



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

***“ Preparo, caracterização e avaliação funcional de
microcápsulas obtidas por spray drying, contendo
extrato de café crioconcentrado ”***

Rodney Alexandre Ferreira Rodrigues

Farmacêutico Industrial (USP, 1986)

Mestre em Tecnologia de Alimentos (UNICAMP, 1999)

Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso

Orientador DEPAN/FEA-UNICAMP

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas como parte integrante da tese de doutorado para obtenção do título de Doutor em Ciência da Nutrição.

Campinas-SP

2004

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

R618p Rodrigues, Rodney Alexandre Ferreira
Preparo, caracterização e avaliação funcional de
microcápsulas obtidas por spray drying, contendo extrato
de café crioconcentrado / Rodney Alexandre Ferreira
Rodrigues. – Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientador: Carlos Raimundo Ferreira Grosso
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Microencapsulação. 2.Café. 3.Secagem em spray.
3.Goma arábica. 4.Goma do cajueiro. 5.Maltodextrina.

I.Grosso, Carlos Raimundo
Ferreira. II.Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
de Engenharia de Alimentos. III.Título.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso (Orientador)
DEPAN/FEA-UNICAMP

Prof^a Dr^a Flávia Maria Netto (Membro Titular)
DEPAN/FEA-UNICAMP

Prof. Dr. Nelson Frighetto (Membro Titular)
DQOF/CPQBA-UNICAMP

Prof^a Dr^a Carmen Sílvia Fávaro Trindade (Membro Titular)
FZEA/USP-Pirassunga

Prof^a Dr^a Emília Emico Miya Mori (Membro Titular)
LAFISE/ITAL

Prof^a Dr^a Hilary Castle de Menezes (Membro Suplente)
DTA/FEA-UNICAMP

Prof^a Dr^a Adilma Regina Pippa Scamparini (Membro Suplente)
DCA/FEA-UNICAMP

“ A morte do homem começa no instante em que ele desiste de aprender “

Albino Teixeira

Dedicatória

À minha esposa M a r i l i (Tetê)

,

Pela compreensão, apoio e incentivo.

Por todos os dias vividos juntos durante estes anos.

Pelas experiências compartilhadas que tornaram e tornam as coisas
possíveis, meu muito obrigado.

PS: Também te amo muito!

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Carlos R. F. Grosso pela amizade, apoio, dedicação e competência.
- À Diretoria do CPQBA/UNICAMP, ao pessoal da administração, à coordenação da Divisão de Fitoquímica pelo apoio e incentivo à realização deste trabalho.
- À Companhia Iguazú de Café Solúvel pelo fornecimento das amostras de café solúvel em pó, café liofilizado e café crioconcentrado. À EMBRAPA/CE pelo fornecimento da goma bruta do cajueiro. À CNN pelo fornecimento da goma arábica.
- Ao Prof. Dr. Marco A. Z. Arruda do IQ/UNICAMP por ceder o forno microondas e à doutoranda Araceli V. Flores, no auxílio com o equipamento.
- À FEA/UNICAMP por disponibilizar suas instalações e pessoal. Ao pessoal de trabalho, do DEPAN e DTA: Luciane, Patrícia, Izabela, Ana Silvia, Renata, Farayde, Larissa, Juliana, Gustavo, Karina, Mônica, Rose, Beth, Chico, Salles, Ana Kohn, Suzana pela agradável convivência e colaboração mútua.
- Aos amigos da DFITO: Mariana, Carmen, Ilza, Renata, Eduardo, Ana Paula, Marcela, Gláucia, Renato, Morísis, Juninho. Aos pesquisadores, funcionários, estagiários e amigos das demais divisões do CPQBA. Pela amizade e ajuda em todos os momentos, pelas valiosas críticas e sugestões, ensinamentos e pelo carinho demonstrado.
- Mais fácil aprender Japonês em *Braille*. Ao Adilson e Marili, pela paciência ao conseguir do massas um sim (1 x 1) enquanto ele insistia em um não (0 X 0).
- Ao amigo Ricardo Oliveira pelo incentivo ao uso da goma do cajueiro e por ter compartilhado experiências no início do trabalho.
- À técnica Clauzinete da FEM/UNICAMP pela metalização dos *stubs*.
- Obrigado a todos demais que colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

“PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO FUNCIONAL DE MICROCÁPSULAS OBTIDAS POR *SPRAY DRYING*, CONTENDO EXTRATO DE CAFÉ CRIOCONCENTRADO”

Autor: Rodney A. F. Rodrigues

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

A microencapsulação em *spray dryer* tem sido amplamente empregada na indústria alimentícia, visando a proteção do recheio. Atualmente, a goma arábica e a maltodextrina são utilizadas como material de parede e a goma do cajueiro ainda não foi estudada para esta finalidade. Com isso, o objetivo deste trabalho, foi avaliar a retenção de voláteis, após a microencapsulação de extrato de café pela técnica de *spray drying*, utilizando-se maltodextrina, goma arábica e goma do cajueiro como agentes microencapsulantes. As microcápsulas obtidas foram caracterizadas por *Karl Fischer*, proteína, atividade de água e distribuição do tamanho de partículas. Além disso, foi avaliada a estabilidade física e química por microscopia eletrônica de varredura e Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas (CG-EM). A extração assistida por microondas foi empregada para a extração do recheio, devido a sua simplicidade operacional, rapidez e por permitir a extração de várias amostras ao mesmo tempo. A identidade dos compostos contidos no recheio, foi sugerida por comparação dos espectros de massas com os da biblioteca NIST. O perfil cromatográfico obtido por CG-EM para as diferentes amostras de microcápsulas demonstrou uma similaridade na avaliação qualitativa. A análise sensorial foi realizada com 39 provadores, utilizando-se as microcápsulas em estudo, comparadas a um padrão de café instantâneo em pó, obtido em *spray dryer*. Foi observado que não houve diferença significativa entre as microcápsulas testadas e o padrão.

ABSTRACT

"PREPARATION, CHARACTERIZATION AND FUNCTIONAL EVALUATION OF MICROCAPSULES OBTAINED BY SPRAY DRYING, CONTAINING CRYOCONCENTRATED COFFEE EXTRACT"

Author: Rodney A. F. Rodrigues

Supervisor: Prof. Dr. Carlos R. F. Grosso

Microencapsulation using spray dryer has been widely used in food industry, seeking core protection. Nowadays, the gum arabic and maltodextrin have been used as wall material, but cashew gum was still not studied as a microcapsule for this purpose. This way, the objective of this work was studied the volatile retention of coffee extract during microencapsulation by a spray drying technique using maltodextrin, gum arabic and cashew gum as microencapsulating agents. The microcapsules obtained were characterized by *Karl Fischer*, protein, water activity, particle size distribution. Besides, the physical and chemical stability were studied by scanning electron microscopy and Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS). Microwave assisted extraction was used for core extraction, who allows operacional simplicity, rapid extraction and multiple extraction at same time. The identities of the compounds in the core were suggested by comparison of their mass spectra with those of the NIST's library spectra. The chromatographic profile of microcapsules samples obtained by GC-MS was similar in the qualitative evaluation. A sensory analysis was carried out with 39 consumers, comparing the studied microcapsules with instantaneous coffee powder standard obtained by spray drying. It was observed that there was not a significant difference between the microcapsules and the standard.

SUMÁRIO

	página
Lista de Siglas, Abreviaturas e Símbolos.....	xiii
Lista de Tabelas.....	xv
Lista de Figuras.....	xviii
1. INTRODUÇÃO.....	01
Objetivos	04
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	05
2.1. Introdução.....	07
2.2. Microcápsulas.....	07
2.3. Processos de obtenção de microcápsulas	11
2.3.1. <i>Spray drying</i>	12
2.4. Material formador de parede	19
2.4.1. Maltodextrina.....	20
2.4.2. Goma Arábica.....	22
2.4.3. Goma do Cajueiro.....	27
2.5. Material de recheio	30
2.5.1. Extrato de café crioconcentrado.....	30
2.6. Extração de aroma de café: Metodologias.....	33
2.6.1. Extração por <i>Likens-Nickerson</i>	34
2.6.2. Microextração em fase sólida.....	35
2.6.3. Extração assistida por microondas.....	39
2.6.4. Extração assistida por ultra som (sonicação).....	42
2.7. Cromatografia gasosa na análise de café.....	43
2.8. Avaliação do aroma e sabor do café, por análise sensorial.....	50
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	55

3.1. Material.....	57
3.1.1. Material de parede.....	57
3.1.2. Material de recheio.....	58
3.1.3. Material para <i>SPME</i> , <i>headspace</i> e injeção direta de sólidos.....	59
3.1.4. Reagentes e equipamentos.....	60
3.2. Métodos.....	61
3.2.1. Purificação da goma do cajueiro.....	61
3.2.2. Obtenção de microcápsulas por <i>spray drying</i>	63
3.2.3. Determinação da umidade por <i>Karl Fischer</i>	66
3.2.4. Determinação do teor de proteínas.....	66
3.2.5. Determinação da atividade de água.....	66
3.2.6. Determinação da distribuição do tamanho de partículas.....	67
3.2.7. Extração do recheio das microcápsulas.....	67
A) Extração por <i>Likens- Nickerson</i>	67
B) Microextração em fase sólida.....	68
C) Extração assistida por ultra som.....	70
D) Extração assistida por microondas.....	70
3.2.8. Análise em CG-EM: Métodos de injeção.....	72
A) Injeção direta.....	72
B) Injeção <i>on column</i>	72
C) Injeção direta de sólidos.....	73
D) <i>Headspace</i>	75
E) Injeção automática.....	75
3.2.9. Estudo da estabilidade física e química das microcápsulas.....	77
3.2.9.1. Estabilidade física: Microscopia eletrônica de varredura.....	77
3.2.9.2. Estabilidade química: CG-EM.....	78
3.2.10. Análise sensorial.....	80
3.2.11. Análise por componentes principais.....	83

4.	RESULTADOS	E	85
DISCUSSÃO.....			
4.1. Rendimento do processo de purificação da goma do cajueiro.....			87
4.2. Determinação de umidade e proteína do material de parede.....			87
4.3. Definição da temperatura de secagem e da razão recheio/sólidos totais.....			88
4.4. Obtenção das microcápsulas em escala piloto.....			91
4.5. Determinação de umidade e atividade de água das microcápsulas....			92
4.6. Determinação do diâmetro médio das microcápsulas de ECC.....			92
4.7. Distribuição do tamanho de partículas.....			93
4.8. Extração do recheio das microcápsulas.....			96
A) Extração por <i>Likens- Nickerson</i>			96
B) Extração assistida por ultra som.....			100
C) Extração assistida por microondas.....			102
4.9. Diferentes técnicas empregadas em CG-EM.....			105
A) Injeção direta.....			105
B) Injeção <i>on column</i>			105
C) Injeção direta de sólidos.....			106
D) <i>Headspace</i> direto.....			107
E) <i>SPME</i> -CG-EM.....			109
4.10. Estudo da estabilidade física e química das microcápsulas.....			111
4.10.1. Microscopia eletrônica de varredura.....			112
4.10.2. Composição das microcápsulas de café, obtida por <i>MAE</i> -CG-EM.			117
4.11. Análise sensorial.....			140
4.12. Análise por componentes principais.....			143
5. CONCLUSÕES.....			147
6. SUGESTÕES.....			151

7.	REFERÊNCIAS	155
BIBLIOGRÁFICAS.....		
APÊNDICE 1.....		173
APÊNDICE 2.....		195
APÊNDICE 3.....		227

Lista de Siglas, Abreviaturas e Símbolos

A.a.	Atividade de água
.....	
CV %.....	Coeficiente de variação percentual
CG-EM.....	Cromatografia gasosa com detector de massas
CLAE.....	Cromatografia líquida de alta eficiência
CNI.....	<i>Colloides Naturals International</i>
Da.....	Dalton
DE.....	Dextrose equivalente
DP.....	Grau de polimerização (<i>Degree of polimerization</i>)
DSC.....	Calorimetria diferencial de varredura (<i>Differential scanning calorimetry</i>)
ECC.....	Extrato de café crioconcentrado
ELN.....	Extração <i>Likens-Nickerson</i>
FDA.....	<i>Food and Drug Administration</i>
FE.....	Fase estacionária
FID.....	Detector de ionização em chamas (<i>Flame ionization detector</i>)
GA.....	Goma arábica
GCj.....	Goma do cajueiro
HS.....	<i>Headspace</i>
Hz.....	Hertz
IDS.....	Injeção direta de sólidos
IR-TFourier.....	Infra vermelho-transformata de <i>Fourier</i> (<i>Infrared-Fourier transform</i>)
kDa.....	Quilo Dalton
mA.....	Mili Ampère
MAE.....	Extração assistida por microondas (<i>Microwave assisted extraction</i>)
MAE-CG-EM....	Extração assistida por microondas-Cromatografia gasosa-

	Detector de massas
MD.....	Maltodextrina
MEV.....	Microscopia eletrônica de varredura
MHz.....	Mega Hertz
MM.....	Massa molecular
mPa.s.....	Mili Pascal por segundo
PCA.....	Análise de componentes principais (<i>Principal components analysis</i>)
PDMS.....	Polidimetilsiloxano
PTFE.....	Politetrafluoretileno (Teflon [®])
q.s.p.....	Quantidade suficiente para
SBSE.....	Extração sortiva em barras de agitação (<i>Stir bar sorptive extraction</i>)
SPME.....	Microextração em fase sólida (<i>Solid Phase Microextraction</i>)
Teflon.....	Politetrafluoretileno
Tg.....	Intervalo de temperatura de transição vítrea
Tg'	Temperatura limite de transição vítrea
TID.....	Detector termoiônico específico (<i>Thermionic detector</i>)
u.m.a.....	Unidades de massa atômica
UHT.....	Temperatura ultra-alta (<i>Ultra-high temperature</i>)
URE.....	Umidade relativa de equilíbrio
USAE.....	Extração assistida por ultra som (<i>Ultrasound assisted extraction</i>)
USP 25.....	Farmacopéia dos Estados Unidos da América 25 ^a edição (<i>The United States Pharmacopeia 25th edition- National Formulary 20th ed.</i>)
W.....	Watts

Lista de Tabelas

	página
Tabela 1	Limites de URE máxima na qual amido, maltodextrinas e xarope de milho sólido, mantém-se como pó solto..... 21
Tabela 2	Características do amido e seus hidrolisados em relação ao escurecimento não enzimático; higroscopicidade; poder edulcorante; solubilidade; viscosidade e retenção de voláteis..... 22
Tabela 3	Diferentes procedências de goma do cajueiro e sua influência na composição percentual de monossacarídeos.... 28
Tabela 4	Coluna, detector e programação de temperatura na análise por cromatografia gasosa de amostras de café, citadas em artigos científicos..... 43
Tabela 5	Especificações da goma arábica segundo a <i>CNI</i> e <i>USP 25</i> 57
Tabela 6	Especificação do fabricante para ECC, café instantâneo liofilizado e café instantâneo em pó (<i>spray drying</i>)..... 58
Tabela 7	Condições operacionais empregadas na avaliação da temperatura ideal do ar de entrada do <i>spray dryer</i> , empregando-se MD como parede e 10% de ECC com relação aos sólidos totais..... 64
Tabela 8	Condições operacionais empregadas na avaliação da temperatura ideal do ar de entrada do <i>spray dryer</i> , empregando-se MD como parede e 30% de ECC com relação aos sólidos totais. 64
Tabela 9	Condições operacionais empregadas na avaliação da razão ideal de recheio/sólidos totais, empregando-se ECC como recheio e MD como parede..... 65
Tabela 10	Condições operacionais empregadas na obtenção de

	microcápsulas de ECC em escala piloto, para todos os materiais de parede estudados.....	65
Tabela 11	Detalhes das condições operacionais utilizadas na obtenção de microcápsulas de ECC por <i>spray drying</i> , em escala piloto, com MD, GA e GCj.....	66
Tabela 12	Condição operacional utilizada para microextração em fase sólida com as fibras <i>PDMS</i> e Carboxen/ <i>PDMS</i>	68
Tabela 13	Especificações das agulhas empregadas para o ensaio de injeção direta de sólidos.....	73
Tabela 14	Critério de atribuição de notas para o experimento de análise sensorial.....	81
Tabela 15	Média e desvio padrão das replicatas de determinação de umidade e proteína do material de parede.....	87
Tabela 16	Massa e rendimento obtidos do teste de otimização da temperatura de secagem, utilizando-se MD e ECC para a produção das microcápsulas.....	89
Tabela 17	Massa e rendimento obtidos do teste de otimização da razão recheio/sólidos totais, utilizando-se MD e ECC para a produção das microcápsulas.....	89
Tabela 18	Resultados obtidos da produção de microcápsulas por <i>spray drying</i> em escala piloto, utilizando-se MD, GA e GCj como parede e ECC como recheio.....	91
Tabela 19	Média e desvio padrão das replicatas de determinação de umidade e de atividade de água das microcápsulas.....	92
Tabela 20	Média e desvio padrão das replicatas de determinação de diâmetro médio das microcápsulas de MD, GA e GCj.....	93
Tabela 21	Avaliação da repetibilidade da técnica <i>MAE</i> pelo monitoramento dos constituintes majoritários do ECC não encapsulado, com valores percentuais de área, média e coeficiente de variação.....	104

Tabela 22	Composição química dos voláteis das microcápsulas de ECC obtidas por MAE-CG-EM e um comparativo com autores citados na literatura.....	118
Tabela 23	Média e desvio padrão das notas obtidas na análise sensorial para café liofilizado em pó (padrão) e amostras de microcápsulas de ECC.....	142
Tabela 24	Análise de variância (ANOVA), para os dados obtidos no ensaio de comparação múltipla.....	142
Tabela 25	Diferenças das médias pelo teste de <i>Dunnett</i>	143
Tabela 26	Média, desvio e CV %, dos compostos monitorados no estudo de estabilidade química por CG-EM, para MD.....	229
Tabela 27	Média, desvio e CV %, dos compostos monitorados no estudo de estabilidade química por CG-EM, para GA.....	233
Tabela 28	Média, desvio e CV %, dos compostos monitorados no estudo de estabilidade química por CG-EM, para GCj.....	237

Lista de Figuras

		página
Figura 1	Ilustração de microcápsulas contendo diversos tipos de fase interna.....	08
Figura 2	Diagrama esquemático de diversos tipos de microcápsulas com múltiplo recheio.....	09
Figura 3	Ilustração de um modelo de <i>spray dryer</i> com câmara de secagem e demais acessórios.....	15
Figura 4	Mudanças no estado físico de um produto, ilustrando dentre outras, a transição do estado vítreo para o cristalino.....	16
Figura 5	Fenômenos de transição entre um pó com fluidez total até sua liquefação, em função do tempo, pelo ganho de água.....	18
Figura 6	Árvore <i>Acacia senegal</i> (Linné) Willd. e seu exsudato.....	24
Figura 7	Fragmento da estrutura molecular da goma arábica.....	26
Figura 8	Fragmento da estrutura molecular da goma do cajueiro.....	29
Figura 9	Equipamento do tipo extrator-destilador, originalmente idealizado por <i>Likens-Nickerson</i>	35
Figura 10	Ilustração do <i>holder</i> , com a fibra usada em <i>SPME</i> (detalhe) e frascos para amostragem por <i>headspace</i> e imersão direta..	37
Figura 11	Dimensões da barra sortiva de agitação e do acessório para utilização da barra no <i>headspace</i>	39
Figura 12	Ilustração das diferenças entre a técnica de aquecimento por condução e por microondas.....	42
Figura 13	Sistema adaptado para criogenia, utilizado para cromatografia gasosa de voláteis.....	46
Figura 14	Fluxograma das etapas do processo de obtenção da goma do cajueiro purificada.....	62
Figura 15	Montagem para extração de compostos voláteis, utilizando o aparelho <i>Likens-Nickerson</i>	69
Figura 16	Sistema completo utilizado para a microextração em fase	

	sólida..	69
Figura 17	Forno para extração assistida por microondas e frasco para extração, em destaque.....	71
Figura 18	Injetor do tipo <i>on column</i> para cromatografia gasosa.....	72
Figura 19	Ilustração das agulhas empregadas para injeção direta de sólidos.....	74
Figura 20	Operador injetando amostra manualmente com o auxílio de uma agulha de raquianestesia.....	74
Figura 21	Seringa <i>gastight</i> utilizada para injeção do <i>headspace</i> de amostras contendo voláteis.....	75
Figura 22	Sistema para automação das injeções em cromatografia gasosa.....	76
Figura 23	Adaptador utilizado para injeção automática de micro amostras, em cromatografia gasosa.....	76
Figura 24	Cromatograma normalizado do recheio extraído de microcápsulas de ECC, obtidos por ELN-CG-EM.....	79
Figura 25	Modelo de ficha utilizado na análise sensorial pelo teste de comparação múltipla.....	82
Figura 26	Cromatogramas normalizados do recheio de microcápsulas de MD com ECC, obtidos por MAE-CG-EM, contendo 10, 20 e 30% de recheio em relação aos sólidos totais.....	90
Figura 27	Histograma de distribuição do tamanho de partículas das microcápsulas de MD, obtido por espalhamento de luz.....	93
Figura 28	Histograma de distribuição do tamanho de partículas das microcápsulas de GA, obtido por espalhamento de luz.....	94

Figura 29	Histograma de distribuição do tamanho de partículas das microcápsulas de GCj, obtido por espalhamento de luz.....	94
Figura 30	Cromatograma do branco dos produtos SUN® e TEKSIL® após extração <i>Likens-Nickerson</i>	97
Figura 31	Cromatogramas normalizados obtidos por ELN-CG-EM, utilizando-se microcápsulas obtidas em <i>spray drying</i> , extraídas durante 1h (A) e 3 h (B).....	98
Figura 32	Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM, a partir de replicatas da extração por ELN durante 1 h, partindo-se de uma amostra de microcápsulas obtidas em <i>spray drying</i> .	99
Figura 33	Ilustração de um banho de ultra som para extração, utilizando-se microcápsulas de café, clorofórmio e água.....	101
Figura 34	Cromatogramas normalizados comparativos entre as técnicas <i>USAE</i> e <i>MAE</i> obtidos por CG-EM.....	101
Figura 35	Cromatogramas normalizados das replicatas de amostras extraídas pela técnica de <i>MAE</i> (microcápsulas de MD contendo ECC processadas em <i>spray drying</i>) obtidos por CG-EM.....	103
Figura 36	Cromatograma normalizado obtido da injeção direta de sólidos através de agulha de raquianestesia (microcápsulas de MD contendo ECC, obtidas em <i>spray drying</i>).....	107
Figura 37	Cromatograma obtido através de injeção do <i>headspace</i> direto.....	109
Figura 38	Cromatogramas normalizados comparativos entre as técnicas <i>SPME-PDMS</i> (A), <i>SPME-Carboxen/PDMS</i> (B) e <i>headspace</i> direto (C).....	110
Figura 39	Imagens obtidas através da MEV das amostras coletadas nos tempos 0 e 120 dias.....	112
Figura 40	Imagens obtidas através da MEV das microcápsulas de ECC	

	obtidas por <i>spray drying</i> , mantidas em condições controladas de URE (11%) e temperatura (40 °C).....	114
Figura 41	Imagens obtidas através da MEV das microcápsulas de ECC obtidas por <i>spray drying</i> , mantidas em condições controladas de URE e temperatura.....	115
Figura 42	Imagens obtidas através da MEV das microcápsulas de ECC, mantidas durante 30 (URE 11% e temp. 25 °C) e 120 dias (44% e 25 °C).....	116
Figura 43	Estruturas químicas do 2-furanometanol (1) e da 3-metil-1,2-ciclopentanodiona (2).....	125
Figura 44	Estruturas químicas do maltol (3) e do 5-(hidroximetil)2-furanocarboxaldeído (4).....	125
Figura 45	Estruturas químicas do ácido n-hexadecanóico (5) e do hexahidro-3-(2-metil) pirrol[1,2-a]pirazina-1,4-diona (6).....	126
Figura 46	Comportamento do 2-furanometanol, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 25 °C.....	127
Figura 47	Comportamento do 3-metil-1,2-ciclopentanodiona, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 25 °C.....	127
Figura 48	Comportamento do maltol, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 25 °C.....	128
Figura 49	Comportamento do 5-(hidroximetil)2-furanocarboxaldeído, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 25 °C.....	128

Figura 50	Comportamento do ácido n-hexadecanóico, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 25 °C.....	129
Figura 51	Comportamento do hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]pirazina-1,4-diona, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 25 °C.....	129
Figura 52	Comportamento do 2-furanometanol, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 40 °C.....	130
Figura 53	Comportamento do 3-metil-1,2-ciclopentanodiona, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 40 °C.....	130
Figura 54	Comportamento do maltol, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 40 °C.....	131
Figura 55	Comportamento do 5-(hidroximetil)2-furanocarboxaldeído, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 40 °C.....	131
Figura 56	Comportamento do ácido n-hexadecanóico, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 40 °C.....	132
Figura 57	Comportamento do hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]pirazina-1,4-diona, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 40 °C.....	132
Figura 58	Comportamento do 2-furanometanol, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 25 °C.....	133
Figura 59	Comportamento do 3-metil-1,2-ciclopentanodiona, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 25 °C.....	133

Figura 60	Comportamento do maltol, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 25 °C.....	134
Figura 61	Comportamento do 5-(hidroximetil)2-furanocarboxaldeido, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 25 °C.....	134
Figura 62	Comportamento do ácido n-hexadecanóico, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 25 °C.....	135
Figura 63	Comportamento do hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]pirazina-1,4-diona, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 25 °C.....	135
Figura 64	Comportamento do 2-furanometanol, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 40 °C.....	136
Figura 65	Comportamento do 3-metil-1,2-ciclopentanodiona, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 40 °C.....	136
Figura 66	Comportamento do maltol, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 40 °C.....	137
Figura 67	Comportamento do 5-(hidroximetil)2-furanocarboxaldeido, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 40 °C.....	137
Figura 68	Comportamento do ácido n-hexadecanóico, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 40 °C.....	138

Figura 69	Comportamento do hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]pirazina-1,4-diona, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 40 °C.....	138
Figura 70	Distribuição da frequência das notas atribuídas na análise sensorial das microcápsulas de café e do padrão de café instantâneo em pó.....	141
Figura 71	Dispersão das amostras de microcápsulas, na análise por componentes principais.....	144
Figura 72	Avaliação dos componentes principais na análise quimiométrica das amostras de microcápsulas, visualizando-se a dispersão das variáveis.....	145
Figura 73-a	Cromatograma normalizado obtido por CG-EM de microcápsulas de GCj (90 dias, URE 44%, temp. 40 °C), extraídas por MAE, com janelas expandidas entre 5 e 30 minutos.....	175
Figura 73-b	Cromatograma normalizado obtido por CG-EM de microcápsulas de GCj (90 dias, URE 44%, temp. 40 °C), extraídas por MAE, com janelas expandidas entre 30 e 53 minutos.....	176
Figura 74	Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM do ECC (extrato de café crioconcentrado), café instantâneo liofilizado e café instantâneo em pó (seco por <i>spray drying</i>), extraídos por MAE.....	177
Figura 75	Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (tempo zero), extraídas por MAE.....	178

Figura 76	Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (7 dias, URE 11%, temp. 25 °C), extraídas por <i>MAE</i>	179
Figura 77	Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (7 dias, URE 11%, temp. 40 °C), extraídas por <i>MAE</i>	180
Figura 78	Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (7 dias, URE 44%, temp. 25 °C), extraídas por <i>MAE</i>	181
Figura 79	Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (7 dias, URE 44%, temp. 40 °C), extraídas por <i>MAE</i>	182
Figura 80	Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (21 dias, URE 11%, temp. 25 °C), extraídas por <i>MAE</i>	183
Figura 81	Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (21 dias, URE 11%, temp. 40 °C), extraídas por <i>MAE</i>	184
Figura 82	Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (21 dias, URE 44%, temp. 25 °C), extraídas por <i>MAE</i>	185
Figura 83	Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (21 dias, URE 44%, temp. 40 °C), extraídas por <i>MAE</i>	186
Figura 84	Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (90 dias, URE 11%, temp. 25 °C), extraídas por <i>MAE</i>	187

Figura 85	Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (90 dias, URE 11%, temp. 40 °C), extraídas por <i>MAE</i>	188
Figura 86	Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (90 dias, URE 44%, temp. 25 °C), extraídas por <i>MAE</i>	189
Figura 87	Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (90 dias, URE 44%, temp. 40 °C), extraídas por <i>MAE</i>	190
Figura 88	Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (120 dias, URE 11%, temp. 25 °C), extraídas por <i>MAE</i>	191
Figura 89	Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (120 dias, URE 11%, temp. 40 °C), extraídas por <i>MAE</i>	192
Figura 90	Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (120 dias, URE 44%, temp. 25 °C), extraídas por <i>MAE</i>	193
Figura 91	Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (120 dias, URE 44%, temp. 40 °C), extraídas por <i>MAE</i>	194
Figura 92	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 8 a 9,9 min.....	197
Figura 93	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 10 a 14,2 min.....	198

Figura 94	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 14,3 a 15,5.....	199
Figura 95	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 16,8 a 17,8 min.....	200
Figura 96	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 19,1 a 20,8 min.....	201
Figura 97	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 20,9 a 22,7 min.....	202
Figura 98	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 23,5 a 24,1 min.....	203
Figura 99	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 24,2 a 25,1 min.....	204
Figura 100	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 25,6 a 26,8 min.....	205
Figura 101	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 28,5 a 29 min.....	206
Figura 102	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 29,2 a 30,1 min.....	207

Figura 103	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 30,11 a 30,4 min.....	208
Figura 104	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 30,6 a 31,4 min.....	209
Figura 105	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 31,65 a 32,1 min.....	210
Figura 106	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 32,4 a 33,8 min.....	211
Figura 107	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 34,1 a 34,7 min.....	212
Figura 108	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 34,7 a 35,2 min.....	213
Figura 109	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 35,6 a 36,5 min.....	214
Figura 110	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 36,7 a 37,2 min.....	215
Figura 111	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 37,2 a 38,1 min.....	216

Figura 112	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 38,2 a 39 min.....	217
Figura 113	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 39,3 a 39,9 min.....	218
Figura 114	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 40,4 a 40,9 min.....	219
Figura 115	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 41,2 a 42,2 min.....	220
Figura 116	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 42,5 a 43,4 min.....	221
Figura 117	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 43,5 a 44,5 min.....	222
Figura 118	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 44,8 a 45,6 min.....	223
Figura 119	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 47,9 a 48,7 min.....	224
Figura 120	Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 49,3 a 53 min.....	225

1. INTRODUÇÃO

O café é um dos produtos com maior movimentação financeira nas bolsas de valores nos diversos continentes e sua bebida é bastante apreciada em inúmeros países, apesar dela não possuir valor nutricional relevante, sendo consumida apenas pelos efeitos psicológicos e fisiológicos relacionados à presença da cafeína, pelo prazer e satisfação que seu aroma e sabor proporcionam (Moreira et al., 2000).

No comércio internacional, os grãos de café não torrados perdem em importância apenas para o petróleo. O Brasil é, sem dúvida, um dos maiores produtores de café do mundo. Os grãos de café verde e seus derivados manufaturados (café torrado e solúvel) são produtos fundamentais na balança comercial brasileira, destinados principalmente à exportação. Seu cultivo, bem como a produção industrial, são responsáveis por grande quantidade de empregos e geram divisas de tal envergadura que as tornam uma atividade fundamental do ponto de vista econômico (Moreira et al., 2000; de Maria *et al.*, 1999).

A obtenção de extratos secos de café por *spray drying* ou liofilização são recursos empregados pela indústria no aproveitamento das safras excedentes, sendo seu uso aceito pelo consumidor devido à facilidade de utilização e qualidade quase inalterada, principalmente pela liofilização, por tratar-se de um processo a baixas temperaturas.

A técnica de microencapsulação tem sido aplicada em diversas áreas, incluindo a de alimentos, principalmente no que se refere aos óleos essenciais. Diversos materiais podem ser empregados para obtenção de microcápsulas dentre eles os exsudatos de algumas árvores. Um exemplo clássico é o da *Acacia senegal* que fornece a goma arábica, exsudato típico de árvores da África e portanto adquirido por importação. Neste contexto, o exsudato da árvore *Anacardium occidentale*, fornecedora da goma do cajueiro, pode ser uma alternativa viável como substituinte da importação da goma arábica o que custa ao país cerca de 1 milhão e 900 mil dólares/ano. A resina do cajueiro tem propriedades inseticida e emulsificante e cada planta pode produzir em média 700 g/ano desta resina (de Paula e Rodrigues, 1995).

A substituição da resina da *Acacia* pela resina do cajueiro já tem ocorrido em usos como cola, clarificante de sucos, aglutinante de cápsulas e comprimidos, aditivo em cosméticos, sucos, cerveja e sorvetes, também na produção de tintas e vernizes (Farias, 2003), porém nenhum estudo foi encontrado propondo seu uso como substituinte para aplicação em microcápsulas.

OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi microencapsular o extrato crioconcentrado de café empregando-se materiais tradicionais de parede (maltodextrina e goma arábica) e um material alternativo, a goma do cajueiro. Além disto, o objetivo foi avaliar a estabilidade das microcápsulas com relação à temperatura, umidade, caracterizá-las segundo tamanho e distribuição de partículas, morfologia externa, perfil cromatográfico qualitativo, e avaliar o grau de diferença entre as amostras e um padrão, na análise sensorial.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Introdução

Polímeros naturais ou sintéticos têm sido usados como aditivos na indústria alimentícia, na indústria farmacêutica e de cosméticos, na agricultura e outras áreas. As principais preocupações na escolha de uma boa matéria-prima estão relacionadas a seu custo, facilidade de obtenção e aspectos de qualidade, onde é desejável alta pureza, boas propriedades mecânicas, baixa toxicidade, alta degradação no meio ambiente e boa compatibilidade com outras substâncias.

O progresso científico tem propiciado polímeros cada vez mais sofisticados. Estratégias promissoras, como por exemplo a modificação química, tendem a melhorar as características do polímero. Porém, estas mudanças acarretam custos e, algumas vezes, são insuficientes para atingir-se determinadas finalidades, o que tem intensificado a busca por outros polímeros mais apropriados e específicos. Outra estratégia é a mistura de polímeros, geralmente polímeros naturais com sintéticos, que visa a obtenção de misturas com propriedades melhoradas, que satisfaçam determinado requisito.

2.2. Microcápsulas

Microcápsulas são pequenas partículas formadas por finas camadas poliméricas, podendo ser aplicáveis a sólidos, líquidos ou gases e que podem liberar seu conteúdo sob velocidade e condições específicas (Sparks, 1981).

O conceito de microcápsula surgiu da idealização do modelo de uma célula em que a membrana controla as trocas com o meio externo (Ré, 2000).

As microcápsulas consistem em uma camada de polímero que atua como um filme protetor, isolando a substância ativa, podendo ser encontradas na forma de uma membrana contínua ou porosa contendo um núcleo ou múltiplos núcleos, podendo apresentar diferenças no formato e tamanho dependendo do processo e do polímero utilizado (Ré, 2000; Salib, 1997).

Um diagrama esquemático segundo Balassa e Fanger (1971), para microcápsulas contendo diversos tipos de fase interna, pode ser visto na Figura 1, a seguir, bem como microcápsulas com múltiplo recheio na Figura 2.

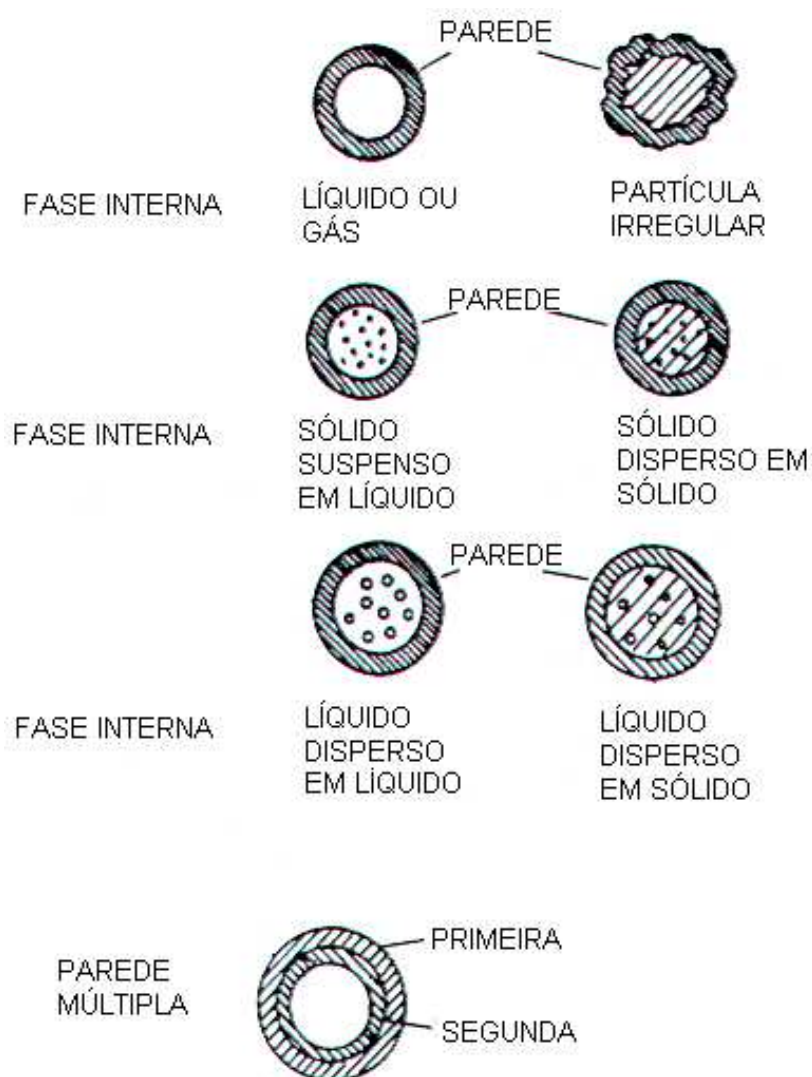


Figura 1. Ilustração de microcápsulas contendo diversos tipos de fase interna.
(Balassa e Fanger, 1971)

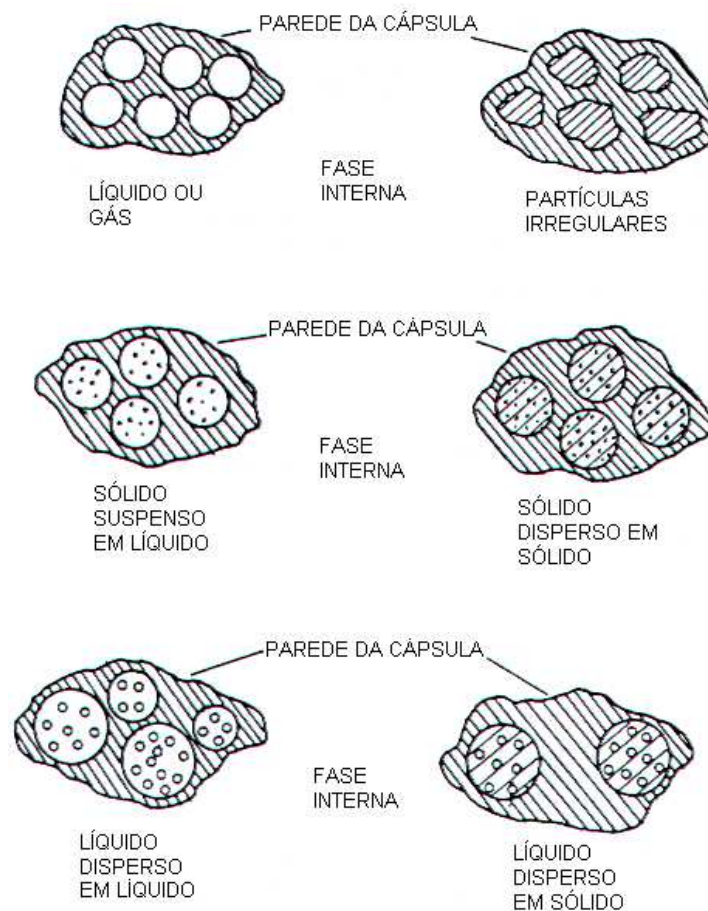


Figura 2. Diagrama esquemático de diversos tipos de microcápsulas com múltiplo recheio.

