleo e na quantidade de óleo na superfície das partículas. Entre as variáveis analisadas, o tipo de material de parede, a concentração de óleo e a temperatura de saída apresentaram efeito significativo no conteúdo de óleo da

superfície. Assim como nesse trabalho, a concentração de óleo apresentou efeito positivo na quantidade de óleo superficial.

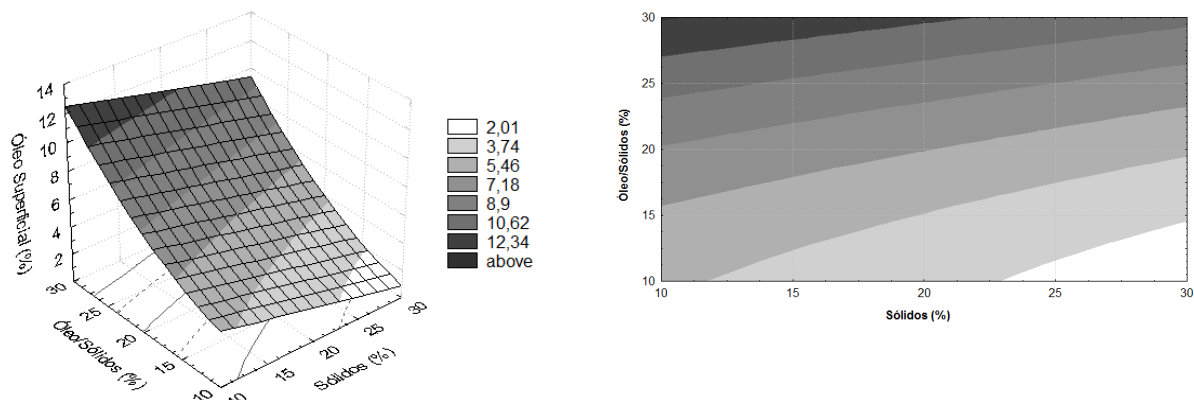


Figura 5.8. Superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta óleo superficial, relacionando: a quantidade de sólidos (%) e a quantidade de óleo em relação aos sólidos (%), na temperatura de 170° C.

Turchiuli et al. (2005) estudaram a encapsulação de óleo vegetal por *spray drying* seguida de aglomeração, usando como material de parede uma mistura de maltodextrina DE 12 e goma arábica em diferentes relações (3/2 e 2/3), com diferentes concentrações de sólidos (entre 30 a 50%) e 5% de óleo em relação aos sólidos. Os autores observaram que os valores de quantidade de óleo não-encapsulada na superfície das partículas sólidas foi menor que 2% do óleo total. Os valores obtidos pelos autores são menores aos valores encontrados no presente trabalho, o que pode estar relacionado a menor concentração de óleo em relação aos sólidos empregados.

5.2.2.5. Óleo Total

Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e das interações na resposta óleo total, assim como o erro, o coeficiente *t* e a significância estatística podem ser observados na Tabela 5.14.

Eliminando-se os fatores não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste a um nível de confiança de 90%, através de uma Análise de Variância (ANOVA), utilizando o teste F para o planejamento estudado. Na Tabela 5.15, encontram-se os valores calculados e tabelados de F .

Tabela 5.14. *Efeito estimado, erro padrão, coeficiente t e grau de significância para cada fator do modelo codificado para óleo total.*

Fatores	Coefficientes de Regressão	Erro padrão	t (7)	p – valor
Média	16,6080	0,4944	33,5898	<0,0001
% Sólidos (L)	1,7955	0,4644	3,8664	0,0062
% Sólidos (Q)	0,6789	0,5111	1,3283	0,2258
% Óleo/Sólidos (L)	9,1527	0,4644	19,7094	<0,0001
% Óleo/Sólidos(Q)	0,0920	0,5111	0,1800	0,8622
Temperatura (L)	-0,4571	0,4644	-0,9843	0,3577
Temperatura (Q)	0,2900	0,5111	0,5674	0,5882
Sólidos x Óleo	0,6375	0,6067	1,0507	0,3283
Sólidos x Temperatura	0,5175	0,6067	0,8529	0,4219
Óleo x Temperatura	-0,2075	0,6067	-0,3420	0,7424
R^2	0,9831			

Tabela 5.15. *Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para o óleo total.*

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	$F_{\text{Calculado}}$	F_{Tabelado}^*
Regressão	297,0195	2	148,5097	239,54	2,73
Resíduos	8,6798	14	0,6200		
Falta de Ajuste	8,6577	12	0,7215	65,39	9,41
Erro Puro	0,0221	2	0,0110		
Total	305,6992	16			

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

Como $F_{\text{Calculado}}$ (Regressão/Resíduos) foi maior que F_{Tabelado} , foram construídas as superfícies de resposta e as curvas de contorno.

Observa-se pela Tabela 5.14 que os parâmetros *Sólidos* e *Óleo/Sólidos* foram significativos a 90%. Considerando apenas os parâmetros significativos, o coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado (Equação 5.4) foi 0,9716.

$$\text{Óleo Total} = 17,04 + 0,90 S + 4,58 O \quad (5.4)$$

sendo S a quantidade de sólidos (codificada) e O a quantidade de óleo em relação aos sólidos (codificada).

A Figura 5.9 apresenta a superfície de respostas e a curva de contorno para óleo total construída a partir do modelo proposto.

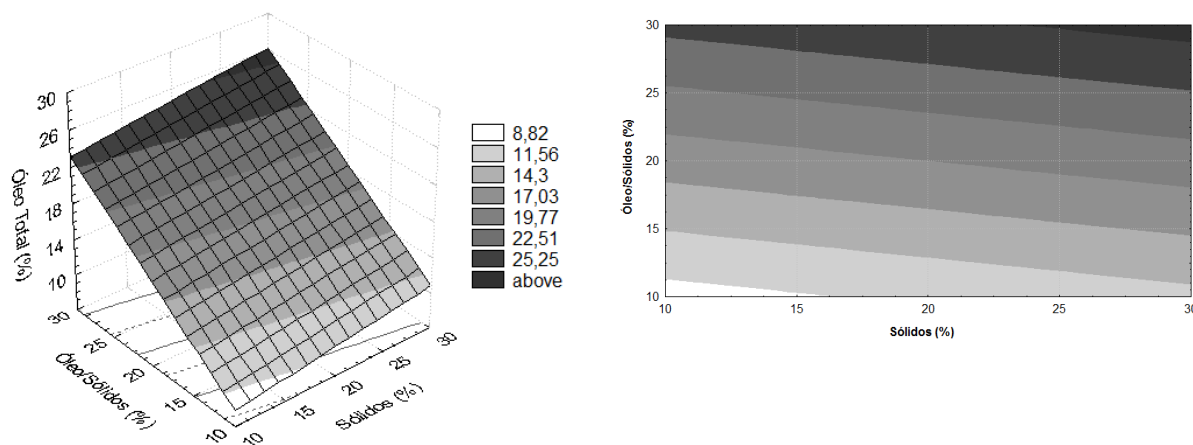


Figura 5.9. Superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta óleo total, relacionando: a quantidade de sólidos (%) e a quantidade de óleo em relação aos sólidos (%).

Através da Figura 5.9 verifica-se que a quantidade de óleo total foi maximizada nas condições de 25 a 30% de sólidos e 28 a 30% de óleo, em relação à quantidade de sólidos. Dessa maneira, a quantidade de óleo foi maximizada com o aumento da quantidade de sólidos e com aumento da quantidade de óleo em relação aos sólidos.

O aumento da quantidade de óleo total nas amostras contendo maior concentração de sólidos pode ser explicado pelo fato de que altas concentrações de sólidos aumentam a retenção; principalmente por reduzir o tempo necessário para a formação de uma membrana semi-permeável na superfície da partícula durante a secagem. Além disso, o emprego de altas concentrações de sólidos permite aumentar a viscosidade das emulsões, prevenindo os movimentos de circulação no interior da partícula, o que resulta na rápida formação de uma crosta em volta da partícula (JAFARI et al., 2008).

5.2.2.6. Eficiência de Encapsulação

Os resultados da análise estatística, aplicados aos dados de eficiência de encapsulação na microencapsulação de óleo de café, são apresentados na Tabela 5.16. Para a análise desta resposta, os pontos axiais não foram considerados, uma vez que os dados apresentaram um melhor ajuste ao modelo linear.

Tabela 5.16. Efeito estimado, erro padrão, coeficiente *t* e grau de significância para cada fator do modelo codificado para eficiência de encapsulação.

Fatores	Efeito	Erro padrão	t (7)	p- valor
Média	67,09	1,1759	57,0518	<0,0001
% Sólidos (L)	13,8575	2,7578	5,02476	0,0074
% Óleo/Sólidos (L)	-17,5975	2,7578	-6,3809	0,0031
Temperatura (L)	-8,4925	2,7578	-3,0794	0,0370
Sólidos x Óleo	0,5925	2,7578	0,2148	0,8404
Sólidos x Temperatura	4,7275	2,7578	1,7142	0,1616
Óleo x Temperatura	2,1225	2,7578	0,7696	0,4845
R ²	0,9518			

Observa-se pela Tabela 5.16 que os parâmetros lineares *Sólidos* e *Óleo/Sólidos* e *Temperatura* são significativos a 90%. Eliminando-se os fatores não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste a um nível de confiança de 90%, através de uma Análise de Variância (ANOVA), utilizando o teste *F* para o

planejamento estudado. Na Tabela 5.17, encontram-se os valores calculados e tabelados de F .

Tabela 5.17. *Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a resposta eficiência de encapsulação.*

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	$F_{\text{Calculado}}$	F_{Tabelado}^*
Regressão	1147,6497	3	382,5499	23,23	3,07
Resíduos	115,2563	7	16,4652		
Falta de Ajuste	112,4570	5	22,4914	16,07	9,29
Erro Puro	2,7993	2	1,3996		
Total	1262,9060	10			

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

Como $F_{\text{Calculado}}$ (Regressão/Resíduos) é maior que F_{Tabelado} , foram construídas as superfícies de resposta e as curvas de contorno.

Considerando apenas os parâmetros significativos, o coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado (Equação 5.5) foi 0,9087.

$$\text{Eficiência de Encapsulação} = 67,09 + 6,93 S - 8,80 O - 4,25 T \quad (5.5)$$

sendo S a quantidade de sólidos, O a quantidade de óleo em relação aos sólidos (codificada) e T a temperatura codificada.

A Figura 5.10 apresenta as superfícies de respostas e as curvas de contorno para a resposta eficiência de encapsulação construídas a partir do modelo proposto. Nota-se que a eficiência de encapsulação foi maximizada nas partículas formadas a partir de maiores concentrações de sólidos (25 a 30%), menores razões de óleo e sólidos (10 a 15%) e nas temperaturas de 150 a 170° C.

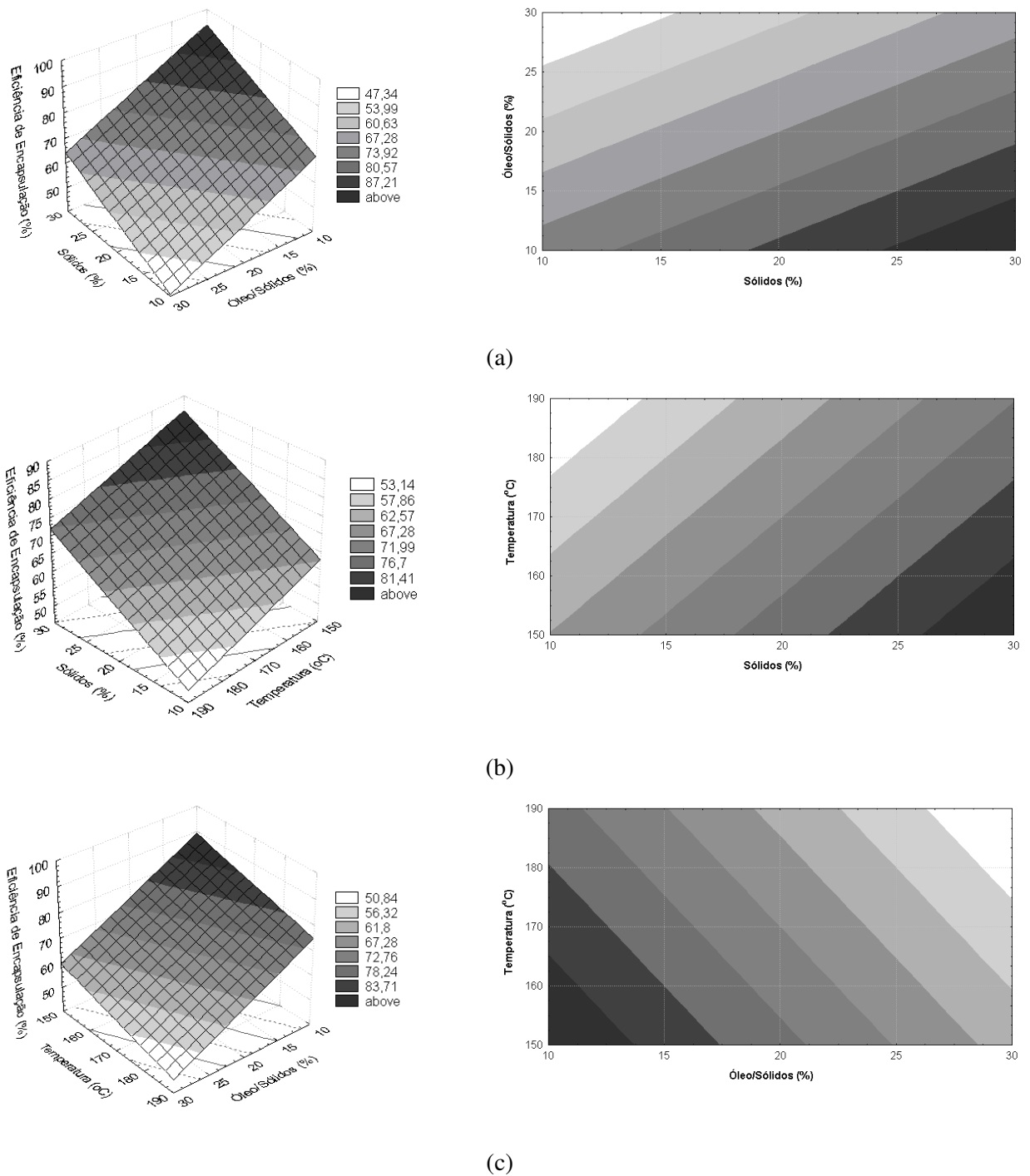


Figura 5.10. Superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta eficiência de encapsulação, relacionando: (a) a quantidade de sólidos (%) e a quantidade de óleo em relação aos sólidos (%), (b) quantidade de sólidos (%) e a temperatura (°C) e (c) quantidade de óleo e a temperatura.

Em relação à temperatura, altas temperaturas de entrada podem afetar o balanço entre a taxa de evaporação de água e formação de filme, permitindo que os sistemas das paredes quebrem e, assim, resultem em menores valores de eficiência de encapsulação. Em outras palavras, temperaturas muito elevadas fazem com que a área externa seque mais rapidamente que a interna, o que gera rachaduras na estrutura da parede e, conseqüentemente, resulta na liberação do conteúdo de óleo.

As maiores eficiências de encapsulação foram obtidas para as maiores concentrações de sólidos e menores concentrações de óleo em relação aos sólidos. Tal resultado pode estar relacionado ao fato de as emulsões contendo maiores concentrações de sólidos serem mais estáveis e, no caso das amostras com menores quantidades de óleo, por haver maior quantidade de agente encapsulante (e, portanto, emulsificante), para formar as emulsões. Assim, a eficiência de encapsulação foi influenciada pela quantidade de goma arábica disponível para prover uma matriz estrutural que mantivesse as partículas lipídicas encapsuladas. Outra possível explicação para o resultado obtido é que quanto maior a concentração de sólidos, maior a viscosidade da emulsão, menor a mobilidade das gotas de óleo e, conseqüentemente, maior dificuldade de migrar para a superfície.

Resultados semelhantes foram obtidos por Tan, Chan e Weng (2005), no estudo do efeito do conteúdo de óleo nas microcápsulas produzidas por secagem por atomização. Os autores determinaram que grandes conteúdos de óleo resultaram em menores rendimentos e menores eficiências de encapsulação.

McNamee, O'Riordan e O' Sullivan (1998) encapsularam óleo de soja com goma arábica e observaram que a eficiência de encapsulação diminuiu com o aumento da relação de óleo/goma. Os autores relacionaram as menores eficiências de encapsulação aos maiores tamanhos das gotas da emulsão que podem fornecer maiores quantidades de óleo superficial para extração.

No estudo da microencapsulação de licopeno por *spray-drying*, Shu et al. (2006) observaram que o aumento da razão recheio/material de parede de 1/16 a 1/4 resultou em valores de eficiência de encapsulação aproximadamente iguais (em torno de 91%) e o aumento da razão para 1/2 resultou em eficiência de encapsulação bem menor (76,1%). A eficiência de encapsulação e o rendimento de processo inicialmente aumentaram com o

aumento da temperatura do ar de secagem, mas reduziram grandemente quando a temperatura alcança 210° C.

Ahn et al. (2008) otimizaram o processo de microencapsulação de óleo de girassol pela metodologia de superfície de resposta, variando a concentração de óleo (25 a 35%), razão proteína isolada de soro de leite:maltodextrina (15 a 25 m/m), concentração de lecitina de soja (1 a 2%) e pressão de homogeneização (100 a 200 kg/cm³). Nesse estudo, com exceção da pressão de homogeneização, as variáveis foram estatisticamente significativas. As condições ótimas de microencapsulação foram 23,6% de óleo, 19% de proteína de soro de leite, 2,5% de lecitina de soja e 54,8% de dextrina.

5.2.2.7. *Retenção de Óleo*

Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e das interações na resposta retenção de óleo, assim como o erro, o coeficiente *t* e a significância estatística podem ser observados na Tabela 5.18.

Observa-se pela Tabela 5.18 que os parâmetros Sólidos e Óleo/Sólidos são significativos a 90%.

Eliminando-se os fatores não-significativos, mas mantendo-se o termo linear da temperatura, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste a um nível de confiança de 90%, através de uma Análise de Variância (ANOVA), utilizando o teste *F* para o planejamento estudado. Na Tabela 5.19, encontram-se os valores calculados e tabelados de *F*.

Tabela 5.18. Efeito estimado, erro padrão, coeficiente *t* e grau de significância para cada fator do modelo codificado para retenção de óleo.

Fatores	Coeficientes de Regressão	Erro padrão	t (7)	p-valor
Média	83,7370	2,2632	36,9995	<0,0001
% Sólidos (L)	9,4298	2,1256	4,4362	0,0030
% Sólidos (Q)	3,9976	2,3396	1,7087	0,1313
% Óleo/Sólidos (L)	-5,9004	2,1256	-2,7758	0,0275
% Óleo/Sólidos(Q)	2,9369	2,3396	1,2553	0,2496
Temperatura (L)	-3,1093	2,1256	-1,4628	0,1869
Temperatura (Q)	2,0530	2,3396	0,8775	0,4093
Sólidos x Óleo	-0,6750	2,7773	-0,2430	0,8149
Sólidos x Temperatura	2,7750	2,7773	0,9992	0,3510
Óleo x Temperatura	-0,5250	2,7773	-0,1890	0,8554
R ²	0,8301			

Tabela 5.19. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a resposta retenção de óleo.

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{Calculado}	F _{Tabelado} *
Regressão	482,1050	4	120,5263	9,42	2,48
Resíduos	153,4973	12	12,7914		
Falta de Ajuste	152,8907	10	15,2891	50,40	9,39
Erro Puro	0,6067	2	0,3033		
Total	635,6024	16			

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

O modelo codificado proposto é descrito pela Equação 5.6 para representar a retenção de óleo, dentro dos limites de concentração de sólidos, de relação óleo/sólidos e de temperatura avaliados:

$$\text{Retenção de óleo (\%)} = 86,20 + 4,71 S + 1,43 S^2 - 2,95 O - 1,55 T \quad (5.6)$$

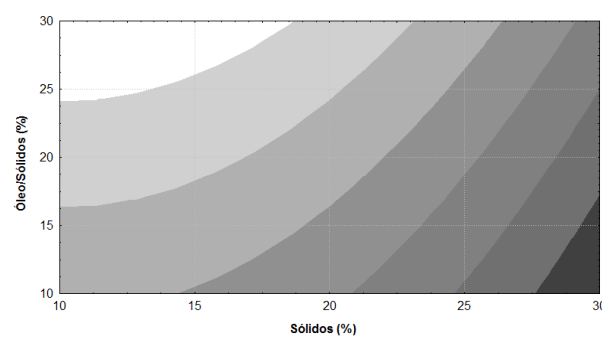
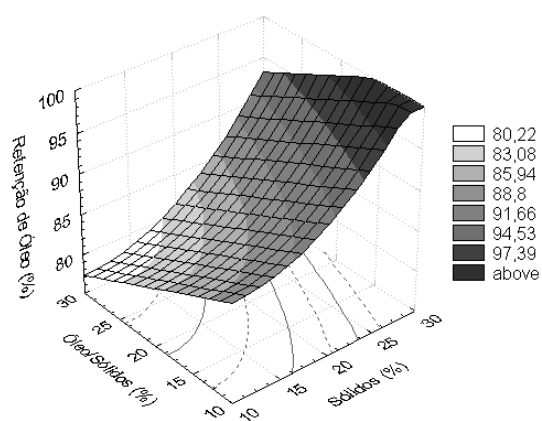
sendo S a quantidade de sólidos (codificada), O a quantidade de óleo em relação aos sólidos (codificada) e T a temperatura codificada.

O coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado foi 0,7585, o que mostra que o modelo explicou 75,85% dos resultados. Esse índice foi considerado aceitável, considerando que a resposta retenção de óleo depende de duas outras respostas (umidade e óleo total).

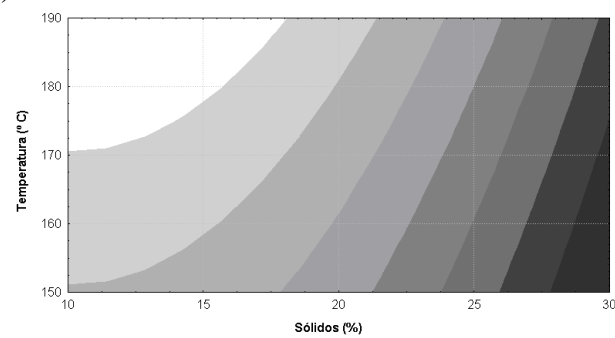
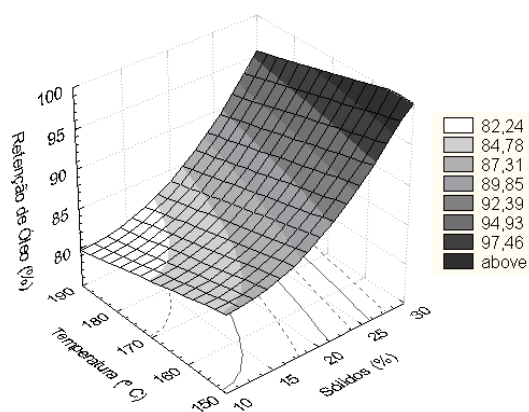
O modelo apresentou regressão significativa ao nível de 90% de confiança ($F_{\text{Calculado}}$ (Regressão/Resíduos) é maior que F_{Tabelado}), porém, para a falta de ajuste, o $F_{\text{Calculado}}$ também foi maior que o F_{Tabelado} . Neste caso, como o erro puro foi muito baixo, o modelo foi considerado preditivo e foram construídas as superfícies de resposta e as curvas de contorno (Figura 5.11).

Através da Figura 5.11 observa-se que a retenção de óleo foi maximizada nas condições de 25 a 30% de sólidos, 28 a 30% de óleo em relação à quantidade de sólidos e nas condições de 150 a 170° C.

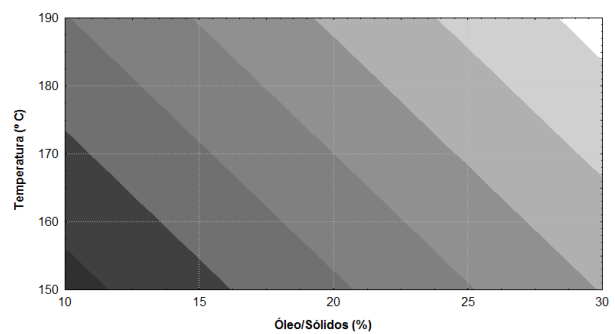
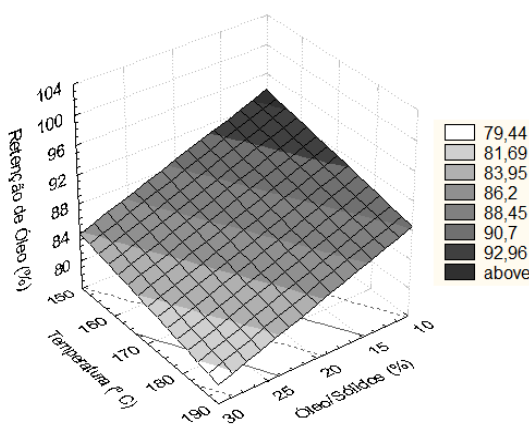
A retenção de óleo foi afetada positivamente pela quantidade de sólidos e negativamente pela temperatura e pela quantidade de óleo em relação aos sólidos. No caso da concentração de sólidos, o aumento da retenção de óleo com o aumento de sólidos pode estar relacionado com a maior estabilidade das emulsões que possuam mais sólidos. O aumento de óleo em relação de sólidos resultou na diminuição da retenção de óleo, possivelmente pela formação de emulsões menos estáveis. Já a diminuição da retenção de óleo com o aumento da temperatura de secagem pode estar relacionado à maior perda de voláteis durante o processo de microencapsulação.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.11. Superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta retenção de óleo, relacionando: (a) a quantidade de sólidos (%) e a quantidade de óleo/sólidos (%), (b) quantidade de sólidos (%) e a temperatura (°C) e (c) quantidade de óleo e a temperatura.

McNamee, O’Riordan e O’Sullivan (1998) avaliaram as propriedades de emulsificação e microencapsulação da goma arábica, através de secagem por atomização. Foram utilizadas emulsões de goma arábica (10% m/m) e óleo de soja em diferentes razões óleo/goma de 0,25 a 5. O resultado de determinação de óleo total do pó refletiu 100% de recobrimento para partícula, baseando-se na composição da partícula. A exceção foi no caso da emulsão preparada na razão de óleo/goma de 5, para a qual a medida de óleo foi de 1 a 2% menor do que o esperado, o que pode indicar alguma perda de óleo durante a produção do pó. Assim, concluiu-se que o aumento da quantidade de óleo em relação a goma resultou na diminuição da retenção de óleo.

5.2.3. Distribuição do tamanho de partículas

Foram realizadas análises de distribuição do tamanho de partículas para os ensaios dos pontos axiais para avaliar o efeito da quantidade de sólidos, da quantidade de óleo em relação aos sólidos e da temperatura do ar de secagem. Na Figura 5.12 estão ilustradas as curvas de distribuição de tamanho de partícula nos pontos axiais do planejamento experimental nas seguintes condições: 10% sólidos, 20% de óleo/sólidos e 170° C; 30% sólidos, 20% de óleo/sólidos e 170° C; 20% sólidos, 10% óleo/sólidos e 170° C; 20% sólidos, 30% óleo/sólidos e 170° C; 20% sólidos, 20% óleo/sólidos e 150° C e 20% sólidos, 20% óleo/sólidos e 190° C.

Os diâmetros médios das partículas ($D_{4,3}$) com diferentes concentrações de sólidos, de óleo em relação aos sólidos e produzidos em diferentes temperaturas de ar de secagem estão apresentados na Tabela 5.20.

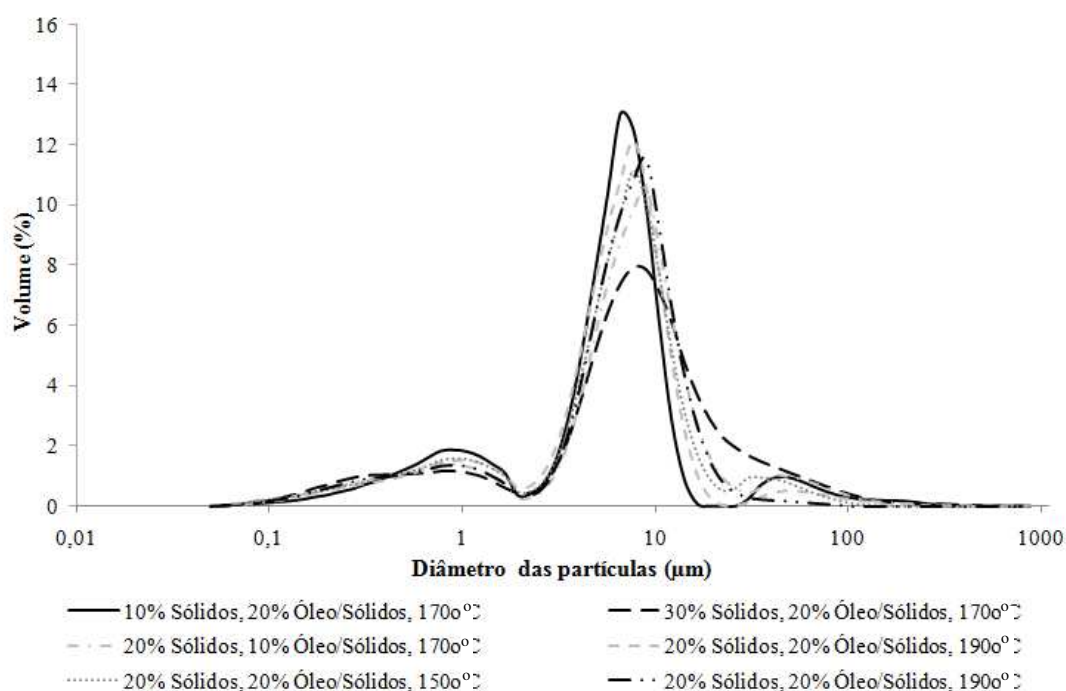


Figura 5.12. Distribuição do tamanho de partículas das microcápsulas produzidas nas condições dos pontos axiais do planejamento experimental.

Tabela 5.20. Valores do diâmetro médio das microcápsulas produzidas nas condições dos pontos axiais do planejamento experimental (10% sólidos, 20% de óleo/sólidos e 170° C; 30% sólidos, 20% de óleo/sólidos e 170° C; 20% sólidos, 10% óleo/sólidos e 170° C; 20% sólidos, 30% óleo/sólidos e 170° C; 20% sólidos, 20% óleo/sólidos e 150° C, 20% sólidos, 20% óleo/sólidos e 190° C).

Ensaio	Quantidade de sólidos (%)	Relação recheio/sólidos (%)	Temperatura do ar (°C)	Diâmetro médio (D_{43}) (µm)
9	10 (-1,68)	20 (0)	170 (0)	$9,26 \pm 0,38^a$
10	30 (+1,68)	20 (0)	170 (0)	$13,13 \pm 0,60^b$
11	20 (0)	10 (-1,68)	170 (0)	$11,81 \pm 0,41^c$
12	20 (0)	30 (+1,68)	170 (0)	$7,88 \pm 0,52^d$
13	20 (0)	20 (0)	150 (-1,68)	$8,45 \pm 0,18^d$
14	20 (0)	20 (0)	190 (+1,68)	$8,06 \pm 0,52^d$

O aumento da quantidade de sólidos resultou no aumento do tamanho das partículas e uma menor quantidade de óleo em relação aos sólidos também levou à produção de partículas maiores. Tal resultado pode estar relacionado com a viscosidade do produto, que aumentou com a concentração de sólidos e diminuiu com o aumento da concentração de óleo em relação aos sólidos (Tabela 5.3). Quanto maior a viscosidade do líquido, maiores são as gotas formadas durante a atomização e, assim, maiores são as partículas obtidas.

Resultados semelhantes foram obtidos por Hogan et al. (2001) quando avaliaram as propriedades de emulsificação de misturas de carboidratos e caseinato de sódio, usando óleo de soja como material de recheio. Os autores observaram que o aumento da concentração de sólidos ocasionou o aumento do tamanho das partículas do pó. Por outro lado, os mesmos autores concluíram que a razão recheio/material de parede não influenciou no tamanho dos pós. No estudo da produção de leite de soja em pó instantâneo por ultrafiltração e *spray drying*, Jinapong, Supphantharika e Jammong (2008), observaram também o aumento do tamanho das partículas com o aumento dos sólidos, atribuindo tal resultado ao aumento da viscosidade da alimentação.

Em relação à temperatura do ar de secagem, não houve diferenças significativas no tamanho de partículas para as temperaturas avaliadas.

5.2.4. Otimização e Validação dos modelos obtidos

Para a otimização das condições de processo, as respostas consideradas na seleção das condições ótimas foram eficiência de encapsulação e retenção de óleo. Assim, a otimização do processo de microencapsulação teve como objetivo maximizar a eficiência de encapsulação e a retenção de óleo, sendo que, para isso, foram feitas as sobreposições das curvas de contorno das duas respostas analisadas. A Figura 5.13 ilustra a sobreposição dos gráficos das respostas, sendo que a eficiência de encapsulação é representada pelas áreas, enquanto a retenção de óleo é representada pelas linhas.

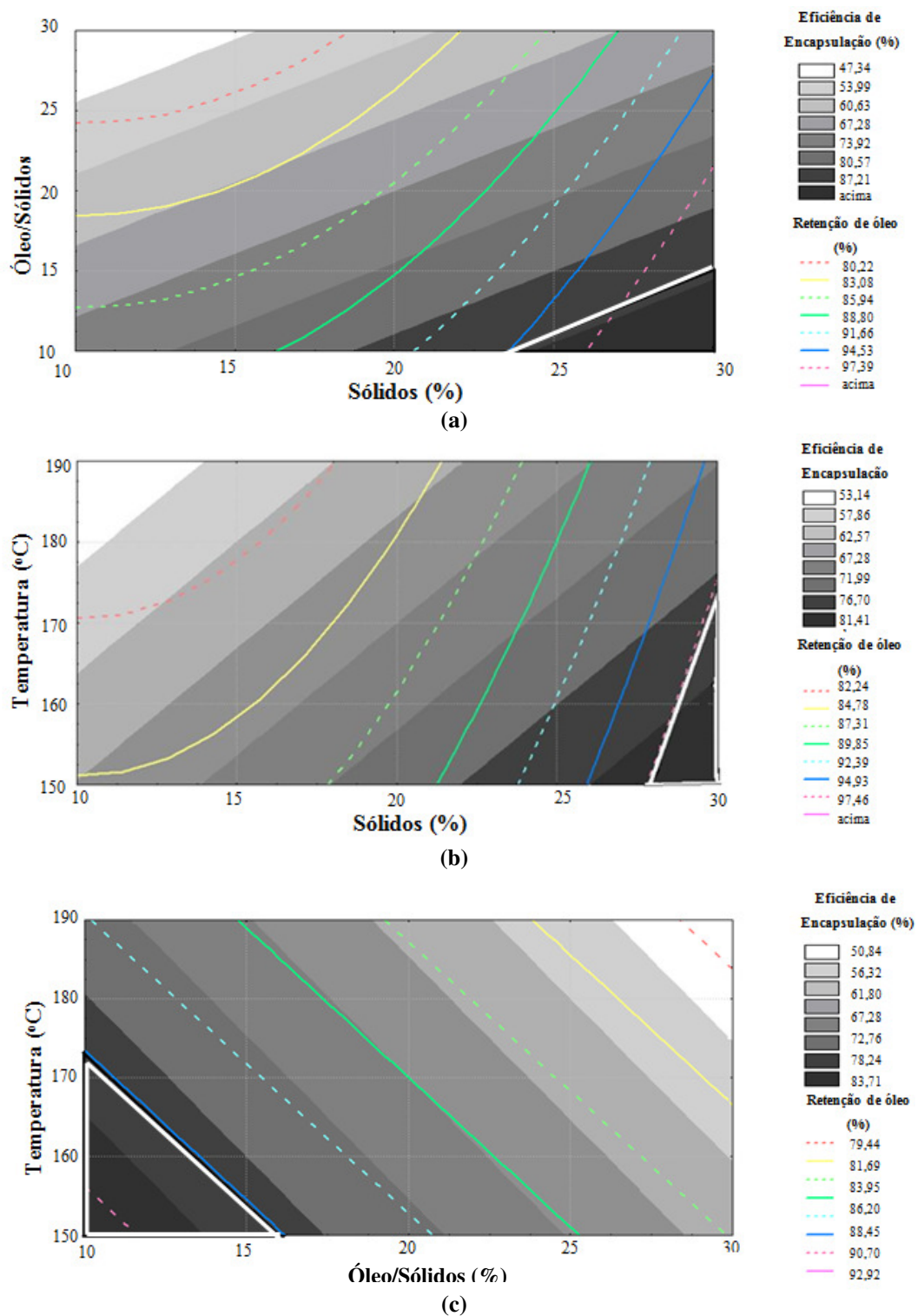


Figura 5.13. Sobreposição das curvas de contorno para determinar as condições ideais que maximizam as respostas eficiência de encapsulação e retenção de óleo, relacionando (a) sólidos e óleo; (b) sólidos e temperatura e (c) óleo e temperatura.

Para validação dos modelos obtidos no planejamento experimental, foram realizados três ensaios nas condições ótimas escolhidas (temperatura do ar de 170°C, 30% sólidos e 15% de óleo em relação aos sólidos). Os resultados experimentais e os valores preditos pelos modelos e o erro entre eles estão apresentados na Tabela 5.21 e Tabela 5.22.

Tabela 5.21. Valores experimentais e preditos de umidade, densidade aparente e higroscopicidade para os pós produzidos nas condições otimizadas obtidas a partir do planejamento experimental (30% sólidos e 15% óleo/sólidos e 170° C).

Ensaio	Temperatura de Saída (°C)	Umidade (%)	Densidade Aparente (g/ml)	Higroscopicidade (g/100 g)
1	116 ± 1	1,79 ± 0,04 ^a	0,376 ± 0,003 ^a	17,41 ± 0,35 ^a
2	115 ± 1	1,80 ± 0,07 ^a	0,378 ± 0,013 ^a	17,40 ± 0,37 ^a
3	114 ± 1	1,87 ± 0,10 ^a	0,374 ± 0,002 ^a	17,37 ± 0,04 ^a
Média	115 ± 1	1,82 ± 0,04	0,376 ± 0,002	17,39 ± 0,03
Valores Calculados	-	2,14	-	16,53
Desvio Relativo (%)	-	17,58	-	4,73

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras (p≤0,05).

Tabela 5.22. Valores experimentais e preditos de óleo superficial, óleo total, eficiência de encapsulação e retenção de óleo para os pós produzidos nas condições otimizadas obtidas a partir do planejamento experimental (30% sólidos e 15% óleo/sólidos e 170° C).

Ensaio	Óleo Superficial (%)	Óleo Total (%)	Retenção de Óleo (%)	Eficiência de Encapsulação (%)
1	2,10 ± 0,07 ^a	14,17 ± 0,10 ^a	96,18 ± 0,62 ^a	85,16 ± 0,37 ^a
2	2,22 ± 0,04 ^a	14,10 ± 0,10 ^a	95,17 ± 0,60 ^a	84,25 ± 0,20 ^a
3	2,13 ± 0,13 ^a	14,11 ± 0,02 ^a	95,88 ± 0,03 ^a	84,90 ± 0,87 ^a
Média	2,16 ± 0,06	14,13 ± 0,04	95,92 ± 0,24	84,77 ± 0,47
Valores Calculados	2,14	14,70	100,00	86,12
Desvio Relativo (%)	0,93	4,02	4,25	1,59

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras (p≤0,05).

Os valores preditos foram próximos aos valores experimentais, apresentando erro menor que 10%, exceto para a umidade. Tal resultado pode estar relacionado com o fato do modelo para a umidade não ter sido tão preditivo se comparado aos modelos obtidos para as demais respostas.

5.3. Avaliação da Homogeneização a Alta Pressão nas características das Microcápsulas

O efeito da homogeneização a alta pressão foi avaliado nas emulsões preparadas com goma arábica como material de parede nas condições ótimas obtidas através do planejamento experimental (30% de sólidos, 15% de óleo em relação aos sólidos e 170° C de temperatura de secagem). A homogeneização a alta pressão foi realizada a 200, 600 e 1000 bar, após a homogeneização primária feita através do homogeneizador do tipo Ultra-Turrax. O objetivo da avaliação de diferentes pressões de homogeneização foi reduzir o tamanho das gotas de óleo com a finalidade de produzir sistemas mais estáveis à separação de fases. Este fenômeno ocorre, pois o aumento da área superficial do óleo em relação à água permite uma maior interação da interface com o componente emulsificante (MCCLEMENTS, 1999).

5.3.1. Emulsões

As emulsões homogeneizadas com auxílio do Ultra-Turrax e as emulsões homogeneizadas com o homogeneizador a alta pressão após o uso do Ultra-Turrax foram avaliadas quanto ao tamanho das gotas e à estabilidade.

5.3.1.1. Diâmetro e distribuição do tamanho das gotas da emulsão

A Figura 5.14 ilustra as microscopias das emulsões homogeneizadas com o Ultra-Turrax e com o homogeneizador a alta pressão. Pelas microscopias, nota-se que o tamanho das gotas diminuiu com o aumento da pressão de homogeneização. A redução do tamanho de gotas da emulsão provocada pelo aumento da pressão ocasiona um aumento da área

interfacial, resultando em uma maior disponibilidade de interação com o agente emulsificante.

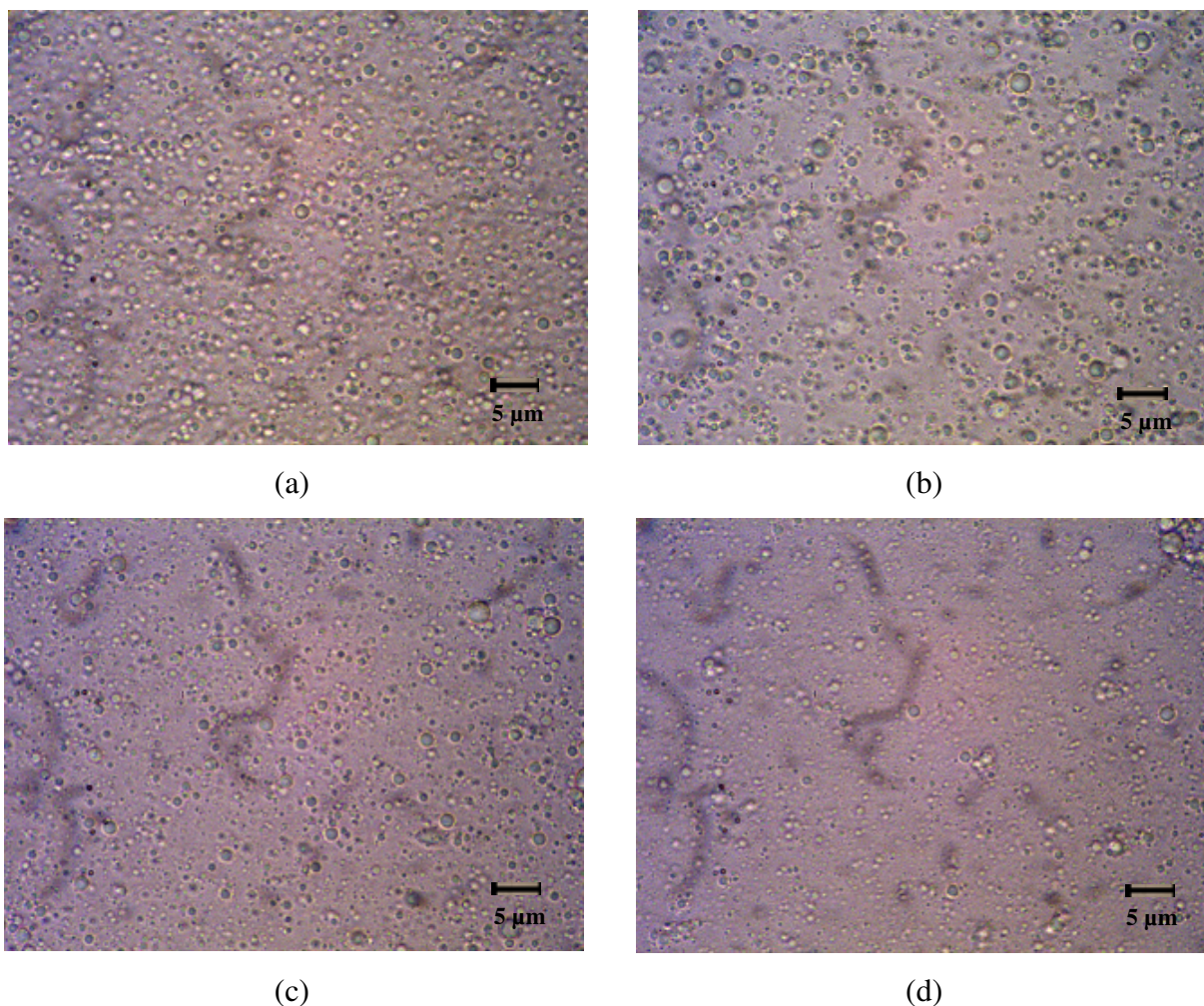


Figura 5.14. Microscopia ótica das emulsões homogeneizadas pelo Ultra Turrax (14000 rpm por 5 minutos) (a) e através de um homogeneizador a alta pressão a 200 bar (b), 600 bar (c) e a 1000 bar (d). Aumento de 1000x.

Os valores de diâmetro médio superficial das gotas (D_{32}) apresentados na Tabela 5.23 mostram que o aumento da pressão de homogeneização causou a diminuição do tamanho das gotas, sendo que o diâmetro das gotas variou de 1,70 a 2,16 µm. Esse resultado pode ser explicado, já que maiores pressões produziriam maiores forças de atrito e turbulência que, por sua vez, resultariam na redução do tamanho de partículas das

emulsões (YUAN et al., 2008). Nota-se também que o diâmetro médio entre as emulsões homogeneizadas com o Ultra-Turrax e daquelas homogeneizadas a 200 bar não apresentaram diferença significativa entre si.

Tabela 5.23. *Diâmetro médio superficial (D_{32}) das gotas das emulsões homogeneizadas pelo Ultra-Turrax e pelo homogeneizador a alta pressão a 200, 600 e 1000 bar.*

Emulsão	Diâmetro médio das gotas (μm)
Turrax	$2,16 \pm 0,12^b$
200 bar	$2,13 \pm 0,17^b$
600 bar	$1,92 \pm 0,18^{ab}$
1000 bar	$1,70 \pm 0,04^a$

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

Perrechil (2008) avaliou o efeito da alta pressão na homogeneização de emulsões formadas a partir de um sistema contendo 30% de óleo (v/v) e 1% de caseinato de sódio (m/v) entre as pressões de 100 a 600 bar e verificou que o aumento da pressão de homogeneização acarretou na redução do tamanho das gotas.

No estudo das condições de otimização para a preparação de nanoemulsões usando metodologia de superfície de resposta, Yuan et al. (2008) determinaram que o aumento da pressão de homogeneização resultou na diminuição significativa do tamanho de partícula.

Drusch (2007) avaliou pectina de beterraba como um novo componente emulsificante para a microencapsulação de compostos lipofílicos por *spray-drying*. Em seus experimentos, o autor otimizou as condições de homogeneização para preparar emulsão de alimentação estável. O tamanho médio das partículas foi significativamente influenciado pela composição da emulsão e pela pressão de homogeneização, mas não pelo número de passagens no homogeneizador.

Além da redução do diâmetro das gotas, o aumento da pressão de homogeneização minimizou a dispersão do tamanho das gotas (Figura 5.15).

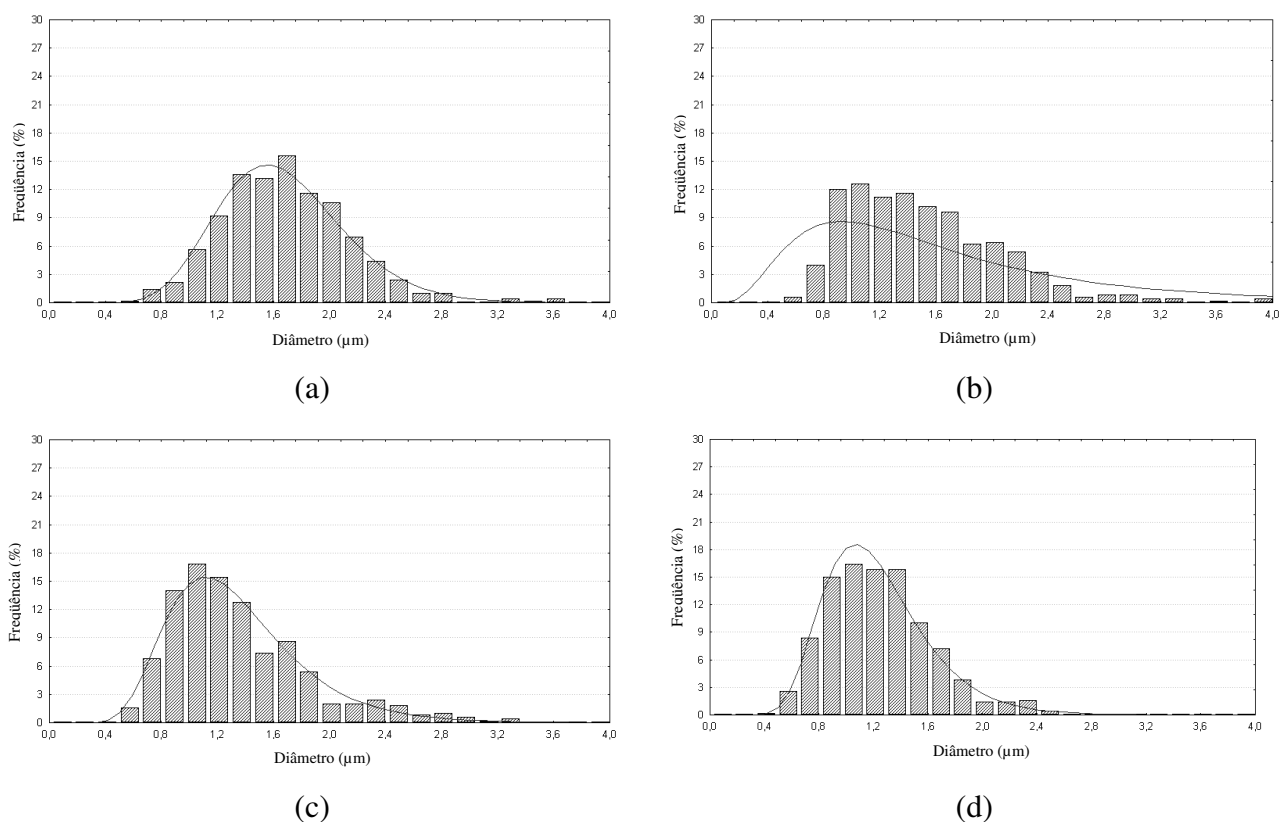


Figura 5.15. Distribuição do tamanho de gotas em função da pressão de homogeneização. (a) Turrax; (b) 200 bar; (c) 600 bar; (d) 1000 bar.

5.3.1.2. Estabilidade das emulsões

O teste de estabilidade das emulsões em provetas mostrou que as emulsões homogeneizadas através do Turrax e a alta pressão não apresentaram separação após um dia de observação.