(Balassa e Fanger 1971)

De acordo com seu tamanho, as cápsulas podem ser classificadas em nano ($< 0,2 \mu\text{m}$), micro ($0,2$ a $500 \mu\text{m}$) ou macropartículas ($> 500 \mu\text{m}$). De acordo com a arquitetura, as microcápsulas podem ser do tipo reservatório, onde o núcleo fica concentrado próximo ao centro, rodeado por um filme contínuo ou do tipo matriz onde o núcleo é disperso uniformemente pela matriz (Ré, 1998).

A tecnologia de microencapsulação envolve basicamente o controle da difusão, a identificação de materiais de coberturas adequados e o processo de fabricação das mesmas (Thies, 1995). Os diferentes tipos de polímero aplicáveis a

esta técnica podem levar a produção de microcápsulas com variabilidade em suas propriedades como porosidade e tamanho, permitindo uma extensa e variada aplicação, tendo em vista que muitos são os tipos de recheios disponíveis (Wilaert e Baron, 1996).

A ampla faixa de magnitude em relação à porosidade da membrana é tanta que permite a retenção de moléculas pequenas como glicose (180 Da) ou o fluxo controlado de moléculas grandes como imunoglobulinas (155 KDa). Desta forma, o usuário dispõe de uma ferramenta extremamente útil e com grande flexibilidade para a criação de produtos baseados nesta tecnologia (Wilaert e Baron, 1996).

A área farmacêutica, usando uma técnica denominada *pan coating*, empregada para revestimento de fármacos para proteção gástrica, seguido de compressão, foi a primeira a usar o conceito de encapsulação para obtenção de partículas maiores que 600 µm. Posteriormente, constituintes voláteis de laranja foram encapsulados em goma arábica, mas um produto bem sucedido só foi obtido nos anos 50 com cápsulas contendo um agente corante, aplicados na cobertura de papel para a substituição do papel carbono. O sucesso deste desenvolvimento estimulou uma enorme concentração de pesquisas nesta área, gerando inúmeras aplicações tecnológicas. Dentre as principais, incluem-se produtos relacionados a fotocopiadoras: impressão térmica, *toners* para fotocópias, coleta de imagens por meios ópticos; produtos agroquímicos: herbicidas, repelentes e pesticidas; produtos farmacêuticos para consumo oral ou injetáveis; cosméticos; ingredientes alimentícios; adesivos; agentes de cura e encapsulação de células vivas, incluindo enzimas e microrganismos (Thies, 1995).

A microencapsulação e o controle liberado de fragrâncias e aromas revolucionaram a indústria de alimentos e fragrâncias, constantemente interessada em aperfeiçoar o aroma, a estabilidade, o valor nutricional e a aparência (Ré, 1998).

A liberação do conteúdo do recheio das microcápsulas pode ocorrer através de mecanismos como aquecimento, biodegradação, difusão, dissolução, mudança de pH ou ruptura mecânica (Whorton, 1995). A difusão, por sua vez, é regida por

um gradiente de concentração e de forças atrativas intermoleculares (Shahidi e Han, 1993), controlada pela solubilidade e permeabilidade do recheio através da parede (Reineccius, 1995).

2.3. Processos de obtenção de microcápsulas

As técnicas empregadas para a obtenção de microcápsulas envolvem estudos do mecanismo de liberação do recheio, de sua susceptibilidade à decomposição, distribuição do tamanho de partícula e das propriedades físico-químicas, sendo que a escolha do método de produção dependerá da aplicação desejada para a microcápsula.

A terminologia para designar a parede da microcápsula algumas vezes poderá ser encontrada como encapsulante, membrana, concha, casca, cobertura ou revestimento. Com relação ao recheio, o mesmo acontece, podendo ser encontrados os termos núcleo, encapsulado, ingrediente ativo, fase interna ou ingrediente interno (Versic In Risch e Reineccius, 1988).

Segundo Ré (2000); Shahidi e Han, 1993; Jackson e Lee (1991) e Versic (1988), as técnicas de microencapsulação e seus respectivos tamanhos podem ser divididas em três grupos:

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

Além dos parâmetros inerentes ao processo de encapsulação, a retenção do agente ativo nas cápsulas é governada por fatores relacionados à natureza

química do recheio, incluindo a massa molecular, a funcionalidade química, a polaridade e a volatilidade relativa (Chang *et al.*, 1988). No caso da parede das cápsulas, a capacidade de retenção está associada principalmente ao estado físico do encapsulado, e às suas características físico-químicas como a massa e conformação molecular, além de sua funcionalidade química (Whorton e Reineccius, 1995; Whorton, 1995).

2.3.1. *Spray drying*

O conteúdo de água de um alimento pode ser definido como o teor de água contido no alimento através da determinação da água total. Esse valor não permite saber como a água está ligada ao alimento, devendo-se avaliar a água livre através da determinação da atividade de água. A diminuição da atividade de água proporciona inibição do crescimento microbiano e de reações enzimáticas e pode ser alcançada com a desidratação de um produto (Bobbio e Bobbio, 2001). A desidratação permite também a redução no peso e na densidade do produto, o que reduz custos com transporte e armazenamento (Fellows, 1990).

Dentre os métodos físicos de microencapsulação, a técnica de *spray drying* é certamente a técnica mais antiga empregada na indústria de alimentos. Segundo Wendel e Çelik (1998); Filková e Mujumdar (1995), embora o *spray drying* seja uma tecnologia cara em razão do alto custo do equipamento, muitas são as razões pelas quais a mesma é muito utilizada apesar deste limitante. Estas vantagens incluem a obtenção de partículas de alta qualidade (uniformes e esféricas), a possibilidade de secar produtos a pressão atmosférica, a facilidade em relação à produção de grandes volumes em operação contínua utilizando-se equipamentos de fácil operação, com boa eficiência, a ampla aplicabilidade e flexibilidade da técnica por permitir o processamento de várias matérias primas e rapidez, que somados possibilitam a comercialização de um produto a baixo custo.

Devido aos altos custos relacionados aos equipamentos, o processo de *spray drying* nem sempre é considerado uma opção viável. Entretanto, quando um

tipo especial de aplicação é necessário, microcápsulas por exemplo, esse processo pode ser uma alternativa mais eficiente que os processos tradicionais (Wendel e Çelik, 1998).

Segundo Leite (2001), as variáveis de processo que podem afetar as propriedades de produtos obtidos por *spray drying* e que devem ser cuidadosamente estudadas e ajustadas para ter-se uma boa produtividade e reprodutibilidade são:

- Temperaturas do ar de entrada e de saída;
- Fluxo de ar ou do fluído de arraste;
- Distribuição de temperatura e umidade;
- Tempo de residência;
- Geometria da câmara.

Além das propriedades inerentes ao processo, existem as propriedades inerentes ao produto, as quais devem ser avaliadas, tais como:

- Densidade e volume aparente;
- Distribuição e tamanho da partícula;
- Umidade;
- Tendência a aglomeração;
- Retenção da qualidade desejada (aroma, cor, valor alimentício dentre outras) (Leite, 2001).

Ao contrário do que se imagina à respeito de uma técnica que utiliza altas temperaturas, sua rápida evaporação mantém a temperatura das gotículas relativamente baixa, podendo-se assim aplicá-la sem afetar o produto final, possibilitando a secagem de produtos sensíveis ao calor; produtos biológicos e farmacêuticos (Ré, 2000; Filková e Mujumdar, 1995). Os pós produzidos por *spray drying* (atomização) apresentam seus componentes no estado amorfo ou vítreo (Aguillera *et al.*, 1995).

Segundo Rosemberg *et al.* (1990), a secagem por *spray drying* baseia-se na teoria da difusão seletiva onde ocorre uma redução no coeficiente de difusividade da água e dos constituintes da amostra durante a secagem, porém,

como resultado da diferença de massa molecular, a redução é mais pronunciada para os voláteis e quando inicia-se a formação de uma crosta a difusividade dos voláteis é tão baixa que ocorre a encapsulação na matriz sólida enquanto a água ainda difunde através da crosta, que passa a funcionar como uma membrana seletiva. O aumento na concentração de sólidos reduz o tempo para a formação desta crosta reduzindo a perda de voláteis. A teoria pode explicar, portanto, porque os voláteis são perdidos principalmente nos primeiros estágios da secagem enquanto ocorre a perda de água numa taxa constante. A perda pode ocorrer também pelo arraste do volátil que ao migrar para a superfície da gota perde-se com a passagem do ar quente.

Na indústria alimentícia, as mais freqüentes aplicações da microencapsulação destinam-se a: retenção de compostos voláteis e sua liberação sob condições pré-definidas; evitar a transferência do recheio para o meio externo ou sua degradação frente a condições adversas como luz, oxigênio, umidade e ingredientes reativos; prevenção de aglomerados e promoção de uma melhor manipulação do recheio na forma de microcápsulas, através da redução da higroscopicidade e aumento da uniformidade; transformação de líquidos em sólidos para uso em sistemas secos; controle da velocidade de liberação do conteúdo das microcápsulas a fim de efetuar o proposto retardamento até o estímulo correto; mascarar o sabor e o odor do conteúdo do recheio das microcápsulas (Ré, 1998; Shahidi e Han, 1993).

O *spray dryer* é um equipamento simples de ser utilizado e seu emprego está bastante difundido em pesquisa e produção. Um esquema básico deste tipo de equipamento está ilustrado na Figura 3.

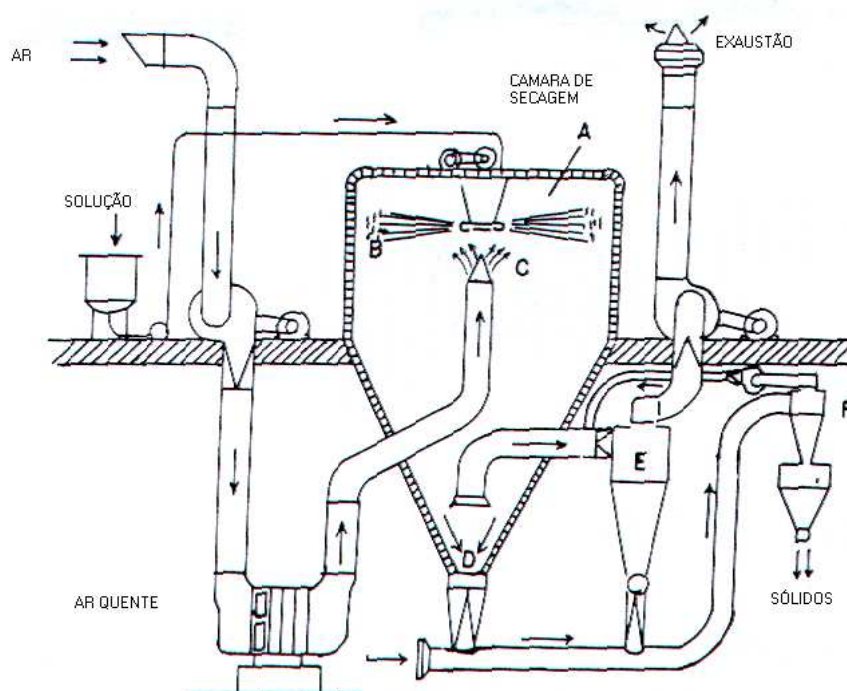


Figura 3. Ilustração de um modelo de *spray dryer* com câmara de secagem e demais acessórios.

A: Corpo principal, B: Atomização, C: Ar para secagem, D: Partículas maiores secas, E e F: Ciclones para partículas finas secas.
(Balassa *et al.*, 1971)

A secagem é um dos processamentos mais freqüentes em alimentos. Na maioria dos processos de secagem uma quantidade significativa do produto seco permanece no estado amorfo, devido ao tempo insuficiente para ocorrer a cristalização. Dependendo da taxa de secagem, o produto seco obtido poderá conter parte do material na forma cristalina (Bhandari e Howes, 1999).

As mudanças no estado físico de um produto, ilustrando dentre outras, a transição do estado vítreo para o cristalino, estão ilustrados na Figura 4.

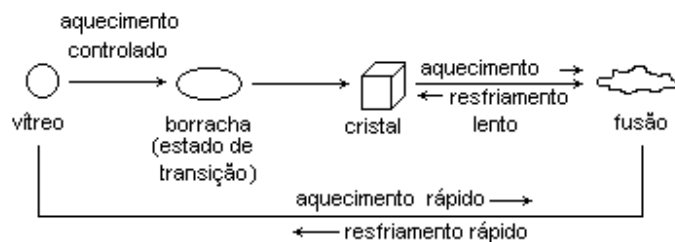


Figura 4: Mudanças no estado físico de um produto, ilustrando dentre outras, a transição do estado vítreo para o cristalino.

(Bhandari e Howes, 1999)

O estado físico é um fator determinante na velocidade das reações químicas e, conseqüentemente, importante na retenção de voláteis. Matrizes desidratadas rapidamente atingem o estado vítreo, caracterizado pela baixa mobilidade molecular, onde a difusão dos constituintes ocorrerá através dos poros da matriz. Na presença de água ocorrerá a transição do estado vítreo para o borrachento, aumentando a difusão e a mobilidade molecular. O aumento contínuo do conteúdo de água ocasionará o colapso ou rompimento da matriz, pelo efeito plasticizante da água, onde a matriz não conseguirá mais suportar seu próprio peso. Quando a matriz passa do estado vítreo para o cristalino ocorre a perda de voláteis (Goubet *et al.*, 1998).

A alta viscosidade das soluções supersaturadas causa uma limitação do movimento molecular dificultando a formação de cristais. A consistência elastomérica, de quase borracha, poderá ser atingida. Pela diminuição da temperatura ou perda de água por evaporação, tais soluções passam a um estado vítreo. Em tais condições, a estimativa de vida de prateleira do alimento com base nos dados de atividade de água são incertos, pois agora os efeitos predominantes são devidos a equilíbrios cinéticos relacionados ao fator tempo. O movimento das moléculas passa a ser o fator de estabilidade ou instabilidade do produto (Bobbio e Bobbio, 2001).

A temperatura de transição vítrea (T_g) é definida como o intervalo de temperatura de transição entre uma solução supersaturada e o estado vítreo e é

uma ferramenta importante no estudo do mecanismo dos processos de deteriorações físicas e físico-químicas em produtos alimentícios e no controle da sua vida de prateleira. A T_g' é a temperatura limite de transição vítrea na qual só ocorrerá um aumento na concentração da solução supersaturada com o resfriamento do produto. Abaixo da temperatura limite de transição vítrea espera-se que o produto esteja numa condição estável; acima dela as alterações dependerão da diferença entre a T_g' e a temperatura de estocagem (Bobbio e Bobbio, 2001; Champion *et al.*, 2000).

Se a curva da temperatura de transição vítrea de um produto puder ser manipulada a ponto de manter-se acima da temperatura de estocagem de um determinado produto é possível tornar os processos cinéticos de decomposição mais lentos. Esta manipulação é possível, por exemplo, com a adição de materiais com alto valor de T_g , melhorando a estabilidade de pós alimentícios por agirem como anti umectantes. A adição destes compostos é fundamental para diminuir o efeito plasticizante da água, a qual pode aumentar em cerca de 10 °C a T_g com a incorporação de apenas 0,01 g de água por grama de produto (Aguillera *et al.*, 1995; Schenz, 1995).

Segundo Mothé e Rao (2000), a curva de T_g da goma arábica e da goma do cajueiro obtida por calorimetria diferencial de varredura (DSC), possuem dois estágios de decomposição, um a 100 °C relativo a perda de água e outro a 252 °C (T_g'). Segundo Levine e Slade (1992), a T_g' da maltodextrina com DE 10 é de 160 °C e esta medida tem um comportamento em função do grau de dextrose equivalente, ou seja, o valor de T_g' diminui com o aumento do grau de dextrose equivalente. Para outras maltodextrinas os valores encontrados são: 188 °C para DE 5 e 121 °C para DE 25 (Levine e Slade, 1992).

As alterações que podem ocorrer neste estágio como escurecimento não enzimático, oxidação, aglomeração, cristalização, perda de voláteis, colapso, liquefação é que determinarão a dureza, a textura, a maciez, as propriedades de borracha e viscosidade de um produto, uma vez que a estabilidade de um alimento é dependente do seu conteúdo de água e, conseqüentemente, da temperatura de transição vítrea (Bobbio e Bobbio, 2001; Champion *et al.*, 2000).

Segundo Aguillera *et al.* (1995), apesar de algumas vezes o fenômeno de aglomeração ser útil para melhorar a característica de fluxo, diminuir densidade no empacotamento, deixar a matéria livre de pó e facilitar a dissolução em líquidos, na maioria das vezes, o fenômeno pode ser indesejável levando a liquefação do material. A aglomeração é um fenômeno no qual um pó, com um fluxo livre, é transformado em pequenos aglomerados através da formação de pontes de ligação iniciando-se uma deformação superficial e em seguida em aglomerados maiores com formação de um material adesivo com a consolidação irreversível das pontes, com a funcionalidade prejudicada e que pode atingir estágios mais avançados como a compactação, tendo perda de integridade do sistema e a liquefação através de uma cinética tempo dependente em virtude do alto conteúdo de umidade. Os fenômenos desde a fluidez até a liquefação estão ilustrados a seguir na Figura 5.

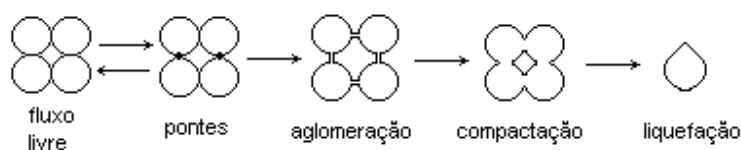


Figura 5: Fenômenos de transição entre um pó com fluidez total até sua liquefação, em função do tempo, pelo ganho de água.

(Aguillera *et al.* 1995)

Vários outros atributos devem ser considerados na retenção de aromas durante a secagem por *spray drying*, dentre eles, a natureza química do recheio e da parede. Quanto ao recheio os principais fatores que determinam a retenção de voláteis são: massa molecular, grupos químicos, polaridade e volatilidade relativa dos componentes do recheio. Via de regra, quanto maior a massa molecular dos componentes do recheio maior a sua retenção e quanto menor a volatilidade relativa e a polaridade dos componentes do recheio, maior será sua retenção. Isto pode ser explicado pela grande solubilidade dos compostos polares em água,

como consequência ocorrerá uma maior difusão através da parede durante a secagem ou a estocagem, fato este minimizado para os compostos apolares. Quanto aos grupos químicos, exceto para alguns casos, ocorre uma retenção na seguinte ordem: álcoois > cetonas $\geq$ ésteres > aldeídos > ácidos carboxílicos (Goubet *et al.*, 1998).

2.4. Material formador de parede

O primeiro passo no processo de encapsulação é a seleção de um polímero adequado para a parede. Este deve ter boas propriedades emulsificantes, ser um bom formador de filmes, ter baixa viscosidade mesmo em soluções com alto teor de sólidos, apresentar baixa higroscopicidade, baixo custo, não possuir sabor desagradável, ser estável e oferecer boa proteção ao ingrediente encapsulado (Shahidi e Han, 1993).

A escolha do material de parede depende de propriedades químicas e físicas do conteúdo das microcápsulas, do processo utilizado para formar a microcápsula e das propriedades finais desejáveis das mesmas (Nori, 1996).

Dentre os fatores que podem alterar a retenção do recheio na microencapsulação estão, massa molecular, conformação, função química, estado físico do encapsulado, espessura e área superficial da parede (Goubet *et al.*, 1998).

Os materiais mais utilizados como agentes encapsulantes incluem: gomas (alginato de sódio, carragena, goma arábica); carboidratos (açúcares, amido, dextrinas, xarope de milho); celuloses (acetilcelulose, carboximetilcelulose, etilcelulose, metilcelulose, nitrocelulose); lipídeos (ácido esteárico, ceras, diglicerídeos, gorduras hidrogenadas, monoglicerídeos, óleos, parafina e triestearina); proteínas (albumina, caseína, gelatina, glúten). Devido a dificuldade de encontrar-se um polímero ideal, a utilização de combinações de diferentes tipos de agentes formadores de cobertura tem sido testada (Shahidi e Han, 1993).

A habilidade dos carboidratos em reter voláteis durante o processo de secagem por *spray drying* tornou-os bastante utilizáveis como material de parede (Goubet *et al.*, 1998).

O uso de gomas naturais, provenientes dos exsudatos e extratos de plantas, vem tomando grande impulso pelas múltiplas e lucrativas possibilidades de industrialização e pelo excelente mercado internacional: um bilhão de libras-peso é consumido nos Estados Unidos, onde o crescente uso excede 8% ao ano (Farias, 2003).

2.4.1. Maltodextrina

Maltodextrina (MD) é, por definição, um amido modificado. Este polímero é obtido a partir da conversão do amido, consistindo numa cadeia de unidades de α -D-glicose (dextrose), conectadas através de ligações do tipo α (1 $\rightarrow$ 4), sendo o polímero mais barato dentre todos os disponíveis para encapsulação (Kenyon e Anderson, 1988; BeMiller e Whistler, 1996).

A MD pode ser obtida pela torrefação de amido de milho a elevadas temperaturas, com ou sem adição de catalisadores ácidos ou enzimáticos, o que ocasiona sua hidrólise. Dependendo da condição do processo pode-se obter dextrinas de coloração branca ou amarela (Rapaille e Vanhemelrijck, 1997). Segundo Reineccius (1991), maltodextrina e xarope de milho sólido só são considerados naturais quando o processo de hidrólise utilizado é o enzimático.

Os hidrolisados são comumente classificados através de seu grau de polimerização (DP) e de dextrose equivalente (DE) podendo variar de 5 a 95. O aumento do grau de DE aproxima o hidrolisado às propriedades da dextrose, assim como sua diminuição aproxima às propriedades do amido (Murray e Luft, 1973). A hidrólise do amido de milho, obtida com valores de DE entre 20 e 60, resulta em uma mistura de moléculas denominada “xarope de milho sólido” que apresenta leve doçura e capacidade em absorver umidade. A maltodextrina é um

produto da hidrólise do amido, que tem valores de dextrose equivalente menores que vinte, possui baixa higroscopicidade e não possui poder edulcorante.

Praticamente todas as maltodextrinas comercializadas são vendidas na forma seca com umidade de cerca de 4% e com DE variando de 5 a 19, com porcentagem de dextrose livre de 0,5 a 3% em média. Com este polímero, é possível obter-se soluções com 40 a 70% de sólidos solúveis, mesmo à temperatura ambiente (BeMiller e Whistler, 1996; Reineccius, 1991).

Uma das grandes vantagens dos hidrolisados de amido em relação a outros materiais de parede, como a goma arábica por exemplo, é a baixa viscosidade. Enquanto uma solução de hidrolisado de amido na concentração de 30% e com DE entre 10 e 36 apresenta viscosidade de 15 a 30 mPa.s, uma solução de GA, na mesma concentração, apresenta viscosidade de 500 mPa.s (Murray e Luft, 1973). Outra característica vantajosa da MD é sua baixa higroscopicidade. Segundo Kenyon e Anderson (1988), a maltodextrina deve manter-se como um pó solto até 68% de umidade relativa de equilíbrio.

Os valores limites de URE para MD, amido e xarope de milho sólido segundo Kenyon e Anderson (1988), estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Limites de URE máxima na qual amido, maltodextrinas e xarope de milho sólido, mantém-se como pó solto.

Material	Amido	Maltodextrina			Xarope milho
DE	0	5	10	20	42
URE máx. (%)	70	68	48	32	30

Algumas características do amido e seus hidrolisados estão descritas a seguir na Tabela 2, segundo Murray e Luft, (1973).

Tabela 2: Características do amido e seus hidrolisados em relação ao escurecimento não enzimático; higroscopicidade; poder edulcorante; solubilidade; viscosidade e retenção de voláteis.

	Amido	Maltodextrinas						Xarope de milho	Dextrose
DE	0	5	10	15	20	25	36	42	100
* 1	diminui							→	aumenta
* 2	diminui							→	aumenta
* 3	diminui							→	aumenta
* 4	diminui							→	aumenta
* 5	aumenta	←							diminui
* 6	aumenta	←							diminui

* 1: Escurecimento não enzimático; 2: Higroscopicidade; 3: Poder edulcorante; 4: Solubilidade; 5: Viscosidade; 6: Retenção de voláteis

Segundo Inglett *et al.* (1988) a maltodextrina possui excelente proteção contra oxidação de voláteis encapsulados, ausência de capacidade emulsificante e baixa retenção de voláteis. Já, segundo os autores, a goma arábica possui excelente capacidade emulsificante e boa retenção de voláteis, mas limitada proteção contra oxidação.

2.4.2. Goma Arábica

O uso de exsudatos de árvores ao longo dos anos tem sido bastante freqüente, podendo fornecer várias gomas, tais como, arábica, caraia, tragacanta, damar e elemi, sendo seu uso comprovadamente seguro. Nos EUA, as gomas são classificadas como aditivos ou substâncias *GRAS* (*generally recognized as safe*) pela *FDA* (*Food and Drug Administration*) (Dziezak, 1991; Wareing, 1997).

A goma arábica (GA) ou goma acácia é o exsudato há mais tempo conhecido de todos os exsudatos existentes, sendo utilizada por volta de 2650 AC. nos processos de mumificação e presente em pinturas datadas do reinado de

Ramsés III (Dziezak, 1991). Oitenta por cento de sua produção é extraída de troncos e ramos de uma árvore com cerca de 6 metros de altura, a *Acacia senegal* (Linné) Willdenow, também conhecida como *Acacia vereck*, pertencente à Família *Fabaceae* e 10 a 15% da *Acacia seyal*, sendo regularmente encontrada em regiões sub-desérticas da África como Senegal, Mali, Mauritânia, Nigéria, Chad e Sudão. Em alguns países a goma arábica é regularmente plantada com o intuito de manter seus estoques reguladores (Buffo *et al.*, 2001; Robbers *et al.*, 1997; Wareing, 1997).

A GA é constituída por arabina, mistura complexa de sais (Ca^{++} , Mg^{++} e K^{+}) do ácido arábico, que é um polissacarídeo constituído por D-galactose (61%), L-arabinose (14%), L-ramnose (7%), D-glicose (8%), ácido D-glicurônico (5%) e < 2% de outros açúcares após hidrólise em proporções que podem variar de acordo com a região. A GA é quase inodora, insípida, é insolúvel em álcool etílico, solúvel em água, formando mucilagem límpida, fracamente ácida, pouco colorida e atóxica. Dentre outras utilidades, ela é aplicada como cola, motivo pelo qual ela foi bastante consumida em escritórios e correios até os anos 60. (Chattopadhyaya *et al.*, 1998; Wareing, 1997; Zakaria e Rahman, 1996).

Segundo Picton *et al.* (2000) a GA possui uma “heteropolimolecularidade” o que reflete esta dificuldade de padronização comumente notada na presença de diferentes monômeros em sua composição, bem como no tipo de ligação entre as cadeias e massa molecular, concluindo que a estrutura molecular da GA está longe de ser elucidada, apesar das muitas informações a respeito da composição e das propriedades físico-químicas disponíveis na literatura.

A árvore *Acacia senegal* L. Willd. e seu exsudato, em detalhe, estão ilustrados na Figura 6.



Figura 6: Árvore *Acacia senegal* (Linné) Willd. e seu exsudato.

À esquerda: árvore e sua resina; À direita: nódulos resinosos usados para a produção da goma. (Dziezack, 1991)

A GA é um dos materiais mais utilizados na área alimentícia e também como parede de microcápsulas devido a sua excelente propriedade emulsificante, estabilizante e pela sua ação protetiva contra a oxidação de voláteis durante processamento e estocagem (Buffo *et al.*, 2001; Wareing, 1997). Devido às suas excelentes propriedades, a GA tem sido denominada “padrão de excelência” (Buffo *et al.* 2002). Porém, sua padronização torna-se dificultada em razão das diferenças entre espécies, localização geográfica, processamento pós colheita e época de colheita (Buffo *et al.*, 2001; de Paula e Rodrigues, 1995).

A GA possui, como vantagem, sua baixa viscosidade em soluções aquosas (1,8 mPa.s solução a 1%), mesmo possuindo grande massa molecular (cerca de

400 KDa), porém tem, como desvantagem, o fato de não ter sua composição padronizada (de Paula e Rodrigues, 1995).

A viscosidade da GA passa a aumentar em soluções acima de 30% de sólidos, mas ainda mantém-se baixa se comparada com outras gomas, o que permite uma solubilidade e até 55%, o que é muito maior do que a concentração limite de outras gomas, cerca de 5% (Dziezak, 1991).

A *Joint Expert Committee for Food Additives (JECFA)* ligada à Organização Mundial da Saúde (*WHO/FAO*) definiu em 1986 a goma arábica como: “ Exsudato seco extraído da espécie *Acacia senegal* L. Willd. e outras espécies correlatas de *Acacia*, Família *Fabaceae* ” (JECFA, 1986, citado por Mocak *et al.* , 1998). A expressão “*espécies correlatas*” da definição citada, permite um amplo comércio deste exsudato uma vez que não vemos, no texto, nenhuma restrição quanto ao uso de outras espécies de *Acacia*.

A tentativa de padronização e inclusão de outras espécies ao CCFAC (*Codex Alimentarius Committee on Food Additives*) tem sido uma busca constante nas últimas décadas. Mocak *et al.* (1998), avaliaram várias espécies de *Acacia* tais como: *Acacia senegal*, *seyal*, *karoo*, *polyacantha*, *drepanolobium*, *laeta* e outras plantas como *Combretum sp*, *Albrizzia chevalieri* e *Sterculia setigera* (Mbep), comprovando similaridades na composição da *A. senegal* com *seyal*, *karoo* e *laeta*, concluindo que deve haver continuidade neste tipo de estudo até comprovação científica das similaridades, para que outras espécies possam, no futuro, substituir a “verdadeira” goma arábica.

Um fragmento da estrutura molecular da goma arábica, proposto por Thevenet (1988), está ilustrado na Figura 7.

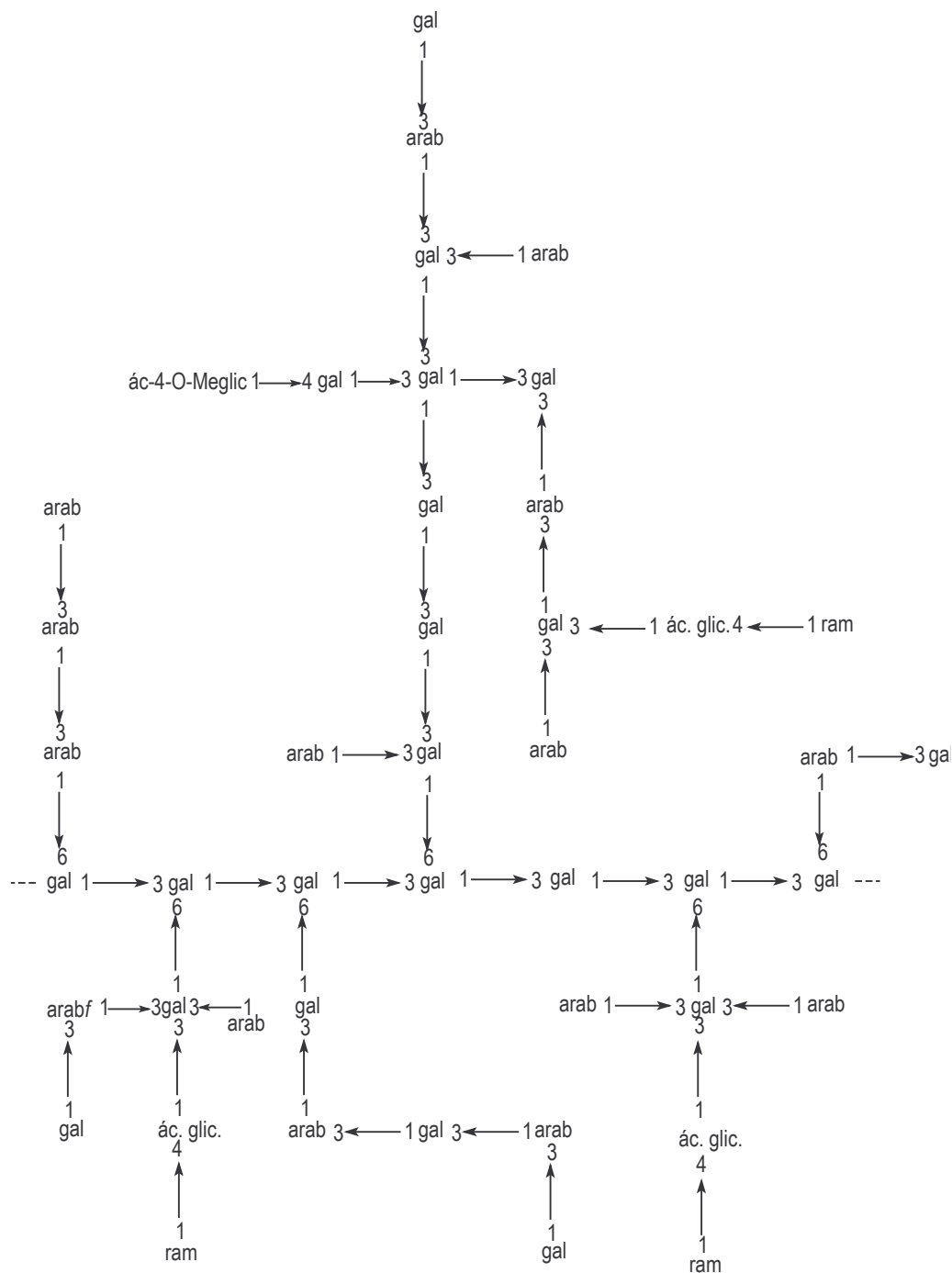


Figura 7: Fragmento da estrutura molecular da goma arábica.

gal: galactose; ara: L-arabinopiranosose; araf: L-arabinofuranose; ram: L-ramnose; ác. glic.: ácido D-glicurônico; ác.-4-O-Meglic.: ácido 4-O-metilglicurônico (Thevenet, 1988)

Na área alimentícia, o uso da GA excede a quantidade empregada de qualquer outro polissacarídeo, exceto amido e seus derivados. Apesar da habilidade emulsificante e da boa retenção de voláteis promovidos pela GA, seu alto custo e disponibilidade limitada, associada à suas impurezas, tem restringido seu uso (Ré, 1998; Wareing, 1997).

2.4.3. Goma do Cajueiro

O Cajueiro (*Anacardium occidentale*, L.) é uma planta originária do Brasil onde ocupa uma área de 551842 hectares, praticamente encontrado em todo o Nordeste do país. O cajueiro é muito encontrado no mundo tropical, sendo o mesmo introduzido na Índia e Moçambique pelos portugueses no século XVI. Sua exploração econômica restringe-se, principalmente, à Índia, Brasil, Moçambique, Quênia e Tanzânia. No Brasil, os estados produtores são principalmente o Ceará, Piauí e Rio Grande do Norte, que respondem por 99% da produção nordestina (Lima *et al.* 2001; Farias, 2003; Mothé e Rao, 2000).

Por exsudação natural ou através de incisões no tronco e ramos da árvore obtém-se uma resina amarelada solúvel em água. Esta resina é um heteropolissacarídeo que, quando misturado à água, torna-se uma poderosa cola de madeira, apresentando ação fungicida e inseticida, sendo por isso muito usada na encadernação de livros. Sua utilização na fabricação de tintas e vernizes tem sido estudada (Farias, 2003).

A extração da goma do cajueiro (GCj) representa mais uma fonte de lucros para o produtor, além da castanha e do pedúnculo, bem como uma alternativa para o aproveitamento dos cajueiros improdutivos, em fase de declínio e senescência. Num universo maior, a goma do cajueiro não só pode acabar com a importação da goma arábica como também pode vir a ser um produto de exportação (Farias, 2003).

Segundo de Paula e Rodrigues (1995), cada árvore produz de 178g a 2 kg de exsudato por ano, cerca de 700 g em média o que é bastante superior à

produção média anual da GA, que segundo Reineccius (1991), é de cerca de 300 g de exsudato por planta.

A utilização da GCj como substituto à GA é uma alternativa que vem sendo estudada há anos, uma vez que grandes esforços têm sido implementados no sentido de substituição da goma arábica, principalmente nos anos onde ocorreu drástica diminuição da sua oferta, como verificado no início e final da década de 70 e novamente em 1985, onde os preços atingiram aumentos da ordem de 600% (Dziezack, 1991; Chattopadhyaya *et al.*, 1998).

A goma do cajueiro assemelha-se bastante à goma arábica em algumas propriedades, como baixa viscosidade em solução e capacidade emulsificante. A baixa viscosidade é característica de sistemas com pouca interação intra e intermolecular (de Paula e Rodrigues, 1995).

Segundo Menestrina *et al.* (1998), a composição de monossacarídeos da GCj pode variar dependendo da procedência, como descrito na Tabela 3.

Tabela 3: Diferentes procedências de goma do cajueiro e sua influência na composição percentual de monossacarídeos.

Monossacarídeos (%)							
origem	ara	ácglic	gal	glic	man	ram	xil
Índia	14	6	61	8	2	7	2
Papua	15	6	63	9	1	7	0
Brasil	4	5	82	6	0	2	1
Brasil*	1	5	80	3	5	0	6
Brasil**	5	6	73	11	1	4	0

* hidrolisado pH 1, 5h, 100°C; ** (de Paula e Rodrigues, 1995)

ara: arabinose; ácglic: ácido glicurônico; gal: galactose; glic: glicose; man: manose; ram: ramnose; xil: xilose

Um fragmento da estrutura molecular da goma do cajueiro, proposto por Farias (2003) e Sarubbo *et al.* (2000), está ilustrado na Figura 8.