5.3.2. Avaliação das microcápsulas

Os valores de umidade, densidade aparente e higroscopicidade para as microcápsulas produzidas a partir de emulsões homogeneizadas pelo Ultra-Turrax e pelo homogeneizador a alta pressão estão descritos na Tabela 5.24.

Tabela 5.24. Valores de temperatura de saída, umidade, densidade aparente, higroscopicidade para os pós produzidos nas condições otimizadas obtidas a partir do planejamento experimental (30% sólidos e 15% óleo/sólidos e 170° C) através da secagem de emulsões homogeneizadas pelo Ultra-Turrax e em diferentes pressões de homogeneização.

Ensaio	Temperatura de Saída (°C)	Umidade (%)	Densidade Aparente (g/cm ³)	Higroscopicidade (g/100 g)
Turrax	116 ± 1	1,79 ± 0,04 ^a	0,376 ± 0,003 ^b	17,41 ± 0,35 ^b
200 bar	104 ± 2	1,43 ± 0,19 ^a	0,344 ± 0,013 ^a	16,56 ± 0,13 ^a
600 bar	109 ± 1	1,67 ± 0,08 ^a	0,348 ± 0,008 ^a	16,87 ± 0,15 ^a
1000 bar	104 ± 1	2,28 ± 0,31 ^b	0,350 ± 0,007 ^a	16,58 ± 0,06 ^a

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

Os valores de umidade das partículas foram menores que 2,5%. As amostras homogeneizadas apenas com o Ultra-Turrax e as homogeneizadas a 200 e 600 bar não apresentaram diferença significativa entre si. O pó obtido a partir da emulsão homogeneizada a 1000 bar apresentou uma umidade um pouco mais elevada que as demais, apesar da diferença ter sido pequena.

No caso da densidade aparente, os valores obtidos foram muito próximos para todos os pós avaliados. Entre os pós produzidos a partir das emulsões homogeneizadas a alta pressão, não houve diferença significativa nos valores de densidade aparente.

Os valores de higroscopicidade foram menores para as microcápsulas produzidas a partir de emulsões homogeneizadas a alta pressão. Tal resultado pode estar relacionado ao tamanho dos pós, sendo que, para pós com menores diâmetros, a higroscopicidade foi menor. A presença de partículas muito finas pode representar uma redução dos espaços entre elas, o que pode dificultar a penetração de água (VISOTTO et al., 2006).

Os resultados de óleo superficial, óleo total, eficiência de encapsulação e retenção de óleo das microcápsulas produzidas a partir de emulsões homogeneizadas com o Ultra-Turrax e com o homogeneizador a alta pressão estão descritos na Tabela 5.25.

Tabela 5.25. Valores de óleo superficial, óleo total, eficiência de encapsulação e retenção de óleo para os pós produzidos nas condições otimizadas obtidas a partir do planejamento experimental (30% sólidos e 15% óleo/sólidos e 170° C) através da secagem de emulsões homogeneizadas pelo Ultra-Turrax e em diferentes pressões de homogeneização.

Ensaio	Óleo Superficial (%)	Óleo Total (%)	Eficiência de Encapsulação (%)	Retenção de Óleo (%)
Turrax (Ótimo 1)	2,10 ± 0,07 ^b	14,17 ± 0,10 ^a	85,15 ± 0,37 ^b	96,18 ± 0,62 ^a
200 bar	2,07 ± 0,08 ^b	13,71 ± 0,14 ^b	84,89 ± 0,46 ^b	92,70 ± 0,76 ^b
600 bar	1,82 ± 0,10 ^{ab}	13,53 ± 0,17 ^b	86,59 ± 0,59 ^a	91,71 ± 1,07 ^b
1000 bar	1,68 ± 0,06 ^a	13,35 ± 0,23 ^b	87,43 ± 0,24 ^a	91,05 ± 1,27 ^b

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

Em relação à porcentagem de óleo superficial, a quantidade de óleo diminuiu com o aumento da pressão de homogeneização e foi inferior ao valor obtido na amostra homogeneizada apenas com o Ultra-Turrax. Este resultado positivo da aplicação de homogeneização a alta pressão está relacionado à redução do tamanho de partículas provocada pelo aumento de pressão. Tal aumento gera um aumento da área interfacial e proporciona uma maior disponibilidade de interação com o agente emulsificante, tornando a emulsão mais estável (FLOURY et al., 2003). Soottitantawat et al. (2003), no estudo do efeito do tamanho das gotas da emulsão na retenção de voláteis, observaram que a quantidade de óleo superficial diminuiu com a diminuição do tamanho das partículas da emulsão.

O pó obtido pela emulsão homogeneizada somente com o Ultra-Turrax foi o que apresentou maior quantidade de óleo, enquanto que as demais amostras não apresentaram diferença significativa entre si. Por depender da quantidade de óleo total, a porcentagem de retenção de óleo seguiu o mesmo padrão, ou seja, o pó que apresentou maiores valores foi o produzido a partir da emulsão homogeneizada apenas pelo Ultra-Turrax, sendo que as demais amostras não apresentaram diferença significativa entre si. Tal resultado pode ser explicado pela possível perda de voláteis durante a homogeneização a alta pressão, que causa atrito e o aumento da temperatura. Além da pressão durante o processo de homogeneização a altas pressões, o intenso cisalhamento da emulsão contra as válvulas

produz uma grande quantidade de energia mecânica que é parcialmente dissipada na forma de calor no fluido, aumentando sua temperatura (SANDRA; DALGLEISH, 2005). Segundo Datta et al. (2005), o aumento de temperatura apresenta correlação linear com o aumento de pressão.

Os valores de eficiência de encapsulação variaram de 85 a 87%. As cápsulas produzidas com a emulsão homogeneizada pelo Ultra-Turrax e a homogeneizada a 200 bar não apresentaram diferença significativa entre si, assim como as microcápsulas produzidas a partir de emulsões homogeneizadas a 600 e 1000 bar. Contudo, as homogeneizadas a 600 e 1000 bar apresentaram valores maiores de eficiência de encapsulação. Esses resultados podem estar relacionados ao diâmetro das gotas da emulsão, sendo que a emulsão homogeneizada a 1000 bar que apresentou o menor diâmetro médio das gotas da emulsão ($1,70 \pm 0,04 \mu\text{m}$) apresentou o maior valor de eficiência de encapsulação (87,43%). Estudos mostram que maiores diâmetros das partículas da emulsão resultam em maiores quantidades de óleo livre e diminuem a eficiência de encapsulação (HOGAN et al., 2005; TAN; CHAN; WENG, 2005).

Sootitiantawat et al. (2003), no estudo da influência do tamanho da emulsão na retenção de voláteis, mostraram que, para diferentes materiais de parede (goma arábica, polissacarídeos de soja, amido modificado combinados com maltodextrina), o aumento do tamanho das gotas da emulsão resultou na redução da retenção de voláteis.

Em um estudo de microencapsulação de licopeno por *spray-drying* que avaliou a pressão de homogeneização (de 0 a 60 MPa), Shu et al. (2006) determinaram que os valores de eficiência de encapsulação e de rendimento do processo aumentam significativamente no começo e então, gradualmente, se estabilizam até a pressão atingir 60 MPa. Eles justificam a contribuição da pressão no aumento da eficiência de encapsulação e no rendimento pelo estreitamento da distribuição de tamanho das gotas da emulsão, que pode aumentar a taxa de transferência de massa e da evaporação de água durante a atomização.

Diferentemente dos trabalhos citados acima, em um estudo da otimização de microencapsulação de óleo de girassol avaliando a concentração de óleo de girassol, razão de proteína isolada de leite/maltodextrina, concentração de lecitina de soja e pressão de homogeneização (100 a 200 kg/cm²), Ahn et al. (2008) observaram que a pressão de

homogeneização teve efeito desprezível na eficiência de microencapsulação. Ainda, Hogan et al. (2001) revelaram que a eficiência de encapsulação de óleo de soja com caseinato de sódio não foi afetada pela variação da pressão de homogeneização, que forneceu emulsões com diferentes tamanhos de partículas.

A Figura 5.16 apresenta a distribuição do tamanho de partículas para as microcápsulas obtidas a partir das emulsões homogeneizadas pelo Ultra-Turrax e através do homogeneizador a alta pressão (200, 600 e 1000 bar). A distribuição do tamanho das partículas foi parecida nos quatro tipos de pó avaliados, sendo que o tamanho das partículas variou de 0,05 a 300 μm , no caso das emulsões homogeneizadas pelo Ultra-Turrax e a 200 bar e de 0,05 a 150 μm , no caso de 600 e a 1000 bar. Todos os pós apresentaram distribuição bimodal, ou seja, dois picos distintos.

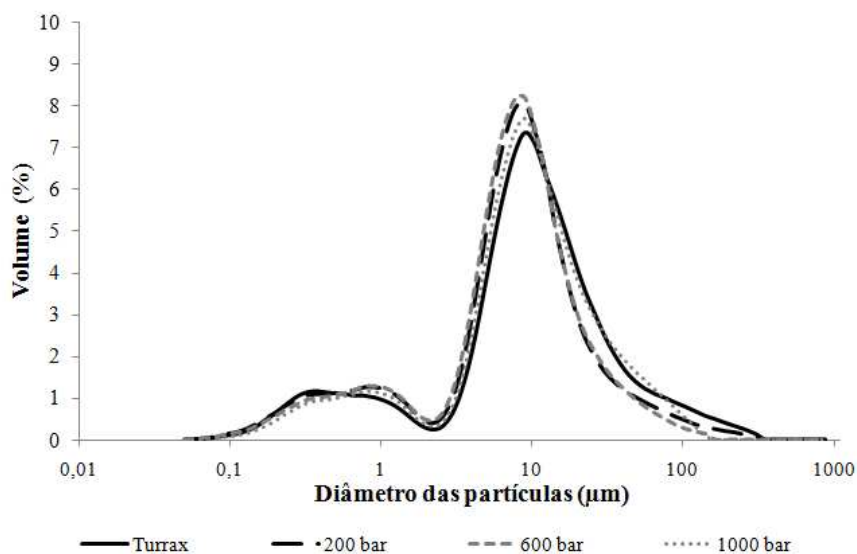


Figura 5.16. Distribuição do tamanho de partículas das microcápsulas produzidas na condição ótima do planejamento experimental (30% sólidos, 15% óleo/sólidos e 170° C) em diferentes pressões de homogeneização (200, 600 e 1000 bar) comparadas com os homogeneizadas com o Ultra-Turrax.

Os valores do diâmetro médio dos pós produzidos em diferentes pressões de homogeneização e o produzido a partir da emulsão homogeneizada apenas pelo Ultra-Turrax estão apresentados na Tabela 5.26.

Tabela 5.26. *Diâmetro médio dos pós produzidos em diferentes pressões de homogeneização (200, 600 e 1000 bar) comparadas com homogeneizados com o Ultra-Turrax.*

Ensaio	Diâmetro médio das partículas (µm)
Ultra-Turrax	18,17 ± 0,44 ^d
200 bar	13,50 ± 0,29 ^b
600 bar	11,20 ± 0,30 ^a
1000 bar	14,31 ± 0,62 ^c

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

Como pode ser observado na Tabela 5.26, os valores de diâmetro médio das partículas diferiram significativamente entre si. O pó obtido pela homogeneização da emulsão através do Ultra-Turrax apresentou o maior valor se comparado às amostras homogeneizadas a alta pressão. A aplicação de pressão de 200 e 600 bar na homogeneização reduziu o diâmetro das partículas, porém a aplicação de pressão de 1000 bar resultou em partículas com diâmetro médio superior às demais. Este último resultado pode estar relacionado à coalescência das gotas durante o processo de *spray-drying* ou ao aumento da viscosidade da emulsão com a diminuição do tamanho das gotas.

Em um experimento similar, Cortés-Munõz, Chevalier-Lucia e Dumay (2009) observaram o aumento da viscosidade de emulsões, estabilizadas por proteínas do soro, com a pressão e o número de passagens. A diminuição no tamanho das gotas com o aumento da pressão provavelmente resultou em maior interação entre as gotas, levando à elevação da viscosidade dos sistemas.

Na mesma linha, Huynh et al. (2008) verificaram que o diâmetro médio das gotas da emulsão diminuem com a aplicação de pressão até um valor de pressão ótimo. Depois

deste valor, o processo de coalescência torna-se evidente, o que leva a diâmetros médios maiores.

5.3.3. Morfologia das microcápsulas

Foi realizada a análise de morfologia por microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas produzidas a partir das emulsões homogeneizadas apenas com o Ultra-Turrax e para a emulsão homogeneizada a 600 bar devido ao fato da mesma ter apresentado menor diâmetro da partícula do pó, nos aumentos de 2000 e 5000 vezes (Figura 5.17).

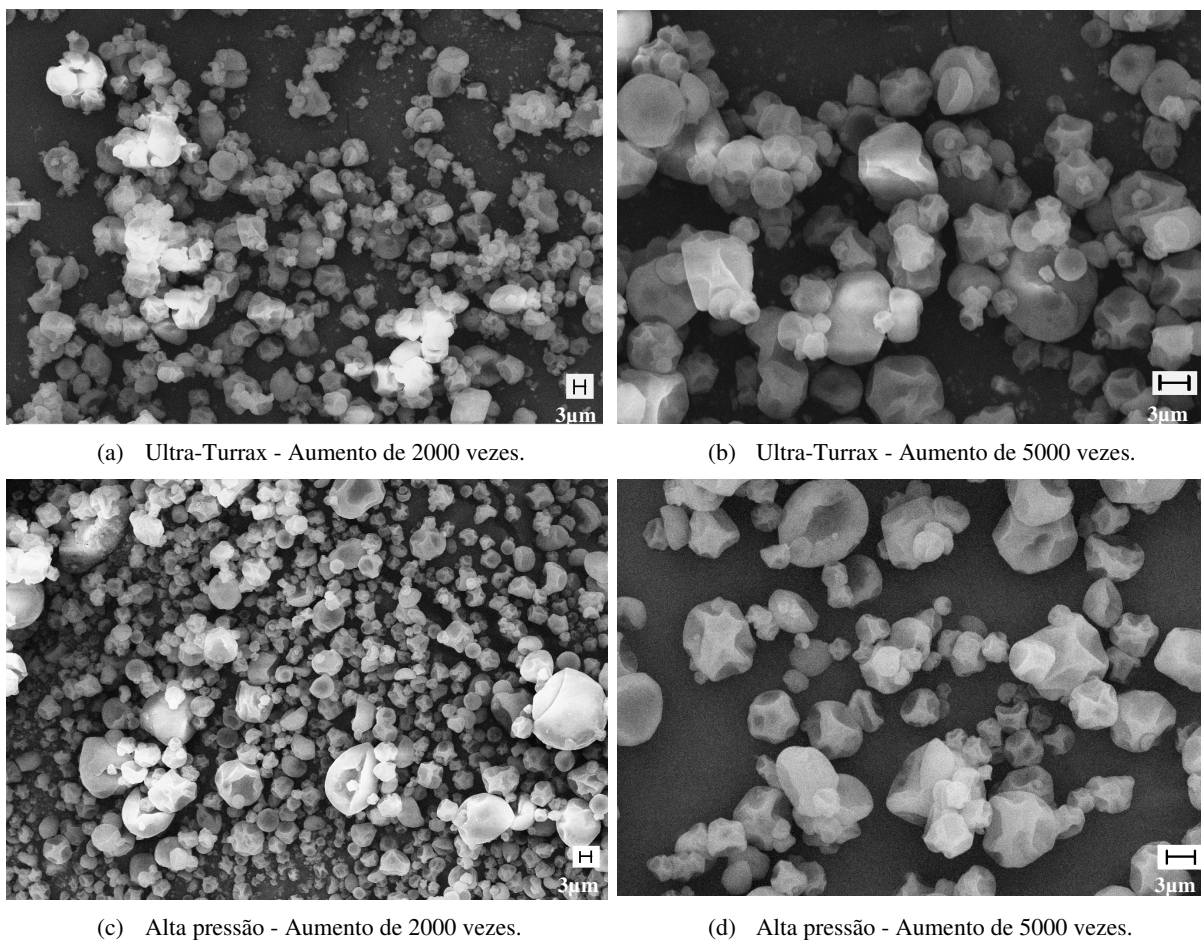


Figura 5.17. Microscopia de varredura das microcápsulas produzidas a partir de emulsões homogeneizadas a partir do Ultra-Turrax (a e b) e a 600 bar (c e d).

Pela Figura 5.17 nota-se que a maioria das partículas formadas tanto pela emulsão homogeneizada através do Ultra-Turrax, quanto pela alta pressão apresentaram superfície altamente rugosa. O formato das partículas foi parecido, mas as partículas formadas a partir da emulsão homogeneizada à alta pressão apresentaram menores tamanhos.

Kalab (1979) sugeriu que as depressões são formadas pelo encolhimento das partículas durante a secagem e resfriamento. Segundo Ré (1998), as imperfeições superficiais (fissuras, rugosidade, colapsos) são formadas quando há um lento processo de formação de filme durante a secagem das gotículas atomizadas, associando a presença de depressões superficiais ao colapso sofrido pelas gotas durante os estágios iniciais da secagem. Segundo Rosenberg, Kopelman e Talmon (1985), a superfície rugosa das partículas é uma característica indesejável já que afeta as condições de escoamento do material.

5.4. Avaliação de diferentes materiais de parede

Foi avaliado o uso de diferentes materiais de parede nas características físico-químicas das microcápsulas formadas por secagem em *spray dryer*. Foram comparados os pós formados a partir de goma arábica e proteína de soro de leite isolados e de combinações de maltodextrina 10 DE /proteína isolada de soro de leite e goma arábica/maltodextrina 10 DE, nas proporções de 3:1, 1:1 e 1:3. A maltodextrina pura não foi usada como material de parede devido ao fato da mesma não apresentar propriedade emulsificante.

As misturas de materiais de parede foram realizadas com o objetivo de obter uma encapsulação efetiva por *spray drying* com alta eficiência de encapsulação e retenção de óleo. A mistura de maltodextrina e proteína isolada de soro de leite foi realizada com o intuito de se avaliar a eficiência de uma possível substituta para a goma arábica. Nesta mistura, a proteína de soro de leite é a responsável pela emulsificação enquanto que a maltodextrina atua como um material de preenchimento mais barato que a goma arábica. A parcial substituição de goma arábica por maltodextrina teve como objetivo verificar a quantidade mínima necessária de goma arábica para manter estável a emulsão e avaliar os impactos dessa substituição na eficiência de encapsulação e nas outras características

físico-química das microcápsulas. A goma arábica e a proteína de soro de leite puras foram empregadas como material de parede de referência para comparação com os materiais combinados.

5.4.1. Emulsões

Nas seções seguintes estão apresentados os resultados de comportamento reológico, estabilidade e tamanho das partículas da emulsão para as emulsões produzidas a partir de diferentes materiais de parede.

5.4.1.1. Comportamento Reológico

O comportamento reológico das emulsões produzidas a partir de diferentes materiais de parede foi avaliado através da determinação das curvas de escoamento a 25° C. A Figura 5.18 ilustra as curvas de escoamento para as emulsões avaliadas.

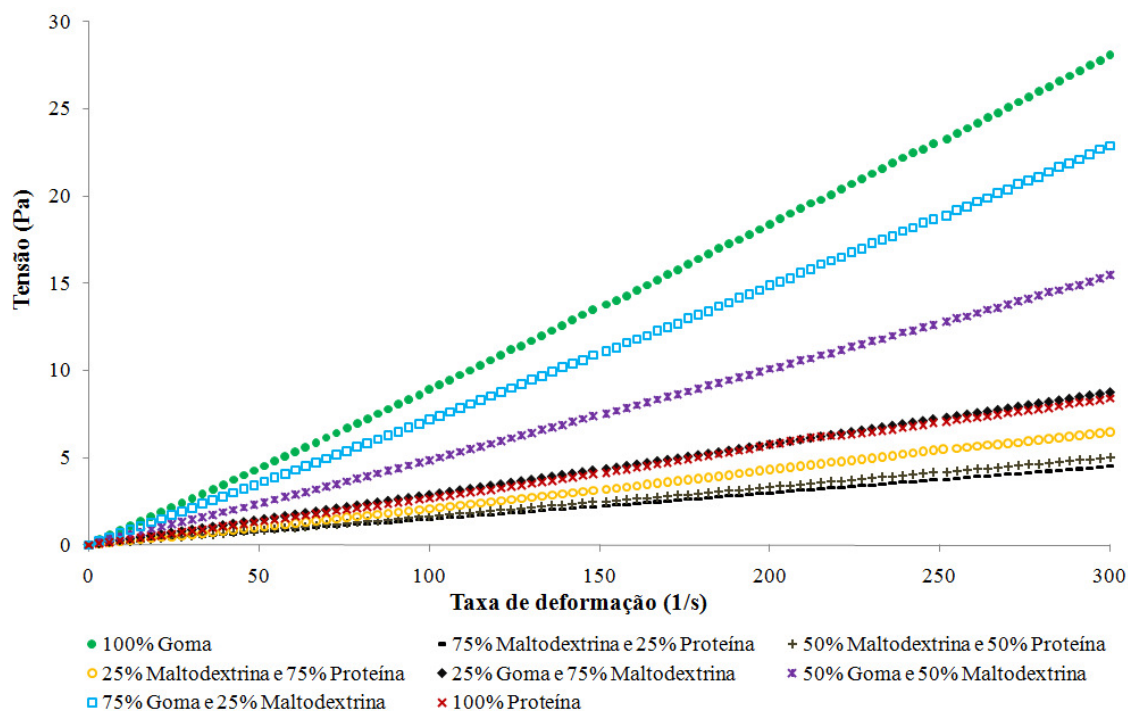


Figura 5.18. Curvas de escoamento para as emulsões produzidas com diferentes materiais de parede.

Os dados experimentais das curvas obtidas foram ajustados pelos modelos Newtoniano e Lei da Potência. Os valores dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos aos dados experimentais, e também os valores do desvio relativo médio (E) e do coeficiente de determinação (R^2) estão descritos na Tabela 5.27.

Tabela 5.27. Parâmetros de ajuste dos modelos Newtonianos e Lei da Potência aos dados experimentais das emulsões formadas a partir de diferentes materiais de parede.

Emulsão	Lei da Potência				Newtoniano		
	k	n	R^2	E	μ	R^2	E
	($Pa.s^n$)			(%)	($Pa.s$)		(%)
Goma	0,0729	0,7205	0,9999	1,24	0,0924	0,9996	2,28
75% Maltodextrina e 25% Proteína	0,0146	1,0155	0,9999	1,16	0,0159	0,9999	1,07
50% Maltodextrina e 50% Proteína	0,0146	1,0179	0,9999	1,35	0,0161	0,9998	1,17
25% Maltodextrina e 75% Proteína	0,0205	1,0162	0,9977	2,73	0,0222	0,9976	2,55
25% Goma e 75% Maltodextrina	0,0240	1,0057	0,9999	1,06	0,0244	0,9999	0,85
50% Goma e 50% Maltodextrina	0,0364	1,0289	0,9999	0,91	0,0436	0,9997	1,82
75% Goma e 25% Maltodextrina	0,0763	1,0125	0,9989	3,66	0,0752	0,9996	2,83
100% Proteína	0,0718	0,9593	0,9948	3,66	0,0279	0,9990	2,42

Conforme a Tabela 5.27, os dois modelos apresentaram ajustes bons aos dados experimentais, com valores de erros relativos menores que 3,66% e com valores de R^2 maiores que 0,9977. Como os valores de n foram muito próximos de 1, as amostras foram consideradas como fluidos Newtonianos.

Nota-se que a emulsão formada a partir de goma arábica apresentou a maior viscosidade. A adição de maltodextrina à goma arábica resultou na diminuição da viscosidade das emulsões, que foi menor com a diminuição da porcentagem de goma arábica. No caso da mistura de maltodextrina e proteína, observou-se que as viscosidades das emulsões foram bem próximas, contudo, o aumento de proteína na mistura ocasionou um pequeno aumento na viscosidade.

Fernandes et al. (2008), no estudo da retenção de voláteis e das propriedades de micropartículas de *Lippia sidoides* produzidas por secagem por atomização, observaram que a viscosidade da emulsão foi influenciada pela razão maltodextrina:goma arábica, sendo que o maior valor foi obtido no caso do uso de goma arábica pura.

No estudo de microencapsulação de óleo de abacate por secagem por atomização, usando como materiais de parede misturas de maltodextrina DE 5 e proteína de soro de leite, Bae e Lee (2008) observaram que a viscosidade das emulsões foi afetada pela razão entre proteína de soro de leite e maltodextrina, embora as diferenças tenham sido pequenas. No entanto, a emulsão preparada apenas com proteína isolada de soro de leite apresentou a menor viscosidade, sendo que o aumento da concentração de maltodextrina ocasionou aumento da viscosidade, diferentemente do resultado obtido nesse trabalho. Os autores justificaram tal resultado, devido ao fato da maltodextrina DE 5 apresentar cadeias não-ramificadas longas e unidades de cadeia ramificadas que podem exibir algumas características de viscosidade como as do amido, enquanto que a maltodextrina DE10, usada no presente trabalho, é mais hidrolisada apresentando moléculas menores.

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

Na Tabela 5.28 estão descritos os valores do tamanho de gota das emulsões formadas a partir de diferentes materiais de parede. A Figura 5.19 apresenta as microscopias óticas das emulsões aumentadas 1000 vezes e na Figura 5.20 se encontram as distribuições de tamanho de partículas das emulsões.

A emulsão preparada a partir de goma arábica foi a que apresentou menor valor de tamanho de gotas. No caso da combinação de maltodextrina e proteína, menores gotículas foram observadas nas emulsões contendo maior quantidade de proteína, já que a proteína isolada de soro de leite apresenta excelentes propriedades emulsificantes enquanto a maltodextrina não apresenta tais propriedades. Da mesma maneira, a adição de maltodextrina à goma arábica, reduziu a capacidade emulsificante da mistura e, conseqüentemente, resultou no aumento do diâmetro médio das gotas.

Tabela 5.28. *Diâmetro médio das gotas das emulsões (D_{32}) formadas a partir de diferentes materiais de parede.*

Emulsão	Diâmetro médio das gotas (μm)
Goma	$2,16 \pm 0,12^a$
75% Maltodextrina e 25% Proteína	$5,08 \pm 0,39^e$
50% Maltodextrina e 50% Proteína	$4,62 \pm 0,34^{de}$
25% Maltodextrina e 75% Proteína	$3,67 \pm 0,13^{bc}$
25% Goma e 75% Maltodextrina	$4,49 \pm 0,13^d$
50% Goma e 50% Maltodextrina	$3,05 \pm 0,21^c$
75% Goma e 25% Maltodextrina	$2,51 \pm 0,27^{ab}$
100% Proteína	$2,86 \pm 0,11^{bc}$

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

A Figura 5.19, que apresenta as microscopias das gotas das diferentes emulsões, corrobora os resultados da Tabela 5.28. Os diâmetros das gotas das emulsões variaram de 0,5 a 8 μm (Figura 5.20). Os diferentes materiais de parede empregados tiveram diferentes efeitos nas dispersões dos tamanhos das partículas das emulsões. As emulsões produzidas a partir de goma arábica ou proteína não combinadas apresentaram menores dispersões de tamanho de partícula, sendo que a dispersão no caso da amostra de goma arábica foi menor. Nas emulsões formadas a partir de maltodextrina e proteína, observou-se grande dispersão da distribuição, sendo que a distribuição diminuiu com o aumento do teor de proteína. No caso das misturas goma arábica e maltodextrina, o aumento da concentração de goma arábica também reduziu a dispersão da distribuição.

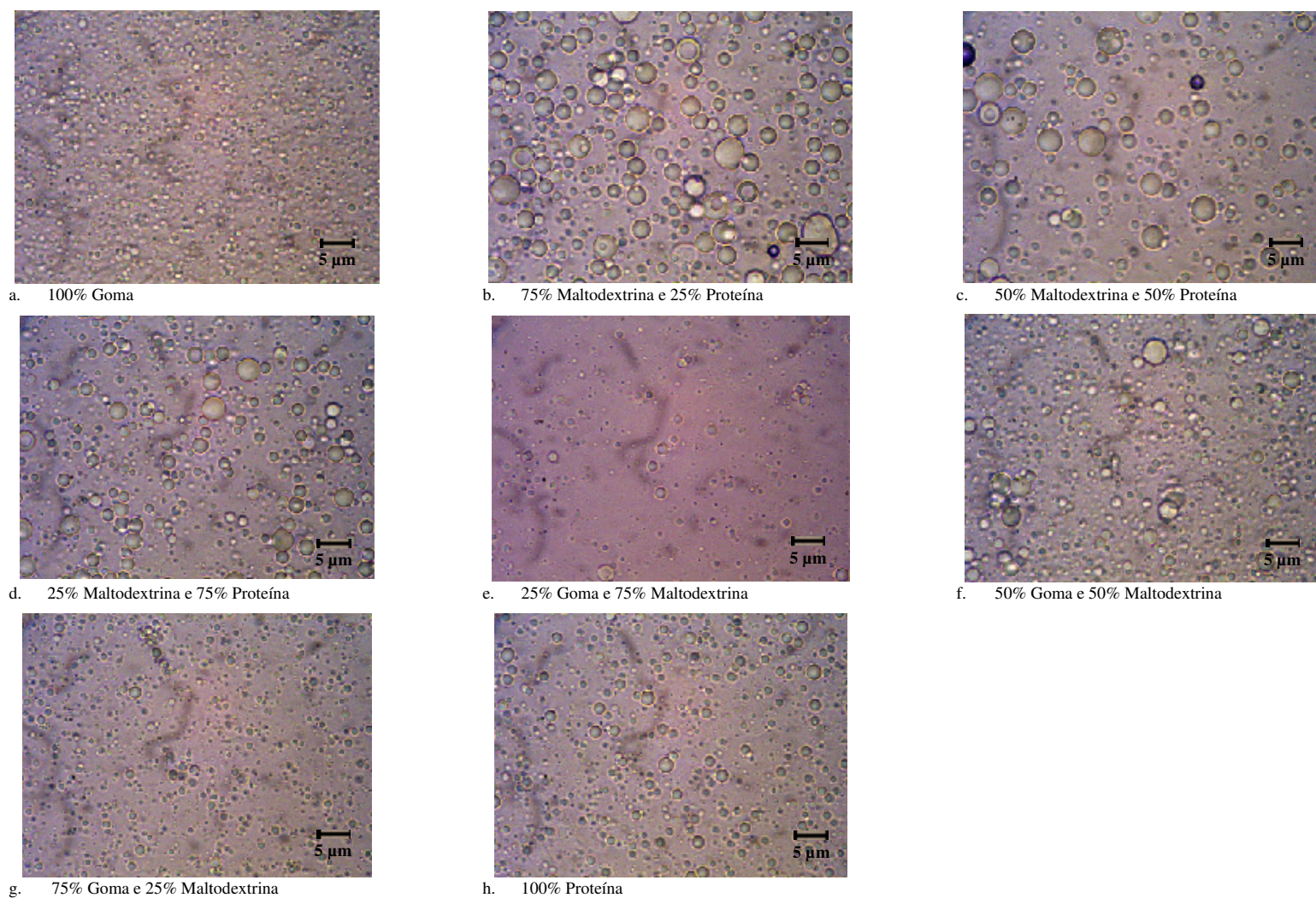


Figura 5.19. Microscopia ótica das emulsões formadas a partir de diferentes materiais de parede. Aumento de 1000x.

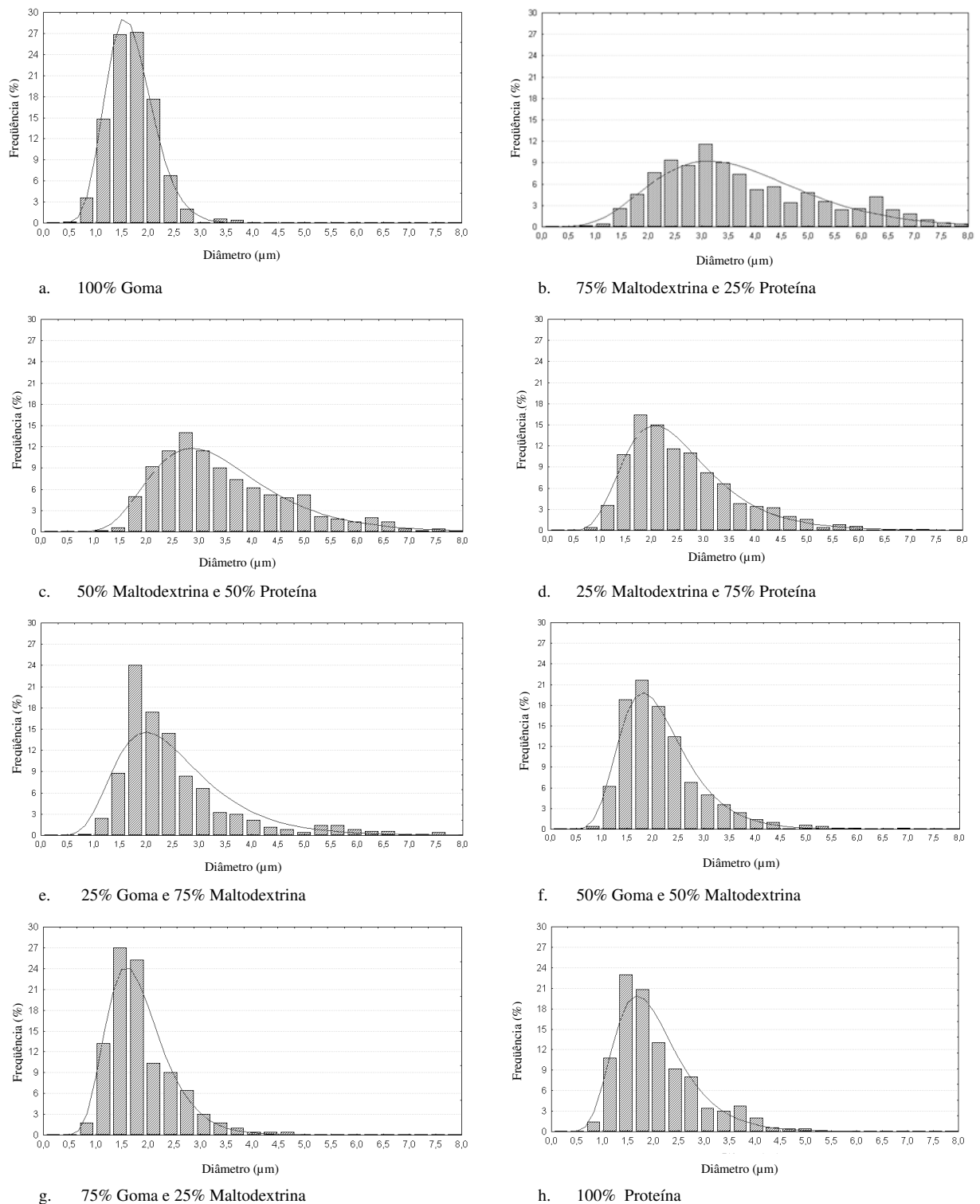


Figura 5.20. Distribuição do tamanho de gotas das emulsões formadas a partir de diferentes materiais de parede.

Akhtar e Dickinson (2007) estudaram conjugados de maltodextrina e proteína de soro de leite como uma alternativa para o uso de goma arábica. Os autores observaram que o aumento da concentração de proteína de soro em relação à concentração de maltodextrina forneceu menores tamanhos de gotas.

Na avaliação de microencapsulação de óleo de abacate, usando, como materiais de parede proteína de soro de leite e maltodextrina, Bae e Lee (2008) observaram que o diâmetro das gotas da emulsão foi afetado pela razão proteína-maltodextrina, sendo que os menores valores foram encontrados para as emulsões contendo apenas proteína de soro e, o aumento no teor de maltodextrina acarretou no aumento do tamanho das gotas da emulsão (que variaram de 2,27 a 4,01 μm).

5.4.1.3. Estabilidade das emulsões

O teste de estabilidade das emulsões em provetas mostrou que aquelas que continham proteína apresentaram formação de espuma e o volume de espuma foi maior para as combinações contendo maiores quantidades de proteína. Quando as amostras foram deixadas em repouso houve a separação de espuma.

Para as combinações de proteína de soro de leite isolada e maltodextrina e para proteína pura, durante a primeira hora de observação foi notada uma pequena separação de espuma da amostra. Durante a passagem da emulsão pelo secador, a emulsão foi mantida sob agitação por um agitador magnético para evitar tal separação. Após 24 horas, foi observado grande redução do volume de solução devido à eliminação do ar incorporado durante a homogeneização. Essa redução foi maior nas combinações contendo mais proteína.

Nas combinações goma e maltodextrina, foi observada uma pequena separação de óleo, após uma hora do processo de homogeneização para a amostra cujo material de parede era composto de 25% de goma e 75% de maltodextrina. Nos outros dois casos, combinações de goma:maltodextrina de 50%:50% e 75%:25%, não foi observada separação de fases até 24 horas posteriores à homogeneização.

Para as emulsões contendo goma pura não foram observadas separações de fase até 24 horas após a homogeneização.

Vários estudos sobre a formação de espuma pela proteína de soro de leite são encontrados na literatura (BALS; KULOZIK, 2003; IBANOGLU; KARATAS, 2001; DAVIS; FOEGEDING, 2004). A maioria das pesquisas está relacionada com as propriedades de formação de espuma de proteínas de soro de leite em aplicações de homogeneizadores convencionais do tipo rotor-estator, em que as forças de atrito são as principais forças envolvidas na formação de espuma (BALS; KULOZIK, 2003).

5.4.2. Caracterização do pó

As microcápsulas obtidas foram caracterizadas quanto à umidade, densidade aparente, higroscopicidade, molhabilidade, óleo superficial, óleo total, eficiência de encapsulação e retenção de óleo. Após a avaliação e seleção de alguns materiais de parede, foi realizada a análise da distribuição do tamanho das partículas e microscopia eletrônica de varredura.

5.4.2.1. Umidade

Os valores de umidade das microcápsulas obtidas a partir de diferentes materiais de parede estão descritos na Tabela 5.29.

As umidades das microcápsulas de óleo de café produzidas a partir de diferentes materiais de parede variaram de 1,25 a 2,13%, mas foram valores muito próximos nos sistemas avaliados. Nota-se que as microcápsulas produzidas com goma e maltodextrina ou apenas com goma apresentou valores superiores aos obtidos para as amostras produzidas com combinações de maltodextrina ou proteína ou apenas proteína, apesar das diferenças terem sido pequenas. Tal resultado pode estar relacionado ao fato de a maltodextrina e a goma arábica serem mais hidrofílicas que a proteína de soro de leite.

Os valores de umidade das cápsulas de óleo de café produzidas com maltodextrina e proteína foram ligeiramente inferiores aos obtidos por Bae e Lee (2008) para óleo de

abacate encapsulado com combinações de proteína isolada de soro de leite e maltodextrina, sendo que os valores de umidade encontrados pelos autores ficaram entre 2,24 a 2,84%.

Tabela 5.29. *Umidade das microcápsulas de óleo de café produzidas a partir de diferentes materiais de parede.*

Ensaio	Umidade (%)
100% Goma	$1,79 \pm 0,04^d$
75% Maltodextrina e 25% Proteína	$1,30 \pm 0,07^{ac}$
50% Maltodextrina e 50% Proteína	$1,54 \pm 0,06^{bc}$
25% Maltodextrina e 75% Proteína	$1,38 \pm 0,01^a$
25% Goma e 75% Maltodextrina	$1,47 \pm 0,03^{ab}$
50% Goma e 50% Maltodextrina	$2,13 \pm 0,08^d$
75% Goma e 25% Maltodextrina	$1,87 \pm 0,13^d$
100% Proteína	$1,25 \pm 0,03^a$

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

Ainda, os valores de umidade das amostras produzidas a partir de goma e maltodextrina estão de acordo com os valores obtidos por Soottitantawat et al. (2003) que, para D-limoneno encapsulado com misturas de goma e maltodextrina, variaram entre 0,88 a 2,53%.

5.4.2.2. Densidade Aparente

Os valores de densidade aparente para as microcápsulas formadas a partir de diferentes materiais de parede estão descritos na Tabela 5.30.

As microcápsulas formadas a partir de goma pura apresentaram o maior valor de densidade aparente, enquanto que o pó formado a partir de proteína de soro de leite apresentou o menor valor.

Nas combinações de maltodextrina e proteína, os valores de densidade encontrados foram entre 0,258 e 0,269 g/cm³ e não apresentaram diferença significativa. Contudo, nota-

se uma leve tendência de diminuição da densidade com o aumento da concentração de proteína.

Tabela 5.30. *Densidade aparente das microcápsulas de óleo produzidos a partir de diferentes materiais de parede.*

Ensaio	Densidade Aparente (g/cm ³)
100% Goma	0,376 ± 0,003 ^d
75% Maltodextrina e 25% Proteína	0,269 ± 0,006 ^b
50% Maltodextrina e 50% Proteína	0,262 ± 0,002 ^b
25% Maltodextrina e 75% Proteína	0,258 ± 0,001 ^b
25% Goma e 75% Maltodextrina	0,367 ± 0,004 ^d
50% Goma e 50% Maltodextrina	0,346 ± 0,007 ^c
75% Goma e 25% Maltodextrina	0,340 ± 0,007 ^c
100% Proteína	0,238 ± 0,009 ^a

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras (p≤0,05).

Para as cápsulas formadas por goma e maltodextrina, a maior presença de maltodextrina levou ao aumento da densidade. Tal resultado pode estar relacionado ao formato e tamanho das partículas, sendo que quanto menor o diâmetro, menor o volume e, conseqüentemente, maior a densidade aparente da amostra.

Resultados parecidos foram obtidos por Bae e Lee (2008) no estudo de microencapsulação de óleo de abacate. As densidades aparentes dos pós contendo óleo de abacate variaram de 0,25 a 0,28 g/cm³ e aumentaram gradualmente com o aumento da proporção de maltodextrina. Os autores acreditam que tal resultado está relacionado ao fato das partículas contendo mais maltodextrina apresentarem alto grau de aglomeração e colapso estrutural que podem gerar diminuição do volume de partículas.

Em um estudo de microencapsulação de óleo de laranja usando como material de parede goma arábica e algumas proteínas, Kim e Morr (1996) obtiveram valores de densidade aparente das amostras de 0,13 g/mL, ao utilizarem proteína isolada de soro de leite, e 0,27 g/mL, no caso da goma arábica. Da mesma forma, no presente trabalho, os

resultados indicaram que as microcápsulas de óleo de café apresentaram maior densidade com o uso de goma arábica do que aquelas produzidas a partir de proteína.

5.4.2.3. Higroscopicidade e Molhabilidade das microcápsulas

Os valores de higroscopicidade e de molhabilidade das microcápsulas de óleo de café obtidas a partir de diferentes materiais de parede estão descritos na Tabela 5.31.

As microcápsulas de óleo de café formadas a partir de goma arábica apresentaram os maiores valores de higroscopicidade e as amostras produzidas a partir de misturas de maltodextrina e de proteína apresentaram os menores valores.

Tabela 5.31. *Higroscopicidade e molhabilidade das microcápsulas de óleo de café a partir de diferentes materiais de parede.*

Ensaio	Higroscopicidade (g/100 g)	Molhabilidade (min/g)
100% Goma	17,41 ± 0,35 ^f	17,51 ± 0,89 ^d
75% Maltodextrina e 25% Proteína	10,72 ± 0,13 ^a	22,22 ± 0,63 ^e
50% Maltodextrina e 50% Proteína	11,28 ± 0,07 ^{ab}	23,24 ± 0,62 ^e
25% Maltodextrina e 75% Proteína	11,54 ± 0,28 ^b	25,44 ± 0,36 ^f
25% Goma e 75% Maltodextrina	13,01 ± 0,11 ^c	8,36 ± 0,41 ^a
50% Goma e 50% Maltodextrina	14,33 ± 0,14 ^d	10,92 ± 0,42 ^b
75% Goma e 25% Maltodextrina	15,71 ± 0,10 ^e	13,92 ± 0,51 ^c
100% Proteína	12,99 ± 0,08 ^c	28,53 ± 0,89 ^g

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras (p≤0,05).

No caso das amostras produzidas a partir de goma e maltodextrina, o aumento do teor de maltodextrina acarretou na redução da higroscopicidade. As diferenças na higroscopicidade da maltodextrina e goma arábica podem ser explicadas pela estrutura química das mesmas. A goma arábica apresenta mais ramificações com grupos hidrofílicos na sua estrutura e, por esta razão, adsorve mais facilmente a umidade do ambiente. Tonon (2009), trabalhando com secagem de açaí usando diferentes agentes carreadores, também

observou que a higroscopicidade das amostras contendo goma arábica foi maior que aquelas produzidas com maltodextrina DE 10.

Nas combinações de maltodextrina e proteína, os valores de higroscopicidade foram muito próximos, sendo que a higroscopicidade da amostra produzida com proteína pura ficou um pouco acima dos valores obtidos para as misturas. Tal resultado pode estar relacionado à umidade inicial das amostras que, no caso daquelas produzidas com proteína, foi um pouco inferior às demais e também pelo fato de a mesma apresentar menor quantidade de óleo superficial, conforme será discutido a seguir.

Em relação à molhabilidade, a amostra produzida com 25% de goma e 75% de maltodextrina apresentou o menor tempo de molhabilidade, enquanto que as microcápsulas de óleo de café produzidas com proteína de soro de leite pura apresentaram os maiores valores. Comparando as microcápsulas produzidas com combinações de materiais de parede, aquelas formadas por maltodextrinas e goma arábica apresentaram menor tempo de molhamento do que as formadas por misturas de proteína e maltodextrina. De acordo com Visotto et al. (2006), o espaço intersticial apresentado por partículas grandes e de formato irregular favorece a molhabilidade, enquanto que partículas pequenas geram menos interstícios, o que reduz a penetração de água. Assim, um dos motivos das microcápsulas produzidas a partir de goma e maltodextrina apresentarem menor tempo de molhamento pode ser a densidade das mesmas, que foi superior às amostras contendo maltodextrina e proteína.

No caso do emprego de maltodextrina e proteína como materiais de parede, partículas contendo maior quantidade de maltodextrina apresentaram menores tempos de molhabilidade. Tal resultado pode ser explicado pela maior hidrofilicidade da maltodextrina e pela menor densidade aparente das amostras contendo maltodextrina.

Bae e Lee (2008) observaram resultados semelhantes em que o aumento da quantidade de proteína de soro de leite, resultou no aumento do tempo de molhabilidade, durante estudos com sistemas de materiais de parede formados por maltodextrina DE 5 e proteína.

5.4.2.4. Óleo Superficial e Total das microcápsulas

A presença de óleo livre influencia adversamente as propriedades físicas dos pós produzidos por *spray drying*, tais como fluidez, densidade aparente e dispersibilidade, além de induzir a uma oxidação mais rápida (KEOGH et al., 2001).

Os valores de óleo superficial e total das microcápsulas obtidas a partir de diferentes materiais de parede estão descritos na Tabela 5.32.

Tabela 5.32. Óleo Total e Superficial dos pós produzidos a partir de diferentes materiais de parede.

Ensaio	Óleo Superficial (%)	Óleo Total (%)
100% Goma	$2,10 \pm 0,07^c$	$14,17 \pm 0,10^{ce}$
75% Maltodextrina e 25% Proteína	$1,62 \pm 0,09^b$	$13,09 \pm 0,05^{ac}$
50% Maltodextrina e 50% Proteína	$1,47 \pm 0,12^b$	$13,28 \pm 0,40^{bcd}$
25% Maltodextrina e 75% Proteína	$1,36 \pm 0,06^b$	$13,93 \pm 0,32^{ce}$
25% Goma e 75% Maltodextrina	$3,19 \pm 0,05^c$	$12,60 \pm 0,59^{ab}$
50% Goma e 50% Maltodextrina	$2,90 \pm 0,26^{de}$	$14,01 \pm 0,22^{de}$
75% Goma e 25% Maltodextrina	$2,62 \pm 0,07^d$	$14,19 \pm 0,09^e$
100% Proteína	$0,88 \pm 0,13^a$	$13,78 \pm 0,24^{ce}$

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

Em relação à quantidade de óleo superficial, nota-se que os valores ficaram entre 0,88 e 3,19%, sendo que a quantidade inicial de óleo adicionada na emulsão foi de 15% em relação ao total de sólidos. As amostras formadas apenas de proteína apresentaram valores inferiores às demais. As misturas de maltodextrina e proteína resultaram em baixos valores de óleo superficial e não apresentaram diferenças significativas entre si. Já para as misturas de goma arábica e maltodextrina, a quantidade de óleo superficial aumentou proporcionalmente à quantidade de maltodextrina empregada. Dessa maneira, pode-se dizer que a proteína apresentou excelentes resultados como agente encapsulante de óleo e minimizou a quantidade de óleo superficial das microcápsulas.

Relacionando os valores dos diâmetros médios das gotas das emulsões para cada mistura de material de parede, verificou-se que o aumento do diâmetro resultou em maior quantidade de óleos superficiais, conforme mostrado por diversos estudos (TAN; CHAN; WENG, 2005; SHEU; ROSENBERG, 1995).

Em relação ao óleo total, as amostras apresentaram resultados muito próximos, sendo que os menores valores foram obtidos para as amostras encapsuladas com maltodextrina e proteína na relação de 3:1 e com goma arábica e maltodextrina na relação 1:3. Nos outros casos avaliados, não houve diferença significativa.

No estudo de encapsulação de óleo de laranja usando como material de parede a goma arábica e algumas proteínas, Kim e Morr (1996) obtiveram valores de óleo total maiores nas amostras produzidas com goma arábica que para as amostras de proteína de soro de leite (22,8 e 21,8 g/100 g, respectivamente). Diferentemente do resultado obtido no presente trabalho, os autores verificaram que não houve diferença significativa entre os conteúdos de óleo superficial das amostras produzidas a partir de proteína isolada de soro de leite e goma arábica (2,76 e 2,50 mg/100 g de pó, respectivamente).

5.4.2.5. *Retenção de óleo e Eficiência de Encapsulação*

Os valores de retenção de óleo e eficiência de encapsulação para as amostras obtidas a partir de diferentes materiais de parede estão descritos na Tabela 5.33.

Os valores de retenção de óleo variaram de 85,25 a 96,18%, sendo que as microcápsulas produzidas a partir das misturas de maltodextrina e goma arábica na proporção de 3:1 apresentaram o menor valor.

Para a eficiência de encapsulação, os valores obtidos variaram de 74,60 a 93,60%, sendo que os valores foram maiores para as amostras encapsuladas com proteína pura ou com misturas de proteína e maltodextrina. Comparando os valores das microcápsulas de óleo de café contendo proteína, o aumento da concentração de proteína ocasionou um leve aumento na eficiência de encapsulação. A mesma tendência foi observada nas amostras formadas a partir de goma arábica e maltodextrina, onde o aumento da concentração de goma arábica aumentou a eficiência de encapsulação.

Tabela 5.33. Retenção de óleo e eficiência de encapsulação das microcápsulas de óleo de café produzidos a partir de diferentes materiais de parede.