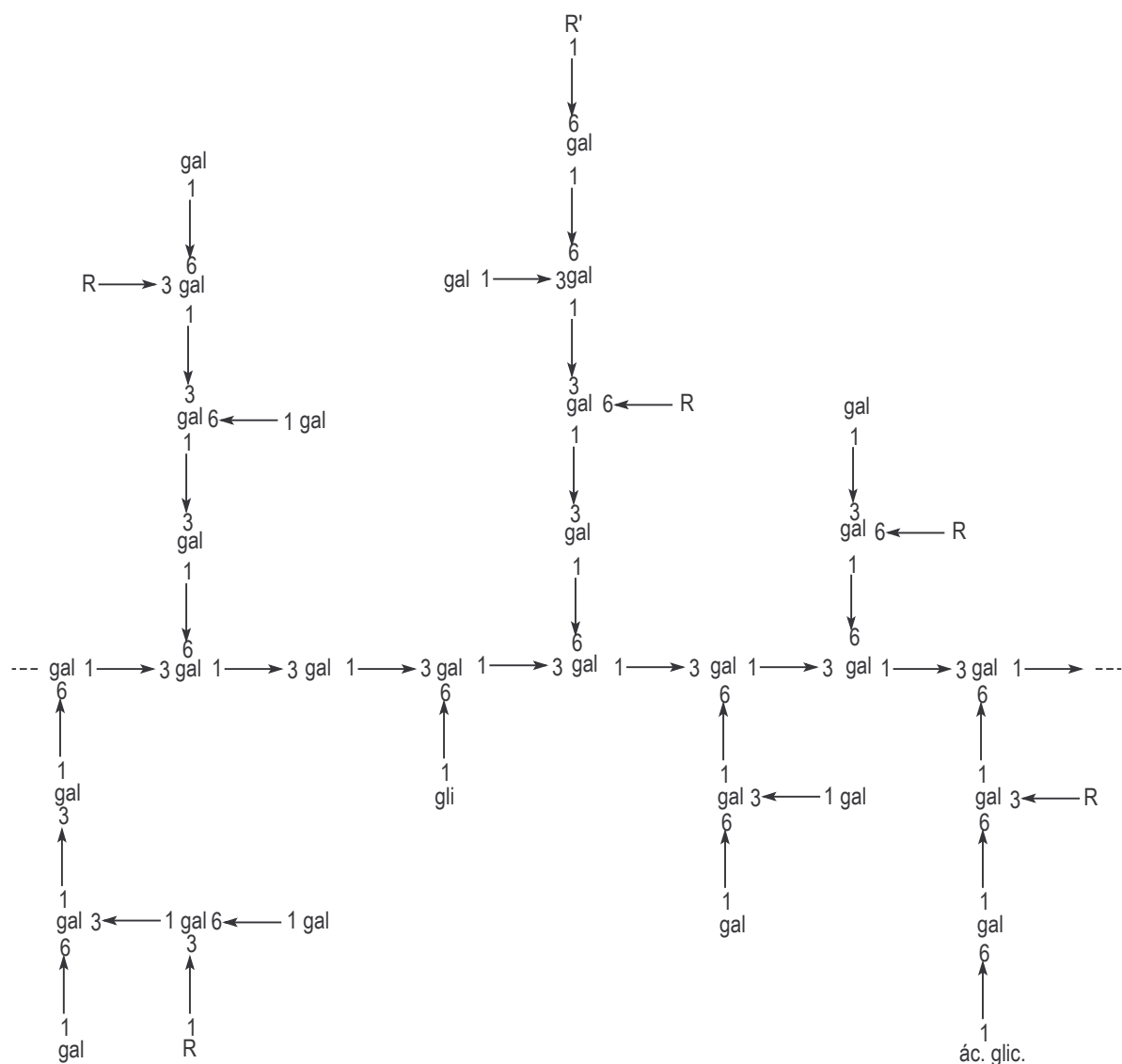


Figura 8: Fragmento da estrutura molecular da goma do cajueiro.

gal: galactose; R: D-manose, L-ramnose, L-arabinose ou arabinose, cadeias com ligações 1,2; R': D-glicose ou ácido D-glicurônico; gli: D-glicose; ác. glic.: ácido D-glicurônico. (Farias, 2003; Sarubbo *et al.*, 2000).

Assim como a GA, a GCj possui como vantagem sua baixa viscosidade em solução (Mothé e Rao, 1999; de Paula e Rodrigues, 1995). A viscosidade de uma solução a 1% de GCJ é de 1 mPa.s enquanto que a de GA na mesma concentração é de 1,8 mPa.s. O valor de viscosidade da goma do cajueiro pode

ser considerado baixo, uma vez que a mesma possui alta massa molecular, cerca de 15 KDa (de Paula e Rodrigues, 1995).

No final da década de 70, a extinta CEME (Central de Medicamentos), financiou um projeto intitulado “*Aproveitamento da goma do cajueiro como sucedâneo da goma arábica*”. Esse projeto não gerou nenhuma publicação em revistas científicas, apenas Relatório Técnico. Este projeto envolveu aspectos botânico e fisiológico, purificação e análise da goma, estudos de dureza e desintegração de comprimidos, estudos farmacológicos e de toxicidade aguda e crônica com exames anátomo-patológicos, concluindo que a goma é segura para uso humano (Farias, 2003).

2.5. Material de recheio

Muitos materiais de recheio têm sido empregados para a obtenção de microcápsulas, uma vez que já foi comprovada a eficácia de proteção desta técnica em diversos trabalhos científicos. Entretanto, a utilização de extrato de café ainda não foi reportada e sua aplicação é justificada tendo em vista que trata-se de um material altamente volátil, constituído de componentes susceptíveis a decomposição.

2.5.1. Extrato de café crioconcentrado

A produção de um extrato de café inicia-se na seleção dos grãos que podem ser provenientes de diversas regiões do país os quais, combinados ou não, resultam na qualidade exigida pelo cliente. Em seguida os grãos de café são selecionados e higienizados, são feitas cargas para alimentar o torrefador, onde o café é torrado em alta temperatura, podendo se perder 20% do peso, e podendo ter até o dobro no aumento de tamanho (Companhia Cacique de café solúvel, 2004). Esta etapa deverá ser conduzida com bastante cuidado para assegurar-se a máxima retenção de aroma, pois as várias opções de intensidades de torrefação

é que irão dar a característica organoléptica requerida (Companhia Iguaçu de café solúvel, 2004).

A torrefação é uma etapa que influenciará a qualidade final da bebida. Na torra suave ou clara o produto terá acentuada acidez, suavidade no aroma e sabor menos amargo. A torra forte ou média acentua o aroma e sabor e a torra extra forte ou escura diminui acidez, acentua sabor amargo, proporcionando uma bebida mais escura (ABIC, 2004; Companhia Cacique de café solúvel, 2004). Durante a torrefação convencional, atingem-se altas temperaturas de 200 a 230°C, de 12 a 20 minutos, entretanto, estes valores podem variar dependendo do grau de torrefação requerido (Mendes *et al.* 2001). É nesta etapa que ocorrem mudanças dramáticas e complicadas, afetando principalmente os açúcares e os aminoácidos. A reação de *Maillard* e a degradação de *Strecker* ocorrem entre aminoácidos e açúcares redutores e a caramelização ocorre entre açúcares redutores e açúcares não redutores. Estas reações que ocorrem na etapa de torrefação merecem destaque pela frequência e efeitos (Bobbio e Bobbio, 2001; Moreira *et al.*, 2000; de Maria *et al.*, 1999; Flament, 1989).

A reação de *Maillard* pode ser útil quando o alimento torna-se mais aceitável pela cor e sabor produzidos porém muitas vezes não é aceitável. Por exemplo, o hidroximetilfurfural é prejudicial à qualidade de sucos de laranja. Uma descrição bastante simplificada desta reação indica a formação de produtos de condensação e eliminação pela reação de um açúcar redutor e um aminoácido em pH neutro; uma vez que em pH básico ocorre a degradação do açúcar e em pH ácido ocorre a perda da nucleofilicidade pela protonação do amino grupo; formação de compostos intermediários incolores com e sem nitrogênio e formação de melanoidinas (*Maillard* e *Strecker*) e minoritariamente compostos pirazínicos (*Strecker*). Aos compostos incolores formados atribui-se ação anti-oxidante na rancificação de lipídeos (Bobbio e Bobbio, 2001).

Durante a torrefação, inúmeros compostos de impacto para o aroma são formados (negativos ou positivos). Segundo de Maria *et al.* (1999), alguns compostos heterocíclicos parecem ter algum impacto positivo como o 2-tio-hidroximetil-furano, caveofurano, N-furil-2-metil-pirrol, 2-etil-furano, N-etil-2-formil-

pirrol, tiobutirrolactona e 2-acetil-3-metil-tiofeno. Outros compostos estão associados ao amargor e odor de queimado, como o 2-hidroximetil-furano. O 5-metil-2-tio-hidroximetil-furano tem limiar de detecção de 50 ng/L e acima de 5000 ng/L tem odor característico de enxofre. Este composto aumenta sua concentração durante o decorrer do tempo de estocagem.

Após a torrefação, chega-se à moagem, onde se empregam equipamentos projetados para a fragmentação dos grãos torrados com o mínimo desenvolvimento de calor, visando a retenção das substâncias aromáticas e a promoção de uma distribuição granulométrica uniforme (Companhia Iguaçu de café solúvel, 2004).

Na seqüência, realiza-se a extração do café que nada mais é do que um processo semelhante ao do coador doméstico, onde os grãos de café torrados e moídos são percolados em água quente. No processo industrial, os grãos moídos sofrem infusão em água quente em percoladores de aço inoxidável pressurizados. Esta tecnologia possibilita a otimização dos parâmetros operacionais, a qual permitirá a produção de um extrato solúvel, preservando as características do café torrado, rico e aromático. A água utilizada deve ter composição adequada, tanto do ponto de vista físico-químico, como microbiológico, cumprindo requisitos mínimos. A água torna-se importante no preparo do café, sendo um fator primordial para a qualidade final da bebida (Companhia Iguaçu de café solúvel, 2004).

No processo de concentração, quando é removida parte da água do extrato de café, são empregados três sistemas diferentes para permitir a obtenção de um produto que atenda às exigências do mercado:

- Evaporador de múltiplos efeitos, filme descendente;
- Concentrador termo-centrífugo;
- Crioconcentrador, que funciona a temperaturas inferiores a 0 °C (Companhia Iguaçu de café solúvel, 2004).

A crioconcentração, ou concentração por congelamento, é um processo de remoção de água envolvendo mudança de fase por cristalização ou congelamento. Este tipo de processo ocorre quando o líquido puro encontra-se em equilíbrio com sua fase sólida na temperatura do ponto de congelamento, que pode variar de acordo com a composição do material estudado. Como procedimento da crioconcentração, há a separação dos cristais puros de água por centrifugação da massa congelada, ocorrendo uma rejeição de alguns solutos antes da interface sólido-líquido, de forma a aumentar a concentração local do soluto acima do nível inicial na fase líquida. Este procedimento permite a concentração do soluto no sistema, preservando praticamente todos os seus constituintes voláteis (Leite, 2001).

Com o uso destes requisitos, técnicas e equipamentos obtém-se o extrato de café crioconcentrado, um produto concentrado de alta qualidade.

2.6. Extração de aroma de café: Metodologias

Dos atributos sensoriais do café, sabor e aroma, este último é sem dúvida alguma 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. O estudo dos componentes voláteis do café, merecem atenção por parte dos pesquisadores, para que esforços sejam capazes de padronizar estes componentes, tornando seu conhecimento menos subjetivo e mais reprodutível (Moreira *et al.*, 2000).

2.6.1. Extração por *Likens-Nickerson*

O aparelho extrator *Likens-Nickerson*, é um aparelho do tipo extrator-destilador, que emprega o uso de dois solventes imiscíveis, geralmente água e um solvente orgânico. O equipamento permite o uso de solventes orgânicos mais

densos e menos densos que a água, desde que imiscíveis. A extração da amostra ocorre inicialmente na fase vapor, antes da condensação, e na fase líquida na alça central, após a condensação de ambos solventes. Este método é agressivo aos componentes da amostra uma vez que fica implícita a ebulição dos solventes empregados. O tempo de extração varia de acordo com a amostra, ficando muitas vezes horas até seu término (Bemelmans,1985). Lee e Shibamoto (2003), por exemplo, extraíram os voláteis de café arábica verde, durante 6 horas, monitorando os constituintes por CG-*FID* e CG-EM e uma coluna cromatográfica DB-Wax de 30 m.

Segundo Bemelmans (1985), existem vários equipamentos adaptados, a partir do original construído por *Likens-Nickerson*, modificados para permitir a utilização com vácuo, com geração de vapor em frasco separado, ou com coluna *Vigreux*, por exemplo.

Nesta técnica, o líquido mais denso utilizado, deve ser colocado em um balão no lado direito do aparelho, para permitir seu retorno, não necessitando a renovação do solvente, sendo esta uma de suas vantagens. Para exemplificar, caso utilizemos água e éter etílico, a água deverá estar no lado direito do sistema, por outro lado se utilizarmos água e clorofórmio, este último é quem deverá situar-se à direita do sistema (Bemelmans,1985). O equipamento extrator-destilador, idealizado por *Likens-Nickerson*, está ilustrado na Figura 9.

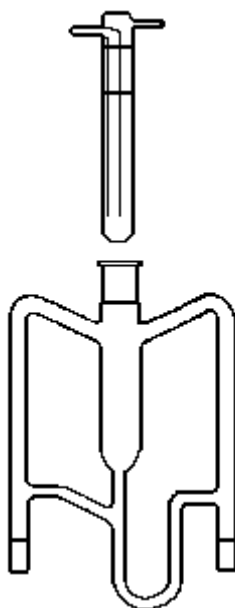


Figura 9. Equipamento do tipo extrator-destilador, originalmente idealizado por *Likens-Nickerson*.

(Bemelmans,1985)

2.6.2. Microextração em fase sólida

A microextração em fase sólida é uma técnica relativamente simples do ponto de vista instrumental. Desenvolvida por *Pawliszyn*, sua forma original baseia-se na sorção dos analitos por uma fibra de sílica modificada quimicamente, com posterior dessorção térmica dos analitos em um cromatógrafo a gás (Lanças, 2004).

As técnicas de preparação de amostras baseadas na sorção-dessorção, tem sido amplamente utilizadas na análise de voláteis. A *SPME* é uma variação desta técnica que tem ampla utilização comercial, principalmente na área de poluentes do meio ambiente. A *SPME* é potencialmente útil na área de análise de constituintes voláteis, sendo simples, rápida, livre de solventes e barata, se comparada a técnicas que empregam extração por solventes, extração-destilação

do tipo *Likens-Nickerson*, extração em fase sólida convencional ou extração do tipo *purge and trap* (Bicchi *et al.* , 2002; Roberts *et al.*, 2000).

A microextração em fase sólida-cromatografia gasosa (*SPME-CG*), para avaliação da composição química de amostras voláteis, tem sido bastante empregada e com sucesso. Yang e Peppard (1994) utilizaram a *SPME-CG-EM* empregando fibra de Polidimetilsiloxano (*PDMS*) para injeção em uma coluna DB-Wax 30m, concluindo que esta técnica possui, como vantagens, sua simplicidade, sua rapidez, ausência de solventes orgânicos e que não foi necessário o emprego do acessório de criogenia para as análises.

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

Além disto, a extração pode ser realizada diretamente na fase líquida ou na fase gasosa (*headspace*). No modo extração direta, o recobrimento da fibra é inserido na amostra onde ocorrerá o transporte dos analitos. No modo *headspace*, os analitos têm de ser transportados através da barreira de ar antes de atingirem o recobrimento da fibra. Essa modificação serve, principalmente, para proteger a fibra de possíveis danos provocados por interferentes de elevada massa molecular ou baixa volatilidade, permitindo mudanças, como pH, sem danificar a fibra (Lanças, 2004).

As fibras utilizadas são de 2 cm e podem ter diferentes tipos de recobrimentos e espessuras: *PDMS* (Polidimetilsiloxano: 7, 30 e 100 μm); Poliacrilato, Carbowax-divinilbenzeno (65 μm); Carboxen-*PDMS* (75 μm); Poliacrilato (85 μm); *PDMS*-divinilbenzeno (65 μm); Carboxen-divinilbenzeno-*PDMS* 50/30 μm , podendo ser aplicadas de acordo com as características da amostra. Além deste tipo de acessório, existe também um sistema semelhante que utiliza o polímero em uma barra de agitação, que tem como vantagem uma maior área superficial, sendo na maioria das vezes mais eficiente que o *SPME*

(Bicchi *et al.* , 2002; Roberts *et al.*, 2000). Segundo Roberts *et al.* (2000), a tradicional fibra *PDMS* tem muito boa estabilidade podendo ser utilizada por pelo menos 100 vezes, por isto é altamente empregada e recomendada nesta técnica. Já segundo Lanças (2004), a fibra de *PDMS* não é seletiva, e é bastante apolar, dificultando a extração de compostos polares, limitando sua aplicação.

A técnica de *SPME* está bastante popularizada nos laboratórios analíticos. A Figura 10 ilustra o *holder*, com a fibra usada em *SPME*, em detalhe, e frascos para amostragem por *headspace* e imersão direta. O equilíbrio do sistema é determinado por um coeficiente de distribuição (k) que é a razão entre a concentração do soluto na fase gasosa (C_v) e líquida (C_a), a qual é dependente das características dos componentes da amostra, do tipo de matriz e da temperatura de equilíbrio do sistema. Quando o modo *HS* é empregado, o tempo para obtenção do equilíbrio do sistema é maior, porém a vida útil da fibra é estendida (Roberts *et al.*, 2000).

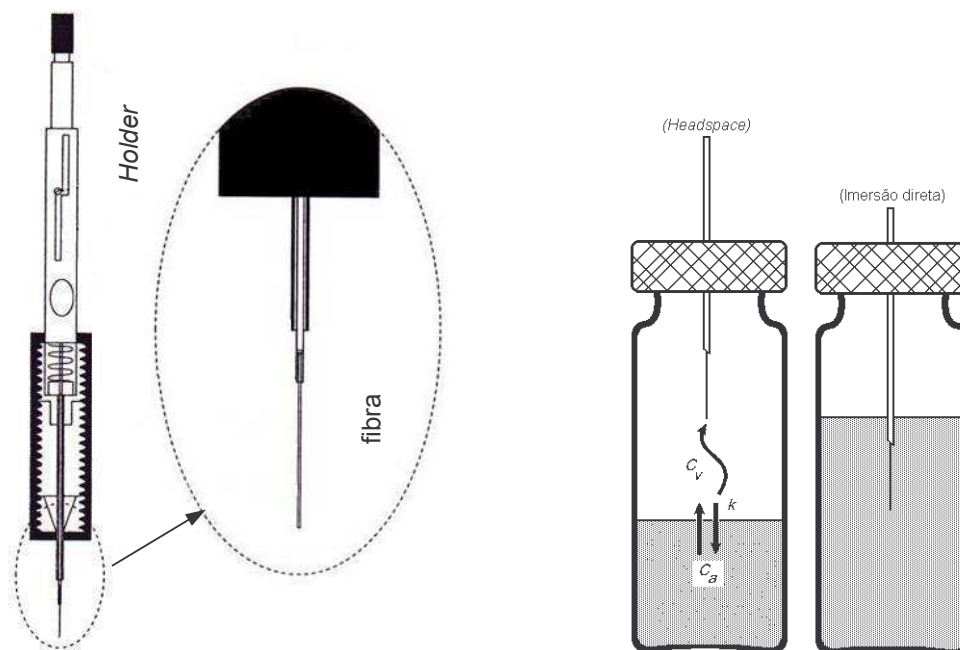


Figura 10. Ilustração do *holder*, com a fibra usada em *SPME* (detalhe) e frascos para amostragem por *headspace* e imersão direta.

Bicchi *et al.* (2002), empregaram na análise do café proveniente da Costa Rica e Guatemala, a fibra de *PDMS* imersa e no *headspace* (*HS*), a extração sortiva em barras de agitação (*SBSE*) e o *HS* clássico. Os autores prepararam o chamado café Turco utilizando 6 g de café torrado e moído (270 °C/6 min) em 30 mL de água. Utilizou-se para todas as técnicas a condição de equilíbrio de 50 °C durante 30 min. A injeção do *HS* clássico foi realizada com injetor automático, empregando-se 1 mL da fase vapor. Para o *headspace-SPME*, empregou-se várias fibras incluindo *PDMS* 100 µm; *PDMS*-divinilbenzeno 65 µm e Carboxen-divinilbenzeno-*PDMS* 50/30 µm, dentre outras, realizando-se a dessorção a 230 °C por 10 min. Os autores empregaram CG-*FID* e CG-EM, injetando as amostras em uma coluna CP Wax 52 CB (polietilenoglicol quimicamente ligado), de 30 metros. Bicchi *et al.* (2002), concluíram que o *HS* clássico forneceu diferentes composições na fase vapor exibindo a menor sensibilidade entre as técnicas testadas, baixa recuperação dos voláteis com a fibra *PDMS* 100 µm em relação à barra de sorção. Por sua vez, a barra magnética de sorção permitiu uma maior recuperação dos constituintes voláteis em razão do maior volume de recobrimento polimérico.

O emprego da extração sortiva em barras de agitação (*SBSE*) nos laboratórios analíticos é mais recente do que a *SPME*. Nela, torna-se necessário o uso de um adaptador, do tipo *purge and trap*, para o injetor do cromatógrafo gasoso, onde ocorre a dessorção dos constituintes da barra (Bicchi *et al.* , 2002).

Dois tipos de barra de agitação foram desenvolvidos inicialmente, ambas recobertas com *PDMS* (10 mm x 55 µL e 40 mm x 220 µL). O eventual desenvolvimento futuro de outros materiais de recobrimento – notadamente de maior polaridade – e o surgimento de novas aplicações para a técnica, poderão permitir melhor comparação da *SBSE* com a técnica *SPME*, já bem estabelecida (Lanças, 2004).

Um exemplo da dimensão da barra sortiva de agitação, para imersão direta na amostra (A), e do acessório para utilização da barra no *headspace* (B), estão descritos na Figura 11.

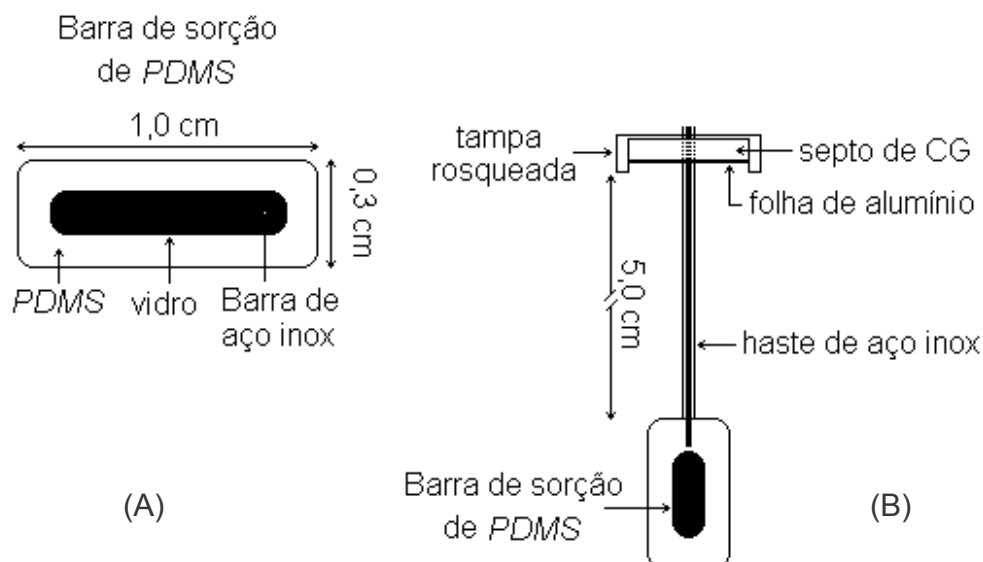


Figura 11: Dimensões da barra sortiva de agitação e do acessório para utilização da barra no *headspace*.

(Bicchi *et al.*, 2002).

2.6.3. Extração assistida por microondas

Microondas são energias eletromagnéticas, com frequências que variam desde 300 até 300.000 MHz. A frequência de 2450 MHz é a mais comum e é a utilizada nos equipamentos domésticos, com energia de 600 a 700 W (Neas e Collins, 1993).

O princípio da extração por microondas se baseia no aquecimento do líquido extrator, normalmente um solvente orgânico, através da energia microondas. Esse líquido aquecido entra em contato com a amostra, ocorrendo partição dos analitos entre a matriz e o solvente. Essa partição depende da temperatura e natureza do líquido extrator (Camel, 2000).

A técnica de microondas pode ser empregada para várias análises, incluindo amostras ambientais e sintéticas; análise de suspensões; de minerais; preparo de amostras de origem biológica, geológica, botânica, zoológica, extratos vegetais e alimentos, e tem sido utilizada eficientemente, inclusive para amostras que possuam componentes lábeis em matrizes de diversas complexidades (Smith e Arsenault, 1996).

A *MAE* tem sido empregada para substituição de técnicas como Soxhlet, extração assistida por ultra-som (sonicação), extração por fluido supercrítico, maceração e percolação devido à redução do tempo de extração em virtude do aumento da eficiência extrativa (Kiss *et al.*, 2000).

A diferença entre o método tradicional e o método por microondas está fundamentado no fato de que o aquecimento pelo primeiro método possui transferência mais lenta da energia (condução) que o segundo (aquecimento superlocalizado) (Camel, 2000; Neas e Collins, 1993). Segundo Paré e Bélanger (1994), esta peculiaridade torna o microondas mais rápido e mais eficiente quando comparado à outros métodos.

O método tradicional pode ser danoso à amostra devido ao longo tempo e à alta temperatura exigida e também pela distribuição heterogênea do calor durante a extração principalmente no seu início quando ainda não se estabeleceu o equilíbrio das correntes de convecção. Muitas vezes a temperatura externa pode exceder o ponto de ebulição da substância a ser extraída, sendo outra razão para considerar-se o método tradicional agressivo às amostras (Neas e Collins, 1993).

No método de *MAE* é necessário que o solvente extrator tenha boa constante dielétrica, do contrário ele será transparente ao microondas e não ocorrerá aquecimento. Quanto maior a constante dielétrica, mais energia térmica é liberada e mais rápido é o aquecimento numa dada frequência. A constante dielétrica mede a habilidade da amostra em absorver energia microondas e o fator de perda, sua habilidade em dissipar a energia absorvida. A água possui alta constante dielétrica (78,5) quando comparada a outros solventes como clorofórmio (4,8); tetrahidrofurano (7,6); acetona (20,7); dioxano (22,1); etanol (24,3) e metanol (32,6) (Camel, 2000; Kiss *et al.*, 2000). O tempo necessário para a extração de

amostras empregando-se o método de *MAE* tem se mostrado eficiente pelo fato deste sistema ser fechado e portanto permitir a rápida chegada do solvente ao ponto de ebulição. Isto torna-se claro quando comparado a outras técnicas extrativas que trabalham à pressão atmosférica e demoram mais a atingir o ponto de ebulição (Shah *et al.*, 2002).

A aplicação da energia microondas na amostra pode ser feita através de 2 tecnologias:

- Frascos abertos: energia focalizada, sob pressão atmosférica.
- Frascos fechados: sistema sob pressão possuindo controle de pressão e temperatura em alguns equipamentos (Camel, 2000).

No sistema de frascos abertos, a extração ocorre à pressão atmosférica e a temperatura máxima possível é determinada pelo ponto de ebulição do solvente.

A grande vantagem desse sistema é que o aquecimento é muito mais homogêneo e eficiente e a perda de voláteis pode ser evitada utilizando-se um sistema de refluxo. Esse sistema oferece maior segurança no manuseio da amostra que o sistema sob pressão e permite a extração de uma maior massa de amostra. Recentemente, o sistema tem sido melhorado a fim de permitir múltiplas extrações (Camel, 2000).

No sistema de frascos fechados, o solvente pode ser aquecido acima do ponto de ebulição, aumentando a velocidade e a eficiência da extração, permite a utilização de vários frascos numa só extração. Como a distribuição das ondas não é homogênea na cavidade do forno, emprega-se um carrossel como nos sistemas domésticos, para distribuir melhor a energia entre os frascos. Por tratar-se de um sistema sob pressão, os equipamentos devem conter sistemas de segurança como detectores de solvente e discos de ruptura nos frascos (Camel, 2000).

A comparação entre os métodos de aquecimento por condução e por microondas pode ser melhor compreendida através da Figura 12.

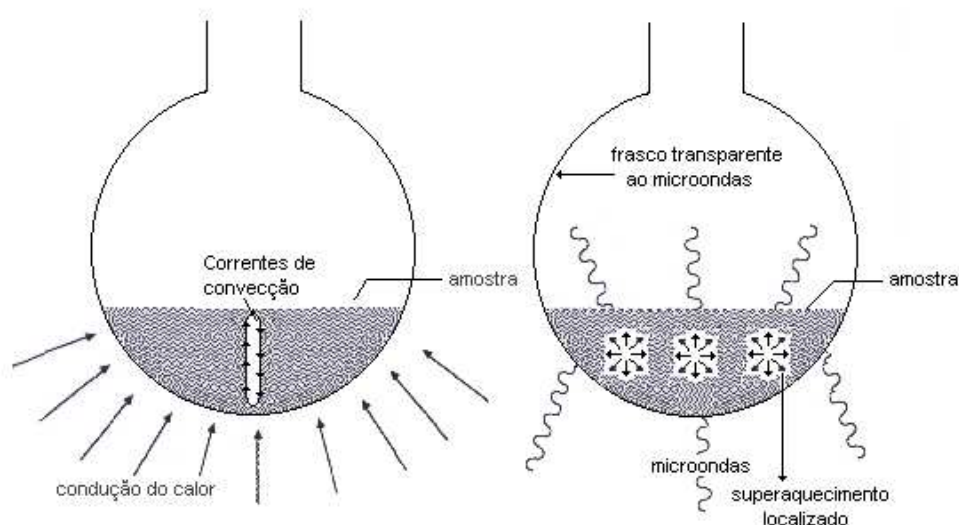


Figura 12: Ilustração das diferenças entre a técnica de aquecimento por condução e por microondas.

(Neas e Collins, 1993)

2.6.4. Extração assistida por ultra som (sonicação)

A técnica de extração por ultra som tem sido utilizada como um método alternativo para o preparo de amostras na área agrícola, biológica e de meio ambiente. Os equipamentos transformam energia elétrica em energia ultra-sônica eliminando o pré tratamento de amostras, como dissolução e fusão. A reação sonoquímica do ultra som é atribuída à cavitação acústica localizada e à ação mecânica de formação, crescimento, colapso e implosão de gases na solução. O colapso formado gera altas temperaturas e pressão, enquanto que a implosão estabelece condições da ocorrência de reações químicas. As altas temperaturas e pressão levam a formação de radicais livres e outros compostos. Esta é uma técnica considerada barata e de fácil execução (Nascentes *et al.*, 2001a; Nascentes *et al.*, 2001b).

2.7. Cromatografia gasosa na análise de café

A técnica de cromatografia gasosa tem sido utilizada há vários anos na análise de constituintes voláteis de café. Inúmeros artigos científicos podem ser encontrados na literatura, incluindo análises quantitativas e qualitativas, empregando-se diversos tipos de detectores, entre eles o de ionização em chamas (*FID*), o seletivo de massas (*MSD*) e o termoiônico específico (*TSD*).

Na Tabela 4, estão listadas algumas condições cromatográficas citadas nos artigos da revisão bibliográfica sobre análise de voláteis de café por cromatografia gasosa.

Tabela 4: Coluna, detector e programação de temperatura na análise por cromatografia gasosa de amostras de café, citadas em artigos científicos.

Condições cromatográficas		
Autor	Coluna/detector	Programação de temperatura
Amstalden <i>et al.</i> (2001)	HP-Wax (60 m x 0,25mm x 0,5μ)/ EM	35°C/1 min/100 °C(3°C/min) 160 °C(5°C/min)/10 min
Bicchi <i>et al.</i> (2002)	CP Wax 52 B (30 m x 0,25mm x 0,5μ)/ <i>FID</i> , EM	0-30 °C(40°C/min)/5min 250°C(3°C/min)/5min
Bicchi <i>et al.</i> (2002)	OV-1 (25 m x 0,25mm x 0,3μ)/ <i>FID</i> , EM	0°C/3 min/35 °C(3,5°C/min) 190°C (3°C/min)
Bücking e Steinhart (2002)	BGB-1701 (60 m x 0,25mm x 0,5μ)/ <i>FID</i> RTX-5 (30 m x 0,53mm x 1,5μ)/ EM	40°C/3 min/220 °C(5°C/min)280 °C(20°C/min)/15min <i>FID</i> -5°C/1 min/50 °C(4°C/min)120 °C(6°C/min)250 °C(8°C/min)/2min EM
Compton e Stout (1990)	SE-54 (30 m x 0,32mm x 1,0μ)/ <i>FID</i>	30°C/0,5 min/90 °C(4°C/min) 210 °C(4°C/min)/6,5 min
Condições cromatográficas		
Autor	Coluna/detector	Programação de temperatura

De Maria <i>et al.</i> (1994)	Supelcowax (30 m x 0,25mm)/ <i>FID</i>	40°C/6 min/190 °C(3°C/min)
De Maria <i>et al.</i> (1996)	Supelcowax (30 m x 0,25mm)/ <i>FID</i> ,EM	40°C/6 min/180 °C(3°C/min)
Freitas e Mosca (1999)	SuOx (34 m x 0,35mm)/ <i>FID</i> , EM	50°C/5 min/200 °C(5°C/min)/20 min
Hashim e Chaveron (1996)	CP Wax 52 B (50 m x 0,32mm)/ <i>TID</i>	60- 220 °C (3°C/min)
Hofmann <i>et al.</i> (2001)	RTX-5 (60 m x 0,32mm x 3μ), CP Wax 52 CB (25 m x 0,32mm x 1,2μ)/ EM	30- 230 °C (6°C/min)
Kamm <i>et al.</i> (2002)	DB-5 (30 m x 0,32mm x 0,25μ), <i>FID</i> , EM	120°C/5 min 220 °C (40°C/min) 300°C (5°C/min) 15 min <i>FID</i> 60°C/1 min 200 °C (30°C/min)/20 min 250°C (20°C/min)/10 min 300°C (3°C/min)/20 min EM
Lee e Shibamoto (2003)	DB-Wax (30 m x 0,25mm x 0,25μ)/ <i>FID</i> , EM	50- 180 °C (3°C/min) 10 min <i>FID</i> 50- 180 °C (3°C/min) 40 min EM
Maeztu <i>et al.</i> (2001)	HP-Wax (60 m x 0,25mm x 0,5μ)/ EM	40°C/6 min/190 °C(3°C/min)
Murota (1993)	OV-1 (50 m x 0,25mm)/ <i>FID</i> , EM	40°C/5 min/250 °C(4°C/min)
Nishimura e Mihara (1990)	Carbowax 20M (50 m x 0,23mm)/ <i>FID</i> , EM	80- 200 °C (2°C/min)
Roberts <i>et al.</i> (2000)	DB-Wax (30 m x 0,32mm x 0,25μ)/ <i>FID</i> , DB-Wax (30 m x 0,25mm x 0,25μ)/EM	NC
Sanz <i>et al.</i> (2001)	HP-Wax (60 m x 0,25mm x 0,5μ)/ EM	40°C/6 min/190 °C(3°C/min)
Sarrazin <i>et al.</i> (2000)	DB-FFAP (50 m x 0,32mm x 0,35μ)/ <i>FID</i>	40- 220 °C (8°C/min)
Shimoda e Shibamoto (1990)	DB-Wax (60 m x 0,25mm)/ <i>FID</i> , EM	40°C/6 min/190 °C(3°C/min)

Condições cromatográficas

Autor	Coluna/detector	Programação de temperatura
Silwar e Lüllmann (1993)	FS-CW 20M	60°C/3 min/220 °C(2°C/min)
	(50 m x 0,32mm x 0,25µ)/ <i>FID</i>	60°C/3 min/220 °C(2°C/min)
	FS-OV 351	60°C/3 min/220 °C(2°C/min)
	(50 m x 0,32mm x 0,25µ)/ <i>FID</i>	60°C/3 min/300 °C(2°C/min)
Spadone <i>et al.</i> (1990)	FS-OV 1	60°C/3 min/300 °C(2°C/min)
	(25 m x 0,32mm x 0,25µ)/ <i>FID</i>	
	DB-Wax	20- 210 °C (4°C/min)/ <i>FID</i>
	(30 m x 0,25mm x 0,25µ)/ <i>FID</i> ,	20- 210 °C (4°C/min)
	DB-Wax	20- 210 °C (4°C/min)
Vitzthum e Werkhoff (1975)	(30 m x 0,25mm x 0,25µ)/EM,	20- 230 °C (4°C/min)
	HP-5	20- 230 °C (4°C/min)
	(50 m x 0,32mm)/EM,	40- 200 °C (4°C/min)
	Carbowax 20M	40- 200 °C (4°C/min)
Yang e Peppard (1994)	(50 m x 0,32mm)/EM	
	UCON HB 5100	20- 180 °C (1°C/min)
Yang e Peppard (1994)	(85 m x 0,31mm)/ <i>FID</i> , EM	
	DB-Wax	50°C/2 min/220 °C(4°C/min)
Yang e Peppard (1994)	(30 m x 0,25mm x 1µ)/ <i>FID</i> , EM	

NC: não consta do artigo

A injeção do *headspace* (*HS*) diretamente no cromatógrafo a gás fornece a mais exata composição dos componentes voláteis, entretanto quando um grande volume de gás é injetado, a amostra é diluída pelo gás de arraste ocasionando alargamento dos picos. Uma solução pode ser o uso do injetor *on-column*, que trata-se de um sistema a frio, porém o volume de amostra (gás) a ser introduzido na coluna ainda é limitante, sendo aconselhado o resfriamento criogênico na cabeça da coluna para evitar-se o alargamento de picos (Takeoka e Jennings, 1984, *apud* Shimoda e Shibamoto, 1990).

Um sistema de criogenia adaptado para análise de voláteis em cromatografia gasosa, utilizado por Shimoda e Shibamoto (1990), está ilustrado na Figura 13.

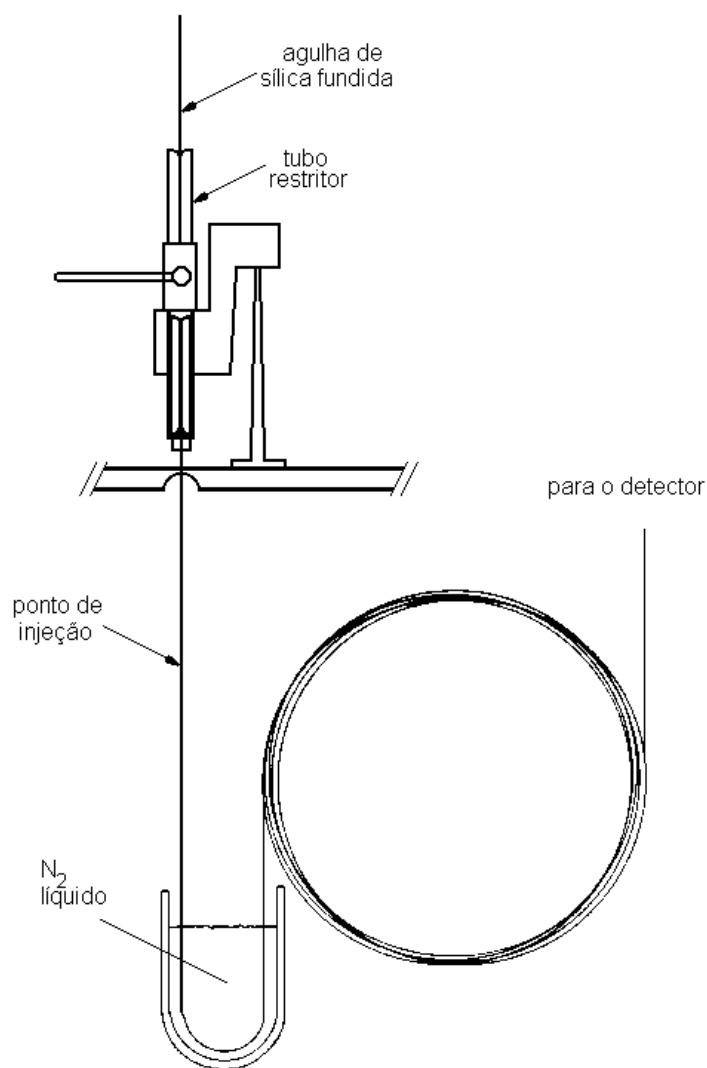


Figura 13: Sistema adaptado para criogenia, utilizado para cromatografia gasosa de voláteis.

(Shimoda e Shibamoto, 1990)

Shimoda e Shibamoto (1990) utilizaram este sistema para análise de voláteis em café, empregando 8 g de grãos torrados e moídos em 60 mL de água deionizada em um frasco selado de 300 mL, durante 20 minutos a 60 °C. Após este tempo os autores injetaram 4 mL do *HS* com uma seringa *gastight* de 20 mL, detectando 73 picos no cromatograma. Os autores empregaram uma coluna DB-Wax (polietilenoglicol), de fase quimicamente ligada, de 60 metros.

O *HS* tem como vantagem o fato de estender a vida útil da coluna cromatográfica, por tratar-se de uma técnica mais seletiva, permitindo a redução da limpeza periódica do equipamento (Hinshaw, 1990).

Freitas e Mosca (1999), empregaram CG-*FID* e CG-EM para amostras de café torrado e verde de *C. arabica* e *C. canephora* de procedência do Brasil, Costa Rica, Honduras, Costa do Marfim, Angola, Uganda, Índia e Camarões. Os autores utilizaram 1 g de café verde e também 1 g de café torrado e moído, detectando 23 componentes em média, empregando a técnica de *purge and trap* com dessorção térmica durante 5 min., em um acessório adaptado de criogenia (1 m de coluna sem FE, imersa em N₂ líquido). Os resultados obtidos foram analisados por quimiometria (*PCA*) para classificação dos cultivares a partir da composição química. Os autores empregaram uma coluna SuOx, de 34 metros.

Amstalden *et al.* (2001), utilizaram o *headspace*-CG-*FID* e o *headspace*-CG-EM, empregando um amostrador automático e detectaram 97 componentes voláteis em amostras de café torrado e moído, identificando 91 compostos e quantificando 16 deles, empregando tiofeno e furfurilmercaptana como padrões internos. As condições para o *HS* foram: 70 °C durante 20 min. Os autores usaram uma coluna HP-Wax (polietilenoglicol), de fase quimicamente ligada, de 60 metros.

Sarrazin *et al.* (2000), avaliaram através da cromatografia gasosa cinco diferentes métodos extrativos, concluindo que o arraste a vapor com vácuo, empregando-se água como solvente, foi o melhor método extrativo.

Murota (1993), avaliou seis cultivares de *Coffea arabica* L. por extração em fase sólida-CG-EM associando-os à análise sensorial, dividindo-os em três grupos. O autor utilizou 2,5 g de café torrado e moído e arrastou os componentes voláteis com o uso do gás Hélio (30 mL/min) durante 27 minutos, retendo-os em 200 mg da fase estacionária *Tenax*[®] GC. Em seguida os componentes foram dessorvidos a 300 °C por 2 min e avaliados por cromatografia gasosa. O autor empregou uma coluna OV-1 (metilsilicone) de 50 metros.

Silwar e Lüllmann (1993), empregaram a técnica de *Likens-Nickerson* e a CG para avaliar a composição química dos voláteis do café, em relação a

diferentes graus de torrefação, variando a temperatura desde 170 até 260 °C. Os autores utilizaram 100 g de café torrado e moído para chegar, ao final, a um extrato de aroma concentrado de volume de 100 µL, identificando tiofuranos, tiofenos, tiazóis, oxazóis, pirróis, piridinas e pirazinas, verificando uma composição com maior número de constituintes a cada torrefação mais intensa (170, 190, 210, 230 e 260 °C).

Hashim e Chaveron (1996), empregaram a cromatografia gasosa para o monitoramento dos constituintes voláteis de café, especialmente visando a categoria das metilpirazinas, com o intuito de avaliar a relação entre o grau de torrefação e a razão entre alguns constituintes desta categoria.

Nishimura e Mihara (1990), investigaram a presença de compostos do tipo 2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona em café torrado, identificando 14 compostos desta categoria, pela técnica de CG-*FID* e CG-EM, empregando uma coluna Carbowax 20 M, de 50 m.

Maeztu *et al.* (2001), empregaram o *headspace*-CG-EM para a análise dos constituintes voláteis do café, identificando 77 componentes voláteis. Os autores prepararam um extrato previamente com 7,5 g de café torrado e moído em 40 mL de água. Destes 40 mL, 6 mL foram colocados num frasco lacrado de 10 mL, aquecidos a 60 °C durante 20 minutos e 3 mL do *HS* foram injetados numa coluna HP-Wax de 60 m. Por outro lado, Compton e Stout (1990), pela mesma técnica, identificaram apenas 44 componentes, enquanto Sanz *et al.* (2001), detectaram 122 componentes .

Sanz *et al.* (2001), estudaram o café torrado da espécie *C. arabica* através do *headspace*-CG-EM estudando tempo de equilíbrio (30, 45, 60, 80, 100, 120 e 150 min.) e temperatura (60, 80 e 90 °C) durante extração, com o propósito de otimizar a técnica, concluindo que, com relação a temperatura, obteve-se o mesmo perfil cromatográfico e um perfil variado em função da variação do tempo de equilíbrio. Os autores encontraram 26 compostos da classe dos furanos, 20 cetonas, 20 pirazinas, 9 álcoois, 9 aldeídos, 8 ésteres, 6 pirróis, 6 tiofenos e outros

de classes minoritárias, após injeção de 3 mL do *HS* em uma coluna HP-Wax, de 60 m de comprimento.

Hofmann *et al.* (2001), empregaram a técnica de *headspace*-CG-EM para avaliar as melanoidinas presentes na composição do aroma de café, utilizando uma solução modelo contendo 25 compostos de aroma de café. Hofmann *et al.* (2001), utilizaram duas colunas cromatográficas: RTX-5 (metilpolisiloxano-5% fenil), de 60 m, e CP Wax 52 CB, de 25 m, e volumes de injeção de 1 a 10 mL, após equilíbrio de 30 min a 30 °C.

Hinshaw (1990), utilizou o *headspace* estático e o dinâmico, concluindo que a técnica elimina a etapa de preparo de amostra, a qual consome grande tempo na análise, diminuindo a necessidade de limpeza do equipamento e aumentando a vida útil da coluna. Compton e Stout (1990), utilizaram o *headspace*-CG-FID e *headspace*-IR-TFourier, utilizando 1,5 g de café em frasco de 10 mL equilibrado a 100 °C por 1 h, identificando cerca de 44 componentes e concluindo que a técnica é rápida para a análise de traços. Os autores empregaram uma coluna SE-54, de 30 metros.

Bücking e Steinhart (2002), caracterizaram café por *headspace*-CG-EM, utilizando 12 g de pó de café e 225 g de água para o preparo de um extrato de café que foi testado em diferentes tempos e temperaturas de equilíbrio, obtendo-se um cromatograma com 21 componentes identificados, após equilíbrio do sistema por 15 minutos a temperatura ambiente. Os autores empregaram uma coluna BGB-1701 (14% cianopropilfenil, 86% dimetilpolisiloxano) de 60 metros.

De Maria *et al.* (1994), empregaram *headspace*-CG-EM para identificar os constituintes voláteis de café torrado e moído através da determinação do índice de retenção. Os autores utilizaram 0,5 g de amostra previamente tratada para remoção de lipídeos, aquecendo-a a 220 °C por 14 minutos em um tubo lacrado, injetando 4 mL do *HS* com uma seringa *gastight* de 10 mL, obtendo um perfil cromatográfico que possibilitou a identificação de 29 componentes, empregando para a separação cromatográfica uma coluna Supelcowax 10, 30 m (polietilenoglicol), dando ênfase além dos voláteis, ao estudo de carboidratos, trigonelina e ácidos clorogênicos.

Spadone *et al.* (1990), empregaram a extração de voláteis pela técnica de *Likens-Nickerson* e a CG-EM (HP-5 com 50 m e DB-Wax 30 m) e CG-FID (DB-Wax 30 m e DB-5 com 30 m), com o objetivo de encontrar compostos *off-flavor* em café verde. Os autores dispunham de um injetor do tipo *on column* e detectaram cerca de 200 compostos e identificaram 57 deles através da determinação do índice de retenção de *Kovats*. Na análise sensorial associada à composição química, o composto 2,4,6-tricloroanisol foi considerado um atributo de impacto negativo na qualidade do café por ser responsável a um odor do tipo mofo e/ou azedo. Os autores utilizaram como solvente o diclorometano e um tempo de 3 h de extração no equipamento *Likens-Nickerson*.

Vitzthum e Werkhoff (1975), empregaram a injeção direta de amostras de café torrado e moído, utilizando a técnica CG-EM, determinando na ocasião do trabalho 17 novas cicloalquilpirazinas de cinco e seis membros. Os autores empregaram uma coluna UCON HB 5100, de 85 metros.

Kamm *et al.* (2002), empregaram um sistema *on-line* CLAE-CG na análise de 16-O-metilcafestol e esteróides para determinação da autenticidade de amostras de café verde. Para o CG os autores empregaram uma coluna DB-5 de 30 m e os detectores *FID* e *EM*.

2.8. Avaliação do aroma e sabor do café, por análise sensorial

O café é uma das bebidas mais populares do planeta e com maior número de constituintes voláteis identificados existente na literatura, chegando a ter inclusive no total cerca de 200 constituintes a mais do que cacau e chá (Moreira *et al.*, 2000; Flament, 1989).

Existem duas espécies de café com importância econômica, a espécie *Coffea arabica* L., a qual produz um café de melhor qualidade, muito aromático e com os mais intensos sabores. Por isso, os cafés oferecidos nas mais refinadas

cafeterias utilizam combinações das melhores bebidas de café arábica. Outra espécie é o *Coffea canephora* (robusta ou conilon), que é originário da África, tem um trato mais rude e pode ser cultivado em topografia mais baixa, não possui sabores variados e refinados como o arábica, dizendo-se que tem um "sabor típico e único". Seu teor de cafeína é o dobro do que no café arábica. A produção mundial de café, tem no continente Americano, o Brasil como o maior produtor (42%), sendo as Américas o primeiro continente, a África, o segundo continente com 20,4% e a Ásia o terceiro com 18,5% (Companhia Cacique de café solúvel, 2004; Martín *et al.*, 2001). Segundo de Maria *et al.* (2000), em 1991 o consumo da bebida do café foi de cerca de 106 L por habitante.

A descoberta de novos compostos voláteis do café tem sido tão rápida, quanto a evolução de novos equipamentos. Na década de 90, segundo Clarke (1990), eram conhecidos cerca de 700 constituintes voláteis do café. Atualmente cerca de mil componentes voláteis do café já foram detectados, ou seja, 300 novos constituintes em cerca de 10 anos (de Maria *et al.*, 1999). As classes químicas majoritárias de compostos do café, em ordem decrescente, são: tiofenos, furanos, pirróis, oxazóis, tiazóis e fenóis (Flament, 1989).

O aroma e o sabor são atributos muito importantes no café. O aroma do café é formado por uma mistura de muitos componentes voláteis com diferentes qualidades, intensidades e concentrações (Moreira *et al.*, 2000). Todos os atributos sensoriais são críticos para determinar a qualidade e aceitação de um produto novo pelos consumidores, porém o aroma é o que tem maior importância para determinar se um produto irá ser preferido a outro nestes estudos (Goubet *et al.*, 1998; Moraes, 1993).

Existem componentes que têm papel extremamente importante na composição química dos voláteis, contribuindo diretamente no aroma, sendo denominados constituintes de impacto. Uma destas categorias é a das pirazinas, que são compostos heterocíclicos aromáticos contendo dois átomos de nitrogênio nas posições 1 e 4 de um anel de seis membros, produzidos durante a torrefação através da reação de *Maillard*, por degradação de *Strecker* ou ainda pela pirólise de hidroxí-aminoácidos (de Maria *et al.*, 1999; Bondarovich *et al.*, 1967).

Alguns compostos têm impacto positivo no aroma do café, enquanto que outros estão associados ao amargor e ao odor de queimado identificados no café submetido a torrefação drástica. Existe grande quantidade de cheiros associados aos componentes encontrados no café como verdura, carne, abacaxi, nozes, amêndoas, grama, matéria queimada, “chulé”, caramelo, mel, mostarda, cebola, milho, óleo de linhaça, ervilha, batata, avelã, borracha, especiarias, cravo, fumo, cerveja, aroma de frutas, pão torrado, malte, cereal, terra, amendoim, *curry*, queimado, pungente, aroma de flores, dentre outros (Sarrazin *et al.*, 2000; de Maria *et al.*, 1999).

Os métodos sensoriais, também chamados subjetivos, são baseados nas respostas aos estímulos. Um estímulo pode ser definido como qualquer ativador químico ou físico que provoque resposta ao receptor. O receptor para cada um dos nossos sentidos é especializado em receber somente uma classe de estímulo. Os impulsos nervosos são levados pelos receptores ao cérebro, para interpretá-los em sensações cuja dimensão inclui intensidade, extensão, duração, qualidade, gosto ou desgosto. Os métodos sensoriais podem ser classificados em métodos de diferença, analíticos, de sensibilidade, de escala e de preferência e aceitação, sendo usados em controle de qualidade, pesquisa, trabalhos em desenvolvimento para determinar possíveis efeitos de ingredientes e alterações de processamento (Moraes, 1993).

Sarrazin *et al.* (2000), empregaram 19 degustadores, ofertando de forma aleatória cinco amostras e um padrão e questionando aos degustadores quanto as amostras diferiam do padrão. O objetivo dos autores foi de comparar vários métodos extrativos (extração de óleo por arraste a vapor e vácuo seguido de extração aquosa ou orgânica; extração-destilação do tipo *Likens-Nickerson*; extração por CO₂ super crítico e extração do óleo por prensagem) e monitorá-los por análise sensorial, concluindo que o melhor método extrativo foi a extração de óleo por arraste a vapor e vácuo seguido de extração aquosa, por propiciar o extrato mais aromático dentre os testados.

Outra forma de analisar sensorialmente uma matriz é através do equipamento de olfatometria. Bücking e Steinhart (2002), empregaram o CG-

olfatometria para a análise sensorial de café com leite *UHT* 0,3% de gordura, analisando vários atributos de odor (queimado, pútrido, amargo, aromático, caramelo e manteiga) e relacionando-os aos compostos obtidos da separação cromatográfica.

Murota (1993), associou dezessete componentes químicos com a análise sensorial, detectando um total de 80 componentes para cada um de seis cultivares de café (Mocha, Mandheling, Kilimanjaro, Colômbia, Brasil e Guatemala), classificando-os em três grupos: torrefação marcante, aroma adocicado e odor fermentado.

Maeztu *et al.* (2001), associaram 13 componentes químicos com a análise sensorial, de um total de 77 compostos detectados. Os autores dividiram os atributos em positivos e negativos, sendo os positivos: frutas, chocolate, caramelo, manteiga e cereal e os negativos: amadeirado, torrado/queimado, terra, fermentado, ranço, sulfuroso, picante. Os autores associaram o grupo dos aldeídos (acetaldeído, propanal, 2-metil-propanal, 2-metil-butanal, 3-metil-butanal e hexanal) com aroma de frutas, dionas com aroma de manteiga e pirazinas (2-etil-pirazina, 2-etil-6-metil-pirazina e 2-etil-3,5-dimetil-pirazina) com aroma de terra, torrado/queimado, amadeirado. Porém, nem todo composto da classe das pirazinas tem seu aroma associado a aspectos negativos, como sugerem de Maria *et al.* (1999), que citam o caso da 2-metil-6-etoxi-pirazina associada a odor de abacaxi e as metoxi-pirazinas que possuem odor de grama, café verde, ervilha e batata.

O estudo da estabilidade de um produto, pode variar em função das características do material empregado na sua produção, bem como com as condições de umidade relativa de equilíbrio e temperatura empregadas no teste. Rosenberg *et al.* (1990), observaram uma liberação crescente dos constituintes da microcápsula com o aumento da URE.

Yoshii *et al.* (2001), estudaram a liberação de butirato de etila de microcápsulas de maltodextrina e goma arábica em mistura variando a concentração do material de parede, utilizando-se 10, 20 e 30%. Os autores concluíram que a 45% de URE a microcápsula perdeu no 20% do composto no

intervalo de 500 h, porém a 60% de URE o fenômeno foi mais rápido perdendo-se em média de 60 a 90% do composto estudado em 200 h e de 10 a 90 % de perdas em apenas 5 horas com URE de 75%.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

3.1.1. Material de parede

Foram utilizados os seguintes materiais de parede:

- **Maltodextrina**

Marca MorRex 1910[®] com DE 10, da Corn Products (Mogi Guaçu, SP, Brasil), lote 0191001543011329141.

- **Goma arábica**

Gentilmente cedida pela CNI (*Colloides Naturals International*), lote IRX 49345-Instant gum.

As especificações da goma arábica segundo a CNI e Farmacopéia Americana (*USP 25th ed.* monografia oficial), estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5: Especificações da goma arábica segundo a CNI e USP 25.

	CNI	USP 25
Umidade (%)	10	≤ 15
Cinzas (%)	4	≤ 4
Resíduos insolúveis (%)	0,04	≤ 1
<i>Escherichia coli</i> (2g)	ausência	ausência
<i>Salmonella species</i> (25 g)	ausência	ausência
Granulometria (% ≥ 58µm ou mesh 250)	15	NC
Rotação óptica	levorotatória	NC
pH *	4-5	NC
Índice de coloração Lovibond (AF 700) *	4-8	NC
Viscosidade (<i>Brookfield</i> LVF 60 rpm) mPa.s *	70-130	NC

* 25% em água; NC : não consta

- **Goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.)**

Dez quilos da goma bruta de *A. occidentale* L. foram gentilmente fornecidos pelo Centro Nacional de Pesquisa do Caju - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (CNPc-Embrapa) Pacajus, Ceará, Brasil, em outubro de 2001.

3.1.2. Material de recheio

Foi utilizado como material de recheio das microcápsulas o extrato de café crioconcentrado (ECC). O café instantâneo liofilizado e café instantâneo em pó (*spray drying*) foram solicitados como materiais de referência. O extrato de café crioconcentrado e os cafés em pó foram gentilmente fornecidos pela Companhia Iguaçu de Café Solúvel (Cornélio Procópio, PR, Brasil).

As especificações do ECC, do café instantâneo liofilizado e do café instantâneo em pó estão descritas na Tabela 6:

Tabela 6: Especificação do fabricante para ECC, café instantâneo liofilizado e café instantâneo em pó (*spray drying*)

	ECC	liofilizado	<i>spray drying</i>
Aspecto	viscoso	pó granulado	pó fino
Coliformes totais (colônias/g)	< 5000	< 5000	< 5000
Cor	marrom escuro	marrom	marrom
Fluidez	NC	livre	livre
Partículas carbonizadas	NC	< 20	< 20
Partículas sobrenadantes	NC	< 20	< 20
<i>Salmonella</i> species /25 g	NC	ausente	NC
% umidade	NC	< 4	< 4
% cafeína (base seca)	> 2	> 2	> 2
% sólidos totais	> 30 *	NC	NC

NC : não consta; * valor real 42% (perda por dessecação em estufa 105 °C)

3.1.3. Material para *SPME*, *headspace* e injeção direta de sólidos

SPME

- Fibra de polidimetilsiloxano 100 µm, marca Supelco (Bellefonte, PA, EUA) e fibra de Carboxen/PDMS 75 µm marca Supelco (Bellefonte, PA, EUA)
- *Holder* para *SPME* marca Supelco (Bellefonte, PA, EUA)

Headspace

- Seringa *gastight*, marca Hamilton (Suíça)

SPME e headspace

- Reator encamisado em vidro marca Labor-Quimi (São Paulo, SP, Brasil)
- Frascos de vidro de capacidade 38 mL e diâmetro de boca de 20 mm
- Septos de teflon/silicone marca Pierce (Rockford, IL, EUA)
- Lacres de alumínio de 20 mm de diâmetro
- Lacrador para frascos com 20 mm de diâmetro marca Merse (Campinas, SP, Brasil)

Injeção direta de sólidos

- Agulhas de raquianestesia marca IBRAS-CBO Ind. Cirúrgicas e Ópticas S.A (Campinas, SP, Brasil)
- Tubo de hematócrito de 15 mm marca Perfecta Ind. e Comércio de Lâminas de Vidro Ltda. (São Paulo, SP, Brasil)

3.1.4. Reagentes e equipamentos

Reagentes

- Clorofórmio P. A. Synth (Diadema, SP, Brasil)
- Cloreto de sódio P.A. Ecibra (Santo Amaro, SP, Brasil)
- Etanol 96 °GL grau técnico Chemco (Campinas, SP, Brasil)
- Isopropanol P. A. Synth (Diadema, SP, Brasil)
- Sulfato de sódio anidro marca Mallinckrodt Baker (Paris, KY, EUA)

Equipamentos

- Aparelho determinador de atividade de água, marca AquaLab Decagon Devices Inc., modelo 3TE (Pullman, Washington, EUA)
- Aparelho determinador de tamanho de partículas, marca Malvern, modelo Mastersizer S-MAM-5005 (Worcestershire, WR, Inglaterra)
- Aparelho determinador de umidade *Karl Fischer*, marca Analyser, modelo KF 1000 (São Paulo, SP, Brasil)
- Bomba de vácuo de anel líquido, marca Nash, modelo CL 203, motor WEG 10 c.v., 1750 rpm (Campinas, SP, Brasil)
- Câmara de refrigeração, marca Micronal, modelo BOD (São Paulo, SP, Brasil)
- Cromatógrafo a Gás, marca Hewlett Packard, modelo 5890 serie II, com detetor seletivo de Massas HP 5971 e injetor automático HP 7673 (Palo Alto, CA, EUA)
- Equipamento para recirculação de água termostatizada, marca Tecnal, modelo TE 184 (Piracicaba, SP, Brasil)
- Estufa com ventilação forçada, marca Fabbe, modelo 170 (São Paulo, SP, Brasil)
- Extrator *Likens-Nickerson*, marca Vidrolabor (São Paulo, SP, Brasil)

- Forno microondas, marca Provecto Analítica, modelo DGT 100 Plus (Jundiaí, SP, Brasil)
- Máquina universal multiprocessadora de alimentos, marca Ige-Geiger, modelo Stephan UM-40, 7,5 c.v., 1550-3500 rpm (Pinhais, PR, Brasil)
- Micropipeta, marca *Eppendorf*, modelo 100 µL (Hamburg, Alemanha)
- Microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL, modelo JSM-T300 (Mitaka, Tokyo, Japão)
- Mini *Spray dryer*, marca LabPlant, modelo SD-04 (Leeds, Inglaterra)
- Moinho de facas em aço carbono, marca Primotécnica, modelo P 1001-SBA 3 (Mauá, SP, Brasil)
- Placa agitadora, marca Fisatom, modelo 752A (São Paulo, SP, Brasil)
- Rotaevaporador, marca Büchi, modelo R-200 (Flawil, Suíça)
- *Spray dryer*, marca Niro A/S, modelo *spray drying plant type* com altura total 2,9 m, ciclone de 1,7 m de altura por 1,4 m de largura (Copenhague, Dinamarca)
- Tanque de aço inox capacidade para 200 L com agitação mecânica fabricado por Rhodia (Paulínia, SP, Brasil)
- Ultra som, marca Branson 220, modelo B-220 (São Paulo, SP, Brasil)

3.2 Métodos

3.2.1. Purificação da goma do cajueiro

A obtenção da goma do cajueiro purificada foi realizada a partir da goma bruta da árvore de *A. occidentale* L. , sendo baseada no método descrito por Rodrigues *et al.* (1993), denominado Rinaudo-Milas, ilustrado na Figura 14.

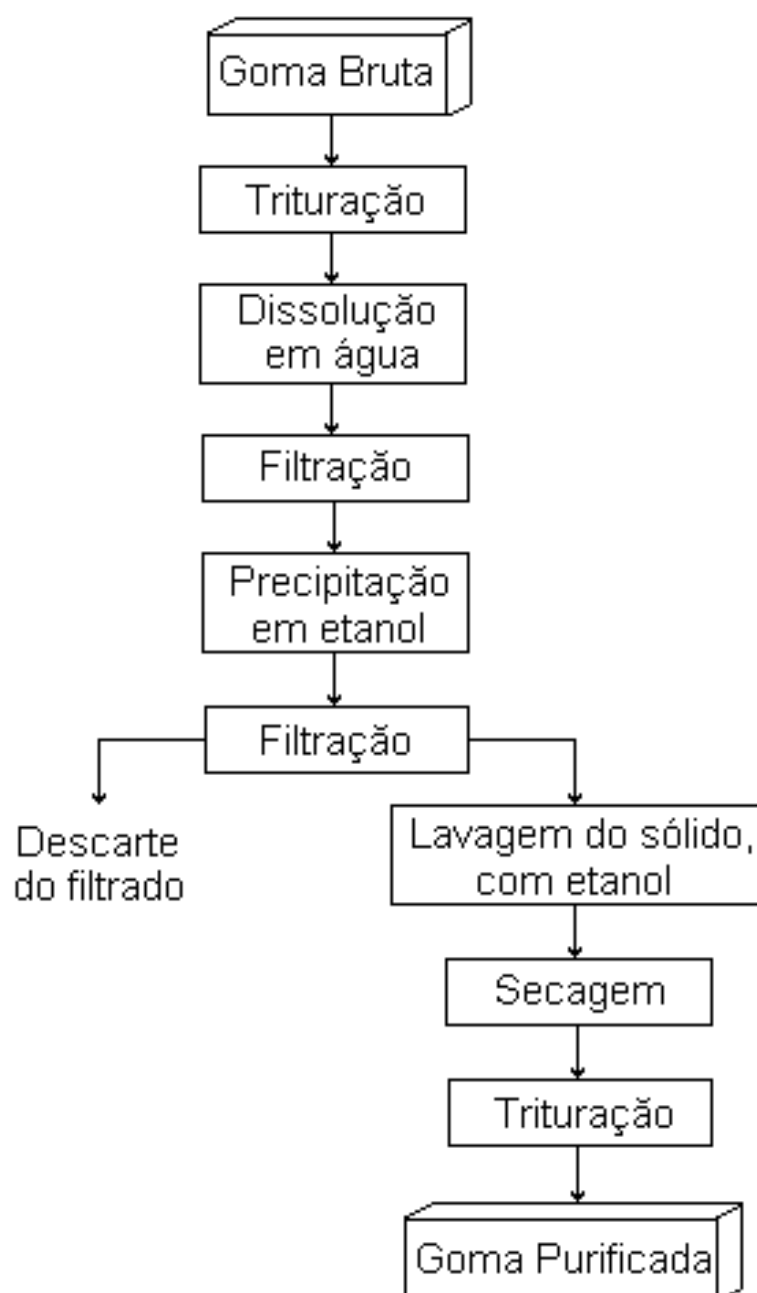


Figura 14: Fluxograma das etapas do processo de obtenção da goma do cajueiro purificada.

(Rodrigues *et al.*, 1993)

O processo sofreu adaptações introduzidas neste trabalho, tais como: alteração na proporção exsudato/água/etanol de 1/5/12 para 1/2/14, para se obter um menor volume de solução aquosa da goma, facilitando a operação; utilização de funil de Büchner e pano de algodão ao invés de lã de vidro e funil de vidro sinterizado; utilização de estufa para secagem ao invés de secagem ao ar; trituração da goma purificada com o propósito de homogeneização e por último lavagem da goma somente com etanol ao invés de etanol seguido de acetona, pelo fato de empregar-se a estufa para a secagem.

A goma do cajueiro (10 quilos) foi triturada em máquina universal multiprocessadora de alimentos (Ige-Geiger), dissolvida em 20 L de água destilada à temperatura ambiente e filtrada em funil de Büchner com vácuo obtido através de bomba de anel líquido (Nash), utilizando-se um pano de algodão para a retenção das impurezas (areia e pedaços do caule).

Adicionou-se 140 L de etanol 96 °GL a um tanque de aço inox 200 L com agitação mecânica, mantendo-se a solução de goma em um frasco *Mariott* para um gotejamento contínuo no tanque, com o propósito de precipitar a goma por insolubilidade no etanol. O precipitado obtido foi filtrado sob vácuo, lavado com 25 L de etanol e seco em estufa com ventilação forçada (Fabbe) a 45 °C, durante 48 h. Após a secagem, a goma purificada foi moída para homogeneização em um moinho de facas (Primotécnica), totalizando 6,35 quilos.

3.2.2. Obtenção de microcápsulas por *spray drying*

A obtenção das microcápsulas foi baseada na técnica de *spray drying* (atomização), de acordo com Zhao e Wistler (1994) e Rosenberg *et al.* (1990).

Segundo Reineccius (1988), a temperatura do ar de entrada, durante a encapsulação por *spray drying*, deve ser suficiente para a rápida formação de uma membrana semi permeável na superfície da gota, porém, não tão alta a ponto de ocasionar destruição dos constituintes. Para tanto, realizou-se um estudo preliminar para se determinar uma temperatura adequada de secagem e, na

seqüência a determinação da razão recheio/sólidos totais. Os experimentos foram realizados em um equipamento de bancada (*Mini spray dryer* - LabPlant), utilizando-se maltodextrina como material de parede, por sua grande disponibilidade no laboratório, e extrato de café crioconcentrado como recheio. As condições utilizadas nos testes preliminares estão descritas nas Tabelas 7, 8 e 9.

Tabela 7: Condições operacionais empregadas na avaliação da temperatura ideal do ar de entrada do *spray dryer*, empregando-se MD como parede e 10% de ECC com relação aos sólidos totais.

	Temperatura de entrada no <i>spray</i> (°C)		
	150	180	200
Umidade relativa (%)	40	42	44
Temperatura ambiente (°C)	26,1	24,9	24,5
Temperatura da solução (°C)	28,5	27	27
Temperatura de saída (°C)	87 ± 3	101 ± 3	112 ± 3

de blocker: 1/7s; pressão do ar: 0,9 bar; fluxo do ar: 10,7 L/min; vazão da bomba: 10 mL/min, massa de parede: 54 g; massa de recheio base seca: 6g, volume de solução: 200 mL

Tabela 8: Condições operacionais empregadas na avaliação da temperatura ideal do ar de entrada do *spray dryer*, empregando-se MD como parede e 30% de ECC com relação aos sólidos totais.

	Temperatura de entrada no <i>spray</i> (°C)		
	150	180	200
Umidade relativa (%)	39	44	46
Temperatura ambiente (°C)	25,5	24,9	24,6
Temperatura da solução (°C)	26	26	25
Temperatura de saída (°C)	84 ± 3	101 ± 3	111 ± 3

de blocker: 1/7s; pressão do ar: 0,9 bar; fluxo do ar: 10,7 L/min; vazão da bomba: 10 mL/min, massa de parede: 42 g; massa de recheio base seca: 18 g, volume de solução: 200 mL

Tabela 9: Condições operacionais empregadas na avaliação da razão ideal de recheio/sólidos totais, empregando-se ECC como recheio e MD como parede.

	% de recheio/sólidos totais		
	10	20	30
Umidade relativa (%)	48	47	42
Temperatura ambiente (°C)	23,5	24,4	24,4
Temperatura da solução (°C)	20	18	20
Temperatura de saída (°C)	108 ± 3	105 ± 3	115 ± 3
Parede (g)	216	192	168
Recheio base seca (g)	24	48	72
Água q.s.p.	526 mL	493 mL	461 mL

de blocker: 1/7s; pressão do ar: 0,9 bar; fluxo do ar: 10,7 L/min; vazão da bomba: 10 mL/min; temperatura do ar de entrada no *spray*: 180 °C; volume de solução: 800 mL; sólidos totais: 240g

Após definidas as condições operacionais de temperatura e de razão recheio/sólidos totais, produziu-se uma quantidade maior de microcápsulas para serem utilizadas no estudo da estabilidade física e química, e na análise sensorial. As condições operacionais empregadas na obtenção de microcápsulas em escala piloto, estão descritas nas Tabelas 10 e 11:

Tabela 10: Condições operacionais empregadas na obtenção de microcápsulas de ECC em escala piloto, para todos os materiais de parede estudados.

Condições operacionais	
Parede (kg)	1,00
Quantidade processada (kg)	4,8
Recheio base úmida (kg)	1,02 *
Temperatura entrada <i>spray</i> (°C)	180 ± 5
Temperatura saída <i>spray</i> (°C)	90 ± 3
Água q.s.p.	2,78 L

equivalem a 0,43 kg em base seca, pois o conteúdo de sólidos totais do ECC é de 42 %; sistema centrífugo variável: 6000-24000 rpm; fluxo de ar: 120 kg/h; exaustor: 400 kg/h e 6400 rpm.

Tabela 11: Detalhes das condições operacionais utilizadas na obtenção de microcápsulas de ECC por *spray drying*, em escala piloto, com MD, GA e GCj.

	Material de parede		
	MD	GA	GCj
Umidade relativa (%)	55	56	46
pH da solução	4,76	4,62	4,69
Temperatura da solução (°C)	23	25	25
Vazão da bomba (L/h)	8,2	9,6	9,6
Temperatura ambiente (°C)	25,2	25,7	27

3.2.3. Determinação da umidade por *Karl Fischer*

A umidade do material de parede foi determinada pela técnica de *Karl Fischer* em aparelho determinador de umidade (Analyser), em triplicata, como descrito por Bradley, (1994).

3.2.4. Determinação do teor de proteínas

O método de *Kjeldahl* determina a matéria nitrogenada total de uma amostra. Este método determina o teor de “proteína bruta” multiplicando-se o nitrogênio total encontrado por um fator de conversão nitrogênio/proteína, adequado para a amostra em análise, caso já tenha sido determinado. Caso contrário, utiliza-se o fator geral empírico 6,25 que foi determinado por *Kjeldahl* para albumina de carne bovina. O método foi realizado como descrito por Chang, (1994).

3.2.5. Determinação da atividade de água

A determinação da atividade de água (A.a.) foi realizada em um aparelho determinador de atividade de água (AquaLab), em triplicata, por leitura direta a 25°C. O equipamento foi previamente calibrado com soluções de cloreto de lítio (A.a. 0,11) e carbonato de potássio (A.a. 0,44).

3.2.6. Determinação da distribuição do tamanho de partículas

A distribuição do tamanho das microcápsulas foi determinada através de aparelho determinador de distribuição de tamanho de partículas (Malvern) baseado no espalhamento de luz. Foi utilizada uma quantidade de amostra suficiente para atingir níveis adequados à leitura, cerca de 2,5 g, na câmara de amostragem, contendo isopropanol como meio de dispersão.

3.2.7. Extração do recheio das microcápsulas

A) Extração por *Likens-Nickerson*

A extração do recheio das microcápsulas foi realizada com o auxílio do aparelho *Likens-Nickerson*, um tipo de extrator-destilador, bastante utilizado para o isolamento de compostos voláteis de diferentes matrizes. A transferência dos voláteis neste aparelho, inicia-se no contato entre os vapores orgânico e aquoso antes da condensação, e em seguida, no contato entre as fases líquidas imiscíveis, que são forçadas a interagirem durante seu retorno à origem (Schenker *et al.*, 2002; Holscher *et al.*, 1990; Spadone *et al.*, 1990; Vitzthum *et al.*, 1990).

A metodologia empregada na extração foi baseada em Spadone *et al.* (1990), que utilizaram esta técnica para a extração de compostos voláteis de café verde.

O aparelho empregado está ilustrado na Figura 15 e foi construído segundo o aparelho original desenhado por *Likens-Nickerson*, utilizando-se água para dissolução das microcápsulas e clorofórmio para extração dos voláteis.

B) Microextração em fase sólida

Dois métodos foram testados com a técnica de microextração em fase sólida (*SPME*). O primeiro foi realizado utilizando-se a extração por *HS*, através das fibras *PDMS* 100 (100 μ m) e Carboxen/*PDMS* (75 μ m). Neste processo, dois estágios de equilíbrio têm que ser atingidos, ou seja, da amostra para a fase gasosa e desta para a fibra. O segundo utilizou a imersão direta da fibra na solução da amostra, com a fibra *PDMS* (Bicchi *et al.*, 2002; Sanz *et al.*, 2001; Bicchi *et al.*, 2000; Roberts, *et al.*, 2000; Yang e Peppard, 1994).

A condição operacional do *SPME*, tanto para o modo *HS* como o de imersão direta, estão descritos na Tabela 12.

Tabela 12: Condição operacional utilizada para microextração em fase sólida com as fibras *PDMS* (a) e Carboxen/*PDMS* (b).

Condição operacional				
Fibras	técnica	temp. sorção	tempo de sorção	concentração da amostra
a	<i>HS</i>	40 °C	10 min.	100 mg/mL
b	<i>HS</i>	40 °C	10 min.	100 mg/mL
a	El	40 °C	10 min.	65 mg/mL
b	El	40 °C	60 min.	250 mg/mL

HS: *Headspace*; El: Extração por imersão; Fibras empregadas: (a) *PDMS* (100 μ m); (b) Carboxen/*PDMS* (75 μ m).

A dessorção dos voláteis da fibra foi realizada a 200 °C durante 5 minutos em todos os experimentos. O sistema utilizado nos ensaios de *SPME*, constituído por um reator encamisado (1); agitador magnético para homogeneização da

amostra (2) e equipamento para recirculação de água termostatzada (3) estão apresentados na Figura 16.

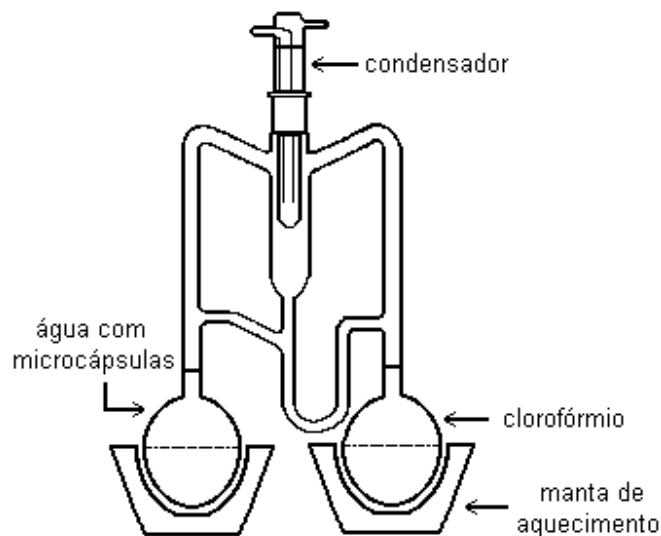


Figura 15: Montagem para extração de compostos voláteis, utilizando o aparelho *Likens-Nickerson*.