Ensaio	Retenção de óleo (%)	Eficiência de Encapsulação (%)
100% Goma	96,18 ± 0,62 ^a	85,15 ± 0,37 ^b
75% Maltodextrina e 25% Proteína	88,40 ± 0,29 ^{de}	87,59 ± 0,74 ^b
50% Maltodextrina e 50% Proteína	89,11 ± 2,63 ^{bcd}	88,87 ± 1,26 ^{ab}
25% Maltodextrina e 75% Proteína	94,20 ± 2,19 ^{ac}	90,74 ± 0,17 ^a
25% Goma e 75% Maltodextrina	85,25 ± 3,99 ^e	74,60 ± 1,57 ^d
50% Goma e 50% Maltodextrina	95,44 ± 1,40 ^{ab}	79,27 ± 2,16 ^c
75% Goma e 25% Maltodextrina	96,38 ± 0,49 ^a	81,51 ± 0,19 ^c
100% Proteína	93,05 ± 1,62 ^{ad}	93,60 ± 1,05 ^a

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

Comparando os pós produzidos com misturas de goma/maltodextrina e proteína/maltodextrina, o fato desta última combinação apresentar maior eficiência de encapsulação seria devido à maior quantidade de emulsificante na composição do material de parede, que leva à formação de emulsões mais estáveis durante a secagem. Outros possíveis motivos seriam a aglomeração ou o colapso das partículas do pó produzido com goma arábica/maltodextrina, que poderiam alterar a integridade da estrutura, resultando na liberação do óleo encapsulado (DRUSCH et al., 2006) ou, ainda, na formação de grandes vacúolos (KEOGH et al., 2001).

Resultados parecidos foram obtidos por Hogan et al. (2001), em que a redução da razão caseinato de sódio/maltodextrina resultou na redução da eficiência de encapsulação.

Por outro lado, para a encapsulação de óleo de abacate com misturas de proteína e maltodextrina, em diferentes proporções, e proteína pura, Bae e Lee (2008) obtiveram valores de eficiência de encapsulação entre 45 a 66%, sendo que não foram observadas diferenças significativas entre as amostras.

Kim e Morr (1996) microencapsularam óleo de laranja, usando como material de parede goma arábica e algumas proteínas. A eficiência de encapsulação do óleo

encapsulado com proteína de soro de leite isolada (99,3%) foi maior do que a do óleo encapsulado com goma arábica (96,3%).

Fernandes et al. (2008), microencapsulando óleo essencial de *Lippia sidoides* com misturas de goma arábica e maltodextrina DE 10, observaram que a retenção de voláteis aumentou com a diminuição da razão de maltodextrina:goma arábica.

Com os resultados obtidos de eficiência de encapsulação e retenção de óleo, pode-se dizer que as combinações de maltodextrina e proteína assim como a proteína isolada mostraram-se excelentes materiais de parede para a microencapsulação do óleo de café.

5.4.2.6. Distribuição do Tamanho de Partículas

Devido ao grande número de amostras, foram escolhidas algumas combinações para realizar as análises de tamanho de partícula. Como as microcápsulas produzidas a partir de combinações de proteína e maltodextrina apresentaram melhores resultados de eficiência de encapsulação, foram realizadas as análises das combinações de maltodextrina e proteína (3:1, 1:1 e 1:3), da proteína pura e da goma arábica.

A Figura 5.21 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de partículas para as microcápsulas de óleo de café produzidas a partir de diferentes materiais de parede.

As cápsulas apresentaram diâmetro variando de 0,06 a 256 μm , sendo que as amostras produzidas a partir de proteína e maltodextrina nas razões de 3:1, 1:3 e proteína pura apresentaram uma menor dispersão (diâmetros variaram até 41 μm). De acordo com a Figura 5.21, a distribuição do tamanho das partículas foi bimodal. Esse tipo de distribuição é interessante para o armazenamento do pó, pois partículas menores podem ocupar os espaços presentes entre as partículas maiores. Por outro lado, a presença de partículas finas pode minimizar as propriedades de instantaneidade do produto.

Os diâmetros das microcápsulas ($D_{4,3}$) obtidos para as partículas produzidas para essas condições estão apresentados na Tabela 5.34.

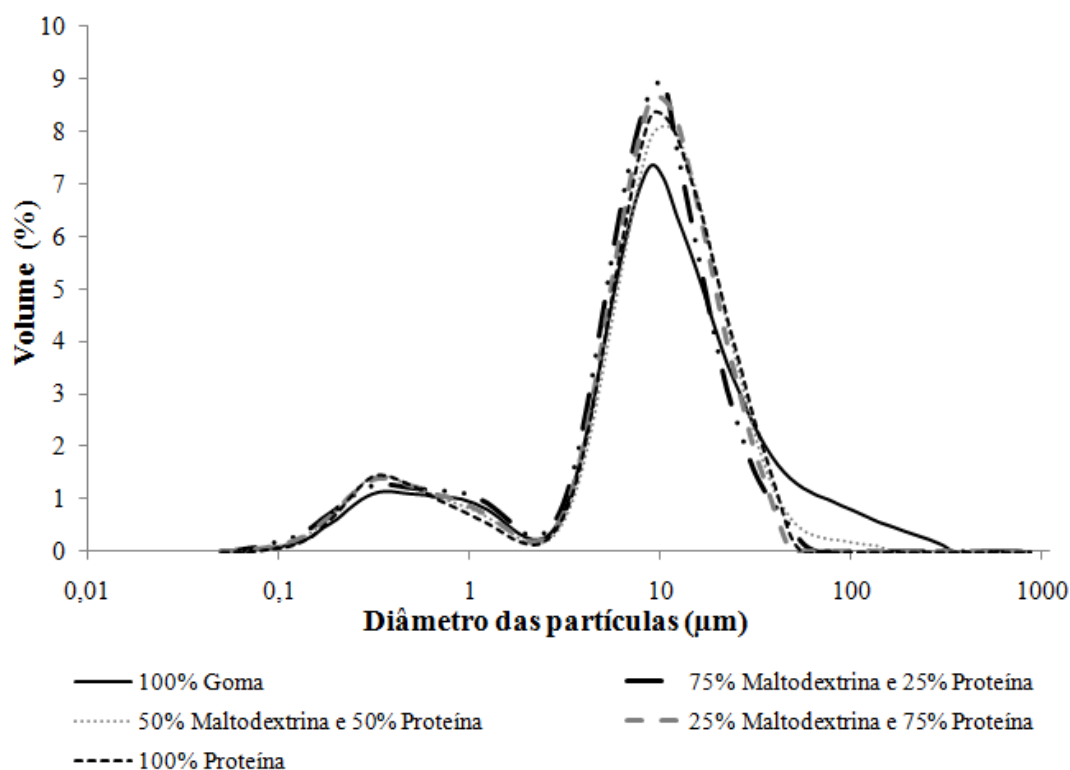


Figura 5.21. Distribuição do tamanho de partículas das microcápsulas produzidas com diferentes materiais de parede (100% goma, 75% maltodextrina e 25% de proteína, 50% maltodextrina e 50% de proteína e 25% de maltodextrina e 75% proteína e 100% proteína) na condição ótima do planejamento experimental (30% sólidos, 15% óleo/sólidos e 170° C).

Tabela 5.34. Diâmetro médio ($D_{4,3}$) das cápsulas produzidas a partir de diferentes materiais de parede.

Ensaio	Diâmetro médio das partículas (μm)
100% Goma Arábica	$17,95 \pm 0,61^a$
75% Maltodextrina e 25% Proteína	$9,29 \pm 0,38^b$
50% Maltodextrina e 50% Proteína	$11,64 \pm 0,43^c$
25% Maltodextrina e 75% Proteína	$9,72 \pm 0,10^b$
100% de Proteína	$10,58 \pm 0,12^d$

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

Os diâmetros médios das amostras variaram de 9,29 a 17,95 μm . As microcápsulas de óleo de café produzidas com goma arábica apresentaram maiores diâmetros devido à maior viscosidade da emulsão (Tabela 5.27). Com exceção da amostra encapsulada com um sistema de material de parede contendo 50% de maltodextrina e 50% proteína, o aumento do teor de proteína ocasionou um leve aumento no tamanho das partículas do pó. Este resultado pode estar relacionado ao tamanho desses compostos, já que as moléculas de maltodextrina são menores que as de proteína de soro de leite.

Bae e Lee (2008), para microcápsulas de óleo de abacate encapsuladas com misturas de maltodextrina e proteína, obtiveram valores de diâmetro variando de 1 a 10 μm .

5.4.2.7. Morfologia

A Figura 5.22 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura das amostras encapsuladas com diferentes materiais de parede ampliadas 2000 e 5000 vezes.

As cápsulas apresentaram formato esférico, característico de partículas obtidas por *spray drying*. As partículas produzidas com goma arábica (Figura 5.22 (a) e Figura 5.22 (b)) apresentaram superfície predominantemente rugosa. No caso das misturas de proteína e maltodextrina (Figura 5.22 (c) a Figura 5.22 (f)), as cápsulas contendo maiores quantidade de maltodextrina apresentaram alta rugosidade, que foi diminuída nas amostras contendo maior quantidade de proteína. Nas amostras produzidas apenas com proteína (Figura 5.22 (g) e Figura 5.22 (h)), é possível verificar que as cápsulas não são perfeitamente lisas, apresentando algumas imperfeições (áreas mais profundas). As depressões presentes nas superfícies são resultantes da contração das partículas durante a secagem e o resfriamento (THIES, 2001).

Krishnan, Kshrisagar e Singhal (2005), microencapsulando um agente flavorizante com goma arábica como material de parede, observaram também que as partículas encontradas foram aproximadamente esféricas com grande rugosidade na superfície.

Bae e Lee (2008), na encapsulação de óleo de abacate com misturas de proteína de soro de leite, observaram alto grau de aglomeração e rugosidade de pequenas partículas, que foram diretamente proporcionais à quantidade de maltodextrina na amostra.

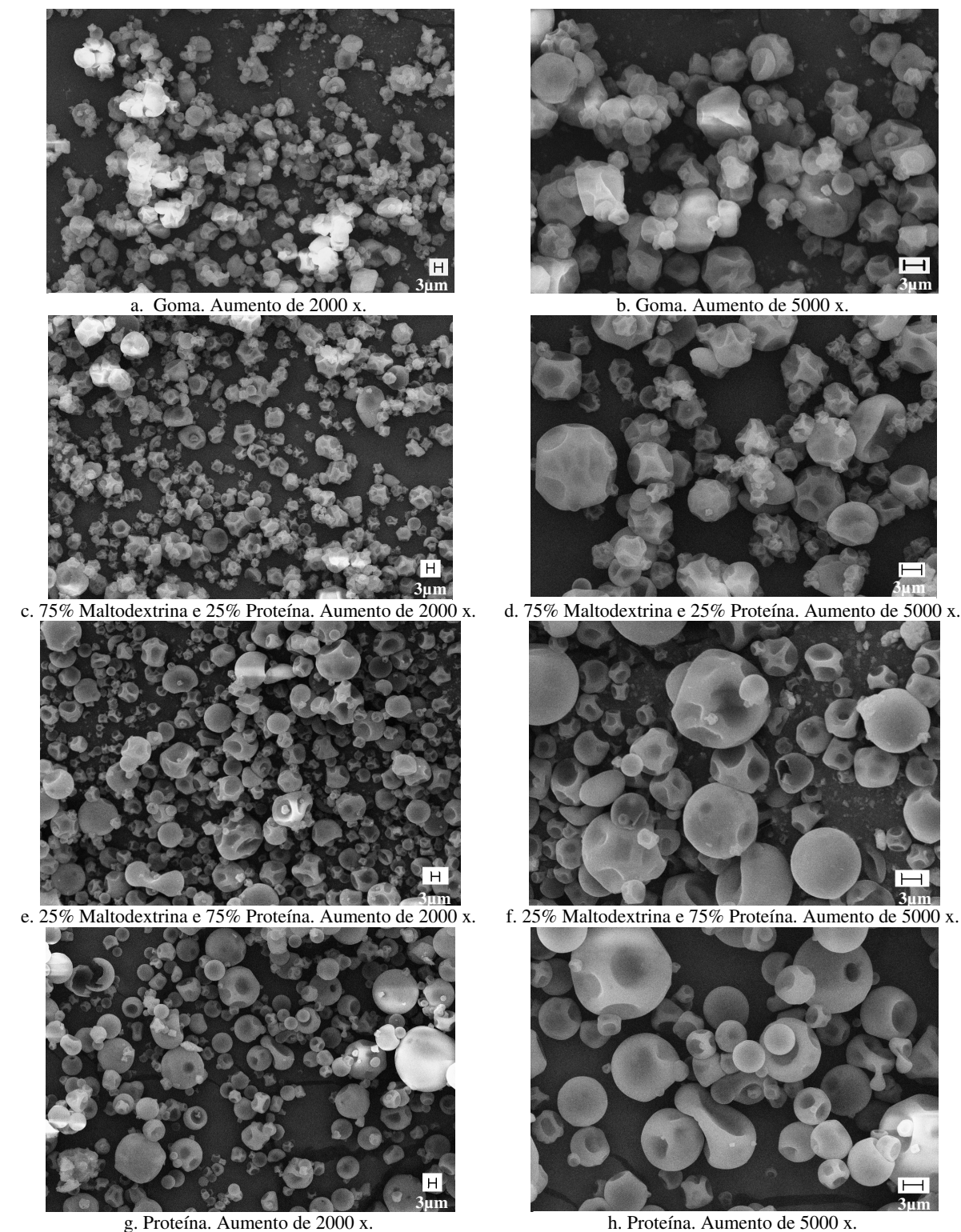


Figura 5.22. Microscopias eletrônicas de varredura das microcápsulas de óleo de café produzidas a partir de diferentes materiais de parede (aumento de 2000 e 5000 vezes).

5.5. Avaliação da Estabilidade

A avaliação da estabilidade foi realizada para as microcápsulas de óleo de café produzidas a partir de diferentes materiais de parede (100% de goma arábica, misturas de materiais de parede de 75% maltodextrina e 25% de proteína, 50% de maltodextrina e 50% de proteína e 25% de maltodextrina e 75% proteína e 100% de proteína), através da construção de isothermas de sorção e determinação das temperaturas de transição vítrea em diferentes umidades relativas.

5.5.1. *Isothermas de Sorção*

As microcápsulas de óleo de café produzidas usando a goma arábica, combinações de maltodextrina e proteína (nas proporções 1:3, 1:1 e 3:1) e proteína de soro de leite isolada foram armazenadas a temperatura ambiente (25° C) em diferentes umidades relativas, até que fosse atingido o equilíbrio da amostra com o ambiente. Na Tabela 5.35 estão descritos os valores experimentais de umidade de equilíbrio das microcápsulas analisadas, que foram armazenadas em oito soluções salinas saturadas com diferentes umidades relativas. Em todas as umidades de equilíbrio avaliadas, houve adsorção de água pelas microcápsulas.

Os dados experimentais das isothermas foram ajustados pelos modelos de GAB, BET (2 parâmetros), BET (3 parâmetros), Halsey, Oswin e Henderson. Os valores dos parâmetros de ajuste de modelo, assim como o coeficiente de determinação (R^2) e o erro relativo médio (E) estão descritos na Tabela 5.36.

Tabela 5.35. Valores experimentais de umidade de equilíbrio a 25° C das microcápsulas produzidas a partir de diferentes agentes encapsulantes (maltodextrina (MD), goma (G) e proteína (P)).

a_w	Umidade de Equilíbrio (g/g sólidos)				
	100% G	75% MD e 25% P	50% MD e 50% P	25% MD e 75% P	100% P
0,1130	0,0189 ± 0,0076	0,0374 ± 0,0015	0,0309 ± 0,0006	0,0265 ± 0,0013	0,0252 ± 0,0025
0,2260	0,0479 ± 0,0057	0,0651 ± 0,0016	0,0554 ± 0,0023	0,0502 ± 0,0039	0,0494 ± 0,0038
0,3278	0,0543 ± 0,0038	0,0708 ± 0,0008	0,0600 ± 0,0014	0,0540 ± 0,0003	0,0531 ± 0,0002
0,4316	0,0727 ± 0,0030	0,0849 ± 0,0029	0,0774 ± 0,0037	0,0692 ± 0,0011	0,0678 ± 0,0014
0,5286	0,0878 ± 0,0004	0,0989 ± 0,0028	0,0919 ± 0,0005	0,0842 ± 0,0004	0,0799 ± 0,0010
0,6886	0,1306 ± 0,0025	0,1318 ± 0,0030	0,1200 ± 0,0005	0,1155 ± 0,0019	0,1101 ± 0,0033
0,7529	0,1563 ± 0,0072	0,1481 ± 0,0002	0,1359 ± 0,0024	0,1336 ± 0,0011	0,1336 ± 0,0001
0,8434	0,2223 ± 0,0032	0,2026 ± 0,0066	0,1736 ± 0,0057	0,1670 ± 0,0047	0,1676 ± 0,0027

Os modelos se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais, com valores de coeficientes de determinação superiores a 0,94. O modelo de GAB foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, fornecendo os maiores valores de coeficientes de determinação (maiores que 0,993) e menores erros relativos médios (menores que 7%).

As isotermas de sorção ajustadas pelo modelo de GAB estão ilustradas na Figura 5.23. Nota-se que as microcápsulas formadas com goma arábica e com 75% de maltodextrina e 25% de proteína foram as mais higroscópicas em atividades de água mais altas, apresentando maior adsorção de água e, portanto, maior possibilidade de aglomeração e colapso. As isotermas apresentaram formato do tipo II, de acordo com a classificação de Brunauer, Emmet e Teller (1938). Esse tipo de isoterma é característico de materiais hidrofílicos (ASCHERI, 1999). Formatos semelhantes de isotermas foram obtidos para óleo de laranja encapsulado com misturas de goma arábica, maltodextrina e amido modificado (capsul) em diferentes concentrações (ASCHERI, 1999) e para microcápsulas de óleo de folhas de canela e de óleo de alho com β -ciclodextrina (AYALA-ZAVALA et al., 2008).

Tabela 5.36. *Parâmetros de ajuste dos modelos GAB, BET (3 parâmetros), BET (2 parâmetros), Halsey, Oswin e Henderson para as microcápsulas produzidas com diferentes materiais de parede (maltodextrina (MD), proteína (P) e goma (G)).*

Modelo	Parâmetros	100% G	75% MD e 25% P	50% MD e 50% P	25% MD e 25% P	100% P
GAB	X_m	0,053	0,057	0,058	0,055	0,051
	C_{GAB}	6,452	20,074	11,292	8,843	9,889
	K_{GAB}	0,915	0,853	0,802	0,816	0,844
	R^2	0,997	0,993	0,996	0,997	0,996
	$E (\%)$	6,76	4,68	3,87	3,44	4,37
BET (3 parâmetros)	X_m	0,044	0,047	0,045	0,042	0,039
	C_{BET}	9,972	36,902	19,566	14,219	17,809
	N	15,297	10,090	8,641	9,465	10,392
	R^2	0,994	0,980	0,990	0,995	0,993
	$E (\%)$	9,43	7,86	5,97	4,89	6,09
BET (2 parâmetros)	X_m	0,039	0,038	0,033	0,039	0,031
	C_{BET}	7,665	15,020	20,099	3,994	22,781
	R^2	0,982	0,970	0,941	0,949	0,951
	$E (\%)$	14,53	21,16	21,57	27,44	16,88
Halsey	A	0,023	0,010	0,007	0,009	0,008
	B	1,350	1,775	1,811	1,702	1,810
	R^2	0,991	0,991	0,984	0,982	0,989
	$E (\%)$	13,06	5,93	8,48	9,50	17,03
Oswin	C	0,083	0,096	0,086	0,078	0,077
	D	0,580	0,429	0,422	0,454	0,467
	R^2	0,997	0,992	0,996	0,995	0,995
	$E (\%)$	7,09	3,86	4,38	5,01	5,01
Henderson	k_H	10,068	24,658	30,504	25,452	23,462
	n_H	1,092	1,551	1,566	1,445	1,397
	R^2	0,987	0,972	0,990	0,992	0,988
	$E (\%)$	8,02	7,93	4,82	5,23	6,24

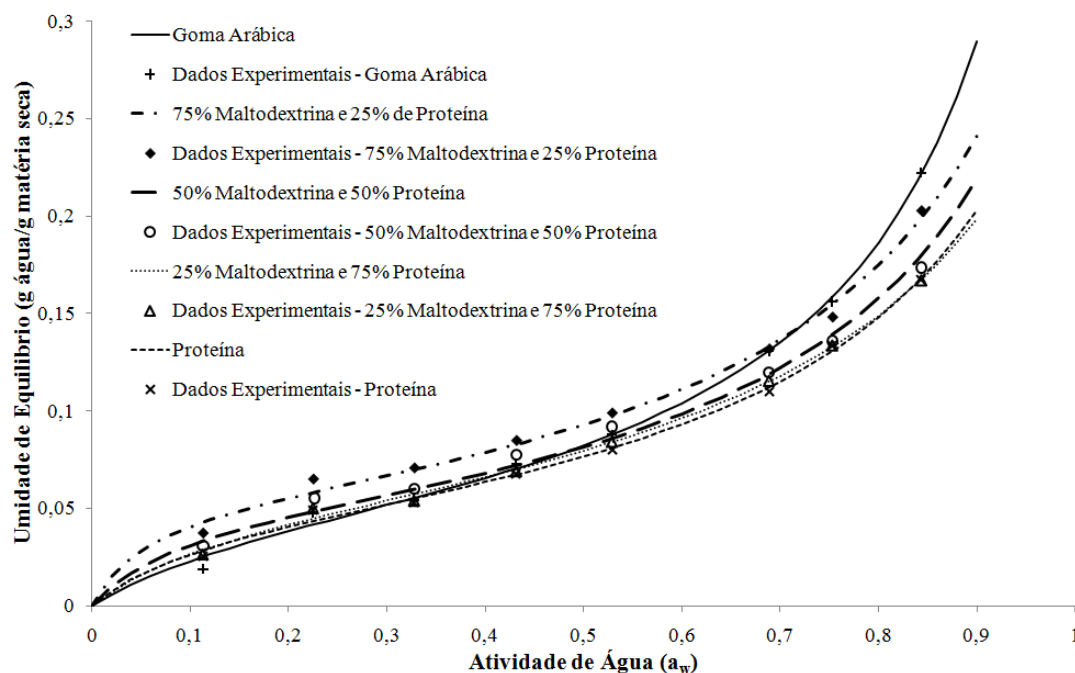


Figura 5.23. *Isotermas de sorção de microcápsulas de óleo de café produzidos com diferentes materiais de parede, ajustadas pelo modelo de GAB.*

O modelo de GAB é amplamente empregado na literatura, por descrever satisfatoriamente as curvas de sorção de diversos alimentos. Através de análise matemática, Lewicki (1997) sugeriu que as constantes deveriam assumir valores na faixa de $0,24 \leq K_{GAB} \leq 1$ e $5,67 \leq C_{GAB} \leq \infty$, de modo a garantir boa curva sigmoideal e preencher os requisitos do modelo de BET. Nota-se, pela Tabela 5.36, que as constantes de K_{GAB} e C_{GAB} encontram-se dentro dos limites sugeridos pelo autor.

Um importante parâmetro é o teor de umidade da monocamada (X_m), que ajuda a definir a estabilidade físico-química dos alimentos (SHRESTHA et al., 2006). Os valores de X_m para o modelo de GAB apresentaram uma pequena variação entre as amostras, variando de 0,051 a 0,058 g de água/g de massa seca.

Para microcápsulas de óleo de hortelã usando maltodextrina (10, 20 e 30) como agente encapsulante e Tween 80 como surfactante, Adamiec (2009) obteve valores de umidade da monocamada variando de 0,0348 a 0,0518 kg de água/kg de sólidos secos, nas temperaturas de 15, 25 e 35° C. Por outro lado, Ascheri (1999) obteve valores um pouco

inferiores aos obtidos nesse trabalho, entre 1,872 e 3,260% (em base seca), para as microcápsulas de óleo de laranja com misturas de materiais de parede: maltodextrina, goma arábica e amido modificado (capsul), nas temperaturas de 30, 40 e 50° C. Tal diferença pode estar relacionada à temperatura em que foram determinadas as isotermas, que são superiores às deste trabalho.

A Figura 5.24 apresenta as alterações físicas ocorridas nas microcápsulas em equilíbrio com o ambiente com diferentes umidades relativas. Nota-se que as amostras, com a exceção das microcápsulas obtidas com goma arábica e as com 75% de maltodextrina e 25% de proteína, apresentaram-se estáveis até a máxima umidade relativa avaliada (0,843). Para as amostras produzidas com goma arábica, o colapso das microcápsulas começou a ocorrer a partir de atividades de água de 0,753. No caso da mistura de 75% de maltodextrina e 25% de proteína, foi possível verificar o começo de aglomeração e mudança na estrutura do pó na umidade relativa máxima avaliada (0,843). Tal resultado confirma a maior higroscopicidade dos pós formados por goma arábica e 75% de maltodextrina e 25% de proteína, observados nas curvas da Figura 5.23.

O colapso (ou *caking*) é um fenômeno indesejável no qual o pó totalmente solto e com baixo teor de umidade começa a aglomerar, com conseqüente formação de torrões que, por fim, transformam-se em um material adesivo e de baixa qualidade. De acordo com Aguilera, Del Valle e Karen (1995), o estágio inicial do colapso é a formação de pontes entre as partículas, resultado da deformação da superfície e da adesão nos pontos de contato entre as partículas. Nesta etapa, as pequenas pontes entre as partículas podem se desintegrar com uma leve agitação do sistema. O estágio seguinte é a aglomeração, que envolve uma consolidação irreversível das pontes. A compactação é o estágio mais avançado do colapso e está relacionada à perda pronunciada da integridade do sistema, como resultado do espessamento das pontes entre as partículas, que leva à redução dos espaços entre as mesmas e à deformação dos agrupamentos. No estágio final do colapso, ocorre a liquefação da amostra e as pontes desaparecem.