(Bemelmans, 1985)

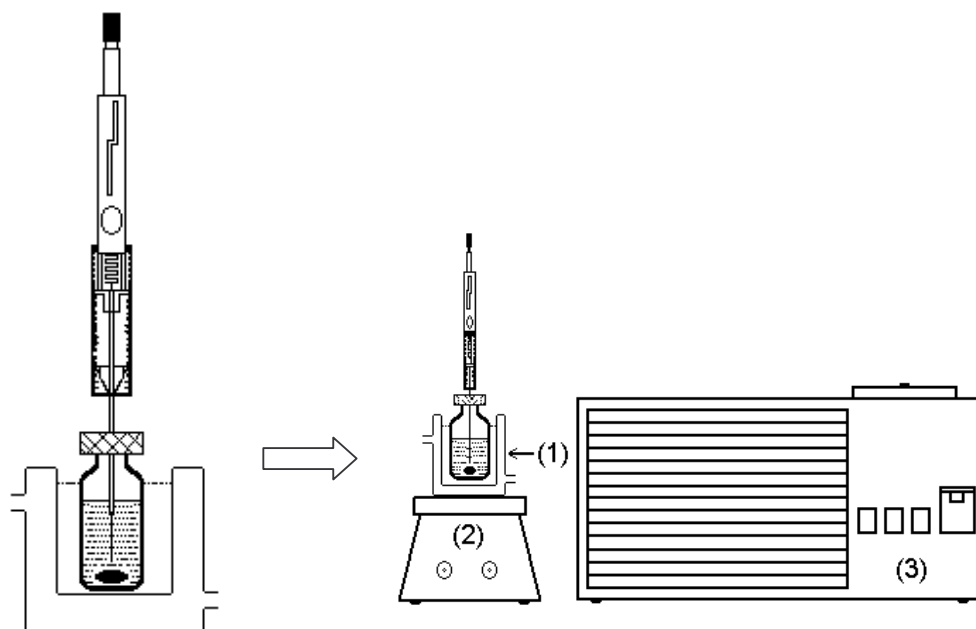


Figura 16: Sistema completo utilizado para a microextração em fase sólida.

À esquerda: *Holder* com a fibra exposta na amostra termostatzada através de um reator encamisado; À direita: sistema completo com o reator encamisado (1) sobre uma placa de agitação magnética (2) e equipamento para recirculação de água termostatzada (3).

C) Extração assistida por ultra som

Para a extração das microcápsulas, utilizou-se um banho de ultra som (Branson), durante 30 min, tempo máximo utilizado por Nascentes *et al.* (2001b), metodologia na qual se baseou o experimento, em uma frequência de 50-60 Hz. A centralização da amostra no banho foi importante para obter-se a melhor condição do processo de cavitação sônica, como sugerem os autores que otimizaram as condições experimentais desta técnica.

Empregou-se água e clorofórmio para as extrações. Ao término da extração, o balão foi aberto e a fração clorofórmica separada em funil de separação e filtrada sob sulfato de sódio anidro. O solvente orgânico foi evaporado até cerca de 0,5 mL e transferido para um frasco *Eppendorff* deixando-se até total evaporação do solvente e então o resíduo obtido dissolvido em 20 µL de clorofórmio no *Eppendorf*, para posterior injeção no cromatógrafo a gás.

D) Extração assistida por microondas

A extração do recheio das microcápsulas, por microondas, foi a opção empregada pela rapidez de extração e por permitir extração de várias amostras ao mesmo tempo. A extração das amostras foi realizada em forno microondas (Provecto Analítica), ilustrado na Figura 17, à direita. As condições utilizadas foram pré estabelecidas através de testes que envolveram variações de massa, tempo, potência e volume de solventes.

Após os testes preliminares, as condições estabelecidas foram:

- Massa de microcápsulas: 4g.
- Tempo de extração: 8 minutos.
- Potência: 500 Watts.
- Frequência: 2400 MHz (fixa).
- Volume de água e de clorofórmio: 10 mL, na proporção 1:1.

Cerca de $4 \pm 0,1$ g de microcápsulas foram dissolvidas em 10 mL de água destilada, em um frasco especial de PTFE, onde se adicionou 10 mL de clorofórmio. O frasco foi fechado com tampa, acionou-se uma trava de segurança, e colocando-o em um compartimento de acrílico, mantido durante a extração (ver detalhe Figura 17). Utilizou-se uma potência de 500 W, durante 8 minutos, seguido de resfriamento até temperatura ambiente, antes da abertura dos frascos. Após decorrido o tempo de extração, o frasco foi aberto, a fração aquosa retirada e descartada com o auxílio de uma pipeta de *Pasteur*, e a fração orgânica juntada com sulfato de sódio anidro para remoção da água residual e filtrada. O clorofórmio foi transferido para um balão de fundo redondo e evaporado em rotaevaporador sob vácuo a 35 °C até cerca de 0,5 mL. O volume restante do balão foi passado para um frasco *Eppendorff* e mantido até a evaporação do clorofórmio, onde o resíduo foi solubilizado em 20 μ L de clorofórmio para posterior injeção no cromatógrafo a gás.

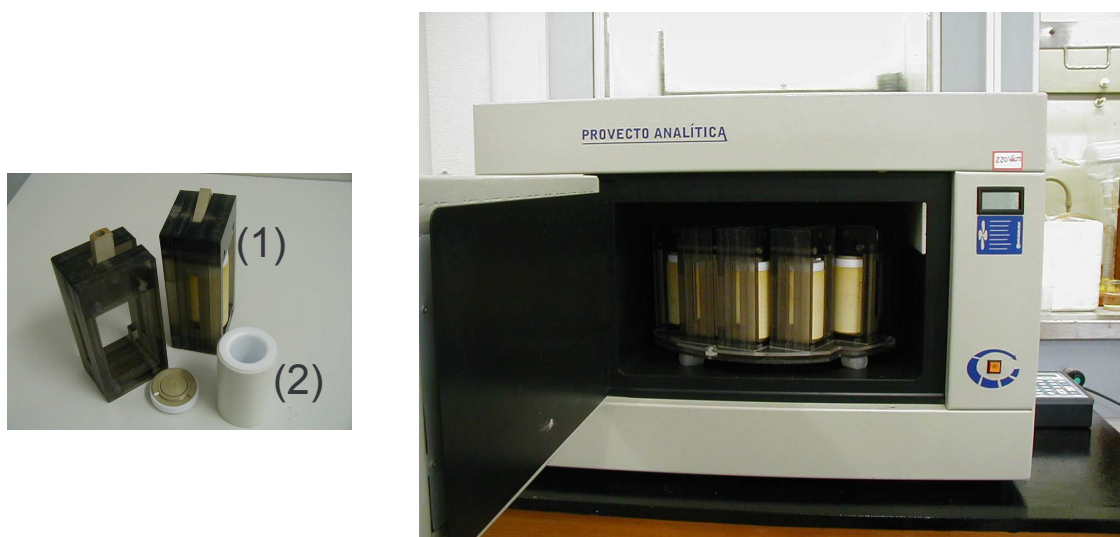


Figura 17. Forno para extração assistida por microondas e frasco para extração, em destaque.

À esquerda: (1) suporte para fechamento com válvula de segurança; (2) frasco extrator em Teflon®; À direita: visão geral do forno microondas

Este equipamento, permite a extração de 12 amostras ao mesmo tempo, por trabalhar com frascos separados, como pode ser visto na Figura 17 (à direita), e também a avaliação da temperatura de saída de exaustão do forno, o que dá ao operador uma noção quanto à segurança do sistema.

3.2.8. Análise em CG-EM: Métodos de injeção

Para otimização e avaliação da melhor condição de injeção em CG-EM foram testadas as seguintes técnicas:

A) Injeção direta

É o método mais indicado quando se deseja a injeção automática e pouca manipulação de amostras, refletindo em ganhos em custos e tempo.

B) Injeção *on column*

O injetor do tipo *on column* é um injetor especial que funciona sem aquecimento, sendo bastante recomendado para injeção de amostras que possam se decompor com aquecimento. Este tipo de injetor está ilustrado na Figura 18.

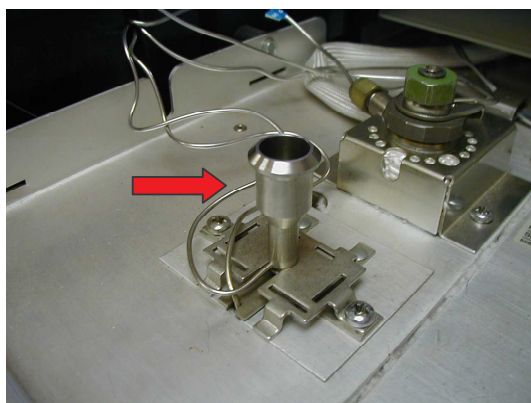


Figura 18: Injetor do tipo *on column* para cromatografia gasosa.

C) Injeção direta de sólidos

Para os experimentos de injeção direta de sólidos foram utilizadas agulhas de raquianestesia (IBRAS) e uma agulha, especialmente construída para injeção de sólidos, utilizando-se a amostra dentro de um tubo de vidro lacrado. A especificação das agulhas empregadas está descrita na Tabela 13.

Tabela 13: Especificações das agulhas empregadas para o ensaio de injeção direta de sólidos.

Especificações das agulhas empregadas				
	IBRAS 100-20	IBRAS 100-9	IBRAS 80-5	Agulha c/ tubo de vidro
Comprimento (mm)	100	100	80	200
Diâmetro externo (mm)	2,0	0,9	0,5	2,5
Capacidade (mg) *	10	5	1	20

* Obs: a capacidade da agulha foi determinada em laboratório através de pesagem.

A agulha IBRAS consiste em uma agulha oca, onde é colocada a amostra, e uma agulha maciça, que funciona como “embolo”, com a finalidade de empurrar a amostra durante a injeção.

A agulha com tubo de vidro, consiste em uma agulha oca, que funciona com a colocação prévia da amostra em um tubo de vidro, posteriormente fechado dos dois lados. Utilizou-se 15 mm do comprimento total de um tubo de vidro para micro hematócrito (Perfecta), de diâmetro interior 1,0 mm e diâmetro exterior 1,5 mm e para seu fechamento, um bico de *Bunsen*.

Estas agulhas estão ilustradas na Figura 19, e um operador empregando a agulha durante injeção no cromatógrafo, ilustrado na Figura 20.

inserção do tubo de vidro

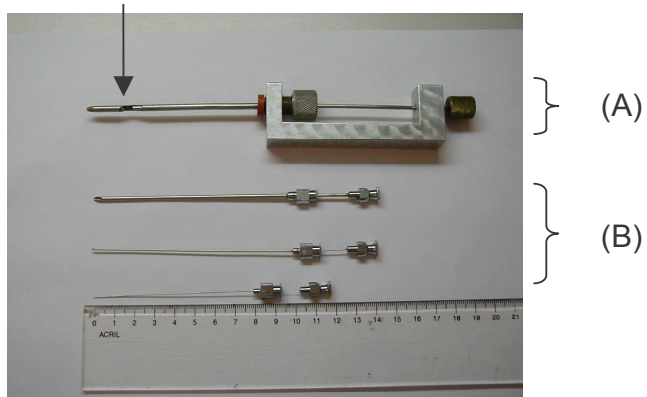


Figura 19: Ilustração das agulhas empregadas para injeção direta de sólidos.

(A): agulha com tubo de vidro; (B): agulhas IBRAS 100-20, 100-9 e 80-5.

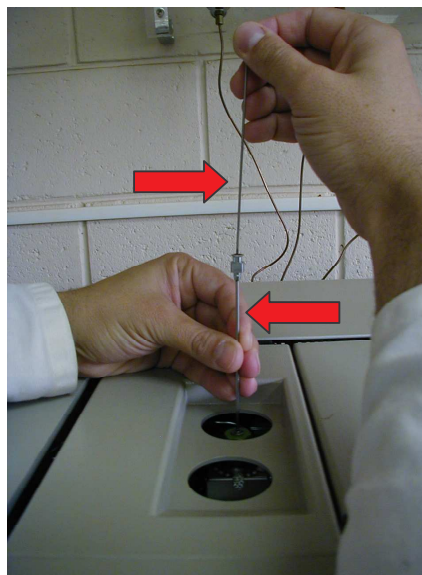


Figura 20: Operador injetando amostra manualmente com o auxílio de uma agulha de raquianestesia.

(destaque inferior): agulha com amostra; (destaque superior): “êmbolo” para empurrar a amostra.

D) *Headspace*

Os ensaios foram realizados, partindo-se de cerca de 230 mg do café instantâneo, liofilizado, dissolvidos em 15 mL de água destilada, em frasco selado com septo de Teflon[®], de capacidade de 37 mL, aquecido em banho maria à temperatura de ebulição, durante 30 min., sob agitação. Uma alíquota de 0,7 mL foi retirada do frasco e introduzida no CG, através de uma seringa *gastight* (Hamilton). Este tipo de seringa é especial para gases, tendo Teflon[®] na extremidade de seu êmbolo. A seringa utilizada para *headspace*, está ilustrada na Figura 21.

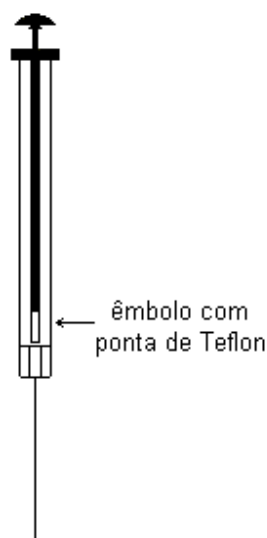


Figura 21: Seringa *gastight* utilizada para injeção do *headspace* de amostras contendo voláteis.

E) Injeção automática

O injetor automático é um acessório muito utilizado em laboratórios pois automatiza esta etapa demorada e trabalhosa. Além disto, a repetibilidade torna-se maior, quando comparada com a injeção manual. Um injetor automático para cromatografia gasosa pode ser visto na Figura 22.



Figura 22: Sistema para automação das injeções em cromatografia gasosa.

À esquerda: sistema contendo frascos para lavagem da seringa e para descarte (lixo); À direita: vials no carrossel de amostras, contendo amostra a ser injetada.

Para a utilização do injetor automático, foi necessária a utilização de um adaptador para injeção de micro amostras, uma vez que não seria possível a injeção de micro volumes através do frasco (*vial*), tradicional, do equipamento.

O adaptador utilizado neste trabalho e alguns adaptadores disponíveis no mercado, estão ilustrados na Figura 23, a seguir:

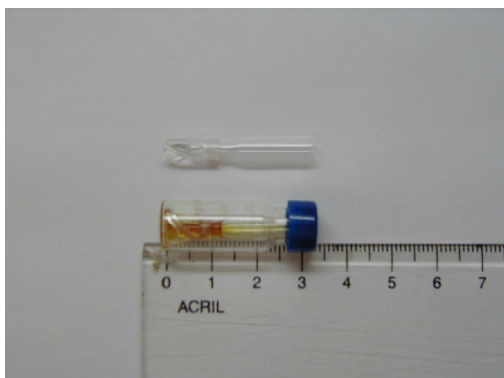


Figura 23: Adaptador utilizado para injeção automática de micro amostras, em cromatografia gasosa.

À esquerda: *vial* com adaptador contendo amostra de café; À direita: vials e adaptadores comercializáveis.

3.2.9. Estudo da estabilidade física e química das microcápsulas

Uma vez que no presente trabalho utilizou-se 3 tipos de polímeros para a obtenção das microcápsulas, e uma vez que a estabilidade física e química de cada material é diretamente dependente da URE e temperatura, optou-se uma avaliação em 4 condições distintas, a saber: 25 °C e 11% de URE, 25 °C e 44% de URE, 40 °C e 11% de URE, 40 °C e 44% de URE.

A umidade relativa de equilíbrio foi obtida com soluções salinas saturadas, sendo a menor obtida com cloreto de lítio e a maior com carbonato de potássio. A temperatura foi mantida através do uso de duas câmaras de refrigeração (Micronal). As microcápsulas foram mantidas até 120 dias em reservatórios plásticos herméticos, com dois compartimentos e tampa, um compartimento para a amostra e outro para a solução salina, dentro da câmara de refrigeração. As microcápsulas produzidas foram coletadas com 0; 7; 21; 90 e 120 dias, na câmara, e extraídas por microondas, para avaliação do perfil químico qualitativo em CG-EM.

3.2.9.1. Estabilidade física: Microscopia eletrônica de varredura

As microcápsulas coletadas do ensaio em câmara refrigerada com temperatura e URE controlados, foram fixadas a uma fita metálica adesiva, com dupla face, previamente fixada sobre suportes cilíndricos de alumínio de 1 cm de altura por 1 cm de diâmetro (*stubs*), de acordo com procedimento descrito por Rosenberg e Young (1993). Os cilindros foram submetidos a metalização pelo seu recobrimento com uma fina camada de ouro, através de uma corrente de 40 mA durante 75 s, sob vácuo. Esta técnica, conhecida por *sputtering*, foi realizada em um evaporador (Balzer).

Os espécimes foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em microscópio eletrônico de varredura (JEOL), sob aceleração de 10 kv e suas imagens digitalizadas para observação detalhada das estruturas visando possível presença de aglomerados.

3.2.9.2. Estabilidade química: CG-EM

A análise qualitativa das microcápsulas de café foi realizada em Cromatógrafo a Gás HP 5890, serie II, com detector seletivo de Massas HP 5971 e injetor automático HP 7673, utilizando-se as seguintes condições cromatográficas:

Cromatógrafo:

- Coluna cromatográfica: CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m x 0,32mm x 0,25 μ m). Fase quimicamente ligada, propilenoglicol.
- Programação de temperatura da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min.
- Temperatura do injetor: 200°C.
- Temperatura do detector: 300°C.
- *Liner splitless double taper*, Agilent part number 5181-3315, 800 μ L.
- Modo *splitless* com abertura de válvula em 1 minuto
- *Solvent delay*: 4 minutos.
- Tempo total de corrida 54 minutos.
- Volume injetado: 1 μ L.
- Gás de arraste: He, vazão de 1mL/min.
- Limpeza (entre amostras): 220°C/10 min.

Detector:

- Energia de ionização: 70 eV.
- Modo *scan* ou *TIC* (*Total ion chromatogram*) na faixa de 40 a 500 u.m.a.

O método de limpeza visa a remoção da cafeína que fica retida na coluna até aproximadamente 56,5 minutos, como se pode ver na Figura 24 (em detalhe).

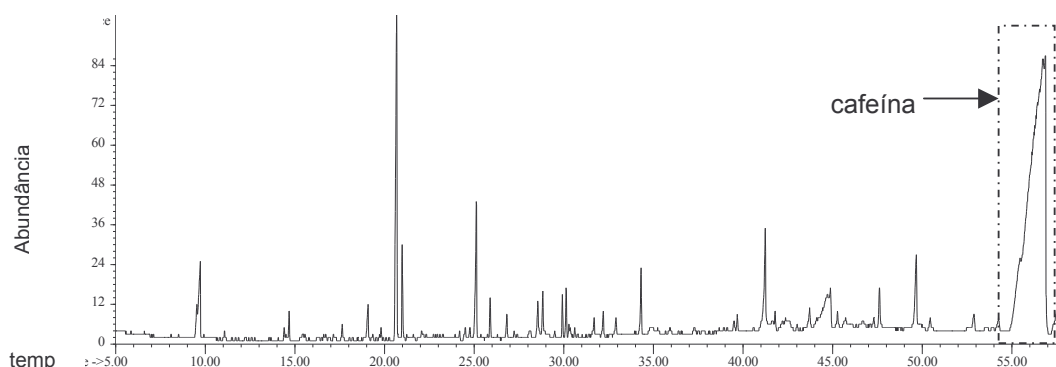


Figura 24: Cromatograma normalizado do recheio extraído de microcápsulas de ECC, obtidos por ELN-CG-EM.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971; coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/11 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min).

Por se tratar de um componente com abundância excessivamente maior que os outros componentes da amostra, a cafeína ocasiona a saturação do sistema com conseqüente desligamento do detector e parada da corrida cromatográfica. A ocorrência repetitiva do desligamento do detector ocasiona a diminuição da vida útil do filamento ou seu rompimento, obrigando sua substituição e, conseqüentemente, a parada geral do cromatógrafo.

O uso do *solvent delay* é obrigatório para permitir que o solvente saia do sistema sem saturar o detector. O *solvent delay* nada mais é do que um tempo de espera onde o detector está desligado e onde não há o monitoramento dos íons.

As amostras tiveram sua composição sugerida pela comparação de seus fragmentos com os da Biblioteca NIST/EPA/NIH *Mass spectral library 98[®] version 1.6*.

3.2.10. Análise sensorial

Utilizou-se o método de diferença, do tipo comparação múltipla, com o propósito de medir efeitos específicos pela simples discriminação, empregando-se degustadores que basearam suas impressões para julgar a existência ou não de diferença entre os tratamentos e o padrão (café instantâneo em pó Cia Iguaçu®). Os métodos de diferença são objetivos, podendo ser analisados estatisticamente. Foram recrutados 39 provadores, não fumantes, com faixa de idade entre 18 e 60 anos que consomem frequentemente café e produtos derivados, entre os funcionários, consultores, estudantes de escola técnica e estudantes de graduação e pós graduação, ligados ao Centro de Pesquisas Químicas Biológicas e Agrícolas da UNICAMP (CPQBA).

O café instantâneo em pó foi preparado segundo o fabricante (Cia Iguaçu de café solúvel), ou seja, 1 e ½ colher de café em 50 mL. Para padronizar esta medida, pesou-se esta quantidade obtendo-se uma massa de 500 mg do material (10g/L). Para as microcápsulas (maltodextrina, goma arábica e goma do cajueiro) utilizou-se uma massa de 1,7 g, o que corresponde aos 500 mg do padrão, uma vez que as microcápsulas foram produzidas com 30% de recheio, em relação aos sólidos totais (34g/L). Os provadores receberam 1 copo plástico de 50 mL do padrão em leite integral, pasteurizado, marca Centenário®, levemente adocicadas (30g/L) com açúcar União® e 4 copos plásticos de 50 mL (3 contendo microcápsulas de café/leite/açúcar e 1 contendo padrão/leite/açúcar), preparadas previamente e mantidas em garrafas térmicas, a cerca de 90 °C. Os provadores foram orientados a comparar estas amostras a uma amostra padrão denominada P, sendo omitida a informação de que uma das amostras codificadas tratava-se do próprio padrão. Aos provadores foram oferecidas água mineral e bolacha água e sal, para serem utilizadas entre a degustação das amostras.

As amostras e o padrão foram dispostos em uma bandeja, utilizando-se uma seqüência aleatória, obtida de uma análise combinatória prévia dos códigos

numéricos. A amostra de microcápsula produzida com maltodextrina foi codificada com o número 395, a de goma arábica 175, goma do cajueiro 296 e o padrão não informado 147.

Solicitou-se aos indivíduos provar as amostras, comparando-as com o padrão e avaliar o grau de diferença entre as amostras codificadas e o padrão, usando uma escala de avaliação de grau de diferença de 1 a 9 pontos. A ficha utilizada nesse experimento, está ilustrada na Figura 25.

Após obtidos os resultados sensoriais, atribuíram-se notas, de acordo com o critério e a escala de avaliação de grau de diferença de 1 a 9 pontos, descritos na Tabela 14:

Tabela 14: Critério de atribuição de notas para o experimento de análise sensorial.

Grau de diferença	Critérios	Escala de valores
Extremamente	MELHOR	1
Muito		2
Regularmente		3
Ligeiramente		4
Nenhuma	PIOR	5
Ligeiramente		6
Regularmente		7
Muito		8
Extremamente		9

Moraes, (1993)

Após obtidas as notas, a partir das fichas preenchidas pelos provadores, fez-se uma avaliação estatística, através da construção da Tabela ANOVA e aplicação do teste de *Dunnnett* bilateral, segundo Faria e Yotsuyanagi (2002).

NOME:

DATA:/...../.....

Você está recebendo 4 copos contendo amostras codificadas (147; 175; 296; 395) e um contendo um padrão marcado com a letra P.

Compare todas as amostras com o padrão e indique se elas são melhores, iguais ou piores, em relação ao sabor e aroma. Em seguida, assinale o grau de diferença de acordo com a escala abaixo.

	<u>CÓDIGO DA AMOSTRA</u>			
MELHOR que o padrão	_____	_____	_____	_____
IGUAL ao padrão	_____	_____	_____	_____
PIOR que o padrão	_____	_____	_____	_____
 <u>DIFERENÇA</u>				
Nenhuma	_____	_____	_____	_____
Ligeiramente	_____	_____	_____	_____
Regularmente	_____	_____	_____	_____
Muito	_____	_____	_____	_____
Extremamente	_____	_____	_____	_____
 Comentários: _____				

Figura 25: Modelo de ficha utilizado na análise sensorial pelo teste de comparação múltipla.

(Moraes, 1993)

3.2.11. Análise por componentes principais

A análise por componentes principais (PCA) foi escolhida devido à sua utilidade na investigação de amostras com um grande número de variáveis.

Empregou-se o software *Unscrambler*[®] 6.0 (Computer-Aided Modelling A/S, Trondheim, Noruega), com o objetivo de classificar as amostras considerando os diferentes tipos de parede e diferentes condições de estocagem (*PCA*).

Os dados foram processados, utilizando-se como variáveis as áreas dos picos presentes no cromatograma obtido por *MAE-CG-EM*. As amostras foram processadas em triplicata e as áreas dos picos foram obtidas das médias dos resultados destas extrações.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Rendimento do processo de purificação da goma do cajueiro

Utilizou-se para a obtenção da goma do cajueiro purificada, 10 quilos de goma bruta de *A. occidentale* L., o qual totalizou após o processamento completo uma massa final de 6,35 quilos, o que equivale a um rendimento global de 63,5%. Rodrigues *et al.* (1993), autores no qual o processo foi baseado, obtiveram 78% de rendimento.

4.2. Determinação de umidade e proteína do material de parede

Os valores obtidos das determinações de umidade e proteína do material de parede estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Média e desvio padrão das replicatas de determinação de umidade e proteína do material de parede.

Parede	Umidade (%)	Proteína (%)
Maltodextrina	$4,6 \pm 1,3 \times 10^{-1}$	$0,1 \pm 2,1 \times 10^{-4}$
Goma arábica	$7,0 \pm 8,1 \times 10^{-2}$	$2,0 \pm 1,8 \times 10^{-2}$
Goma do cajueiro	$9,8 \pm 1,1 \times 10^{-1}$	$1,3 \pm 3,1 \times 10^{-2}$

número de replicatas = 3

Observa-se na Tabela 15 com respeito aos valores de umidade, que o menor valor obtido foi o da maltodextrina (4,6%), que está condizente com o encontrado por Reineccius (1991) de 4% para praticamente todas as maltodextrinas fornecidas na forma seca.

O valor obtido de porcentagem de umidade para GA (7,0%) está abaixo do valor médio encontrado por Buffo *et al.* (2001) de 15,9%, medidos pelo método de perda por dessecação e de 17,9% medidos pelo método de *Karl Fischer*.

O valor obtido de porcentagem de umidade para a goma do cajueiro (9,8%) está abaixo do valor médio encontrado por Zakaria e Rahman (1996) de 17,2% medidos pelo método de perda por dessecação.

O baixo valor de umidade encontrado para o material de parede, possibilita uma condição para armazenamento que não favorece o crescimento microbiano, além de reações químicas e enzimáticas (Bobbio e Bobbio, 2001).

O valor de proteína da goma arábica (Tabela 15), está dentro das especificações preconizadas pela JECFA-FAO-WHO (1990), que é de 1,7 a 2,4%. Outros autores encontraram valores similares, como o obtido por Buffo *et al.* (2001) para *A. senegal* na faixa de 1,9 a 2,16%, por Huang *et al.* (2001) de 1,8% e por Wareing (1997) de 2,1%.

O valor de proteína obtido para maltodextrina foi menor que o obtido para as gomas arábica e do cajueiro, como era de se esperar, por tratar-se de um produto da hidrólise do amido do milho que não possui valor protéico.

O valor de proteína obtido para a goma do cajueiro foi próximo ao obtido por Rodrigues *et al.* (2002), que foi de 1,1%.

A determinação do teor de proteína do material de parede permite avaliar sua propriedade emulsificante, que é um dos requisitos importantes para a estabilidade de microcápsulas obtidas por *spray drying* (Shahidi e Han, 1993).

4.3. Definição da temperatura de secagem e da razão recheio/sólidos totais

Neste estudo utilizou-se extrato crioconcentrado de café como recheio e maltodextrina como material de parede devido à grande quantidade disponível no laboratório e baixo custo. Todas as suspensões obtidas para passagem em *spray dryer* continham 30% de sólidos totais, para análise pelo método de extração assistida por microondas.

O resultado do teste de otimização da temperatura de secagem realizado em mini *spray drying* está apresentado na Tabela 16.

Tabela 16: Massa e rendimento obtidos do teste de otimização da temperatura de secagem, utilizando-se MD e ECC para a produção das microcápsulas.

Temperatura de secagem	10% de recheio		30% de recheio	
	Massa final (g)	Rendimento (%)	Massa final (g)	Rendimento (%)
150 °C	38,0	63,3	36,7	61,2
180 °C	37,9	63,2	40,2	67,0
200 °C	34,1	56,8	27,3	45,5

O maior rendimento obtido com a temperatura intermediária de estudo, orientou os testes futuros para otimização da razão de recheio/sólidos totais.

O resultado do teste de otimização da razão recheio/sólidos totais realizados em mini *spray dryer* está apresentado na Tabela 17 e os cromatogramas com o perfil qualitativo obtido por CG-EM deste estudo estão na Figura 26.

Tabela 17: Massa e rendimento obtidos do teste de otimização da razão recheio/sólidos totais, utilizando-se MD e ECC para a produção das microcápsulas.

Razão recheio/sólidos totais	Temperatura de entrada no <i>spray</i> (180 °C)	
	Massa final (g)	Rendimento (%)
10 %	114,4	47,7
20 %	92,7	38,6
30 %	136,8	57,0

10%

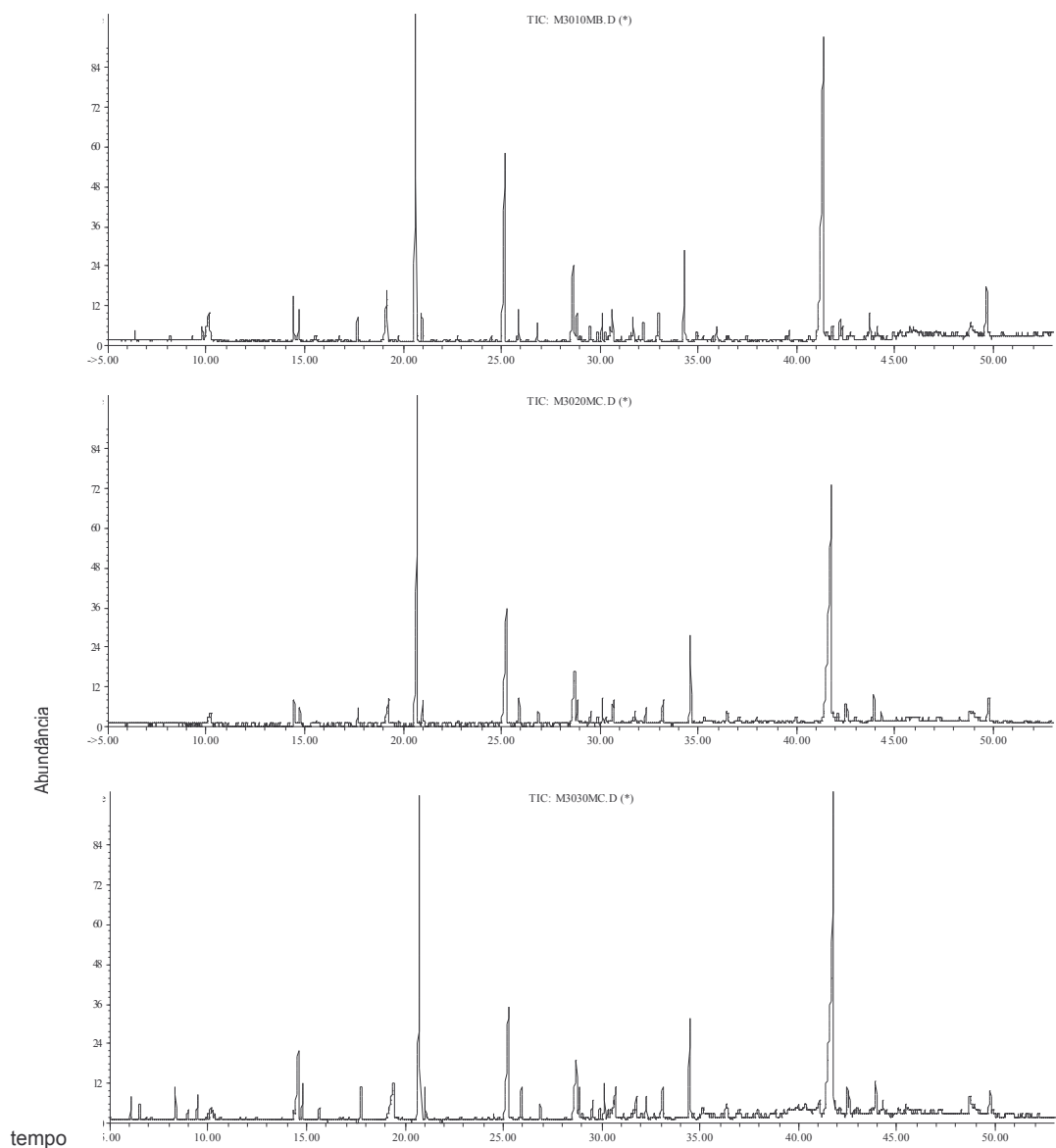


Figura 26: Cromatogramas normalizados do recheio de microcápsulas de MD com ECC, obtidos por MAE-CG-EM, contendo 10, 20 e 30% de recheio em relação aos sólidos totais.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971, coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

Uma vez que o perfil cromatográfico mostrado na Figura 26 é bastante semelhante para as três porcentagens de recheio empregadas e levando-se em consideração que a proporção 30% (recheio/sólidos totais) propiciou um maior rendimento (Tabela 17), optou-se por esta porcentagem para dar continuidade ao trabalho proposto.

4.4. Obtenção das microcápsulas em escala piloto

Os resultados obtidos da produção em escala piloto está apresentado na Tabela 18:

Tabela 18: Resultados obtidos da produção de microcápsulas por *spray drying* em escala piloto, utilizando-se MD, GA e GCj como parede e ECC como recheio.

Parede	Massa final (kg)	Rendimento (%)
Maltodextrina	1,27	89,0
Goma arábica	1,15	80,4
Goma do cajueiro	1,17	81,8

Se compararmos os rendimentos obtidos no mini *spray dryer* de bancada (Tabelas 16 e 17) com o obtido no ensaio piloto (Tabela 18), veremos que a produção no equipamento piloto foi superior. Isto deve-se ao fato de ocorrer uma perda maior nas paredes de vidro do equipamento de bancada, fato este que é minimizado no equipamento piloto, uma vez que nele é possível recuperar quase todo o material aderido às paredes e pelo sistema centrífugo ser mais eficiente que o de agulha, que eventualmente pode entupir e ocasionar a parada do processo.

4.5. Determinação de umidade e atividade de água das microcápsulas

Os valores obtidos das medidas de umidade e de A.a. estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19: Média e desvio padrão das replicatas de determinação de umidade e de atividade de água das microcápsulas.

Microcápsulas	Umidade (%)	Atividade de água
Maltodextrina	$2,0 \pm 1,4 \times 10^{-1}$	$0,11 \pm 2,0 \times 10^{-2}$
Goma arábica	$2,6 \pm 2,9 \times 10^{-1}$	$0,25 \pm 6,0 \times 10^{-2}$
Goma do cajueiro	$2,1 \pm 1,0 \times 10^{-1}$	$0,15 \pm 1,0 \times 10^{-2}$

número de replicatas = 3

Verifica-se na Tabela 19 valores coerentes de umidade e de A.a. das microcápsulas, sendo o maior valor de umidade e de A.a. o da GA, seguido da GCj e da MD. O menor valor da MD pode ser justificado em razão da sua menor umidade inicial, uma vez que esta medida não foi considerada na produção piloto das microcápsulas e lembrando que as condições operacionais do *spray dryer* estavam padronizadas e foram as mesmas para os três materiais de parede.

4.6. Determinação do diâmetro médio das microcápsulas de ECC

Os resultados obtidos para diâmetro médio de partícula das microcápsulas de MD, GA e GCj determinadas pelo método de espalhamento de luz, estão descritos na Tabela 20.

Tabela 20: Média e desvio padrão das replicatas de determinação de diâmetro médio das microcápsulas de MD, GA e GCj.

Microcápsulas	Diâmetro médio da partícula(μm)
Maltodextrina	$58,82 \pm 1,0$
Goma arábica	$42,83 \pm 2,4$
Goma do cajueiro	$62,13 \pm 1,2$

número de replicatas = 4

4.7. Distribuição do tamanho de partículas

A distribuição do tamanho de partículas para as microcápsulas de MD, GA e GCj está ilustrada nas Figuras 27 à 29.

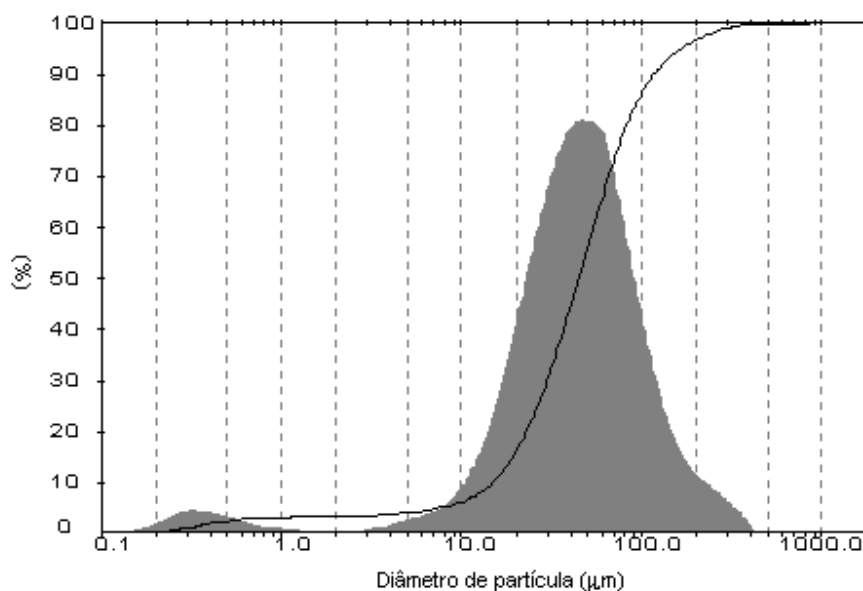


Figura 27: Histograma de distribuição do tamanho de partículas das microcápsulas de MD, obtido por espalhamento de luz.

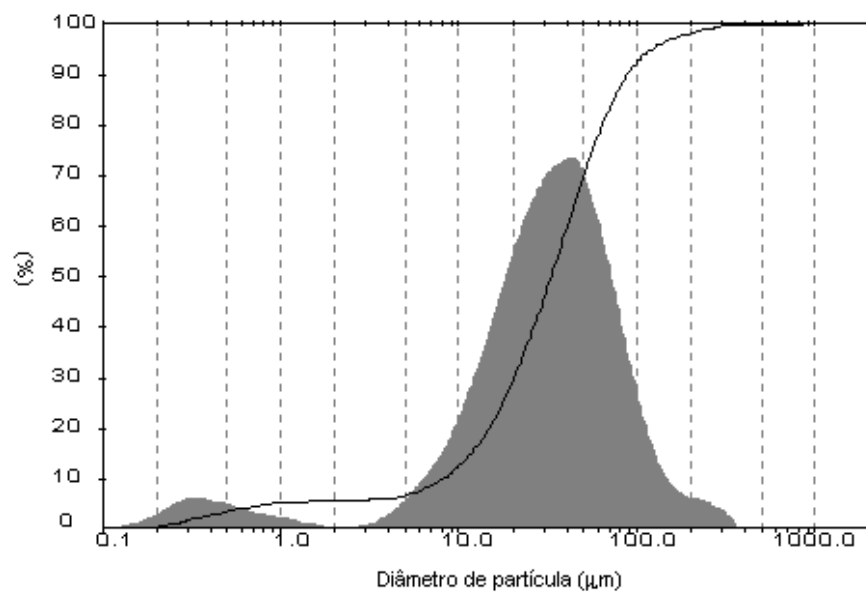


Figura 28: Histograma de distribuição do tamanho de partículas das microcápsulas de GA, obtido por espalhamento de luz.

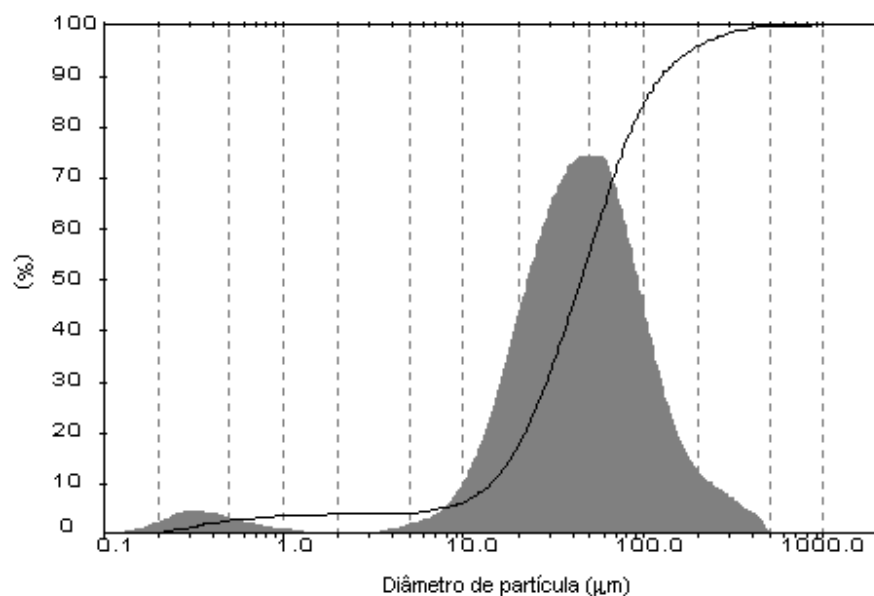


Figura 29: Histograma de distribuição do tamanho de partículas das microcápsulas de GCj, obtido por espalhamento de luz.

Todos os histogramas obtidos mostram um comportamento de distribuição do tipo unimodal. Neste, vê-se uma maior porcentagem de partículas em torno da média, porém cerca de 5% das partículas estão com tamanho entre 0,1 e 1,0 μm (à esquerda da curva) e que também cerca de 5% de partículas encontram-se com tamanho acima de 100 μm (à direita da curva). A presença de partículas de menor tamanho (0,1 e 1,0 μm) pode ser atribuída às partículas que não conseguiram encapsular o extrato de café. Já a ocorrência de partículas de maior tamanho (acima de 100 μm) pode ser atribuída a um possível início do processo de aglomeração, onde ocorre a formação de pontes de ligação irreversíveis entre as partículas e consequentemente formando partículas de maior tamanho. Este comportamento foi verificado para as três matrizes de microcápsulas (MD, GA e GCj), com bastante similaridade entre as curvas, como visto nas Figuras 27 à 29.

O fenômeno visto nas curvas de distribuição de tamanho de partículas não compromete a qualidade final obtida no processo de microencapsulação, uma vez que para todos os materiais de parede testados verificou-se a ocorrência de possíveis partículas não encapsuladas e a ocorrência de um possível início de aglomeração com ocorrência minoritária em relação ao conjunto.

A distribuição de tamanho de partículas da goma arábica, com média em torno de 43 μm , está acima do valor médio de 25 μm encontrado por Wareing, (1997), o qual cita a microencapsulação obtida a partir de uma matriz de goma arábica contendo 20% de sólidos totais e 7% de um óleo em relação aos sólidos totais. Além disto, verifica-se que a faixa obtida para as microcápsulas de goma arábica/ECC (0,1 a 400 μm) é bem maior que a faixa obtida por Wareing, (1997) que esteve entre 10 μm e 40 μm .

4.8. Extração do recheio das microcápsulas

Muitos trabalhos e técnicas são descritos na literatura relacionados a este tópico. Dentre as técnicas mais utilizadas para a extração de voláteis do café, destacam-se o *headspace* (HS) estático, a microextração em fase sólida (SPME), extração líquido-líquido (*Likens-Nickerson*), *purge and trap* e a extração assistida por microondas (MAE).

Algumas destas técnicas foram testadas para se avaliar as vantagens e desvantagens de cada uma. As técnicas testadas foram:

A) Extração por *Likens- Nickerson*

O aparelho extrator-destilador de *Likens-Nickerson* é um equipamento útil para extração de compostos voláteis, principalmente pelo seu baixo custo de aquisição. Seu emprego, para esta finalidade, é citado na literatura científica (Schenker *et al.*, 2002; Holscher *et al.*, 1990; Spadone *et al.*, 1990; Vitzthum *et al.*, 1990).

As primeiras tentativas de extração foram realizadas, porém, limitações foram surgindo, tais como, formação de espuma, tempo longo e um grande número de amostras a serem extraídas.

O tempo inicial de extração (3 h) foi baseado na metodologia de Spadone *et al.* (1990), que utilizaram esta técnica para a extração de compostos voláteis em café verde.

A ELN gerou grande quantidade de espuma durante o aquecimento que levou a contaminação da fase orgânica pelo líquido arrastado, fato este problemático uma vez que a metodologia baseia-se na transferência entre os solventes no estado de vapor. A formação de espuma foi motivo de baixa reprodutibilidade entre as replicatas de extração.

Para minimizar a formação de espuma durante o aquecimento, utilizou-se agentes tensioativos, com a finalidade de evitar a contaminação com o arraste de líquido. Utilizaram-se os tensioativos *SUN*[®], glicerol e *TEKSIL*[®]. O tensioativo *SUN*[®], algumas gotas na concentração 0,02%, combateu bem a formação de espuma, porém, forneceu um branco com interferentes, já o glicerol não combateu a formação de espuma, mesmo na concentração de 2%, sendo descartado a aplicação destes tensioativos.

O melhor resultado foi obtido com o *TEKSIL*[®] (polidimetilsiloxano) que eliminou bem a formação de espuma e apresentou um branco com poucos interferentes. O perfil do branco dos tensioativos *SUN*[®] e *TEKSIL*[®], está ilustrado na Figura 30.

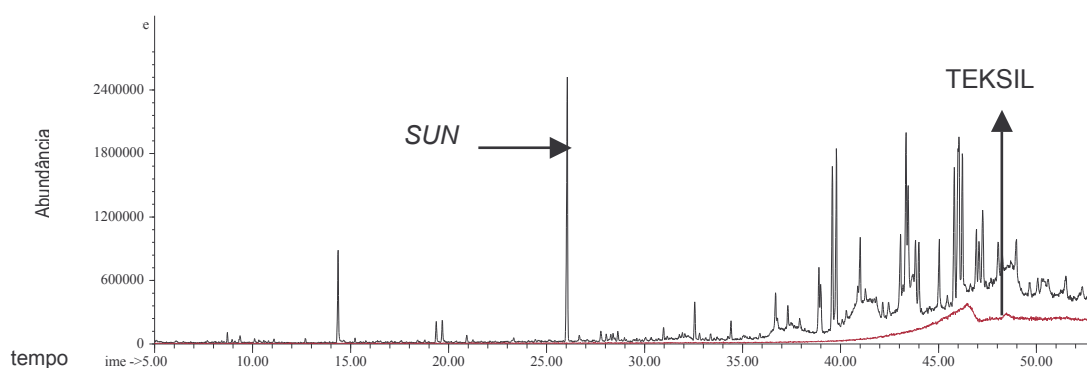


Figura 30: Cromatograma do branco dos produtos *SUN*[®] e *TEKSIL*[®] após extração *Likens-Nickerson*.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980; coluna cromatográfica HP 20 M (25m X 0,20mm X 0,20 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

Uma vez definido o uso do Teksil, o próximo passo foi a tentativa de redução no tempo de extração de 3 para 1 hora, uma vez que o tempo inicial proposto era um fator limitante da técnica. Além disto, avaliou-se sua repetibilidade, através de 3 replicatas de extração.

Na Figura 31 estão apresentados os cromatogramas obtidos com 1 h e 3 h de extração, pela técnica ELN.

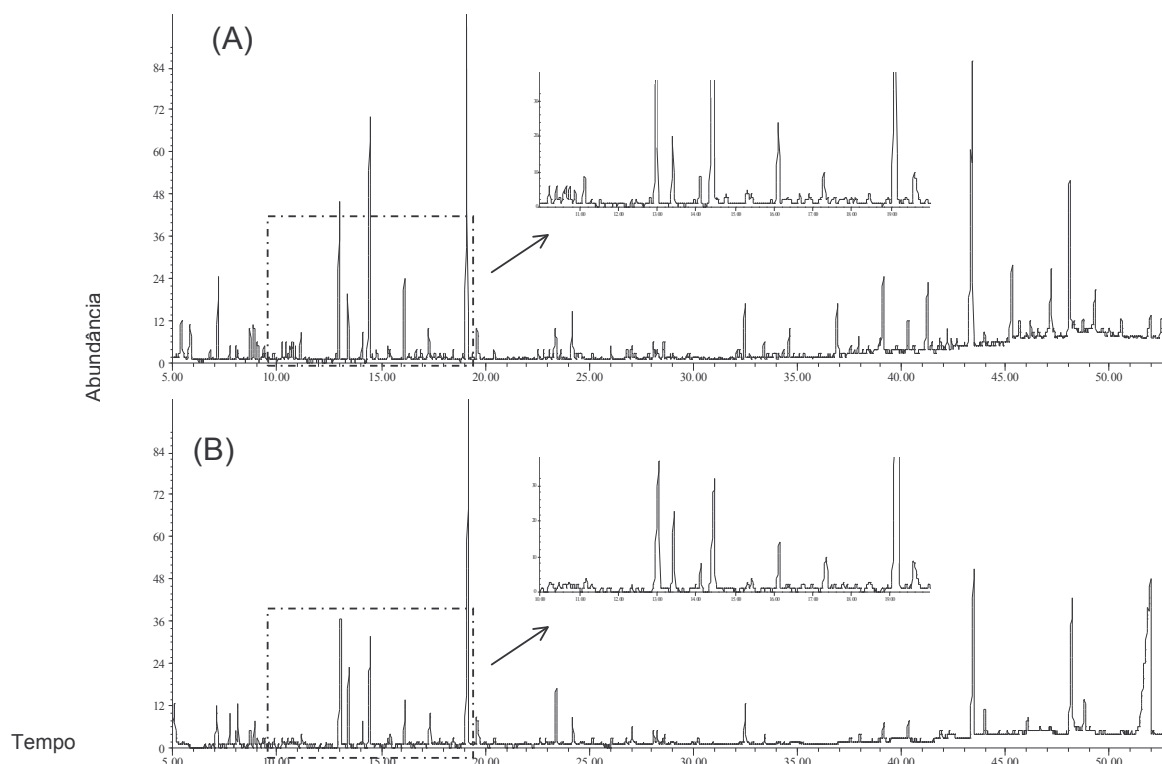


Figura 31: Cromatogramas normalizados obtidos por ELN-CG-EM, utilizando-se microcápsulas obtidas em *spray drying*, extraídas durante 1h (A) e 3 h (B).

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971; coluna cromatográfica HP 20 M (25m X 0,20mm X 0,20 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

Observa-se na Figura 31 que os cromatogramas de 1 e 3 h de extração diferem, inclusive na região em destaque, sendo que o perfil cromatográfico em A, na janela entre 30 e 50 minutos, apresenta vários picos a mais do que o obtido em B. Uma vez que o objetivo deste trabalho tratava de avaliar as microcápsulas entre si, a extração com o tempo de 1h mostrou-se adequada, porém, ainda faltava avaliar a técnica quanto a repetibilidade.

O teste de repetibilidade está ilustrado na Figura 32, apresentando as replicatas obtidas com 1 h de extração.

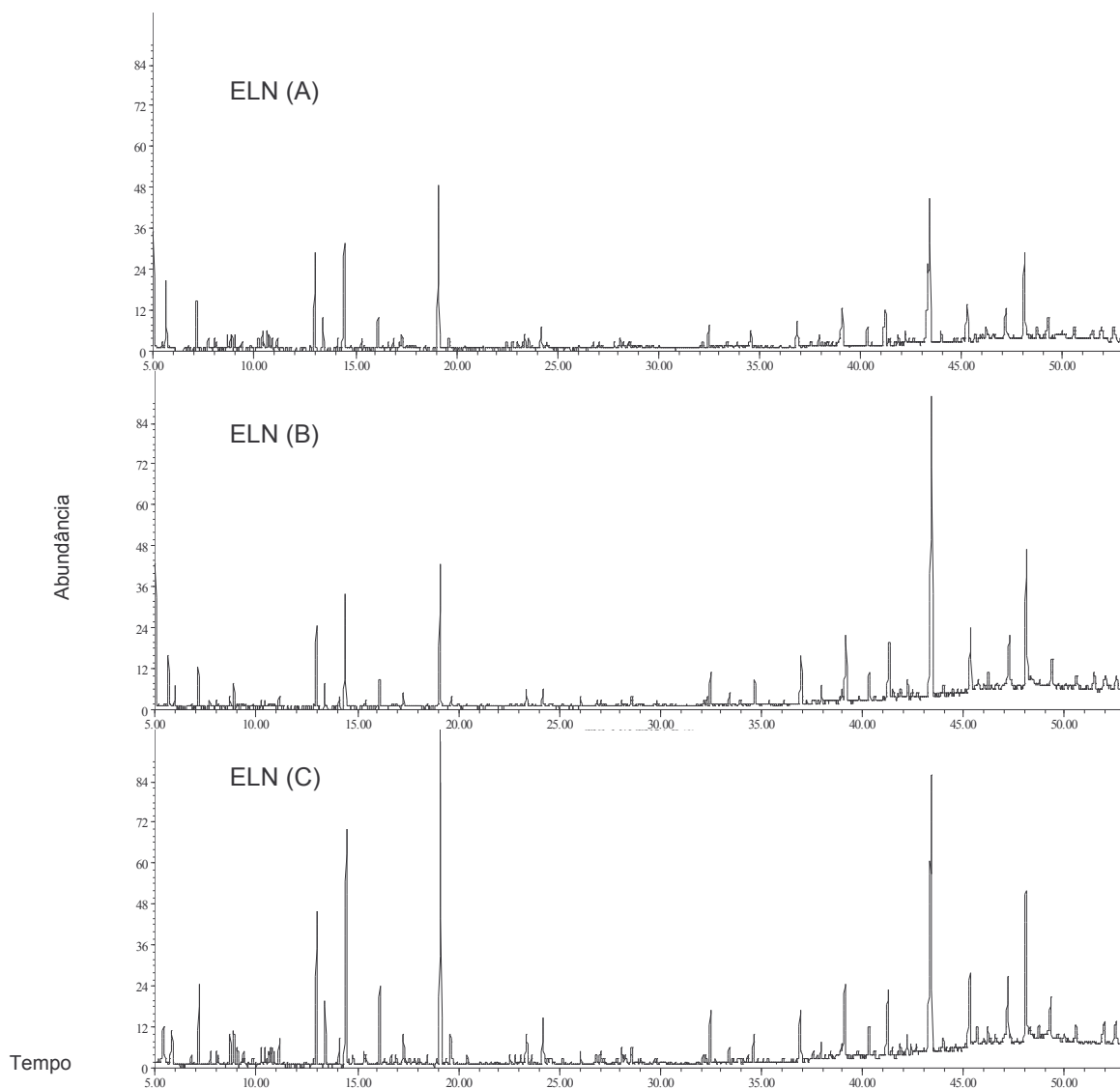


Figura 32: Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM, a partir de replicatas da extração por ELN durante 1 h, partindo-se de uma amostra de microcápsulas obtidas em *spray drying*.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971; coluna cromatográfica HP 20 M (25m X 0,20mm X 0,20 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

Na Figura 32, pode-se observar um perfil cromatográfico similar entre as replicatas A e B. Entretanto a replicata C possui distorções, quando comparada com as demais.

Em razão da dificuldade na repetibilidade extrativa da ELN e pelas dificuldades operacionais quanto a formação de espuma e pelo fato desta técnica não permitir extrações simultâneas, exceto no caso da utilização de extratores em série, o que traz inúmeras desvantagens, optou-se por tentar encontrar uma técnica mais adequada para o propósito comparativo deste estudo. Para isto foram testadas a microextração em fase sólida, a extração assistida por ultra som e a extração assistida por microondas.

B) Extração assistida por ultra som

Optou-se pela realização da extração assistida por ultra som (*USAE*), em razão deste equipamento ser comum e de uso freqüente em laboratórios, por sua fácil execução, baixo custo e por permitir análises de várias amostras ao mesmo tempo, desde que numa escala pequena, que permita o uso de tubos de ensaio.

Utilizou-se para a avaliação da técnica, 2 g de microcápsulas dissolvidas em 50 mL de água destilada, e como solvente extrator, 50 mL de clorofórmio. Em razão da escala empregada, utilizou-se um balão de fundo redondo de 250 mL, com tampa esmerilhada e pinça de travamento para proteção contra perda de voláteis. Desta forma, não foi possível a extração de mais de uma amostra por vez.

Após decorridos 30 minutos de extração, o balão foi aberto e a fração clorofórmica separada em funil de separação e misturada com sulfato de sódio anidro e filtrada. O solvente foi evaporado até cerca de 0,5 mL e transferido com uma pipeta de *Pasteur* para um frasco *Eppendorff*, onde o clorofórmio foi evaporado com N_2 . O resíduo foi dissolvido em 20 μ L de clorofórmio, para posterior injeção no cromatógrafo a gás.

O sistema completo empregado com *USAE*, está ilustrado na Figura 33 e seu perfil cromatográfico qualitativo comparado com a técnica *MAE*, na Figura 34.



Figura 33: Ilustração de um banho de ultra som para extração, utilizando-se microcápsulas de café, clorofórmio e água.

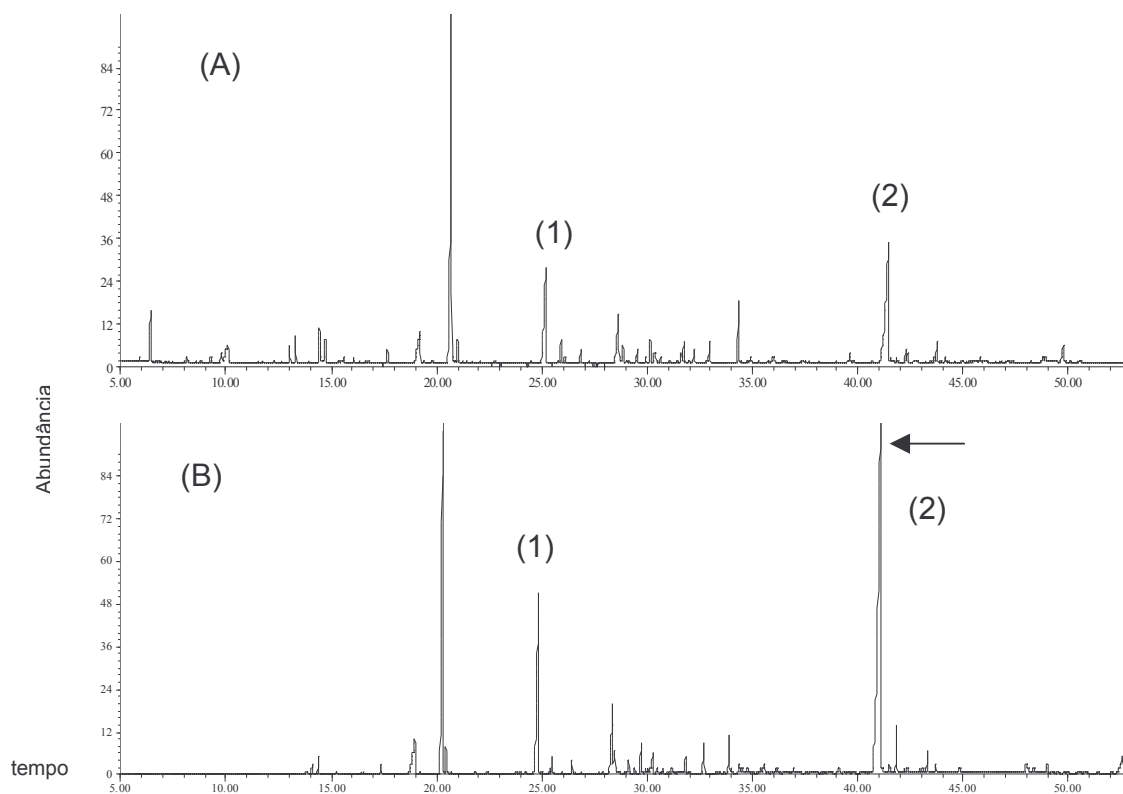


Figura 34: Cromatogramas normalizados comparativos entre as técnicas *USAE* e *MAE* obtidos por CG-EM.

(A) *USAE*; (B) *MAE*. Em ambos os casos utilizou-se microcápsulas obtidas em *spray drying*.
Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971; coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

O perfil cromatográfico obtido com a técnica *USAE* é similar ao obtido por *MAE*, exceto na janela da região entre 5 e 10 minutos, onde se verificam vários componentes em A. Além disto, a proporção entre os componentes identificados no cromatograma A e B, são diferentes. Apesar da similaridade no perfil cromatográfico, algumas dificuldades limitaram o uso desta técnica, tais como, elevado tempo de extração e impossibilidade de extrair-se mais de uma amostra ao mesmo tempo na escala empregada (2 g de microcápsulas em 100 mL). A extração de várias amostras ao mesmo tempo com *USAE*, seria possível numa escala menor, empregando-se tubos de ensaio providos de tampa com rosca, porém, como o ensaio exigiu uma massa de 2 g, isto não foi possível.

C) Extração assistida por microondas

Optou-se pela realização da extração assistida por microondas (*MAE*) em razão das dificuldades obtidas com as outras técnicas testadas. O equipamento microondas de laboratório possui alto custo, necessidade de frascos especiais e sistemas de segurança, porém, permitiu extração de até 12 amostras ao mesmo tempo, agilizando a etapa de extração, o que não havia sido possível até o momento.

Verificou-se mais uma vez que a necessidade do emprego de grande quantidade de amostra foi um fator limitante. Isto deveu-se ao fato de que a amostra de microcápsula contém, em sua composição, o material de parede, como majoritário, enquanto que nos artigos publicados foram empregados somente café verde ou torrado moído.

A Figura 35, ilustra a repetibilidade conseguida com as triplicatas obtidas pela técnica de extração assistida por microondas.

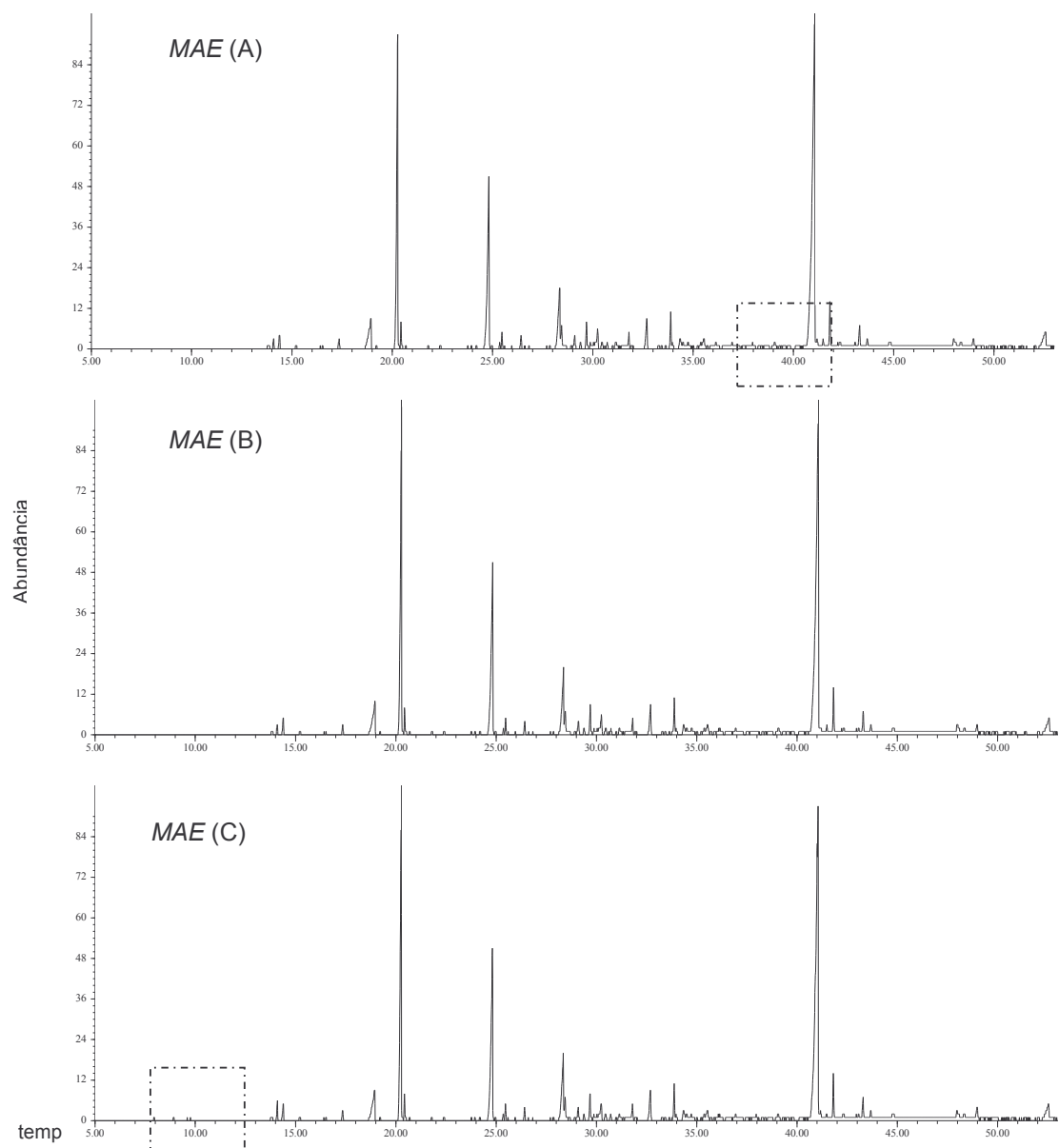


Figura 35: Cromatogramas normalizados das replicatas de amostras extraídas pela técnica de *MAE* (microcápsulas de MD contendo ECC processadas em *spray drying*) obtidos por CG-EM.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971, injetor automático 7673; coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

Das técnicas avaliadas a extração assistida por microondas (*MAE*) mostrou-se a mais adequada em razão da redução no tempo de extração e pela possibilidade da análise de várias amostras ao mesmo tempo. A técnica *MAE* mostrou-se repetitiva para os propósitos comparativos desejados apesar de pequenas distorções (detalhe Figura 35) e bastante útil por sua rapidez, considerando o elevado número de amostras a serem analisadas. Além disto a técnica demonstrou-se de fácil execução.

A técnica *MAE* mostrou-se uma técnica com boa repetibilidade, através do monitoramento dos constituintes majoritários por CG-EM do ECC não encapsulado, obtido de 4 replicatas. Os valores percentuais de área, média e coeficiente de variação do ECC não encapsulado estão descritos na Tabela 21.

Tabela 21: Avaliação da repetibilidade da técnica *MAE* pelo monitoramento dos constituintes majoritários do ECC não encapsulado, com valores percentuais de área, média e coeficiente de variação.

	I	II	III	IV	V	VI
% área	16,15	11,36	4,61	20,30	0,47	4,28
	15,63	12,00	4,45	18,92	0,55	4,04
	16,75	11,54	4,72	20,70	0,57	3,98
	16,46	11,69	4,62	19,95	0,58	3,73
Média	16,25	11,65	4,60	19,97	0,54	4,01
CV %	2,95	2,33	2,43	3,82	9,24	5,63

I: 2-furanometanol; II: 3-metil-1,2-ciclopentanodiona; III: maltol; IV: 5-(hidroximetil) 2-furanocarboxaldeido; V: ácido n-hexadecanóico, VI: hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]pirazina-1,4-diona.

4.9. Diferentes técnicas empregadas em CG-EM

A extração dos componentes voláteis do café não é uma tarefa fácil. Muitos trabalhos e técnicas são descritos na literatura relacionados a este tópico. Uma vez que existem inúmeros tipos de matrizes voláteis e certamente este fato terá influência no método, sua escolha deve ser cuidadosa pois ela é decisiva para o sucesso na extração.

O *HS* e o *SPME* possuem como principal vantagem a ausência do uso de solventes e a facilidade operacional, minimizando o manuseio da amostra, evitando-se assim a mudança na composição da amostra.

Várias técnicas foram testadas com o propósito de selecionar-se uma técnica que pudesse ser rápida e confiável. Aspectos tais como rapidez para processar grande número de amostras, disponibilidade de equipamentos, simplicidade operacional e o fator econômico foram considerados. Em vista disto, foram realizados vários experimentos incluindo injeção direta, injeção *on column*, injeção direta de sólidos, *headspace* direto (*gastight*) e *SPME*-CG-EM por imersão direta e *headspace*.

A) Injeção direta

A injeção direta mostrou-se inadequada, pois poucos componentes foram encontrados nos cromatogramas dos testes aplicados. Justifica-se este fato, em razão das amostras de microcápsulas serem formadas pelo material de recheio e de parede. Desta forma a injeção direta não foi possível sem a manipulação da amostra através de processos extrativos e da concentração dos voláteis antes da injeção no cromatógrafo gasoso.

B) Injeção *on column*

A técnica de injeção *on column* trata-se de uma técnica na qual a amostra é colocada diretamente dentro da coluna não aquecida e lá dissolve-se na fase líquida, permitindo a vaporização da amostra eliminando-se a possibilidade de discriminação e decomposição da amostra. Este sistema trata-se de um injetor especial com funcionamento à frio, sendo indicada em casos de amostras termolábeis.

Sua aplicação tornou-se limitada em razão do cromatograma apresentar poucos picos, fato este justificado em razão da baixa concentração dos constituintes nas microcápsulas de café, o que inevitavelmente requereria a concentração da amostra. Além disto, esta técnica foi descartada em razão de não permitir a injeção automática de amostras o que dificultaria em muito o trabalho operacional.

C) Injeção direta de sólidos

A grande vantagem desta técnica reside no fato de não haver necessidade da extração das microcápsulas, refletindo em rapidez e economia nas análises. Por outro lado algumas dificuldades operacionais surgiram, tais como, a necessidade da substituição do septo de silicone após poucas injeções, a limpeza obrigatória do *liner* entre injeções e o fato da mesma não permitir injeção automática das amostras. A quantidade de amostra foi limitante devido à baixa densidade das microcápsulas ($d = 0,35\text{g/mL}$) e ao tipo de agulhas empregadas que não permitiam uma massa maior de microcápsulas por injeção.

O cromatograma obtido da injeção direta de sólidos, utilizando-se microcápsulas de MD, contendo ECC, pela técnica da agulha de raquianestesia, está ilustrada na Figura 36:

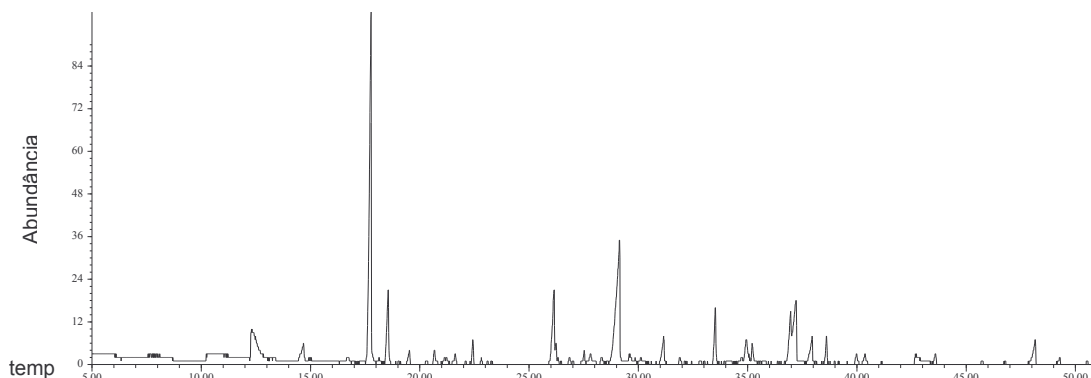


Figura 36: Cromatograma normalizado obtido da injeção direta de sólidos através de agulha de raquianestesia (microcápsulas de MD contendo ECC, obtidas em *spray drying*).

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971, coluna cromatográfica HP 20 M (25m X 0,20mm X 0,20 μ); *split inlet liner part number 19251-60540* com lã de vidro; razão do *split* 1:10; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); massa de amostra 10,2 mg.

A agulha com tubo de vidro, permitiu a adição de uma maior quantidade de amostra (20 mg), entretanto, a necessidade de utilização do bico de *Bunsen*, para fechamento dos tubos, ocasionava visível deterioração da amostra (caramelização), sendo o emprego deste tipo de agulha descartado.

A técnica de injeção de sólidos forneceu melhores resultados, quando comparada com as técnicas anteriores, porém, o fato de não permitir a automatização das injeções demandou novas tentativas no sentido de otimizar esta etapa.

D) *Headspace* direto

O estabelecimento da massa de amostra a ser utilizada nesta técnica foi uma dificuldade encontrada, uma vez que a maioria dos autores trabalharam com grãos de café, ao invés de microcápsulas contendo extrato de café. Shimoda e Shibamoto (1990), utilizaram 8 g de café torrado e moído, em 60 mL de água, num frasco de 300 mL, injetando 4 mL do *Headspace* (HS).

Previamente, fez-se um cálculo da quantidade de microcápsulas que correspondessem à quantidade de café torrado e moído, utilizado por Shimoda e Shibamoto (1990), e verificou-se que esta proporção não podia ser mantida, devido à baixa densidade das microcápsulas. Além disto, para este teste, utilizou-se café instantâneo liofilizado, uma vez que a obtenção das microcápsulas estava em fase de otimização. Para a determinação da quantidade máxima de microcápsulas permitida pela técnica, considerou-se o volume mínimo de água para o rompimento das microcápsulas e o volume livre mínimo de *HS* do frasco.

Os ensaios foram realizados, partindo-se de cerca de 230 mg do café instantâneo, liofilizado, dissolvidos em 15 mL de água destilada, em frasco selado de 38 mL, aquecido em banho maria à temperatura de ebulição, durante 30 min., sob agitação. Avaliou-se volumes de injeção, de 700 µL até 4000 µL, empregando uma seringa especial para gases (*gastight*), para introdução da amostra no CG. Verificou-se que, para as quantidades maiores injetadas, ocorria uma pressão contrária no injetor causando uma resistência ao volume injetado, limitando-o neste sentido. Uma vez que, Shimoda e Shibamoto (1990), citam a importância do acessório de criogenia, suspeita-se que esta limitação deveu-se à inexistência deste acessório, entretanto vários autores empregaram volumes de injeção entre 3 e 4 mL, não citando o uso do acessório e conseguindo bons resultados (Amstalden *et al.*, 2001; Hofmann *et al.*, 2001; Maeztu *et al.*, 2001; Sanz *et al.*, 2001; de Maria *et al.*, 1996; de Maria *et al.*, 1994).

O cromatograma obtido apresentou poucos picos como visto na Figura 37. Uma vez que são conhecidos mais de 1000 componentes voláteis do café e 250 já estão inclusive quantificados (de Maria *et al.*, 1999; Clarke, 1990), esperava-se um cromatograma com maior número de picos e a técnica foi considerada inadequada para o propósito desejado.

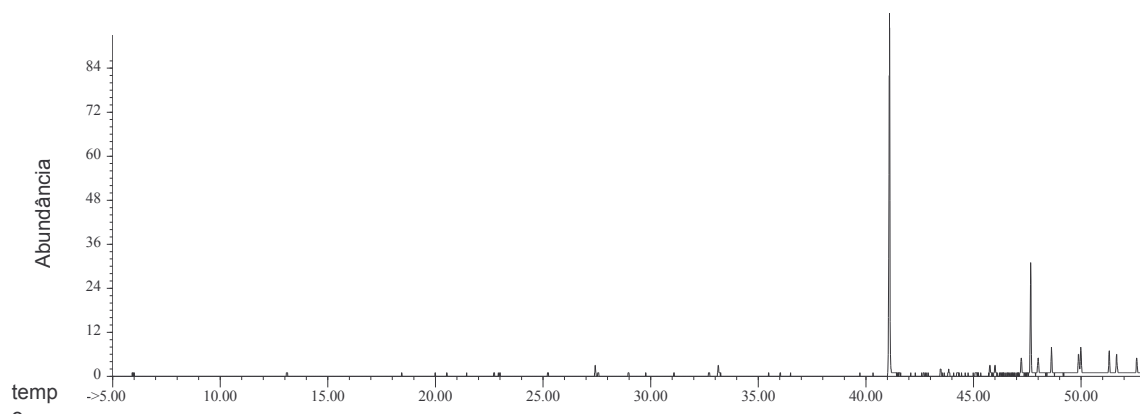


Figura 37: Cromatograma obtido através de injeção do *headspace* direto.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971; coluna cromatográfica HP 20 M (25m X 0,20mm X 0,20 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 700 μ L.

E) SPME-CG-EM

Dois ensaios foram realizados com a técnica de microextração em fase sólida (*SPME*), baseados em dados de literatura (Bicchi *et al.*, 2002; Sanz *et al.*, 2001; Bicchi *et al.*, 2000; Roberts, *et al.*, 2000; Yang e Peppard, 1994). O primeiro deles foi realizado, utilizando-se tanto a fibra *PDMS* 100 μ m, quanto a Carboxen/*PDMS* 75 μ m, ambos no *headspace* do frasco. Neste processo, dois estágios de equilíbrio têm que ser atingidos, ou seja, da amostra para a fase gasosa e desta para a fibra. O segundo ensaio utilizou a extração por imersão da fibra *PDMS* na solução amostra.

Obteve-se uma baixa eficiência extrativa dos voláteis de café nos testes realizados com ambas fibras de *SPME* por imersão direta, quando comparadas com o *HS*, como se pode observar através dos cromatogramas apresentados na Figura 38.