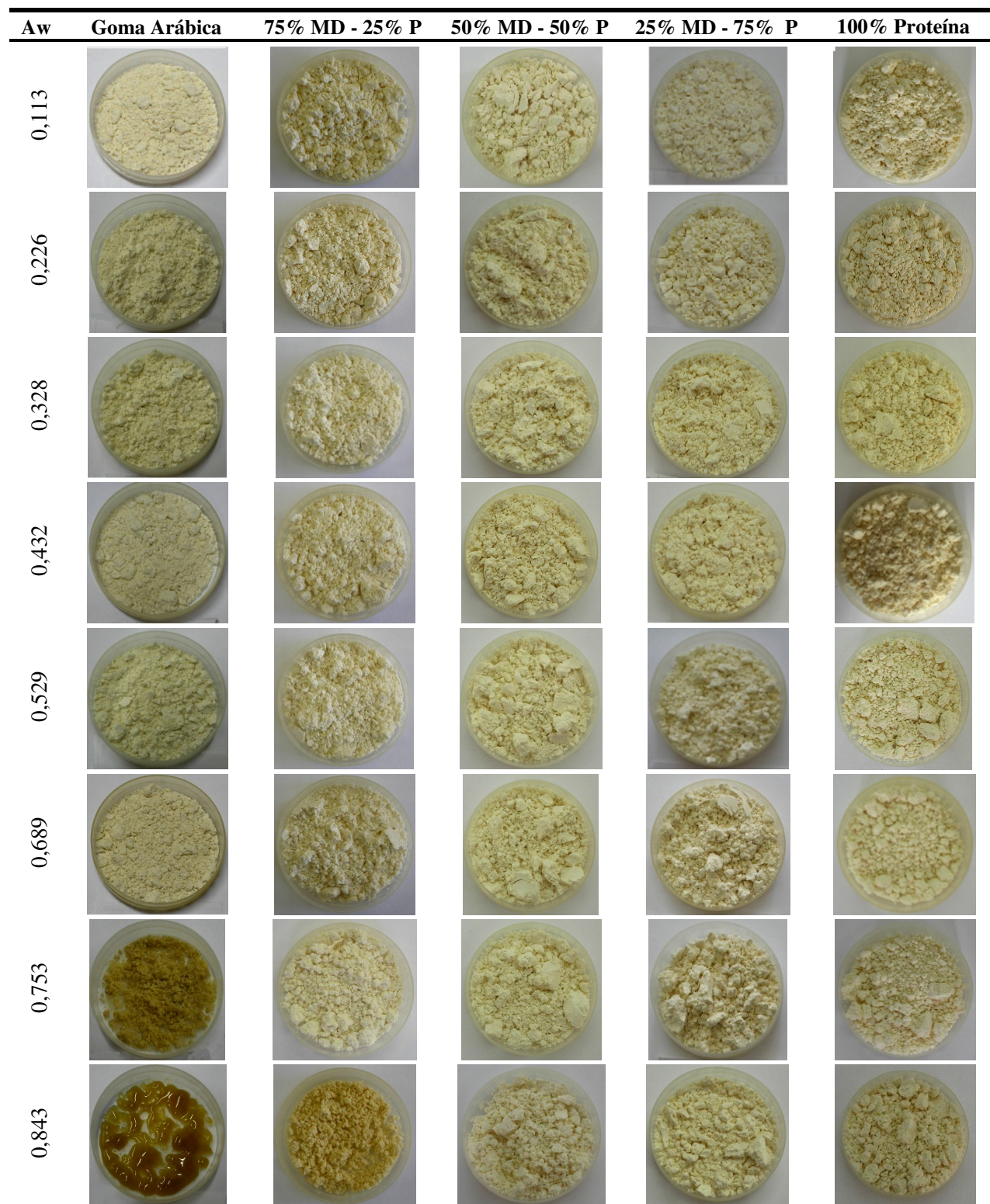


Figura 5.24. Alterações físicas ocorridas para as microcápsulas de óleo de café produzidas a partir de goma arábica, maltodextrina (MD) e proteína (P).

5.5.2. Temperatura de Transição Vítrea

Na Tabela 5.37 estão relacionados os valores de temperatura de transição vítrea das microcápsulas de café com diferentes materiais de parede. Nas Figuras 5.25 a 5.29 estão apresentados os termogramas das microcápsulas de café produzidas com goma arábica, 75% de maltodextrina e 25% de proteína, 50% maltodextrina e 50% proteína, 25% de maltodextrina e 75% de proteína e 100% proteína, equilibradas em diferentes atividades de água.

Tabela 5.37. Temperatura de transição vítrea para as microcápsulas de óleo de café produzidas com diferentes materiais de parede (maltodextrina (MD), proteína (P) e goma (G)) e armazenadas em diferentes umidades relativas.

Sal	a_w	Temperatura de Transição Vítrea (°C)				
		100% G	75% MD e 25% P	50% MD e 50% P	25% MD e 75% P	100% P
LiCl	0,1115	87,30 ± 0,64	68,61 ± 2,56	59,09 ± 1,46	56,80 ± 0,47	55,73 ± 0,78
CH ₃ COOK	0,2260	56,70 ± 0,49	59,23 ± 1,89	53,31 ± 0,09	55,14 ± 0,58	49,83 ± 1,48
MgCl ₂	0,3278	50,33 ± 0,58	54,46 ± 2,11	50,20 ± 2,97	50,92 ± 1,98	49,46 ± 1,65
K ₂ CO ₃	0,4316	47,13 ± 0,26	45,31 ± 0,33	48,91 ± 0,86	48,99 ± 0,33	46,20 ± 1,14
Mg(NO ₃) ₂	0,5286	39,36 ± 1,00	33,64 ± 0,27	40,30 ± 1,64	47,22 ± 0,57	41,87 ± 2,22
KI	0,6886	22,20 ± 2,76	22,66 ± 2,87	36,68 ± 0,55	41,41 ± 0,95	37,83 ± 1,27
NaCl	0,7529	-1,26 ± 0,27	11,68 ± 0,21	33,26 ± 2,45	34,85 ± 1,56	31,38 ± 0,49
KCl	0,8434	-16,47 ± 0,28	1,39 ± 0,16	25,38 ± 0,23	29,28 ± 0,59	28,09 ± 0,92

A temperatura de transição vítrea diminuiu com aumento da umidade das amostras, devido ao efeito plasticizante da água. Resultados semelhantes foram obtidos por vários autores (GOULA et al., 2008; TELIS; SOBRAL, 2001).

As partículas produzidas a partir de goma arábica apresentaram as maiores variações nos valores de temperatura de transição vítrea, de 87,30 a -16,47° C. Tal resultado pode estar relacionado à umidade das amostras, sendo que a goma apresentou os maiores valores de umidade de equilíbrio nos ambientes com alta umidade relativa. As cápsulas produzidas com 75% de maltodextrina e 25% de proteína apresentaram altos valores de T_g

nos sais de baixa umidade relativa, enquanto que para os sais de alta umidade relativa, os valores de T_g foram os menores dentre todas as amostras contendo proteína. Tal resultado pode estar relacionado à maior adsorção de umidade pelas amostras com maior quantidade de maltodextrina. As demais amostras apresentaram uma pequena variação na temperatura de transição vítrea nas diferentes condições de umidade.

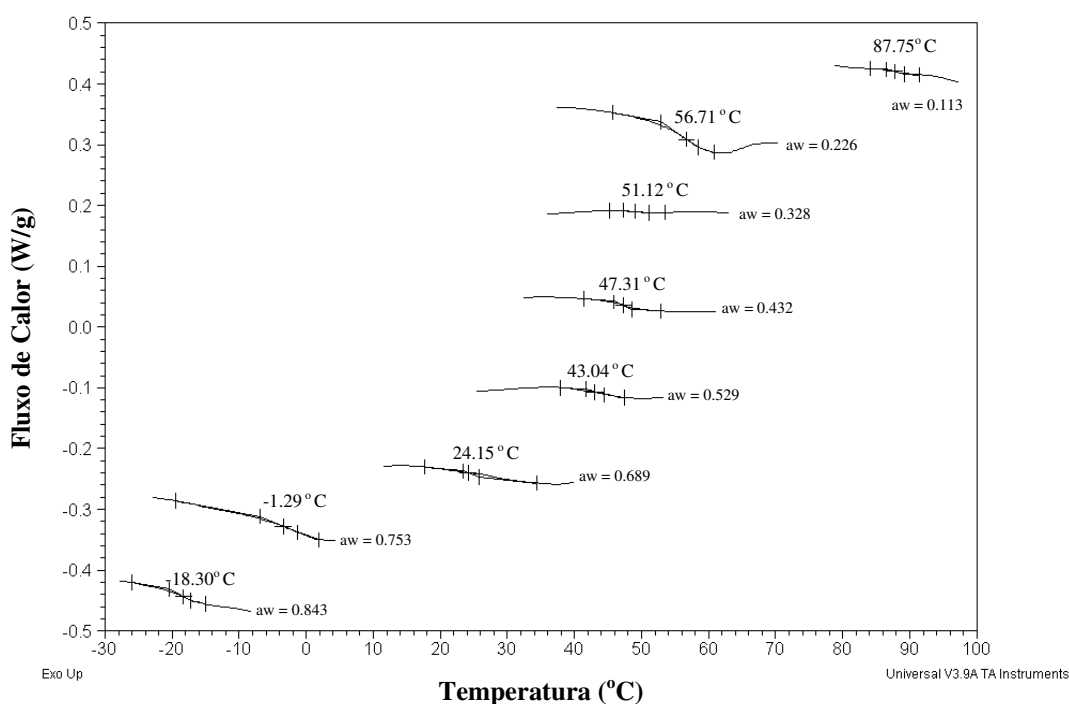


Figura 5.25. Transição vítrea do óleo de café microencapsulado com goma arábica, equilibrados em diferentes atividades de água.

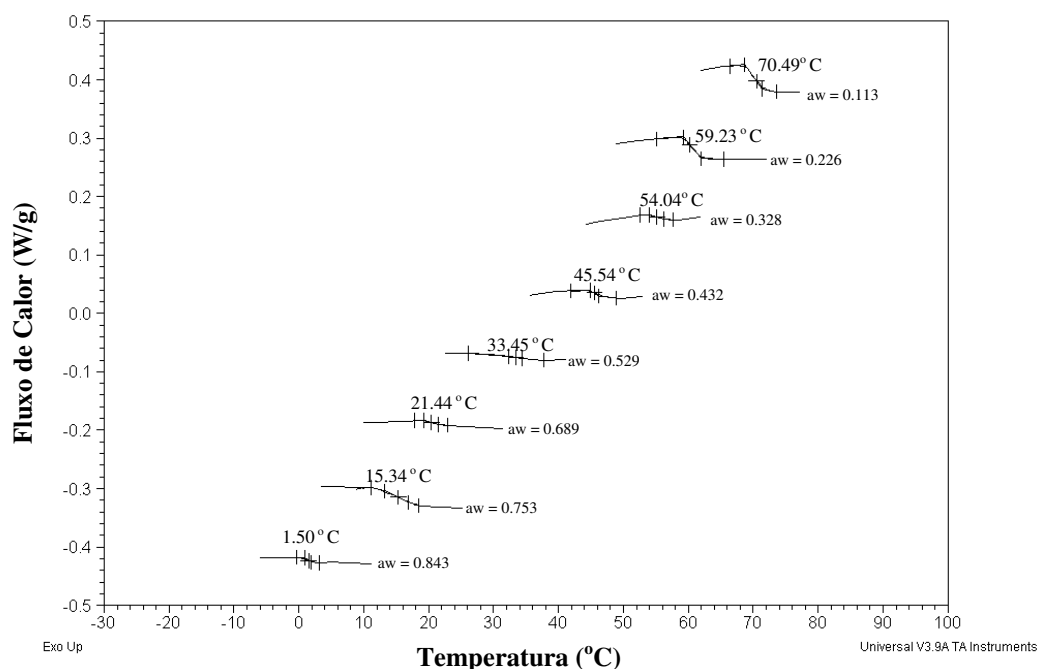


Figura 5.26. Transição vítrea do óleo de café microencapsulado com uma mistura de 75% de maltodextrina e 25% de proteína de soro de leite, equilibrados em diferentes atividades de água.

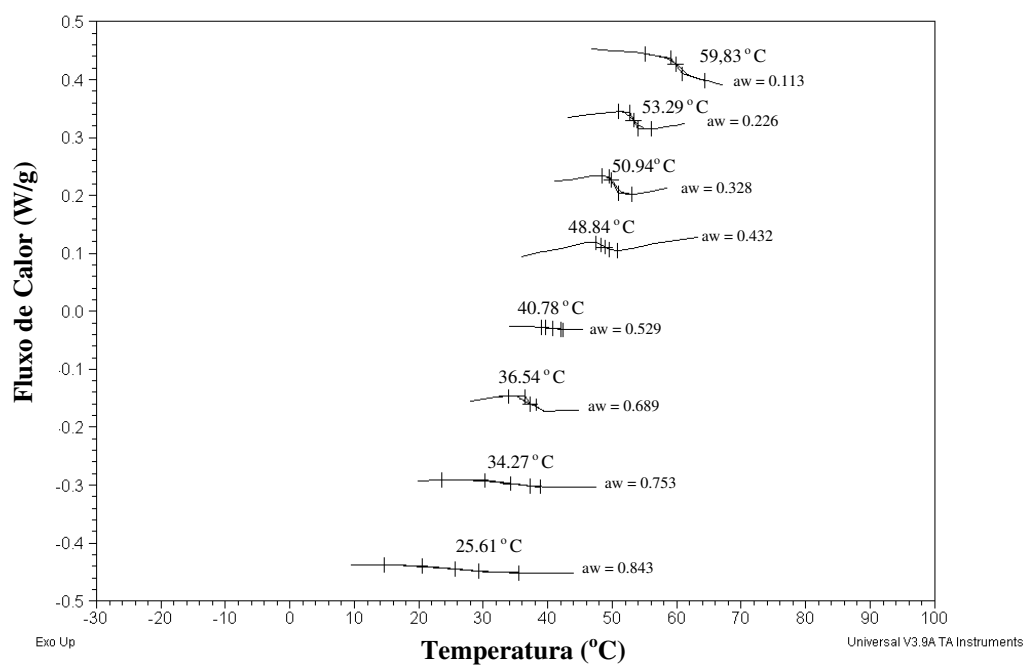


Figura 5.27. Transição vítrea do óleo de café microencapsulado com uma mistura de 50% de maltodextrina e 50% de proteína isolada de soro de leite, equilibrados em diferentes atividades de água.

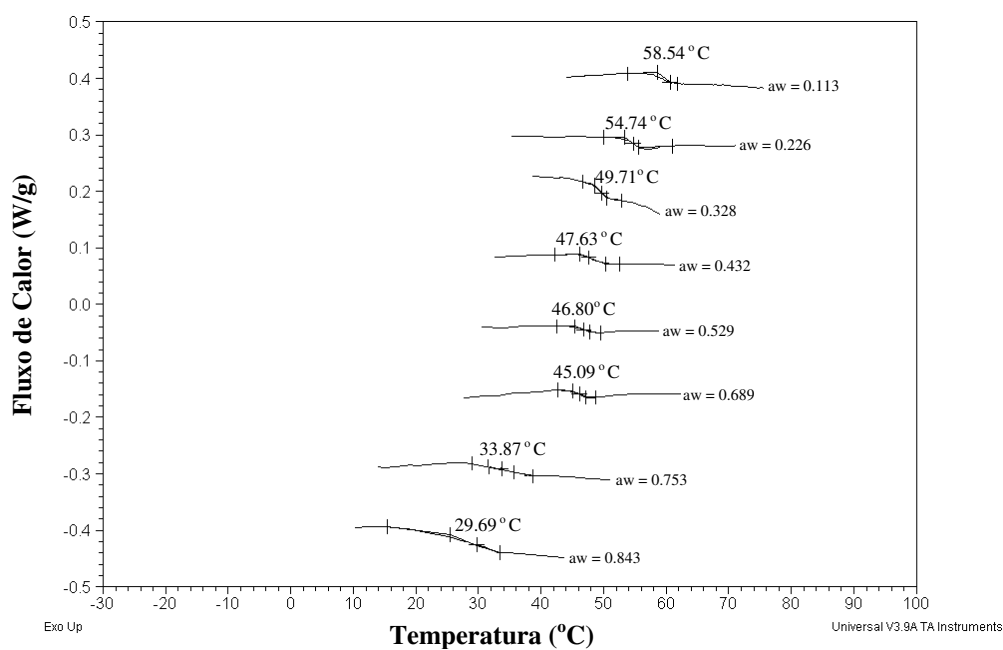


Figura 5.28. Transição vítrea do óleo de café microencapsulado com uma mistura de 25% de maltodextrina e 75% de proteína de soro de leite, equilibrados em diferentes atividades de água.

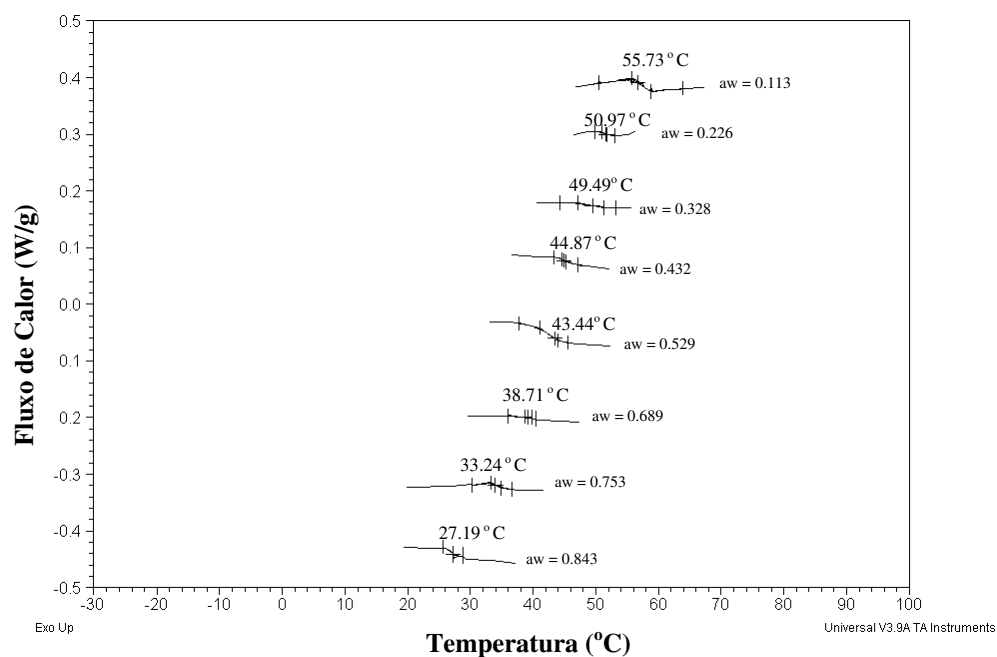


Figura 5.29. Transição vítrea do óleo de café microencapsulado com uma mistura de 100% de proteína isolada de soro de leite, equilibrados em diferentes atividades de água.

Partanen et al. (2008) determinaram a temperatura de transição vítrea de amostras proteína isolada de soro de leite em umidade relativa de 90%, observando que a temperatura de transição vítrea de proteínas globulares ficou em torno de 105° C. Esse valor foi bem maior que os valores obtidos no presente trabalho, no qual o uso de 15% de óleo nas microcápsulas pode ter reduzido a temperatura de transição vítrea. Tal resultado pode estar ao fato de o óleo ser um fluido viscoso que provoca um efeito plasticizante menor que o da água.

Os dados experimentais foram ajustados pelo modelo de Gordon-Taylor para as microcápsulas de óleo de café produzidas a partir de diferentes materiais de parede. Os valores dos parâmetros de ajuste da equação, assim como os respectivos valores do coeficiente de determinação e os erros relativos médios estão descritos na Tabela 5.38.

Tabela 5.38. *Parâmetros de ajuste do modelo de Gordon-Taylor (T_{g1} e k_{GT}) para as microcápsulas de óleo de café produzidas com diferentes materiais de parede.*

Material de Parede	T_{g1} (° C)	k_{GT}	R^2	E (%)
100% Goma	102,74	4,47	0,9778	1,35
75% Maltodextrina e 25% Proteína	101,58	3,79	0,9787	0,93
50% Maltodextrina e 50% Proteína	68,57	1,56	0,9838	0,30
25% Maltodextrina e 75% Proteína	64,91	1,25	0,9744	0,42
100% Proteína	61,53	1,28	0,9900	0,24

Nota-se que o ajuste utilizando o modelo de Gordon-Taylor forneceu grandes valores de coeficientes de determinação e baixos valores de erro relativo médio. Os valores de T_{g1} variaram de 61 a 102° C, sendo que a amostra produzida com goma arábica apresentou o maior valor e a amostra produzida com proteína apresentou os menores valores. Os valores de k_{GT} ficaram entre 1,28 a 4,47. Os valores obtidos são inferiores aos valores encontrados na literatura na secagem de açaí com diferentes materiais de parede, que variam de 3,56 a 6,87 (TONON et al., 2009). Esse parâmetro controla o grau de

curvatura da curva de T_g em função do teor de sólidos e pode ser interpretado como a força de interação entre os compostos do sistema (GORDON; TAYLOR, 1952).

A Figura 5.30 ilustra os dados experimentais ajustados pelo modelo de Gordon-Taylor, assim como o efeito dos diferentes materiais de parede nas temperaturas de transição vítrea dos pós. O efeito plasticizante da água foi mais pronunciada nas amostras produzidas com goma arábica pura e 75% de maltodextrina e 25% de proteína, provavelmente devido à menor hidrofilicidade da proteína em relação à goma arábica e a maltodextrina. O que se pode observar pela maior curvatura apresentada por essas amostras (maior k_{GT}).

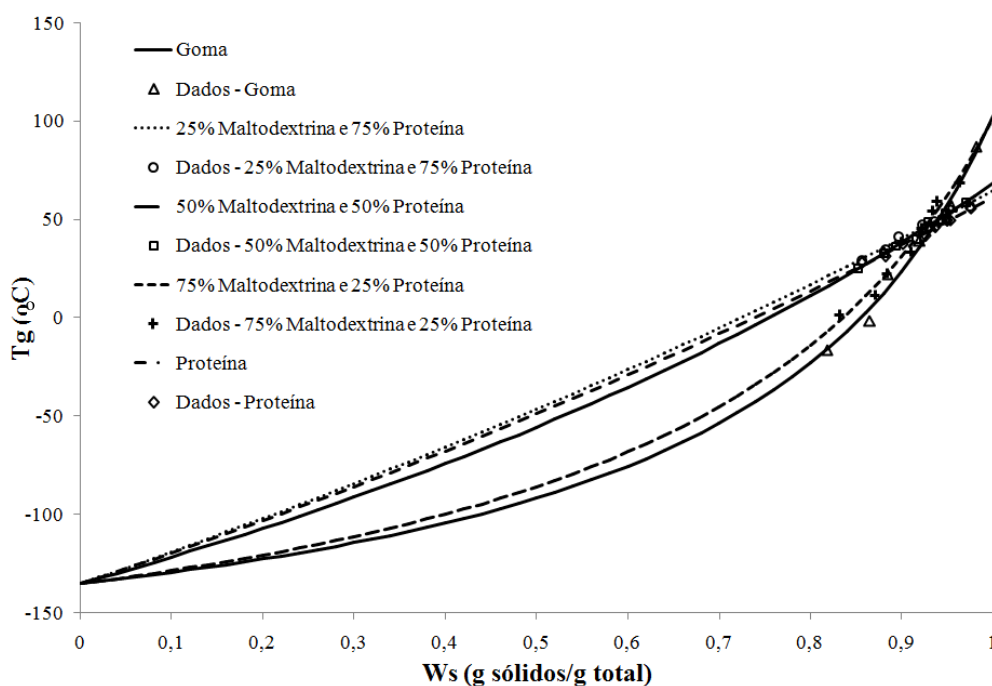


Figura 5.30. Efeito do teor de sólidos na temperatura de transição vítrea.

5.5.3. Condições críticas de estocagem

O conteúdo de água crítico e a atividade de água crítica são os valores obtidos quando a temperatura de transição vítrea do produto é igual à temperatura ambiente. Acima desse valor, os pós amorfos são suscetíveis a alterações indesejáveis como colapso, pegajosidade e *caking*, que levam à perda de qualidade. A estabilidade de um produto

amorfo é fortemente relacionada à T_g , que depende das condições de estocagem (atividade de água, umidade e temperatura). Os produtos amorfos são metaestáveis e estão sujeitos à aglomeração e a cristalização durante seu armazenamento (ROSS; KAREL, 1990).

De acordo com Roos (1995), a plasticização de sólidos é resultado combinado da umidade e da temperatura. Segundo o autor, a predição da estabilidade dos alimentos com base apenas nas isotermas de sorção não é suficiente uma vez que alterações físico-químicas e estruturais, bem como as taxas de escurecimento não-enzimático, não estão relacionados a um valor da monocamada, sendo melhor representados pela temperatura de transição vítrea.

Roos (1993) sugeriu o uso combinado da equação de Gordon-Taylor e dos modelos matemáticos de isotermas de sorção para descrever o efeito plasticizante da água e avaliar a estabilidade dos alimentos.

Assim, para determinar as condições críticas de estocagem das microcápsulas de óleo de café, foram plotadas as isotermas de sorção e as temperaturas de transição vítrea, em função da atividade de água (Figura 5.31 a 5.35). Os valores críticos de atividade de água e umidade foram obtidos considerando temperatura ambiente de 25° C (linhas retas nas Figuras 5.31 a 5.35). Os valores de T_g e os valores de umidade, a uma dada atividade, foram preditos pelos modelos de Gordon-Taylor e GAB, respectivamente.