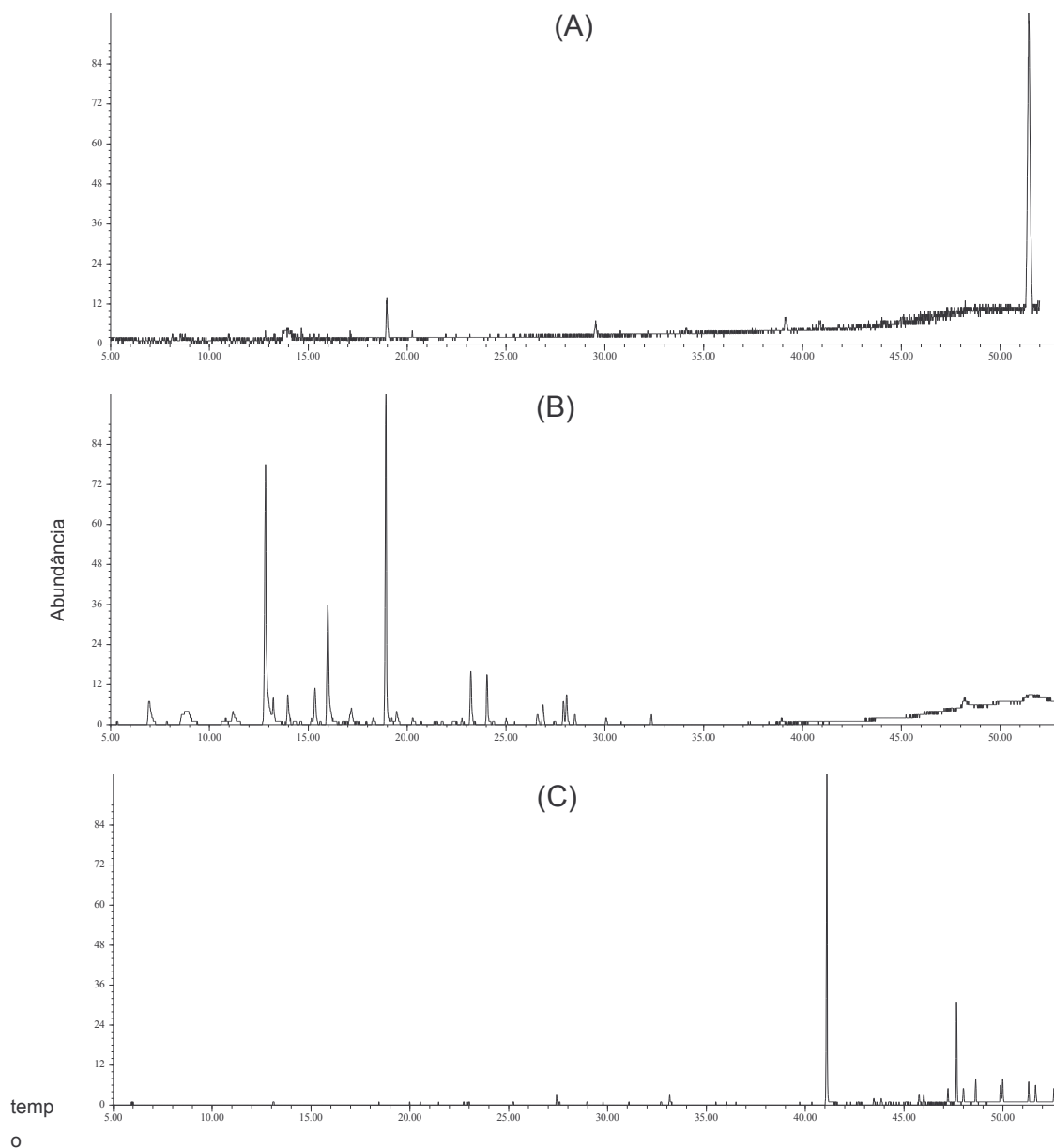


Figura 38: Cromatogramas normalizados comparativos entre as técnicas *SPME-PDMS* (A), *SPME-Carboxen/PDMS* (B) e *headspace* direto (C).

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971; coluna cromatográfica HP 20 M (25m X 0,20mm X 0,20 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado *HS*: 700 μ L.

Os ensaios, utilizando-se a fibra no *HS*, foram realizados com a adição de uma solução saturada de NaCl (36%) com o objetivo de aumentar a força iônica da solução, num processo conhecido como *salting out*, favorecendo a

transferência dos voláteis e aumentando a concentração dos constituintes para a fase gasosa, como sugerem Yang e Peppard, (1994).

A temperatura testada foi de 40 °C por tratar-se da temperatura próxima à que geralmente é adotada nos estudos com café, que é de 50 °C (Bicchi *et al.* 2002). Outro fato que corroborou para a escolha de 40 °C, como temperatura de extração, foi de que autores, como Roberts *et al.* (2000), obtiveram um perfil cromatográfico pobre com a fibra PDMS com cerca de 20 componentes ao utilizarem temperatura ambiente.

Para os ensaios onde se utilizou a fibra sob imersão na solução não foi empregado a adição da solução de NaCl, sendo as amostras dissolvidas somente em água destilada.

Os ensaios demonstraram uma eficiência extrativa similar à obtida por Roberts *et al.* (2000), porém, inferior aos resultados obtidos por Bicchi *et al.* (2002), que conseguiram cerca de 20 compostos majoritários com a fibra PDMS e 50 compostos com a fibra Carboxen, levando a conclusão de que a temperatura é um fator a ser considerado.

As técnicas de SPME no *headspace* e de SPME por imersão direta mostraram-se ineficientes para fins extrativos, justificando-se a tentativa de outros métodos para esta finalidade.

4.10. Estudo da estabilidade física e química das microcápsulas

Neste trabalho, o maior valor de umidade relativa de equilíbrio foi de 44%, baseado no estudo de Kenyon e Anderson (1998), que concluíram que a maltodextrina (DE 10) se mantém como um pó solto até o valor máximo de URE de 48%. Entretanto, os autores não especificaram qual o tempo limite no qual a maltodextrina mantém-se como um pó solto. Desta forma, foi estipulado um tempo de 120 dias para o referido estudo.

4.10.1. Microscopia eletrônica de varredura

A observação microscópica das microcápsulas de ECC obtidas por *spray drying*, realizada através da MEV, está ilustrada nas Figuras 39 a 42.

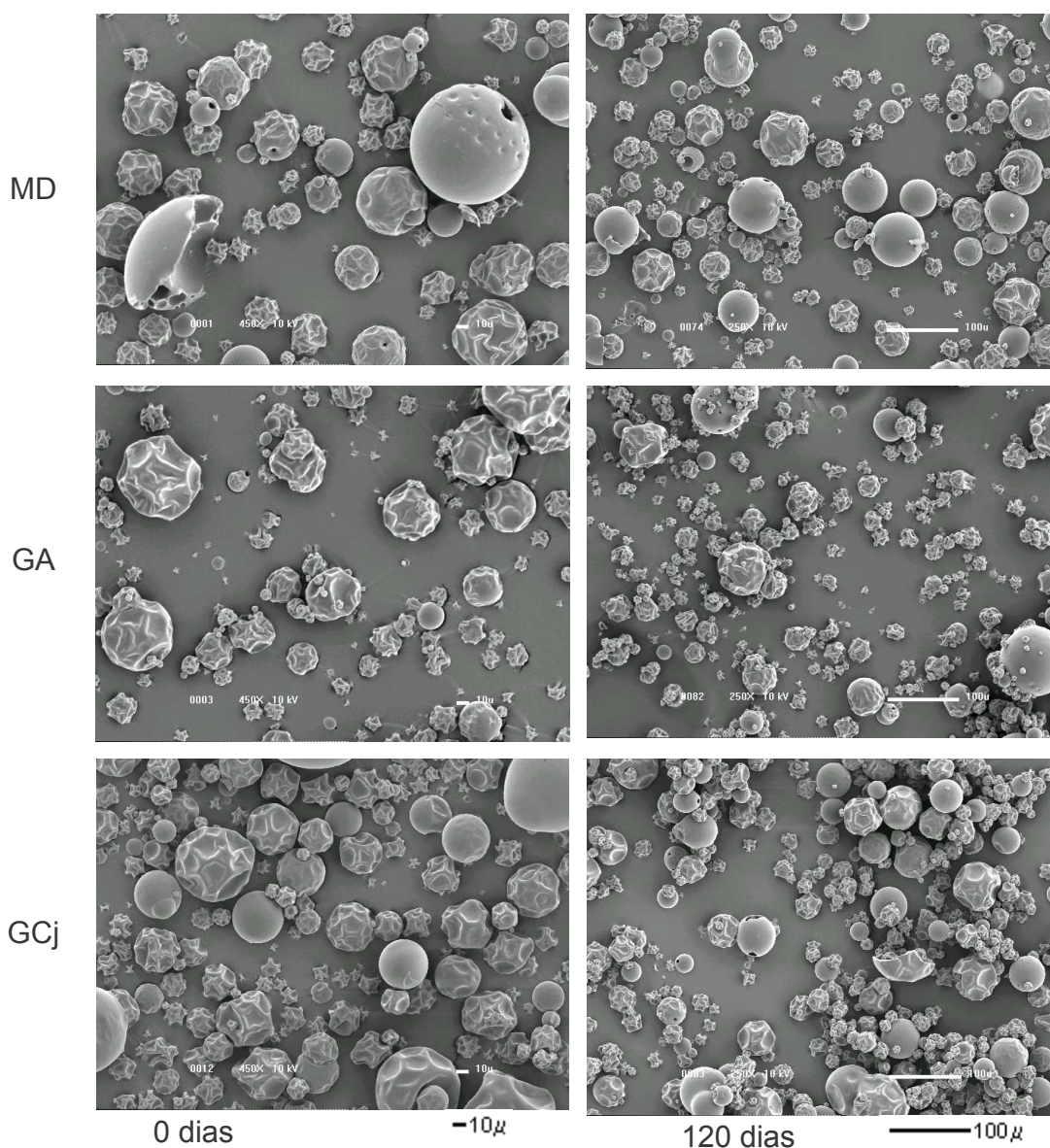


Figura 39: Imagens obtidas através da MEV das amostras coletadas nos tempos 0 e 120 dias.

Coleta 0 dias: aumento: 450X; Coleta 120 dias (URE 44% e temp. 40 °C); aumento: 250 X

As observações dos espécimes obtidos por *spray drying* foram feitas com as amostras do estudo de estabilidade física e química, nos tempos 0; 7; 30; 90 e 120 dias.

Pode-se verificar através das imagens agrupadas na Figura 39 que as microcápsulas mantiveram-se íntegras até 120 dias, mesmo nas condições de máxima URE (44%) e máxima temperatura (40 °C). Além disto verifica-se a ausência de microcápsulas com defeitos como quebras ou rachaduras na parede.

Nenhuma estrutura aglomerada (*caking*) foi encontrada durante as observações das amostras coletadas nos tempos 0; 7, 90 e 120 dias, porém algumas foram evidenciadas nas amostras com 30 dias de coleta para todos os tipos de material de parede. A ocorrência foi esporádica, podendo sugerir algum problema na execução dos *stubs*, uma vez que tais estruturas não reapareceram nos tempos 90 e 120 dias, como seria de se esperar, e pelo fato de que não foi evidenciado nenhuma aglomeração durante inspeção visual nas coletas. Por outro lado, verificou-se nos histogramas obtidos da determinação da distribuição do tamanho de partículas, um pequeno ombro ao final da curva, podendo ser o início da formação de pontes de ligação entre as partículas (Figuras 27, 28 e 29).

As imagens destas estruturas que sugerem aglomerados podem ser visualizadas na Figura 40. A microscopia eletrônica de varredura revelou também uma grande semelhança entre as imagens obtidas das estruturas das microcápsulas de maltodextrina; goma arábica e goma do cajueiro e que podem ser visualizadas na Figura 41.

As imagens obtidas por MEV do material microencapsulado mostram a superfície predominantemente rugosa, o que é comum para este tipo de técnica, pela contração das partículas durante a rápida secagem (Rosemberg *et al.*, 1990).

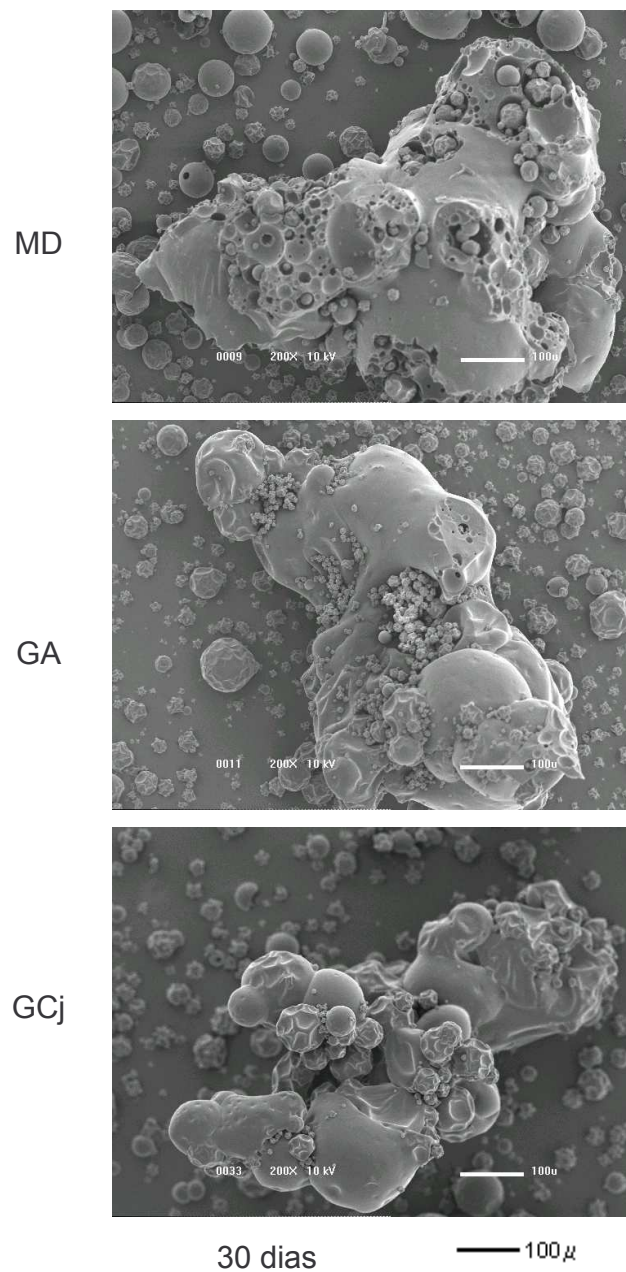


Figura 40: Imagens obtidas através da MEV das microcápsulas de ECC obtidas por *spray drying*, mantidas em condições controladas de URE (11%) e temperatura (40 °C).

Aumento: 200 X.

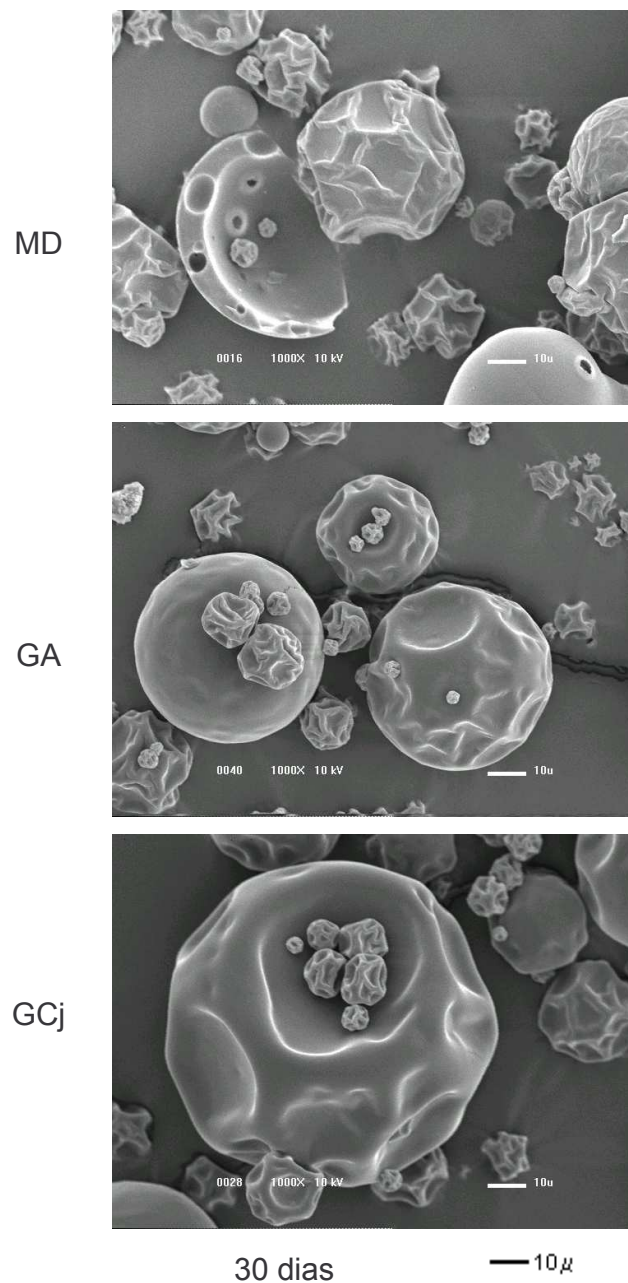


Figura 41: Imagens obtidas através da MEV das microcápsulas de ECC obtidas por *spray drying*, mantidas em condições controladas de URE e temperatura.

MD em URE 11% e temp. 25 °C; GA em URE 44% e temp. 40 °C; GCj em URE 44% e temp. 25 °C. Aumento: 1000 X.

Pode-se perceber na imagens agrupadas na Figura 39 e na Figura 42 a seguir, que foram produzidas diferentes tamanhos de microcápsulas, desde 10 μ até quase 100 μ .

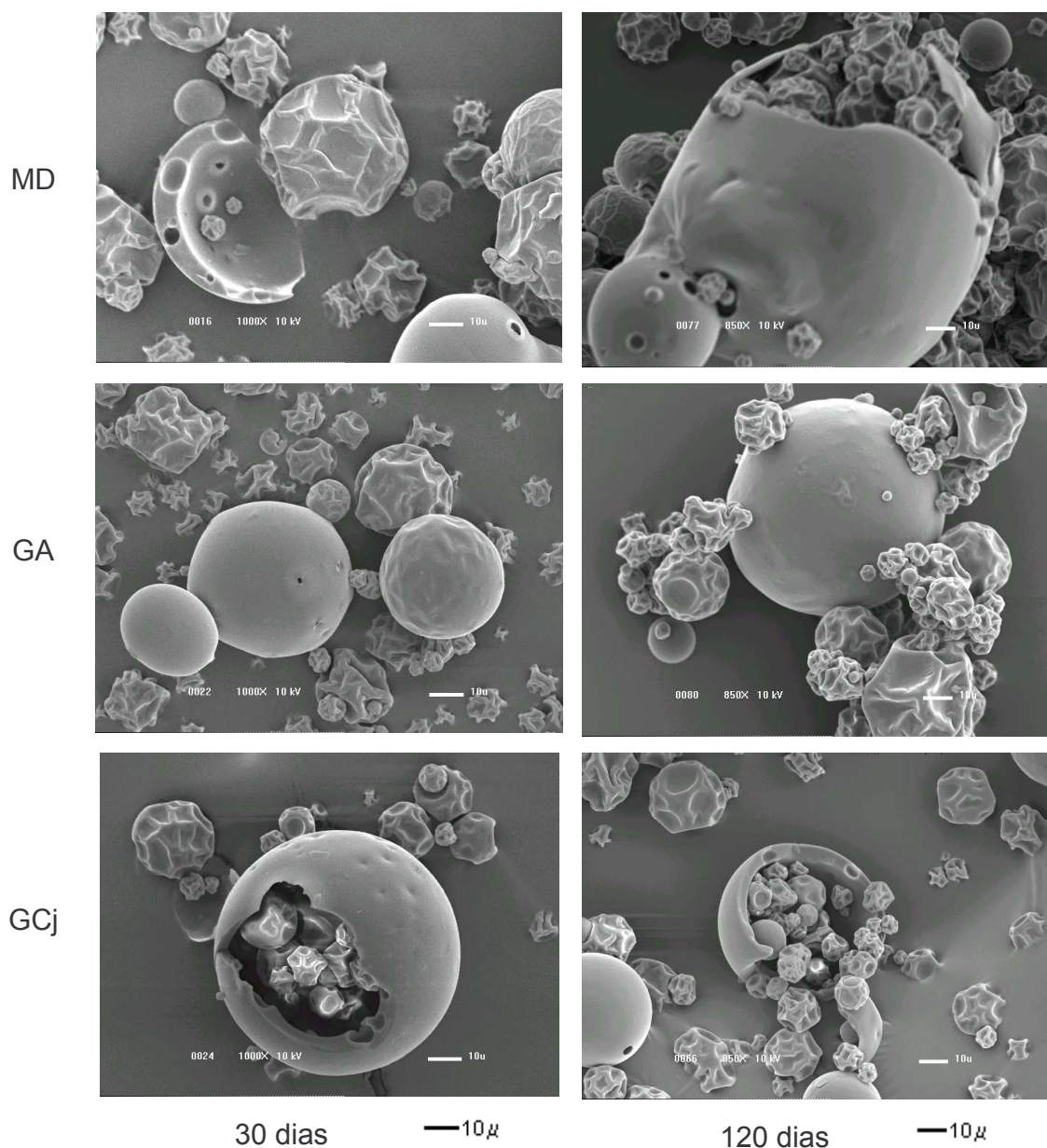


Figura 42: Imagens obtidas através da MEV das microcápsulas de ECC, mantidas durante 30 (URE 11% e temp. 25 °C) e 120 dias (44% e 25 °C).

Esquerda: (aumento: 1000 X); Direita: (aumento: 850 X).

A diversidade de tamanhos das microcápsulas de ECC pôde ser observada através da MEV, confirmando os dados obtidos com o espalhamento de luz para determinação da distribuição do tamanho de partículas.

4.10.2. Composição das microcápsulas de café, obtida por MAE-CG-EM

Uma vez que o objetivo deste trabalho não foi identificar os constituintes do café, não foram feitas injeções com padrões autênticos, nem determinação do índice de retenção. O objetivo da análise química foi o de comparar os três tipos de microcápsulas entre si, após sua produção e durante estocagem em condições controladas. Desta forma, a composição química das microcápsulas de café é apenas ilustrativa, sendo que a mesma foi obtida através da comparação dos fragmentos do cromatograma da amostra com os fragmentos armazenados na Biblioteca NIST do programa operacional do equipamento. A composição sugerida das amostras de microcápsulas de café obtidas por comparação com a biblioteca NIST está apresentada na Tabela 22, assim como a citação de autores da literatura especializada no assunto que também encontraram tais componentes em amostras de café. Os picos destes componentes estão indicados no cromatograma da Figura 73-a e 73-b bem como seus fragmentos ilustrados nas Figuras 92 a 120.

O perfil cromatográfico qualitativo obtido por CG-EM para as microcápsulas de ECC mantidas em condições controladas de temperatura e de URE no estudo da estabilidade química, estão ilustrados nas Figuras 74 a 91 e encontram-se no Apêndice 1.

Tabela 22: Composição química dos voláteis das microcápsulas de ECC obtidas por MAE-CG-EM e um comparativo com autores citados na literatura

Pico	t _r (min)	Composto	Autores (literatura)
1	8,18	Metil-pirazina	Bicchi <i>et al.</i> , 2002, Amstalden <i>et al.</i> , 2001, Maeztu <i>et al.</i> , 2001, Sanz <i>et al.</i> , 2001, Roberts <i>et al.</i> , 2000, Freitas e Mosca, 1999, de Maria <i>et al.</i> , 1996, Hashim e Chaveron, 1996, Murota, 1993, Compton e Stout, 1990, Shimoda e Shibamoto, 1990, Flament, 1989, Vitzthum e Werkhoff, 1975. identificado em 1926
2	9,20	2,6,10-trimetilundeca-1,3-dieno	
3	9,83	2,5-dimetil-pirazina	Amstalden <i>et al.</i> , 2001, Maeztu <i>et al.</i> , 2001, Sanz <i>et al.</i> , 2001, Roberts <i>et al.</i> , 2000, de Maria <i>et al.</i> , 1996, Hashim e Chaveron, 1996, Murota, 1993, Shimoda e Shibamoto, 1990, Spadone <i>et al.</i> , 1990, Flament, 1989, Vitzthum e Werkhoff, 1975. identificado em 1926
4	10,01	2,6-dimetil-pirazina	Bicchi <i>et al.</i> , 2002, Amstalden <i>et al.</i> , 2001, Maeztu <i>et al.</i> , 2001, Sanz <i>et al.</i> , 2001, Roberts <i>et al.</i> , 2000, de Maria <i>et al.</i> , 1996, Hashim e Chaveron, 1996, Shimoda e Shibamoto, 1990, Flament, 1989. identificado em 1926

Pico	t _r (min)	Composto	Autores (literatura)
------	----------------------	----------	----------------------

5	12,34	2, 3, 5-trimetil-pirazina	Bücking e Steinhart, 2002, Amstalden <i>et al.</i> , 2001, Sanz <i>et al.</i> , 2001, de Maria <i>et al.</i> , 1996, Hashim e Chaveron, 1996, Shimoda e Shibamoto, 1990, Flamnet, 1989, Vitzthum e Werkhoff, 1975. identificado em 1967
6	14,17	Ácido acético	Amstalden <i>et al.</i> , 2001, Maeztu <i>et al.</i> , 2001, Sanz <i>et al.</i> , 2001, de Maria <i>et al.</i> , 1996, Compton e Stout, 1990
7	14,37	Furfural	Roberts <i>et al.</i> , 2000, de Maria <i>et al.</i> , 1996, Shimoda e Shibamoto, 1990, Spadone <i>et al.</i> , 1990
8	14,63	1-acetiloxi-2-propanona	Amstalden <i>et al.</i> , 2001, Sanz <i>et al.</i> , 2001
9	15,45	1-(2- furanil)-etanona	da mesma função química: 1-ciclohexil-etanona (Flament, 1989)
10	16,86	Ácido propanóico	Amstalden <i>et al.</i> , 2001, Compton e Stout, 1990
11	17,62	5-metil-2-furanocarboxaldeido	da mesma função química: 2-furanocarboxaldeido (Sanz <i>et al.</i> , 2001; Maeztu <i>et al.</i> , 2001)
12	17,77	Ácido-2-metil-propanóico	da mesma função química: ácido propanóico (Amstalden <i>et al.</i> , 2001, Compton e Stout, 1990)
13	19,13	Butirolactona	Amstalden <i>et al.</i> , 2001, Maeztu <i>et al.</i> , 2001, Sanz <i>et al.</i> , 2001, Freitas e Mosca, 1999
14	20,52	2-furanometanol *	Amstalden <i>et al.</i> , 2001, Murota, 1993
15	20,73	Ácido 3-metil-butanóico	Flament, 1989 identificado em 1926
16	20,96	2-acetil-3-metil-pirazina	Flament, 1989 identificado em 1974
17	22,06	3,4-dimetil-2,5-furanodiona	
Pico	t _r (min)	Composto	Autores (literatura)

18	22,67	2(5H)-furanona	da mesma função química: dihidro-2-metil-3-furanona: (Amstalden <i>et al.</i> , 2001; Murota, 1993)
19	23,69	Acetamida	
20	23,90	Tetrahidro-2H-piran-2-ona	
21	24,06	2-hidroxi-3,5-dimetilciclopent-2-en-1-ona	Nishimura e Mihara, 1990, Flament, 1989 identificado em 1963
22	24,28	Ácido 3-metil-2-butenóico	Gianturco <i>et al.</i> , 1966 <i>apud</i> : Flament, 1989 identificado em 1966
23	24,52	Ácido 4-metil-pentanóico	em cacau e chá: Flament, 1989
24	25,09	3-metil-1,2-ciclopentanodiona *	Compton e Stout, 1990
25	25,65	Ácido dodecanóico, etil éster	em cacau: Flament, 1989
26	25,76	2-metoxi-fenol (guaiacol)	Bücking e Steinhart, 2002, Hofman, <i>et al.</i> , 2001, Maeztu <i>et al.</i> , 2001, Sanz <i>et al.</i> , 2001, de Maria <i>et al.</i> , 1996, Silwar e Lüllmann, 1993
27	26,71	3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	Gianturco <i>et al.</i> , 1963 <i>apud</i> : Flament, 1989 identificado em 1963
28	28,61	Maltol *	Flament, 1989 identificado em 1926
29	28,73	1-(1H-pirrol-2-il)-etanona	da mesma função química: 1-ciclohexil-etanona (Flament, 1989)
30	28,92	4-hidroxi-1,5-naftiridina	
31	29,38	Ácido acrílico, 3-amino-3-ciano-, metil éster	

Pico	t _r (min)	Composto	Autores (literatura)
------	----------------------	----------	----------------------

32	29,70	Fenol	Amstalden <i>et al.</i> , 2001, Sanz <i>et al.</i> , 2001, de Maria <i>et al.</i> , 1996, Silwar e Lüllmann, 1993
33	30,01	1H-pirrol-2-carboxaldeido	Compton e Stout, 1990
34	30,17	4-etil-2-metoxi-fenol	Gianturco <i>et al.</i> , 1966 <i>apud</i> : Flament, 1989 identificado em 1966
35	30,48	2,4-dimetil-heptano	da mesma função química: 2-metil-heptano (Flament, 1989)
36	30,35	1,3-ciclopentanodiona	da mesma função química: 3-metil-1,2-ciclopentanodiona (Compton e Stout, 1990)
37	30,71	1-(1-metil-1H-pirrol-2-il)-etanona	da mesma função química: 1-ciclohexil-etanona (Flament, 1989)
38	30,98	5-butildihidro-2(3H)-furanona	da mesma função química: 2-metil-tetrahidro-3-furanona, 2-metil-3-[2H]-furanona (de Maria <i>et al.</i> , 1996); Dihidro-2-metil-3-furanona (Amstalden <i>et al.</i> , 2001), 5-metiltetrahidrofuran-2-ona, 2-metiltetrahidrofuran-3-ona (Shimoda e Shibamoto, 1990)
39	31,37	4-metil-pentanamida	
40	31,70	4-metilpirrolo [1,2-a]-pirazina	
41	31,92	3-(acetiloxi)-1,2-ciclohexanodimetanol	
42	32,09	1-metil-1H-pirrol-2-carboxaldeido	da mesma função química: 1H-pirrol-2-carboxaldeido (Compton e Stout, 1990)
43	32,43	4-heptanona	Amstalden <i>et al.</i> , 2001

Pico	t _r (min)	Composto	Autores (literatura)
------	----------------------	----------	----------------------

44	32,95	2-[(metiltio)metil]-furano	da mesma função química: 2-metilfurano (Shimoda e Shibamoto, 1990); 2-metoxi-metil-furano (Amstalden <i>et al.</i> , 2001)
45	33,73	N-(2-hidroxietil)-acetamida	
46	34,17	2-metoxi-4-vinilfenol-(p-vinil guaiacol)	Flament, 1989 identificado em 1926
47	34,26	1-ciclohexil-etanona	Flament, 1989 identificado em 1976
48	34,67	3,4-dihidroxiacetofenona	da mesma função química: 2-hidroxiacetofenona: Flament, 1989
49	34,77	1-(2,5-dihidroxifenil)-etanona	da mesma função química: ciclohexil-1-etanona (Flament, 1989)
50	34,94	4-hidroxi-3,5,5-trimetilciclohex-2-enona	da mesma função química: 2-hidroxi-3-metilciclohex-2-enona (Flament, 1989)
51	35,12	N-(1-cianociclopropil)-formamida	
52	35,65	3-hexanona	Sanz <i>et al.</i> , 2001
53	35,81	2-(n-propil)-pirazina	Flament, 1989 identificado em 1967
54	36,41	N-(2-furanilmetileno)-2-metil-1-propanamina	
55	36,80	4-butil-1-óxido-piridina	
56	36,99	N-(etoximetil)-N-etil-etanamina	
57	37,17	2,4-bis(1,1-dimetiletil)-fenol	da mesma função química: 4-etil-2-metilfenol (Flament, 1989)
58	37,25	Ácido 4-oxo-pentanóico	da mesma função química: ácido pentanóico (Flament, 1989)

Pico	t _r (min)	Composto	Autores (literatura)
------	----------------------	----------	----------------------

59	37,54	Dihidro-5-propil-2(3H)-furanona	da mesma função química: dihidro-2-metil-3-furanona: (Amstalden <i>et al.</i> , 2001; Murota, 1993)
60	38,07	N-acetilpirrolidona	
61	38,24	4,5-dimetil-3(2H)-isoxazolona	
62	38,54	Picolinamida	
63	38,99	4-amino-fenol	
64	39,35	4-piridinol	da mesma função química: 6-metil-3-piridinol (Compton e Stout, 1990)
65	39,70	3,4-dimetil-3-penten-2-ona	da mesma função química: 3-penten-2-ona (Maeztu <i>et al.</i> , 2001)
66	39,81	6-metil-6-hepten-4-in-3-ol	
67	40,48	5-hidroximetildihidrofuran-2-ona	da mesma função química: 2-metiltetrahidrofuran-3-ona (Maeztu <i>et al.</i> , 2001)
68	40,70	Ácido 9-octadecenóico, éster	etil em chá e cacau: Flamet, 1989
69	40,82	Ácido dodecanóico	em chá e cacau: Flamet, 1989
70	41,26	5-(hidroximetil)2-furanocarboxaldeído *	da mesma função química: 2-furanocarboxaldeído (Amstalden <i>et al.</i> , 2001; Maeztu <i>et al.</i> , 2001; Murota, 1993)
71	41,41	5-acetil-2-furanometanol	da mesma função química: 2-furanometanol (Bicchi <i>et al.</i> , 2002; Amstalden <i>et al.</i> , 2001; Murota, 1993)
72	42,10	3-hidroxi-4-metoxi-benzaldeído	da mesma função química: benzaldeído (Yang e Peppard, 1994; Shimoda e Shibamoto, 1990; Spadone <i>et al.</i> , 1990); 4-hidroxibenzaldeído (Flament, 1989)

Pico	t _r (min)	Composto	Autores (literatura)
------	----------------------	----------	----------------------

73	42,59	1-(5-metil-2-tienil)-1-propanona	da mesma função química: 1-fenil-2-propanona (Flament, 1989)
74	43,25	Espiro-[4,5]-decano-6,10-diona	em chá: 6-hidroxi-2,6,10,10-tetrametil-1-oxa-espiro [4,5] decano (Flament, 1989)
75	43,38	Ácido benzenopropanóico	da mesma função química: ácido-2-metilpropanóico (Flament, 1989)
76	43,58	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-etanona	da mesma função química: ciclohexil-1-etanona (Flament, 1989)
77	43,97	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona	da mesma função química: 1-fenil-2-propanona (Flament, 1989)
78	44,41	2-(3-metoximetil) propan-2-ol	da mesma função química: 1-metoxipropan-2-ol (Amstalden <i>et al.</i> , 2001)
79	44,81	3,6-dimetil-triazol(4,3-b)(1,2,4)-triazina	
80	45,09	Ácido tetradecanóico	em chá e cacau: Flamet, 1989
81	45,59	Ácido acético, fenil éster	da mesma função química: ácido acético metil éster e ácido acético etil éster (Sanz <i>et al.</i> , 2001; Maeztu <i>et al.</i> , 2001)
82	47,94	Ácido 3-fenil-2-propenóico	da mesma função química: ácido 2-metilpropenóico (Flamet, 1989)
83	48,35	4-etil-1,3-benzenodiol	
84	48,66	Ácido 3-metoxi-4-metil-benzóico	em cacau: ácido 4-metoxibenzóico (Flamet, 1989)
85	49,35	Ácido n-hexadecanóico *	da mesma função química: ácido 2-hidroxihexadecanóico (Compton e Stout, 1990)

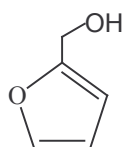
Pico	t _r (min)	Composto	Autores (literatura)
------	----------------------	----------	----------------------

86	50,14	3-hidroxi-benzaldeído	da mesma função química: benzaldeído (Yang e Peppard, 1994; Shimoda e Shibamoto, 1990, Spadone <i>et al.</i> , 1990); 4-hidroxibenzaldeído (Flament, 1989)
87	52,94	Hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]-pirazina-1,4-diona *	

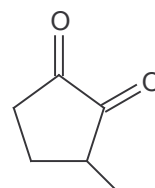
t_r: tempo de retenção

* compostos monitorados no ensaio de estabilidade química

A estrutura química dos compostos monitorados no ensaio de estabilidade química, está ilustrada nas Figuras 43, 44 e 45.

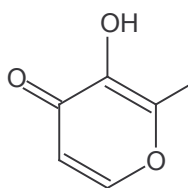


(1)

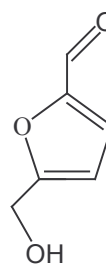


(2)

Figura 43: Estruturas químicas do 2-furanometanol (1) e da 3-metil-1,2-ciclopentanodiona (2).



(3)



(4)

Figura 44: Estruturas químicas do maltol (3) e do 5-(hidroximetil)2-furanocarboxaldeído (4).

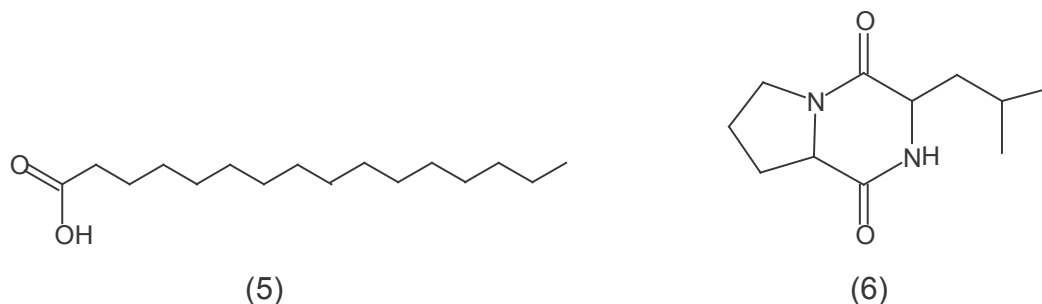


Figura 45: Estruturas químicas do ácido n-hexadecanóico (5) e do hexahidro-3-(2-metil) pirrol[1,2-a]pirazina-1,4-diona (6).

O perfil cromatográfico qualitativo das microcápsulas variou entre os tratamentos do estudo da estabilidade química, e entre o material de parede empregado. O estudo da estabilidade química, foi monitorado através de cinco picos majoritários: 2-furanometanol; 3-metil-1,2-ciclopentanodiona; maltol; 5-(hidroximetil) 2-furanocarboxaldeído e hexahidro-3-(2-metil) pirrol[1,2-a]pirazina-1,4-diona) e o composto ácido n-hexadecanóico que apresentou um comportamento no qual sua % de área aumentou em alguns tratamentos. O comportamento destes compostos, obtido com o valor médio das % de área das triplicatas obtidas em CG-EM, está ilustrado nas Figuras 46 a 69. A média das áreas, o desvio padrão e o coeficiente de variação percentual, estão apresentados nas Tabelas 26, 27 e 28, no Apêndice 3.

Para melhor visualização das Figuras, os resultados foram divididos em 4 seções, separando-as da seguinte maneira:

- 1) A.a. 0,11 e temperatura 25 °C, que seria a condição mais branda do estudo de estabilidade física e química.
- 2) A.a. 0,11, temperatura 40 °C; A.a. 0,44 e temperatura 25 °C, que seriam as condições intermediárias (baixa atividade de água com alta temperatura e vice-versa).
- 3) Por último A.a. 0,44 e temperatura 40 °C, que seria a condição mais drástica do estudo de estabilidade física e química.