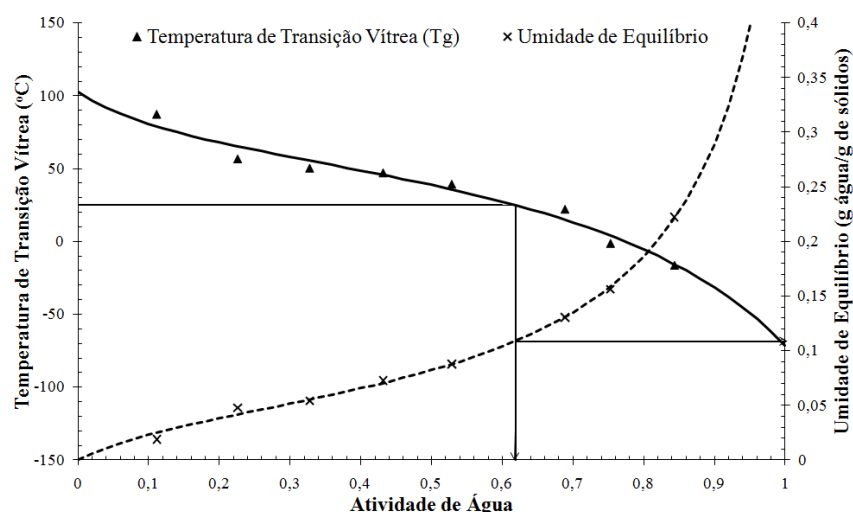


Figura 5.31. Variação da temperatura de transição vítrea e da umidade de equilíbrio com a atividade de água para óleo de café microencapsulado com goma arábica.

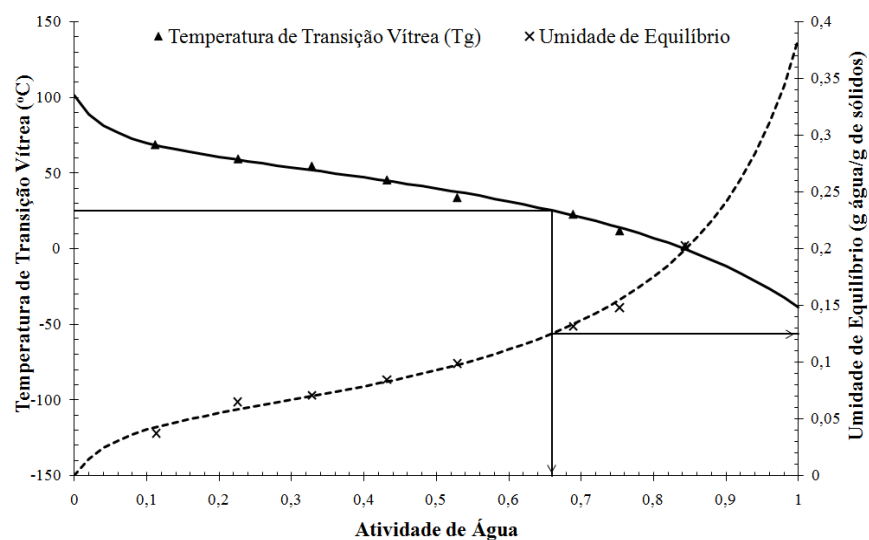


Figura 5.32. Variação da temperatura de transição vítrea e da umidade de equilíbrio com a atividade de água para óleo de café microencapsulado com 75% de maltodextrina e 25% de proteína isolada de soro de leite.

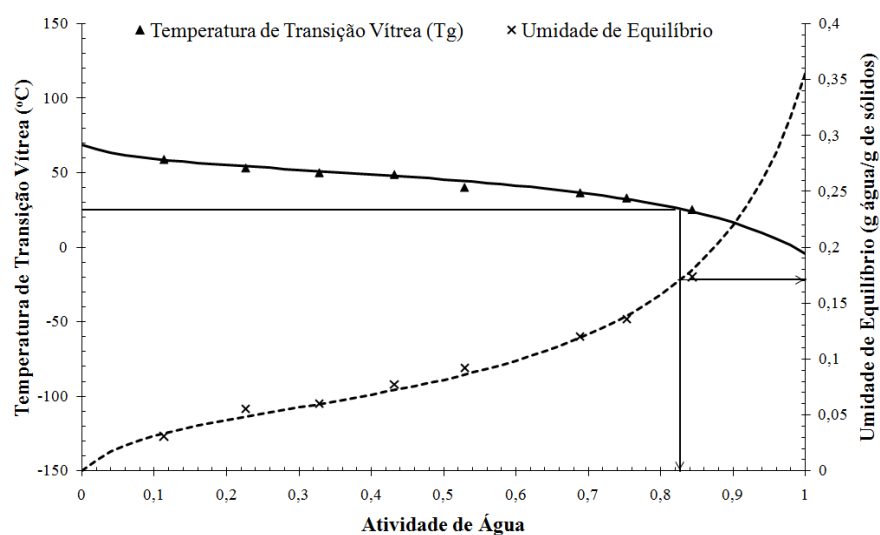


Figura 5.33. Variação da temperatura de transição vítrea e da umidade de equilíbrio com a atividade de água para óleo de café microencapsulado com 50% de maltodextrina e 50% de proteína isolada de soro de leite.

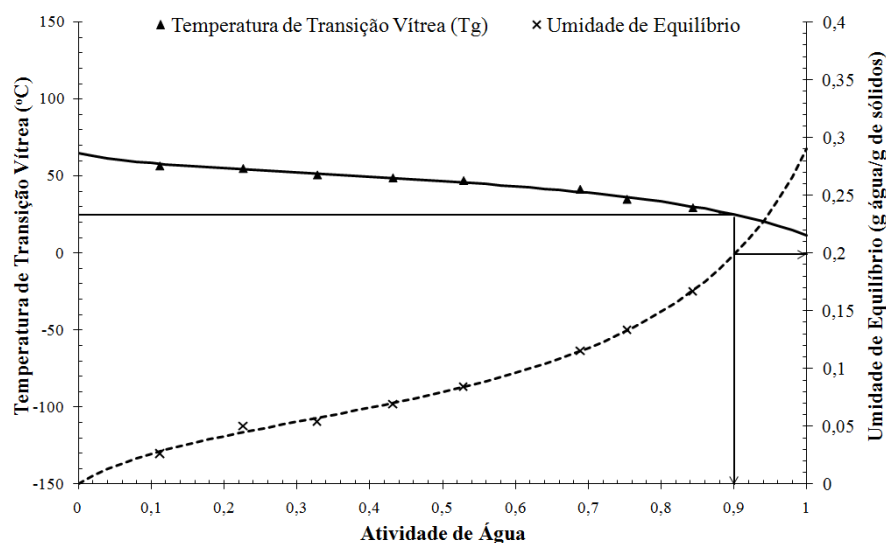


Figura 5.34. Variação da temperatura de transição vítrea e da umidade de equilíbrio com a atividade de água para óleo de café microencapsulado com 25% de maltodextrina e 75% de proteína isolada de soro de leite.

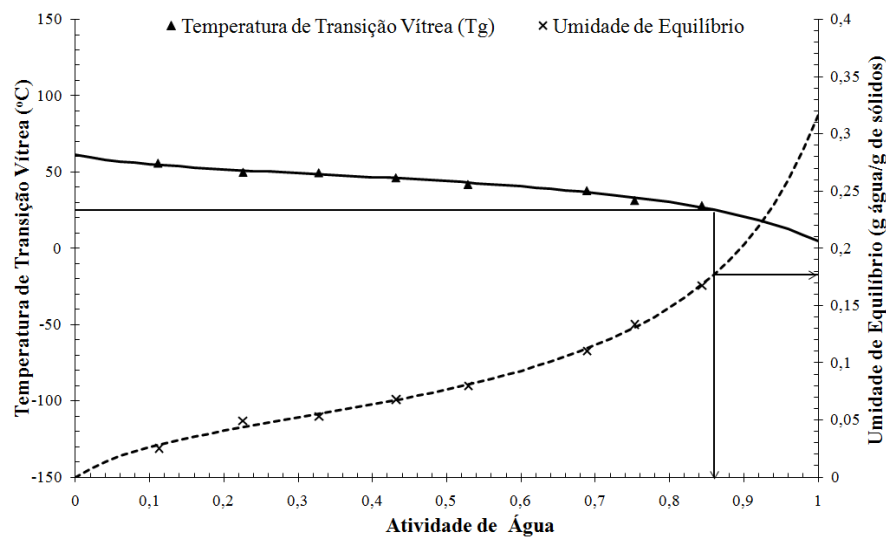


Figura 5.35. Variação da temperatura de transição vítrea e da umidade de equilíbrio com a atividade de água para óleo de café microencapsulado com 100% proteína isolada de soro de leite.

Os valores de a_w e umidades críticas para as cápsulas produzidas a partir de diferentes agentes encapsulantes estão apresentados na Tabela 5.39.

As atividades de água críticas variaram de 0,62 a 0,90. As amostras encapsuladas com goma arábica apresentaram a menor estabilidade, uma vez que apresentaram o menor valor de a_{wc} (igual a 0,62). Isso significa que quando o pó é armazenado a 25° C, a umidade relativa máxima à qual o pó pode ser exposto é de 62% e o seu valor de umidade é de 11% nesta condição. Assim, se o pó for armazenado em ambiente com umidade relativa superior a 62% (a 25° C), ou então, se o mesmo for armazenado a temperatura superior a 25° C (à atividade de água de 0,62), o pó vai apresentar transformações físicas indesejáveis.

Tabela 5.39. Valores críticos de atividade de água (a_{wc}) e umidade (X_c) para as microcápsulas produzidas a partir de diferentes materiais de paredes.

Material de Parede	a_{wc}	X_c (g/g sólidos)
100% Goma	0,62	0,11
75% Maltodextrina e 25% Proteína	0,66	0,13
50% Maltodextrina e 50% Proteína	0,83	0,17
25% Maltodextrina e 75% Proteína	0,90	0,20
100% Proteína	0,86	0,18

Sherestha et al. (2007) avaliaram a estabilidade de lactose intacta e hidrolisada através de isotermas de sorção e temperatura de transição vítrea. Neste trabalho, os autores estabeleceram que a atividade de água crítica seria aquela que reduz a T_g para o ambiente de 23° C. Os autores verificaram que a a_w e o conteúdo de umidade críticos para a lactose intacta foi de 0,39 e 8 g/100g de sólidos. Os valores encontrados pelos autores são bem menores dos encontrados nesse trabalho.

5.6. Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa do óleo de café encapsulado com diferentes materiais de parede (goma arábica, proteína de soro de leite e misturas de maltodextrina e proteína em diferentes proporções) foi avaliada pela medida do índice de peróxidos a 25° C e a 60° C,

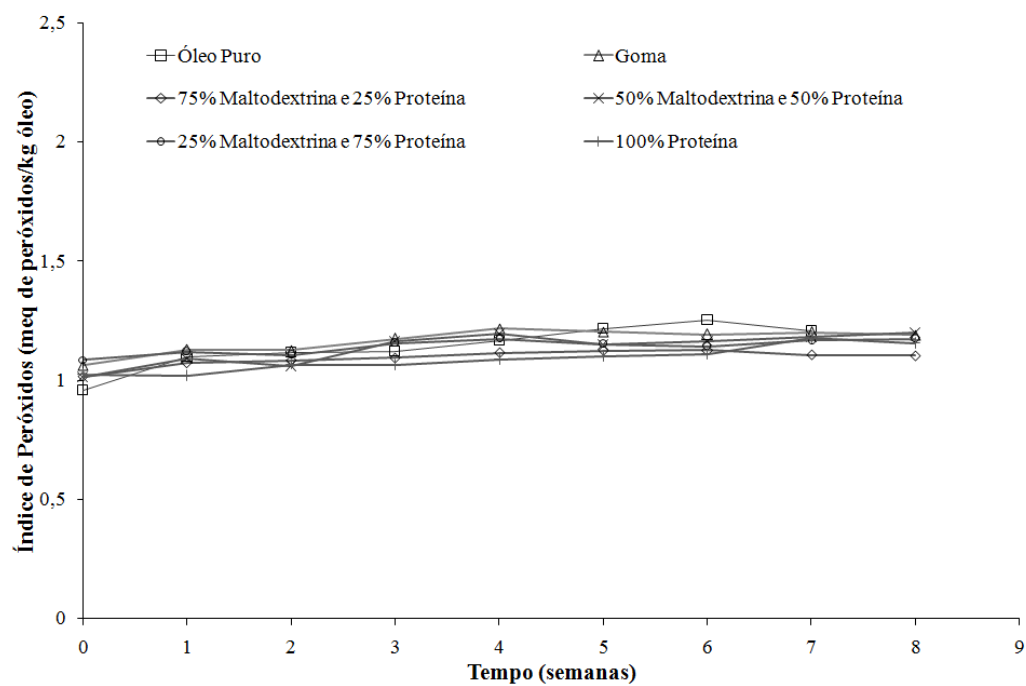
durante 8 semanas. A temperatura de armazenamento de 60° C foi empregada com o objetivo de acelerar o processo de oxidação, já que à temperatura ambiente é necessário um tempo de armazenamento maior. O óleo de café não-encapsulado foi usado como controle, sendo armazenado nas mesmas condições.

As variações do índice de peróxidos do óleo de café puro e encapsulado com diferentes materiais de parede, armazenados a temperatura de 25° C e a 60° C estão ilustrados na Figura 5.36.

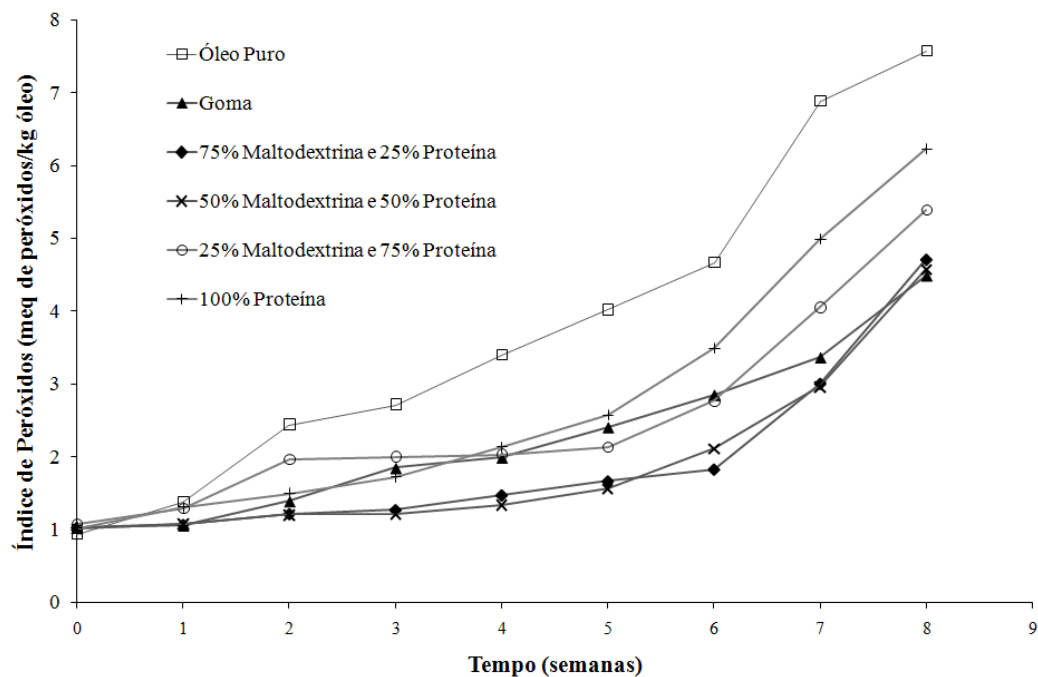
Pelos valores obtidos, nota-se que o óleo de café é estável à oxidação a temperatura ambiente. No início do armazenamento (0 semanas) o valor do índice de peróxidos da amostra de café puro foi de aproximadamente 0,96 meq de peróxidos/kg de óleo e também não foram observadas diferenças significativas nas amostras encapsuladas e o óleo puro (controle). Dessa maneira, o processo de secagem não resultou na oxidação do óleo de café.

Para as amostras armazenadas a 25° C, no período avaliado, não foi observado aumento significativo do índice de peróxidos das amostras. Já para as amostras armazenadas a 60° C, foram observadas diferenças, sendo que a amostra de óleo puro apresentou quantidades de peróxidos maiores que as amostras encapsuladas a partir da segunda semana de análise. O óleo de café apresentou valores máximos de índice de peróxidos de $7,57 \pm 0,26$ meq de peróxidos/kg de óleo enquanto as microcápsulas apresentaram no máximo $6,23 \pm 0,10$ meq de peróxidos/kg de óleo (amostra encapsulada com proteína após 8 semanas de armazenamento).

As amostras encapsuladas com goma arábica, misturas de maltodextrina e proteína nas proporções de 1:1 e 3:1 apresentaram menor nível de oxidação durante a armazenagem a 60° C. A adição de maltodextrina à proteína resultou na diminuição da oxidação. Tal resultado pode estar relacionado ao fato de a maltodextrina (hidrofílica) reduzir a permeabilidade do oxigênio (hidrofóbico) à matriz (DZONDO-GADET et al., 2005). Além disso, a permeabilidade da matriz ao oxigênio também pode ser afetada pela sua porosidade (BAE; LEE, 2008).



(a)



(b)

Figura 5.36. Índice de peróxidos para óleo puro e de café microencapsulado com diferentes materiais de parede (100% goma, 75% maltodextrina e 25% proteína, 50% de maltodextrina e 50% de proteína, 75% de maltodextrina e 25% de maltodextrina e 100% de proteína) armazenados à temperatura de 25° C (a) e à temperatura de 60° C (b).

Valores próximos de índice de peróxidos para o óleo de café aos encontrados nesse trabalho foram obtidos por Anese, Manzoco e Nicoli (2006), no estudo da vida-de-prateleira de café torrado e na avaliação das mudanças no estado oxidativo de frações lipídicas do café. Os autores armazenaram amostras de café em ambientes com atividade de água entre 0,09 e 0,44 e quantificaram as mudanças no estado oxidativo das mesmas, pela extração do óleo de café com o uso de solventes e determinação do índice de peróxidos durante um mês a 30° C, sendo que as amostras apresentaram valores menores que 2 meq/kg de óleo. Os mesmos autores relacionam a alta estabilidade da fração lipídica do café à presença de polifenóis e produtos da reação de Maillard com boas propriedades antioxidantes, que são formadas durante o processo de aquecimento.

Avaliando o efeito da umidade relativa (0 a 91%) na oxidação de óleo de linhaça encapsulados por soro de leite através de secagem por atomização, Partanen et al. (2008) observaram que a oxidação de óleo de linhaça disperso em proteína de soro de leite foi menor que a do óleo puro.

Partanen et al. (2005), no estudo da estabilidade de óleo de semente de *Sea Buckthorn* microencapsulado com misturas de maltodextrina/goma arábica e amido modificado (HiCap) (20° C e 50° C, umidades relativas de 11% e 54%), observaram que a escolha do carreador também afetou a estabilidade oxidativa.

Bae e Lee (2008), avaliando a oxidação de microcápsulas de óleo de abacate produzida a partir de misturas de maltodextrina DE 5 e proteína de soro de leite nas temperaturas de 4, 25 e 60° C, obtiveram resultados semelhantes aos encontrados nesse trabalho. O óleo de abacate foi estável à oxidação sob refrigeração e à temperatura ambiente, independente da microencapsulação, contudo, à temperatura de 60° C, a estabilidade oxidativa decresceu em todos os casos.

6. Conclusões

Através do planejamento experimental foi possível avaliar o efeito das seguintes variáveis sobre as propriedades físico-químicas dos pós: concentração de sólidos, concentração de óleo em relação aos sólidos e temperatura de secagem. De maneira geral, as variáveis analisadas apresentaram efeito sobre as respostas avaliadas. Foram observadas algumas possíveis relações entre as características das emulsões e as propriedades do pó, tais como: aumento da eficiência de encapsulação com a diminuição do tamanho do diâmetro médio das gotas da emulsão e o aumento do diâmetro médio das partículas do pó com o aumento da viscosidade da emulsão alimentada. As respostas empregadas para otimizar as condições de microencapsulação foram a eficiência de encapsulação e retenção de óleo, sendo que o aumento dos sólidos e a diminuição da concentração de óleo resultou na maximização dessas respostas.

Em relação ao efeito da aplicação de alta pressão na homogeneização das emulsões alimentadas no *spray dryer*, foi possível observar que o uso de alta pressão resultou em emulsões estáveis, com menor diâmetro de partículas e com menor dispersão da distribuição, se comparadas às produzidas com o homogeneizador do tipo Ultra-Turrax. Tanto o diâmetro quanto a dispersão das emulsões diminuíram com o aumento da pressão. As eficiências de encapsulação foram aumentadas com o uso da homogeneização a alta pressão, o que pode ser atribuído à diminuição do tamanho das gotículas das emulsões. Contudo, a retenção de óleo para as partículas produzidas a partir de emulsões homogeneizadas a alta pressão foi menor se comparada às produzidas por emulsões homogeneizadas com o Ultra-Turrax, que pode estar relacionado a perdas de alguns voláteis durante o processo.

Dentre as misturas de agentes encapsulantes avaliadas, a mistura de maltodextrina e proteína de soro de leite apresentou os melhores resultados de eficiência de encapsulação e retenção de óleo, mostrando-se uma possível substituta para a goma arábica. O emprego de diferentes materiais de parede resultou em emulsões com viscosidades diferentes e com

tamanhos de gotas diferentes, além de produzir pós com diferentes características de densidade, higroscopicidade, molhabilidade e diâmetro médio de partículas.

Em relação ao estudo de estabilidade das microcápsulas, o modelo de GAB foi o que melhor ajustou os dados experimentais de isotermas das microcápsulas de óleo de café produzidas com diferentes agentes encapsulantes. As microcápsulas produzidas com maltodextrina e proteína isolada de soro de leite nas razões 1:3 e 1:1 e com proteína pura foram as menos higroscópicas. Em geral, as microcápsulas produzidas com diferentes materiais de parede foram estáveis mesmo a altas umidades relativas, sendo que as cápsulas produzidas com goma apresentaram maior deterioração física. Os dados experimentais de temperatura de transição vítrea e umidade de equilíbrio foram ajustados satisfatoriamente pelo modelo de Gordon-Taylor. As microcápsulas de óleo de café apresentaram altas atividade de água e umidade críticas, mostrando que as amostras são bastante estáveis inclusive em ambientes com alta umidade relativa.

No estudo da estabilidade oxidativa, o óleo de café puro e microencapsulado apresentaram alta estabilidade a 25° C durante 8 semanas. As amostras armazenadas a 60° C apresentaram maiores valores de índice de peróxidos, contudo, o efeito protetor da microencapsulação na estabilidade oxidativa do óleo de café foi pequeno.

Por fim, diante dos resultados obtidos, concluiu-se que a mistura de proteína de soro de leite e maltodextrina pode ser considerada um material de parede adequado para encapsular óleo de café.

7. Sugestões para trabalhos futuros

- Estudar o processo de microencapsulação de óleos utilizando outros materiais de parede, tais como a proteína de soja, diferentes maltodextrinas e amidos modificados, avaliando o efeito na eficiência de encapsulação;

- Avaliar as propriedades de formação e integridade dos filmes formados com diferentes materiais de parede;

- Avaliar a homogeneização a alta pressão na produção de microcápsulas formadas a partir de materiais de parede contendo proteína e também para a microencapsulação de óleos essenciais. Pode-se estudar, além do efeito da pressão, o efeito do número de passagens durante a homogeneização da emulsão a alta pressão para a produção das microcápsulas. Poucos estudos foram encontrados nessa área, principalmente na aplicação de diferentes pressões e números de passagens em emulsões de óleos essenciais para a microencapsulação;

- Realizar a análise de vida útil do material encapsulado em relação à retenção de voláteis, quantificando, para um óleo essencial com menor número de voláteis, as variações de certos compostos durante um período de armazenamento;

- Realizar análises sensoriais e olfatométricas das amostras microencapsuladas para avaliar a retenção dos voláteis responsáveis pelo aroma.

- Avaliar a eficiência de encapsulação para microcápsulas formadas usando como material de parede misturas de maltodextrina e emulsificante (como, por exemplo, o Tween) e também avaliar o efeito desses materiais de parede no estudo de estabilidade, determinando as isotermas e temperaturas de transição vítrea.

8. Referências Bibliográficas

ADAMIEC, J. Moisture sorption characteristics of peppermint oil microencapsulated by spray drying. *Drying Technology*, v. 27, p. 1363-1369, 2009.

AGUILERA, J.M.; DEL VALLE, J.M.; KAREN, M. Caking phenomena in amorphous food powder. *Trends in Food Science and Technology*, v. 6, n. 5, p. 149-155, 1995.

AHMED, J.; RAMASWAMY, H. S.; NGADI, O. Rheological characteristics of Arabic gum in combination with guar and xanthan gum using response surface methodology: effect of temperature and concentration. *International Journal of Food Properties*, v. 8, n. 2, p. 79-192, 2005.

AHN, J.H.; KIM, Y.P.; LEE, Y.M.; SEO, E.M.; LEE, K.W.; KIM, H.S. Optimization of microencapsulation of seed oil by response surface methodology. *Food Chemistry*, v. 107, n. 1, p. 98-105, 2008.

AKHTAR, M.; DICKISON, E. Whey protein- maltodextrin conjugates as emulsifying agents: an alternative to gum Arabic. *Food Hydrocolloids*, v. 21, p. 607-616, 2007.

AMSTALDEN, L.C.; LEITE, F.; MENEZES, H.C. Identificação e quantificação de voláteis de café através de cromatografia gasosa de alta resolução/espectrometria de massa empregando um amostrador automático de “headspace”. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 21, n. 1, p. 123-128, 2001.

ANANDARAMAN, S.; REINECCIUS, G.A. Stability of encapsulated orange peel oil. *Food Technology*, v. 40, n. 11, p. 88-93, 1986.

ANESE, M.; MANZOCOO, L.; NICOLI, M.C. Modeling the secondary shelf life of ground roasted coffee. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 54, p. 5571-5576, 2006.

ANTON, N.; BENOIT, J.; SAULNIER, P. Design and production of nanoparticles formulated from nano-emulsion templates: A review. *Journal of Controlled Release*, v. 128, p. 185-199, 2008.

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

AOCS. American Oil Chemistry Society. *Official Methods and Recommends Practices of the AOCS*. Champaign: A.O.C.S., 1998.

ASCHERI, D.P.R. Estudo das características de adsorção de água e da estabilidade das microcápsulas de óleo essencial de laranja na seleção de material de parede. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.19, n. 3, p. 367-373, 1999.

AYALA-ZAVALA, J.F.; SOTO-VALDEZ, H.; GONZÁLEZ-LÉON, A.; ÁLVAREZ-PARRILA, E.; MARTÍN-BELLOSO, O.; GONZÁLEZ-AGUILAR, G.A. Microencapsulation of ciannamon leaf (*Cinnamamum zeylanicum*) and garlic (*Allium sativum*) oils in β -cyclodextrin. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, v. 60 , p. 359-368, 2008.

AZEVEDO, A.B.A.; KIEBUSH, T.G.; TASHIMA, A.K.; MOHAMED, R.S.; MAZZAFERA, P., DE MELO, S.A.B.V. Extraction of green coffee oil using supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 44, n. 2, p. 186-192, 2008.

BAE, E. K.; LEE, S. J. Microencapsulation of avocado oil by spray drying using whey protein and maltodextrin. *Journal of Microencapsulation*, p. 1-12, 2008.

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

BARBOSA, M.I.M.J.; BORSARELLI, C.D.; MERCADANTE, A.Z. Light stability of spray-dried bixin encapsulated with different edible polysaccharide preparations. *Food Research International*, v.38, n.8-9, p.989-994, 2005.

BARBOSA-CÁNOVAS, G.V.; JULIANO, P. Compression and compaction characteristics of selected food powders. *Advances in Food Nutrition and Research*, v. 49, n. 6, p. 233-307, 2005a.

BARBOSA-CÁNOVAS, G.V.; JULIANO, P. Physical and chemical properties of food powders. In: ONWULATA, C. *Encapsulated and powdered food*. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005b, p. 39-74.

BARONI, A. F.; SERENO, A. M.; HUBINGER, M. D. Thermal transitions of osmotically dehydrated tomato by modulated temperature differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, v. 395, n. 1-2, p. 237-249, 2003.

BASU, S.; SHIVHARE, U.S.; MUJUMDAR, A.S. Models for sorption isotherms for foods: A Review. *Drying Technology*, v. 24, p. 917-930, 2006.

BE MILLER, J. N.; WHISTLER, R.L. Carbohydrates. In: FENNEMA, O. R. *Food Chemistry*. New York: Marcel Dekker, 3 ed., 1996, p. 157-224

BERISTAIN, C. I.; GARCIA, H. S.; VERNON-CARTER, E. J. Mesquite gum (*Prosopis juliflora*) and maltodextrin blends as wall materials for spray-dried encapsulated orange peel oil. *Food Science and Technology International*, v. 5, p. 353-356 ,1999.

BERISTAIN, C. I.; GARCIA, H. S.; VERNON-CARTER, E. J. Spray-dried encapsulation of cardamom (*Elettaria cardamomum*) essential oil with mesquite (*Prosopis juliflora*) gum. *Lebensmittel.-Wissenschaft Technologie*, v. 34, n. 6, p. 398-401, 2001.

BHANDARI, B.; ADHIKARI, B. Glass-Transition based approach in drying of foods. In: Ratti, C. *Advances in food dehydration*, Boca Raton: CRC Press, 2009. p. 37-62.

BICCHI, C.P.; PANERO, O.M.; PELLEGRINO, G.M.; VANNI, A.C. Characterization of roasted coffee and coffee beverages by solid phase microextraction – gas chromatography and principal component analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 45, p. 4680-4686, 1997.

BOTTOMLEY, R. C.; EVANS, M. T. A.; PARKINSON, C. J. Whey proteins. In: HARRIS, P. *Food gels*. London: Elsevier Science, 1990. p.435-466.

BRADLEY, R. L.; ARNOLD, E.; BARBANO, D.N.; SEMERAD, R.G. Chemical and physical methods. In: MARSHAL, R.T. *Standard methods for the examination of dairy products*. 16th Ed. Washington: American Public Health Association. 1993. P. 433-531.

BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemistry's Society*, v. 60, p. 309-319, 1938.

BUFFO, R. A.; REINECCIUS, G. A.; OELHLERT, G. W. Factors affecting the emulsifying and rheological properties of gum acacia in beverage emulsions. *Food Hydrocolloids*, v.15, n. 1, p.53-66, 2001.

BULDINI, P.L.; RICCI, L.; SHARMA, J.L. Recent applications of sample preparation techniques in food analysis. *Journal of Chromatography A*, v. 975, p. 47-70, 2002.

CAI, Y.Z.; CORKE, H. Production and properties of spray-dried *Amaranthus betacyanin* pigments. *Journal of Food Science*, vol. 65, n. 6, p. 1248-1252, 2000.

CAVALLIERI, A.L.F. Influência da desnaturação térmica e do pH sobre as propriedades reológicas de proteínas de soro e sua compatibilidade termodinâmica com a xantana. 109 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

CHRONAKIS, I.S. On the molecular characteristics, compositional properties, and structural-functional mechanisms of maltodextrins: a review. *Critical Review in Food Science*, v. 38, n. 7, p. 599-637, 1998.

CORTÉS-MUÑOZ, M., CHEVALIER-LUCIA, D., DUMAY, E. Characteristics of submicron emulsions prepared by ultra-high pressure homogenisation: Effect of chilled or frozen storage. *Food Hydrocolloids*, v. 23, p. 640–654, 2009.

CYBULSKA, E.B.; DOE, P.E. Water and food quality. In: SIKORSKI, Z.E. *Chemical and functional properties of food components*. Boca Raton: CRC Press. 3 ed., 2007. p. 25-50.

DATTA, N.; HAYES, M. G.; DEETH, H. C.; KELLY, A. L. Significance of frictional heating for effects of high pressure homogenisation on milk. *Journal of Dairy Research*, v. 72, p. 393-399, 2005.

DAVIS, J.P.; FOEGEDING, E.A. Foaming and interfacial properties of polymerized whey protein isolate. *Journal of Food Science*, v. 69, n. 5, 2004.

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

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

DOLESCHALL, F.; KEMÉNY, Z.S. Optimization of HS-SPME to Monitor Volatile Substances from Seed Oils. *Journal of Oil, Soap and Cosmetics*, v. 53, p. 1-4, 2004.

DRUSCH, S.; SEFERT, Y.; VAN DEN HEUVEL, A.; SCHWARZ, K. Physicochemical characterization and oxidative stability of fish oil encapsulated in an amorphous matrix containing trealose. *Food Research International*, v. 39, n. 7, p. 807-815, 2006.

DRUSCH, S. Sugar beet pectin: a novel emulsifying wall component for microencapsulation of lipophilic food ingredients by spray-drying. *Food Hydrocolloids*, v. 21, n. 7, p. 1223-1228, 2007.

DRUSCH, S.; BERG, S. Extractable oil in microcapsules prepared by spray-drying: Localisation, determination and impact on oxidative stability. *Food Chemistry*, v. 109, n. 1, p. 17-24, 2008.

DZONDO-GADET A, NZIKOU JM, ETOUMONGO A, LINDER A, DESOBRY S. Encapsulation and storage of safou pulp oil in 6DE maltodextrins. *Process Biochem*, v. 40, p. 265–271, 2005.

ERSUS, S.; YERDAGEL, U. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrots (*Daucuscarota* L.) by spray drier. *Journal of Food Engineering*, v. 80, p. 805-812, 2007.

ETZLER, F.M.; DEANNE, R. Particle size analysis: A comparison of various methods II. *Particle & Particle System Characterization*, v. 14, p. 278-282, 1997.

FERNANDES, L.P.; TURATTI, I.C.C.; LOPES, N.P.; FERREIRA, J.C.; CANDIDO, R.C.; OLIVEIRA, W.P. Volatile retention and antifungal properties of spray-dried microparticles of *Lippia sidoides* essential oil. *Drying Technology*. v. 26, p.1534-1542, 2008.

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

FRANCA, A. S.; MENDONÇA, J. C. F.; OLIVEIRA, S. D. Composition of green and roasted coffees of different cup qualities. *LTW – Food Science Technology*, v. 38, n. 7, p. 709-715, 2005.

FRIBERG, S.; LARRSON, K. *Food Emulsion – Third Edition, Revised and Expanded*. New York: Marcel Dekker, 1997.

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

GAL, S. Recent developments in techniques for the determination of sorption isotherms. In: DUCKWORTH, R.B. *Water relations of foods*. London: Academic, 1975.

GHARSALLAOUI, A.; ROUDAUT, G.; CHAMBIN, O.; VOILLEY, A.; SAUREL, R.. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Research International*, v. 40, n. 9, p. 1107-1121, 2007.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards – Physics and Chemistry*, v. 81, n. 1, p. 89-96, 1977.

GONZÁLEZ, A.G.; PABLOS, F.; MARTIN, M.J.; LÉON-CAMACHO, M.L.; VALDENEbro, M.S. HPLC analysis of thocoferols and triglycerides in coffee and their use as authentication paramaters. *Food Chemistry*, v. 73, p. 93-101, 2001.

GORDON, M.; TAYLOR, J.S. Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers. *Journal of Applied Chemistry*, v. 2, n. 9, p. 493-500, 1952.

GOULA, A.M.; ADAMOPOULOS, K.G. Spray drying of tomato pulp: Effect of feed concentration. *Drying Technology*, v. 22, n. 10, p. 2309-2330, 2004.

GOULA, A.M.; ADAMOPOULOS, K.G.; KAZAKIS, N.A. Influence of drying conditions on tomato powder properties. *Drying Technology*, v. 22, n. 5, p. 11290-1151, 2004.

GOULA, A.M.; KARAPANTSIOS, T.D.; ACHILIAS, D.S.; ADAMOPOULOS, K.G. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. *Journal of Food Engineering*, v.85, n.1, p.73-83, 2008.

GRIM, C.C.; CHAMPAGNE, E.T.; OHTSUBO, K. Analysis of volatiles compounds in the headspace of rice using SPME CG MS. In: MARSILI, R. Flavor, Fragrance and Odor Analysis. New York: Marcel Dekker, Inc. p.229-248, 2002.

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

HUYNH, T. V.; CAFINN, N.; DYKES, G.A.; BHANDARI, B. Otimization of the microencapsulation of lemon myrtle oil using response surface methodology. *Drying technology*, v. 26, p. 357-368, 2008.

IBANOGLU, E.; KARATAS, S. High pressure effect on foaming behavior of whey protein isolate. *Journal of Food Engineering*, v. 47, p. 31-36, 2001.

ISLAM, A. M.; PHILLIPS, G. O.; SLJIVO, A.; SNOWDEN, M. J.; WILLIAMS, P. A. A review of recent developments on the regulatory, structural and functional aspects of gum Arabic. *Food Hydrocolloids*, v.11, n.4, p.493-505, 1997.

JACKSON, L. S.; LEE, K. Microencapsulation and the food industry. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, v. 24, n. 4, p. 289-297, 1991.

JAFARI, S. M.; ASSADPOOR, E.; HE, Y; BHANDARI, B. Encapsulation efficiency of food flavors and oils during spray drying. *Drying Technology*, v. 26, p. 816-835, 2008.

JINAPONG, N; SUPHANTHARIKA, M.; JAMMONG, P. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. *Journal of Food Engineering*, v. 84, n. 2, p. 194-205, 2008.

JOHARI, G.P.; HALLBRUCKER, A.; MAYER, E. The glass transition of hyperquenched water. *Nature*, v. 330, p. 552-553, 1987.

KALAB, M. Microstructure of dairy foods. 1. Milk products based on protein. *Journal of Dairy Science*, v. 62, n. 8, p. 1352-1364, 1979.

KATAOKA, H.; LORD, H.L.; PAELISZYN, J. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. *Journal of Chromatography A*, v. 880, p. 35-62, 2000.

KENNEDY, J.F.; KNILL, C.J.; TAYLOR, D.W. Maltodextrins. In: KEARSLEY, M.W.; DZIEDZIC, S.Z. *Handbook of Starch Hydrolysis Products and their Derivatives*. London: Blackie Academic & Professional, p.65-82, 1995.

KEOGH, M.K.; O'KENNEDY, B.T.; KELLY, J.; AUTY, M.A.; KELLY, P.M.; FUREBY, A.; HAAHR, A.M. Stability to oxidation of spray-dried fish oil powder microcapsulated using milk ingredients. *Journal of Food Science*, v. 66, n. 2, 2001.

KIM, D.K.; MORR, C.V. Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: Spray-dried orange oil emulsion particle. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 44, p. 1314-1320, 1996.

KLINKERSORN, U.; SOPHANODORA, P.; CHINACHOTI, P.; MCCLEMENTS, D. J. Stability and rheology of corn oil-in-water emulsions containing maltodextrin. *Food Research International*, v. 37, p. 851-859, 2004.

KUROZAWA, L.E. *Estudo dos processos de hidrólise enzimática e secagem por atomização para a obtenção de hidrolisado protéico de frango em pó*. 2009. 148 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

KRISHNAN, S.; KRISHIRSAGAR, A. C.; SINGHAL, S. The use of gum Arabic and modified starch in the microencapsulation of food flavor agent. *Carbohydrate Polymers*, v. 62, p. 309-315, 2005.

LABUZA, T.P. Sorption phenomena in foods. *Food Technology*, v. 22, n. 3, p. 263-272, 1968.

LANÇAS, F. *Microextração em fase sólida (SPME)*. 1ª Ed, Rima: São Carlos, 2004. 96 p.

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

LEWICKI, P.P. The application of the GAB model to food water sorption isotherms. *Internarional Journal of Food Science & Technology*, v. 32, n. 6, p. 553-557, 1997.

LOKSUWAN, J. Characteristics of microencapsulated beta-carotene formed by spray drying with modified tapioca starch, native tapioca starch and maltodextrin. *Food Hydrocolloids*, v. 21, n. 5-6, p. 928-935, 2007.

MAEZTU, L.; SANZ, C.; ANDUEZA, S.; PEÑA, M.P.; BELLO, J.; CID, C. Characterization of espresso coffee aroma by static headspace GC-MS and sensory flavor profile. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 49, p. 5437-5444, 2001.

MCCLEMENTS, D.J. Principles and instrumentation of ultrasound analysis. *Seminars in Food Analysis*, v. 4, p. 73-93, 1999.

MCCLEMENTS, D.J. Food Emulsions: Principles, Practice and Techniques. 2.ed. Boca Raton: CRC Press., 2005. 609 p.

MCNAMEE, B.F.; O'RIORDAN, E.D.; O'SULLIVAN, M. Emulsification and microencapsulation properties of gum arabic. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 46, p. 4551-4555, 1998.

MCNAMEE, B.F.; O' RIORDAN, E.D.; O' SULLIVAN, M. Effect of partial replacement of gum Arabic with carbohydrates on its microencapsulation properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 49, p. 3385-3388, 2001.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA), 2008. Produção Brasileira de Café. Disponível em: <147TTP://www.agricultura.gov.br/pls/portal/docs/PAGE/MAPA/SERVICOS/PORTAL_AGRONEGOCIO_CAFE/PORT_AGRO_CAFE_REL_ESTATISTICAS/CAF%C9%20-%20PRODU%C7%C3O%20BRASILEIRA%20-%201960%20A%202008.PDF>. Acesso em: 20 ago. 2008.

MOREIRA, G.E.G.; COSTA, G.M.; SOUZA, A.C.R.; BRITO, E.S.; MEDEIRO, M.F.D.; AZEREDO, H.M.C. Physical properties of spray dried acerola pomace extract as affected by temperature and drying aids. *LTW – Food Science and Technology*, v. 42, p. 641-645, 2009.

MOZHAEV, V.V., HEREMANS, L., FRANK. J., MASSON, P., BALNY, C. High pressure effects on protein structure and function. *Proteins: Structure, Function and Bioinformatics*, v. 24, n. 1, p. 81-91, 1996.

MURRAY, D.G.; LUFT, L.R. Low-DE corn starches hydrolysates. Multi-functional carbohydrates aid in food formulation. *Food Technology*, v. 27, n. 3, p. 32-40, 1973.

NAIDU, M. M.; SULOCHANAMMA, G.; SAMPATHU, S.R.; SRINIVAS, P. Studies on extraction and antioxidant potential of green coffee. *Food Chemistry*, v. 107, n. 1, p. 377-384, 2008.

OLIVEIRA, A. L. Extração *super crítico* de óleo aromático de café torrado. 2001, 405p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

OLIVEIRA, A.L.; CRUZ, P.M.; EBERLIN, M.N; CABRAL, F.A. Brazilian roasted coffee oil obtained by mechanical expelling: compositional analysis by GC-MS. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 25, n. 4, p. 677-682, 2005.

OLIVEIRA, E.R.M.; MOURA, B.S.; COELHO, G.L.V. Análise de flavor por microextração em fase sólida (SPME). *Revista Universidade Rural*, v. 27, n.1, p.1-9, 2007.

PARTANEN, R.; HAKALA, P.; SJOVALL, O.; KALLIO, H.; FORSSELL, P. Effect of relative humidity on the oxidative stability of microencapsulated sea buckthorn seed oil. *Food Engineering and Physical Properties*, v. 70, n. 1, 2005.

PARTANEN, R.; RAULA, J.; SEPPANEN, R.; BUCHERT, J.; KAUPPINEN, E.; FORSSELL, P. Effect of relative humidity on the oxidation of flaxseed oil in spray dried whey protein emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 56, 2008.

PERRECHIL, F. A. Avaliação estrutural e reológica de emulsões simples e múltiplas estabilizadas por caseinato de sódio e jataí. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

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

PICTON, L.; BATAILLE, I.; MULLER, G. Analysis of a complex polysaccharide (gum Arabic) by multi-angle laser light scattering coupled on-line to size exclusion

chromatography and flow field flow fractionation. *Carbohydrate Polymers*, v. 42, p. 23-31, 2000

RAHMAN, M.S.; LABUZA, T.P. Water activity and food preservation. In: RAHMAN, M.S. *Handbook of Food Preservation*. 2 ed. New York: CRC Press. p. 447-476, 2007.

RÉ, M. I. Microencapsulation by spray drying. *Drying technology*, v. 16, n. 6, p. 1195-1236, 1998.

REINECCIUS, G. A. Spray-drying of Food Flavors. In: RISCH, S. J.; REINICCIUS, G. A. *Flavor Encapsulation*. Washington: American Chemical Society, 1988. Cap. 7, p. 55-66.

ROBERTS, D.D.; POLLIEN, P.; MILO, C. Solido-phase microextraction methods development for headspace analysis of volatile flavor compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 48, p. 2430-2437, 2000.

ROBINS, M.M.; WATSON, A.D.; WILDE, P.J. Emulsions – creamy and rheology. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 7, p. 419-425, 2002.

ROCHA, G.A. *Produção, caracterização, estabilidade e aplicação de cápsulas de licopeno*. Campinas, 2009. 90 p. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

RODAUT, G.; SIMATOS, D.; CHAMPION, D.; CONTRERAS-LOPEZ, E.; LE MESTRE, M. Molecule mobility around the glass transition temperature: a mini review. *Innovation Food Science and Emerging Technologies*, v. 5, p. 127-134, 2004.

RODRIGUES, R. A. F. *Preparo, caracterização e avaliação funcional de microcápsulas obtidas por spray drying, contendo extrato de café concentrado*. 2004, 258 f. Tese (Doutorado em Ciência e Nutrição) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

RODRIGUES, R. A. F.; GROSSO, C. R. F. Cashew gum microencapsulation protects the aroma of coffee extracts. *Journal of Microencapsulation*, v. 25, n. 1, p. 13-20, 2008.

ROOS, Y.H.; KAREL, M. Differential scanning calorimetry study of phase transition affecting the quality of dehydrated materials. *Biotechnology Progress*, v. 6, n. 2, p. 15-163, 1990.

ROOS, Y.H. Water activity and physical state effects on amorphous food stability. *Journal of Food Processing and Preservation*, v. 16, n. 6, p. 433-447, 1993.

ROOS, Y.H. *Phase transition in foods*. San Diego, California: Academic Press, 1995.

ROOS, Y. Water activity and plasticization. In: ESKIN, M.; ROBINSON, D.S. *Food shelf life stability: Chemical, biochemical and microbiology changes*. Boca Raton: CRC Press, 2001. p. 3-36.

ROSELIUS, W.; VITZHUM, O.; HUMBERT, P. Method of extracting coffee containing aroma constituents from roasted coffee. US Patent 4328255, 1982.

ROSENBERG, M.; KOPPELMAN, I. J.; TALMON, Y. Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 38, n. 5, p. 1288-1294, 1990.

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

SANDRA, S., DALGLEISH, D. G. Effects of ultra high pressure homogenisation and heating on structural properties of casein micelles in reconstituted skim milk powder. *International Dairy Journal*, v. 15, p. 1095-1104, 2005.

SHAHIDI, F.; HAN, X. Q. Encapsulation of food ingredients. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 33, n. 6, p. 501-547, 1993.

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

SHEU, T.Y.; ROSENBERG, M. Microencapsulation by Spray Drying Ethyl Caprylate in Whey Protein and Carbohydrate Wall Systems. *Journal of Food Science*, v. 60, n.1, p. 98-103, 1995.

SHIMADA, K.; CHEFTEL, J. C. Texture characteristics, protein solubility and sulphydryl group/disulfide bond contents of heat-induced gels of whey protein. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 36, n. 5, p. 1018-1025, 1988.

SHRESTHA, A.; HOWES, T.; ADHIKARI, B.; BHANDARI, B. Water sorption and glass transition properties of spray dried lactose hydrolysed skim milk powder. *Food Science and Technology*, v.40, n. 9, p. 1-8, 2007.

SHU, B.; YU, W.; ZHAO, Y.; LIU, X. Study on microencapsulation of lycopene by spray-drying. *Journal of Food Engineering*, v. 664-669, 2006.

SIDES, A.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S. Developments in the extraction techniques and their application to analysis of volatiles in foods. *Trends in Analytical Chemistry*, v.19, n.5, p. 322-329, 2000.

SILVA, A. C.; DA SILVA, A.M.; COELHO, G.; REZENDE, F.C., SATO, F.A. Produtividade e potencial hídrico foliar do cafeeiro Catuaí em função da época de irrigação. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.12, n. 1, p. 21-25, 2008.

SIVETZ, M.; DEROSIER, N.W. *Coffee Technology*. The AVI Publishing Co. Westport. p. 347-407, 1979.

SOOTTITANTAWAT, A.; YOSHII, H.; FURUTA, T.; OHKAWARA, M.; LINKO, P. Microencapsulation by spray drying: Influence of emulsion size on the retention of volatile compounds. *Journal of Food Science*, v. 68, n. 7, 2256–2262, 2003.

SOOTTITANTAWAT, A.; BIGEARD, F.; YOSHI, H.; FURUTA, T.; OHKAWARA, M.; LINKO, P. Influence of emulsion and powder size on the stability of encapsulated D-limonene by spray-drying. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 6, n. 1, p. 107-114, 2005.

SPEER, K.; KÖLLING-SPEER, I. The lipid fraction of the coffee bean. *Brazilian Journal Plant Physiology*, v. 18, n. 1, p. 201-216, 2006.

SPERLING, L.H. *Introduction to physical polymer science*. New York: Wiley-Interscience, 1992.

TAN, L.H.; CHAN, L.W.; WENG, P.W.S. Effect of oil loading on microspheres produced by spray drying. *Journal of Microencapsulation*, v. 22, n. 3, p. 253-259, 2005.

TELIS, V.R.N.; SOBRAL, P.J. Glass transitions and state diagram for freeze-dried pineapple. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, v.34, n.4, p.199-205, 2001.

TEUNOU, E.; FITZPATRICK, J. J.; SYNNOTT, E. C. Characterisation of food powder flowability. *Journal of Food Engineering*, v.39, p.31-37, 1999.

THIES, C. Microencapsulation: what it is and purpose. In: VILSTRUP, P. *Microencapsulation of Food Ingredients*. Surrey: Leatherhead Publishing, 2001, p. 1-30.

TONON, R. *Secagem por atomização do suco de açaí: Influência das variáveis*. 2009. 212 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

TONON, R.V.; BARONI, A.F.; BRABET, C.; GIBERT, O.; PALLET, D.; HUBINGER, M.D. Water sorption and glass transition temperature of spray dried açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. *Journal of Food Engineering*, v. 94, p. 215-221, 2009.

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

TURCHIULI, C.; FUCHS, M.; BOHIN, M.L.; CUVELIER, M.E.; ORDONNAUD, C.; PEYRAT-MAILLARD, M.N.; DUMOULIN, E. Oil encapsulation by spray drying and fluidized bed agglomeration. *Innovative Food Science and Engennering Technologies*, v. 6, p. 29-35, 2005.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA), 2006. Tropical products world market and trade. Disponível em: <<http://www.usda.gov/http/tropical/2006/06-06/June%20200620Cover.pdf>>. Acesso em: 20 ago. 2008.

VALENTE, A.L.P.; AUGUSTO, F. Microextração por fase sólida. *Química Nova*, v. 23, n.4, 2000.

VISOTTO, F.Z.; MONTENEGRO, F.M.L; SANTOS, J.M.; OLIVEIRA, S.J.R. Avaliação da influência dos processo de lecitinização e de aglomeração nas propriedades físicas do achocolatado em pó. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 26, n. 3, p. 666-671, 2006.

WANG, T.H.; SHANFIELD, H.; ZLATKIS, A. Analysis of trace volatiles organic compounds in coffee by headspace concentration and CG-MS. *Chromatography*, v. 17, p. 411-417, 1983.

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

YUAN, Y.; GAO, Y.; MAO, L.; ZHAO, J. Optimisation of conditions for the preparation of β -caroene nanoemulsions using response surface methodology. *Food Chemistry*. v. 107, p. 1300-1306, 2008.