- Estudo da estabilidade química, em atividade de água 0,11 e temperatura 25 °C

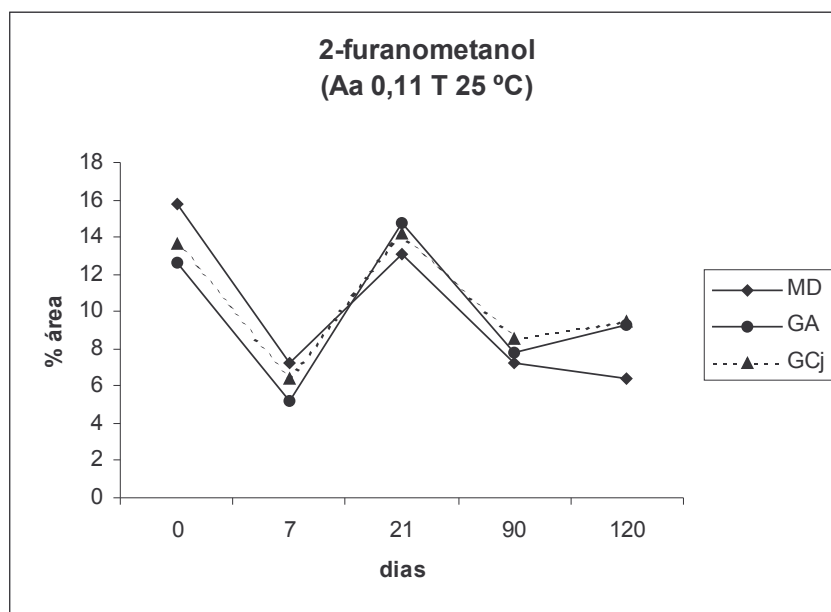


Figura 46: Comportamento do 2-furanometanol, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 25 °C.

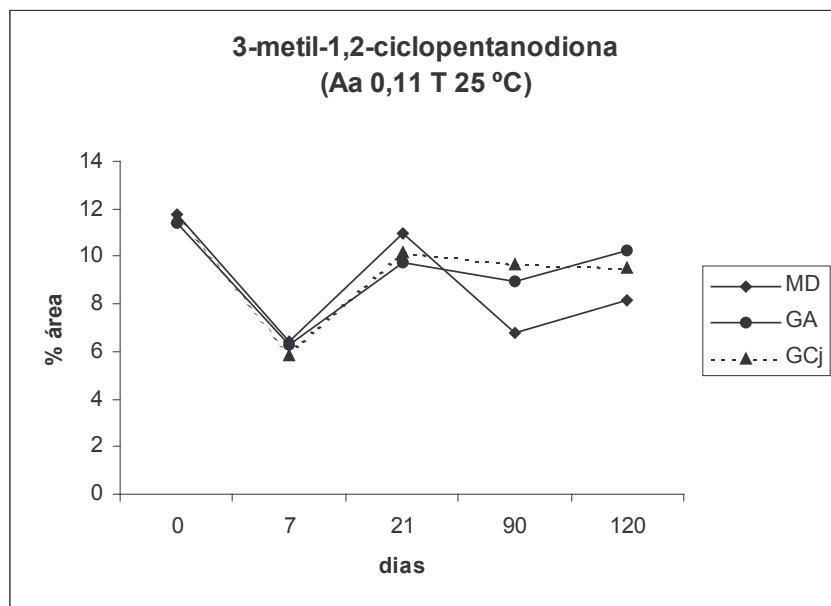


Figura 47: Comportamento do 3-metil-1,2-ciclopentanodiona, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 25 °C.

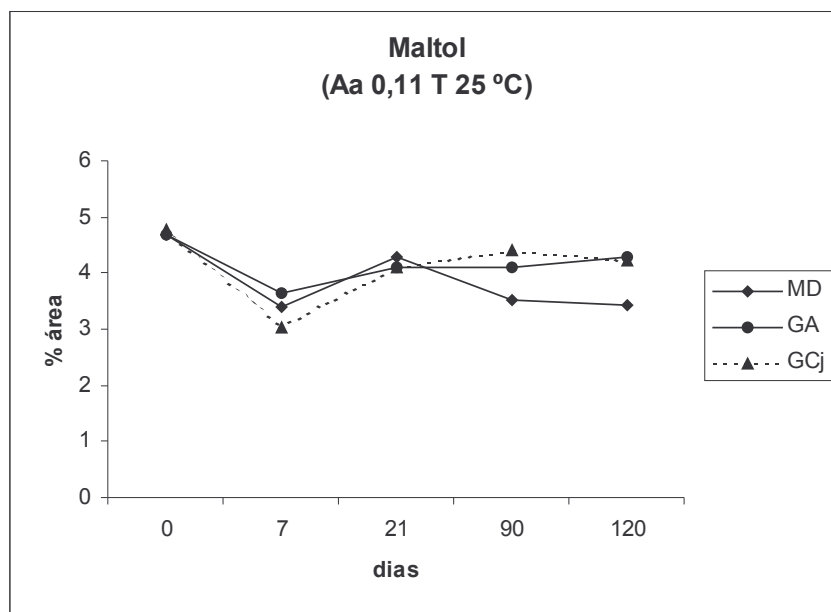


Figura 48: Comportamento do maltol, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 25 °C.

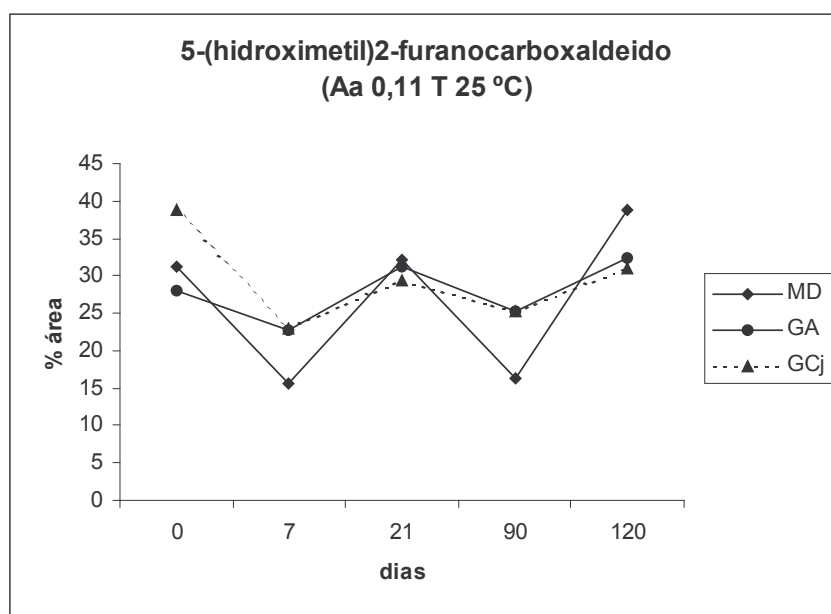


Figura 49: Comportamento do 5-(hidroximetil)2-furanocarboxaldeido, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 25 °C.

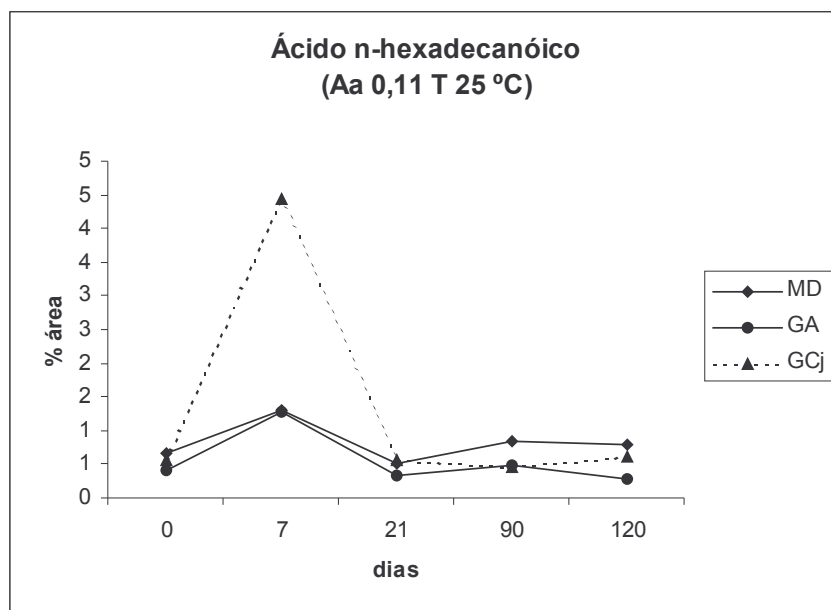


Figura 50: Comportamento do ácido n-hexadecanóico, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 25 °C.

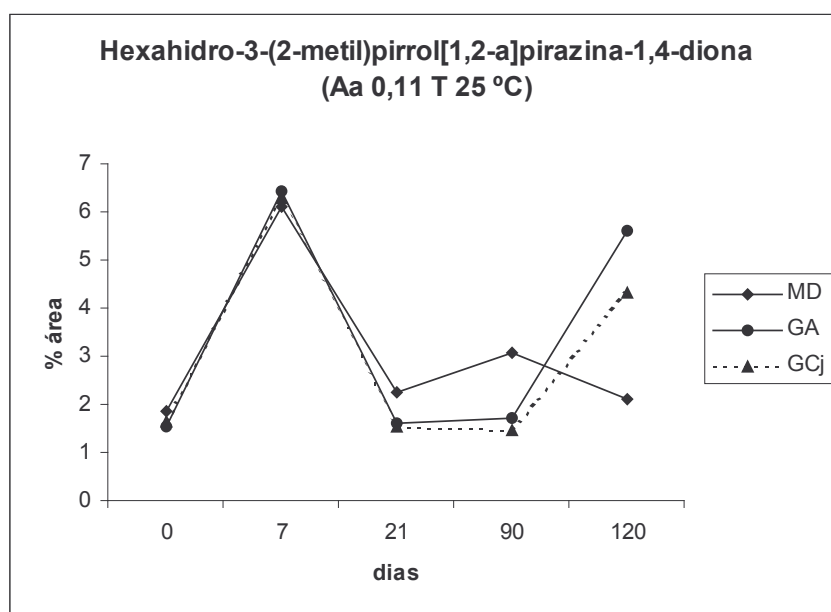


Figura 51: Comportamento do hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]pirazina-1,4-diona, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 25 °C.

- Estudo da estabilidade química, em atividade de água 0,11 e temperatura 40 °C

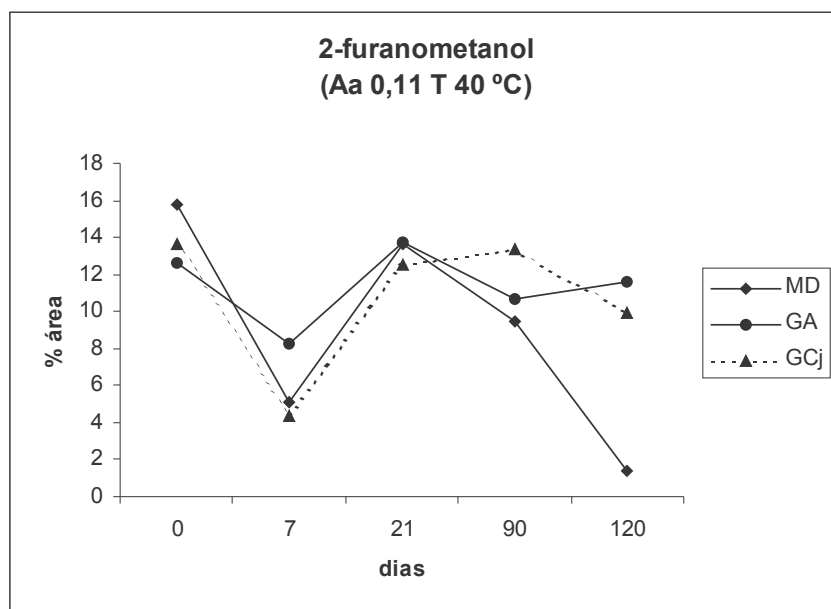


Figura 52: Comportamento do 2-furanometanol, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 40 °C.

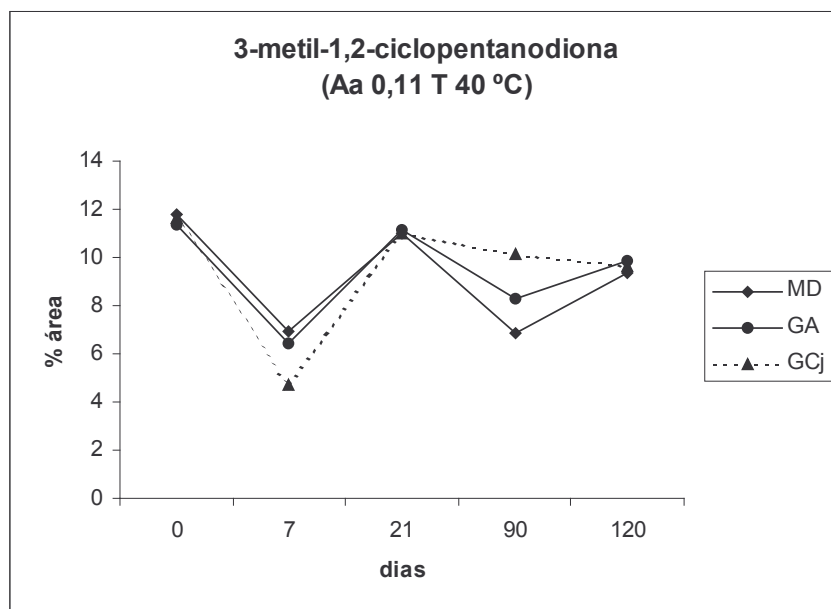


Figura 53: Comportamento do 3-metil-1,2-ciclopentanodiona, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 40 °C.

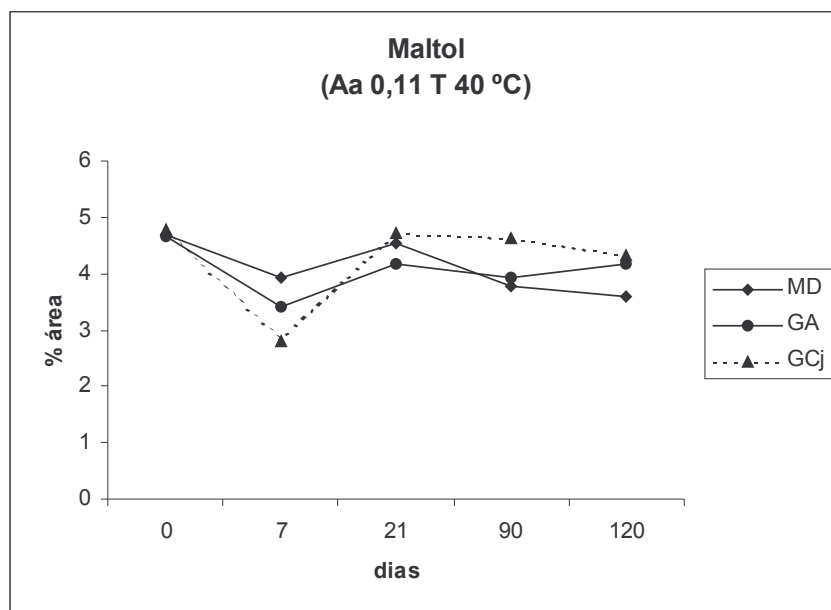


Figura 54: Comportamento do maltol, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 40 °C.

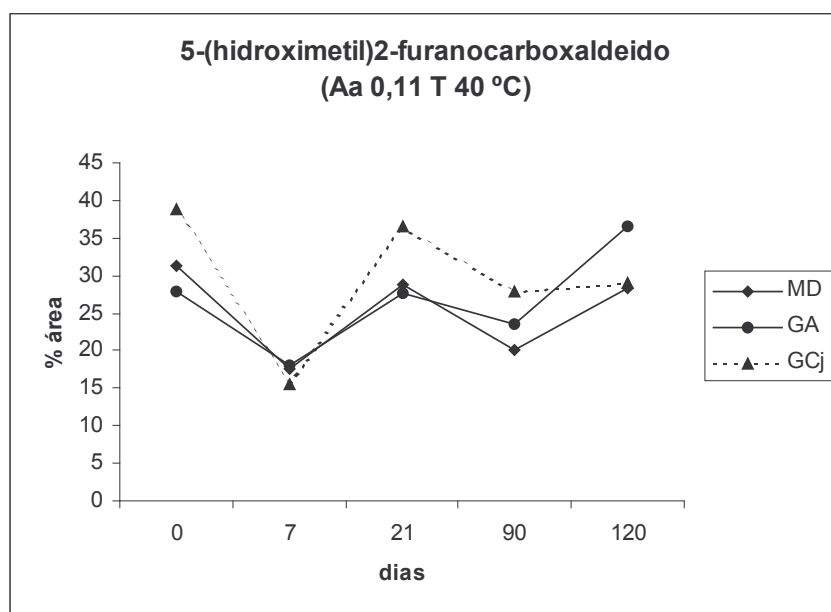


Figura 55: Comportamento do 5-(hidroximetil)2-furanocarboxaldeido, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 40 °C.

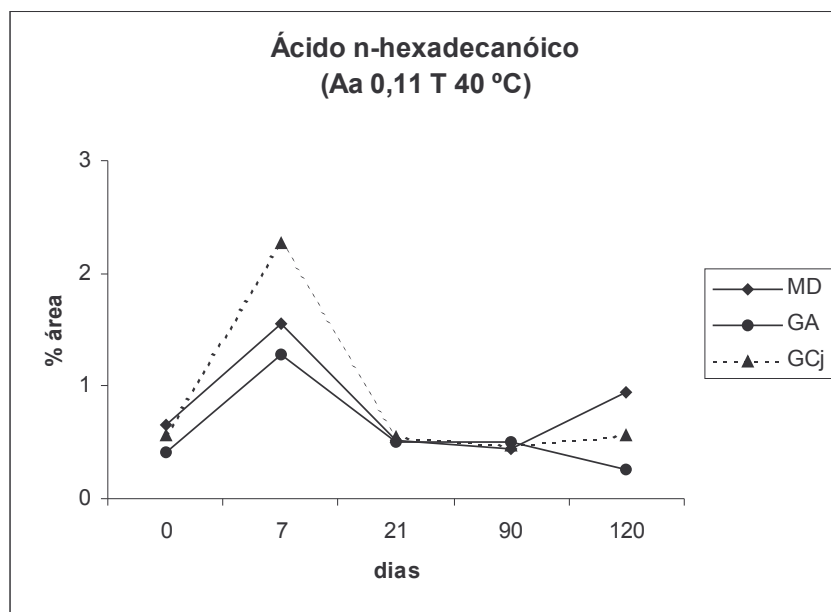


Figura 56: Comportamento do ácido n-hexadecanóico, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 40 °C.

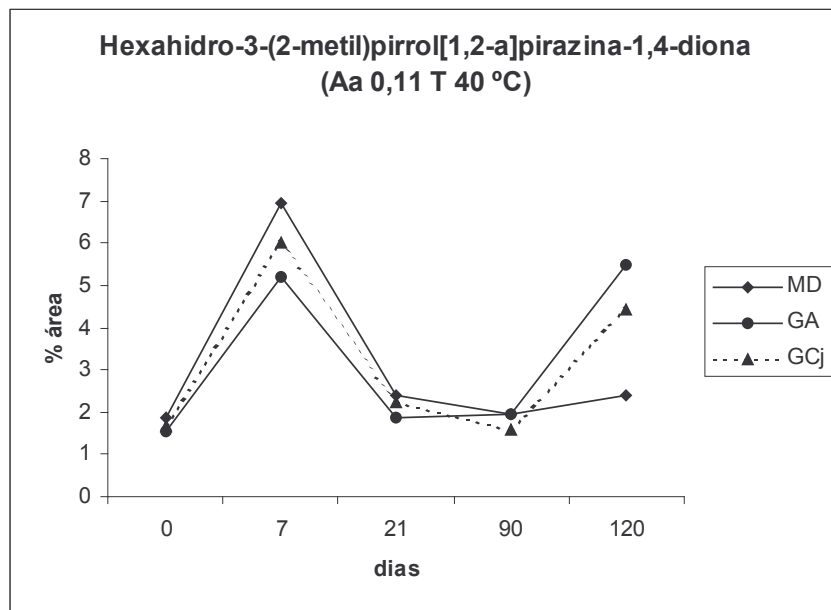


Figura 57: Comportamento do hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]pirazina-1,4-diona, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,11 e T 40 °C.

- Estudo da estabilidade química, em atividade de água 0,44 e temperatura 25 °C

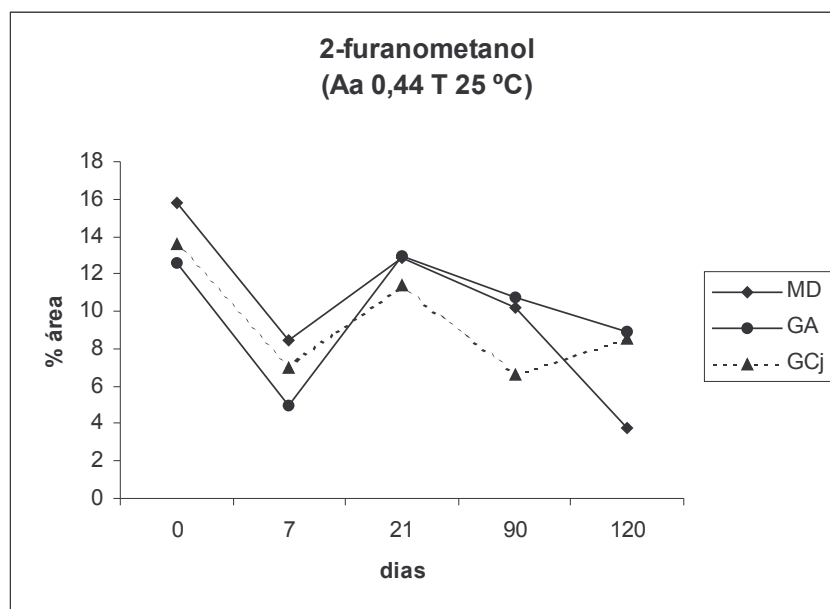


Figura 58: Comportamento do 2-furanometanol, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 25 °C.

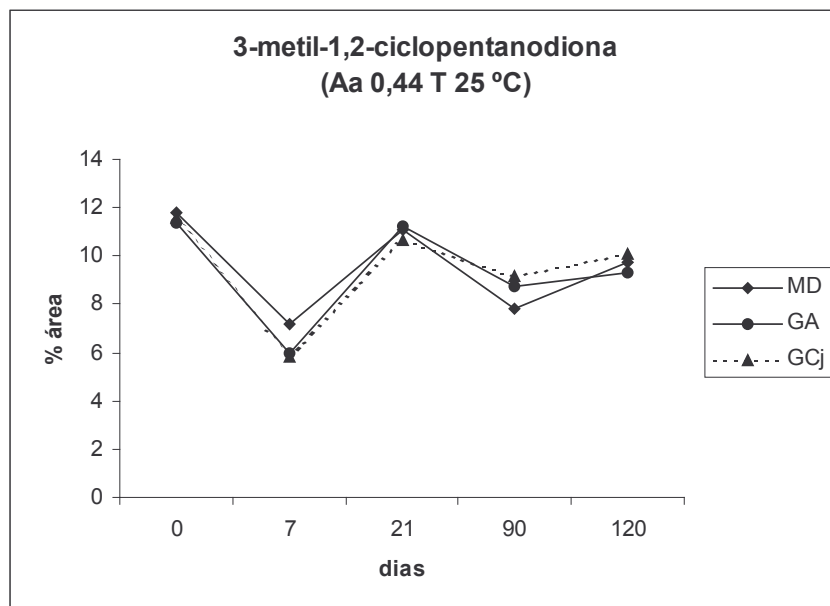


Figura 59: Comportamento do 3-metil-1,2-ciclopentanodiona, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 25 °C.

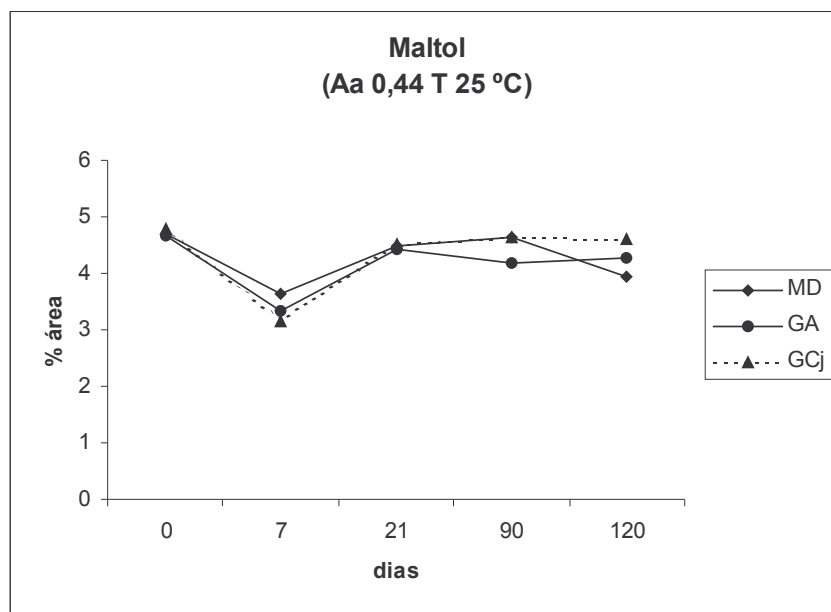


Figura 60: Comportamento do maltol, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 25 °C.

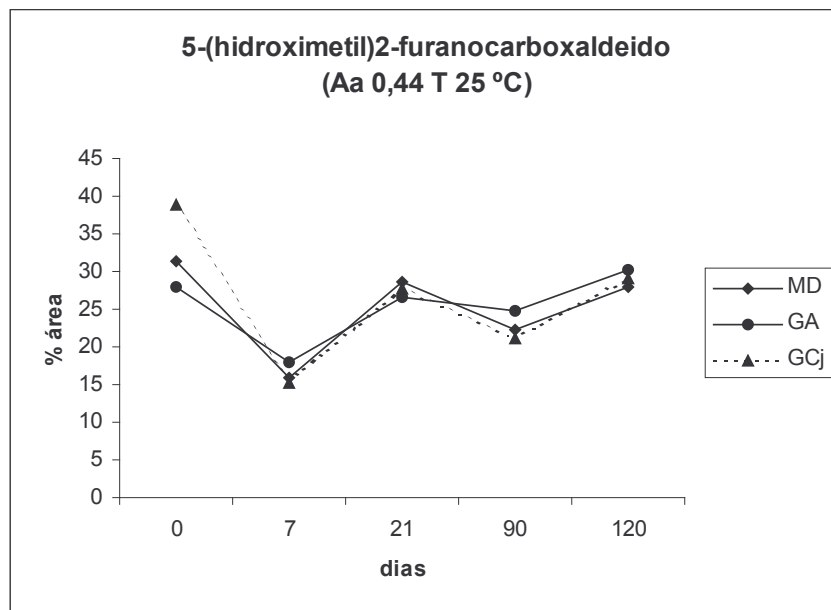


Figura 61: Comportamento do 5-(hidroximetil)2-furanocarboxaldeido, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 25 °C.

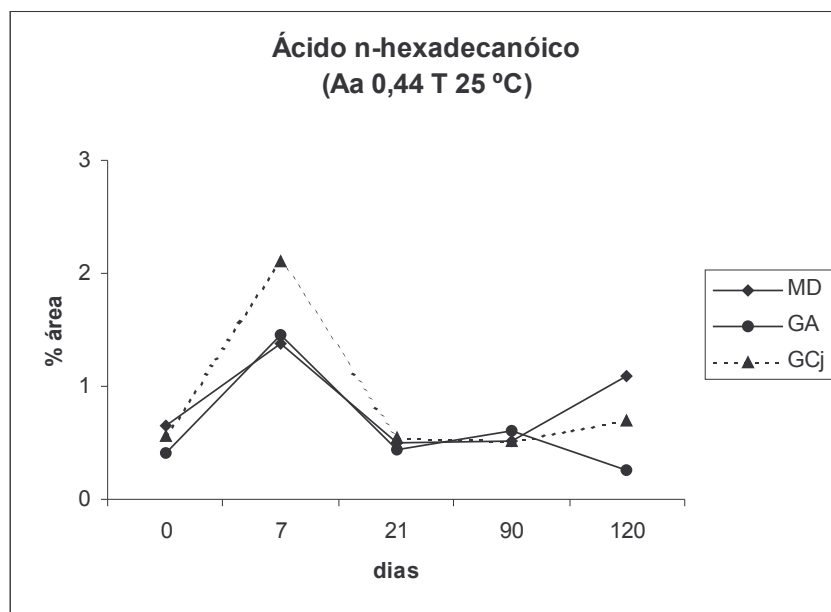


Figura 62: Comportamento do ácido n-hexadecanóico, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 25 °C.

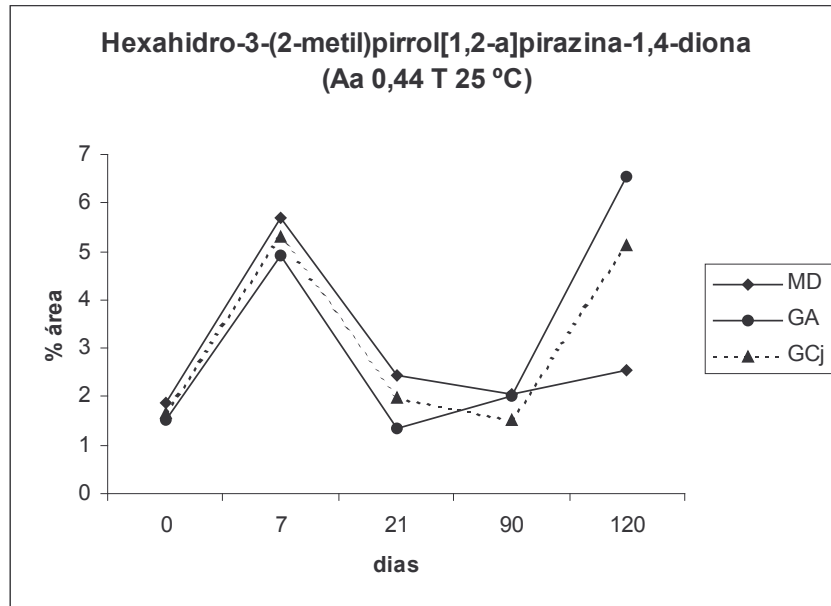


Figura 63: Comportamento do hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]pirazina-1,4-diona, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 25 °C.

- Estudo da estabilidade química, em atividade de água 0,44 e temperatura 40 °C

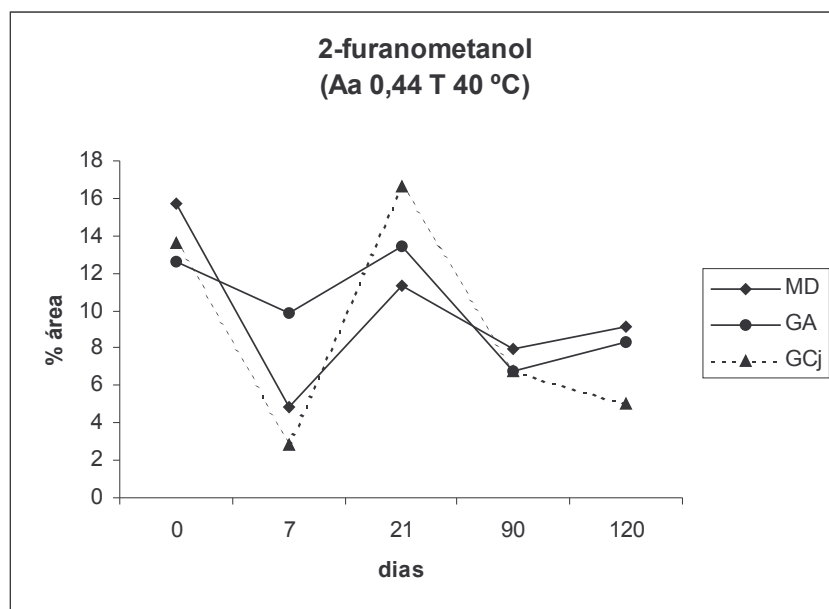


Figura 64: Comportamento do 2-furanometanol, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 40 °C.

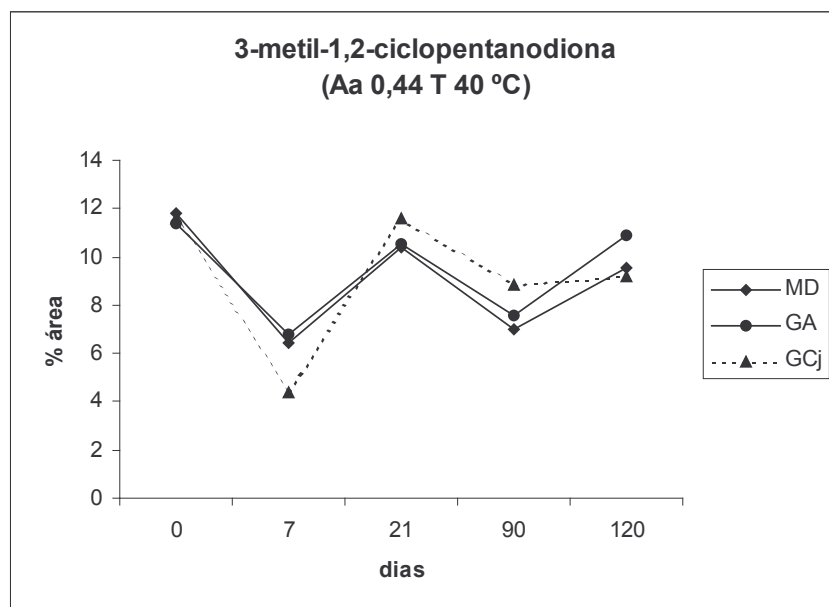


Figura 65: Comportamento do 3-metil-1,2-ciclopentanodiona, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 40 °C.

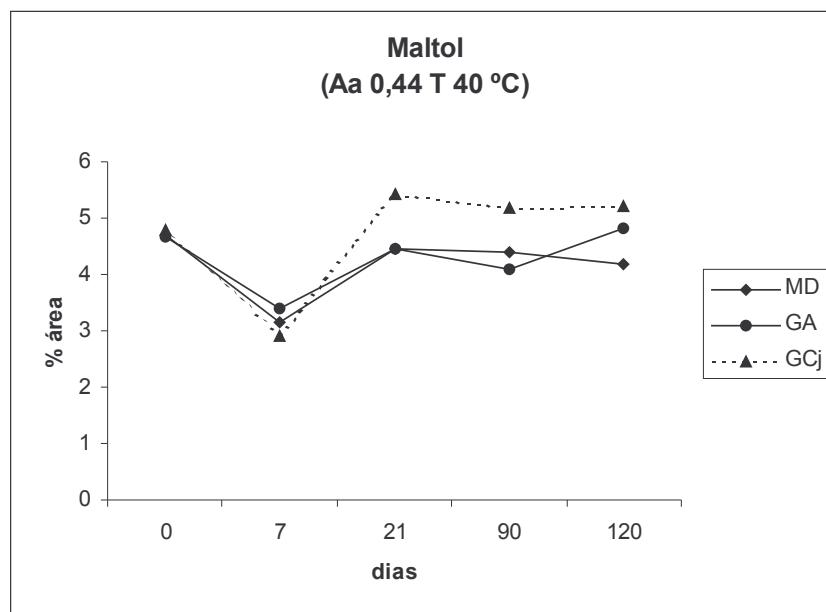


Figura 66: Comportamento do maltol, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 40 °C.

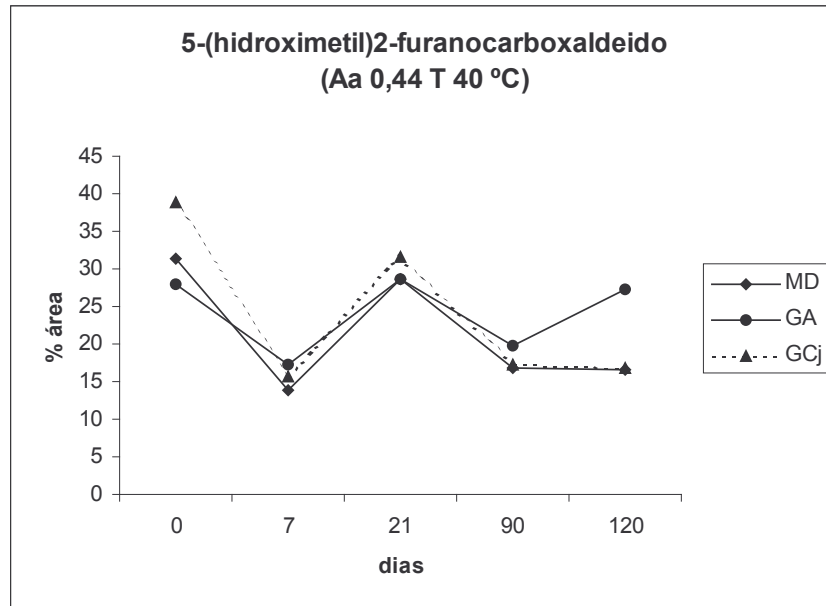


Figura 67: Comportamento do 5-(hidroximetil)2-furanocarboxaldeido, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 40 °C.

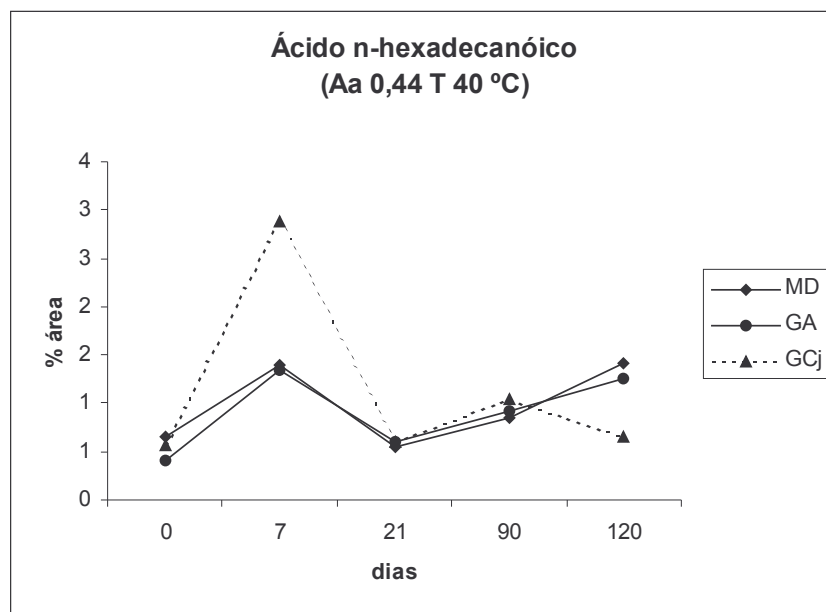


Figura 68: Comportamento do ácido n-hexadecanóico, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 40 °C.

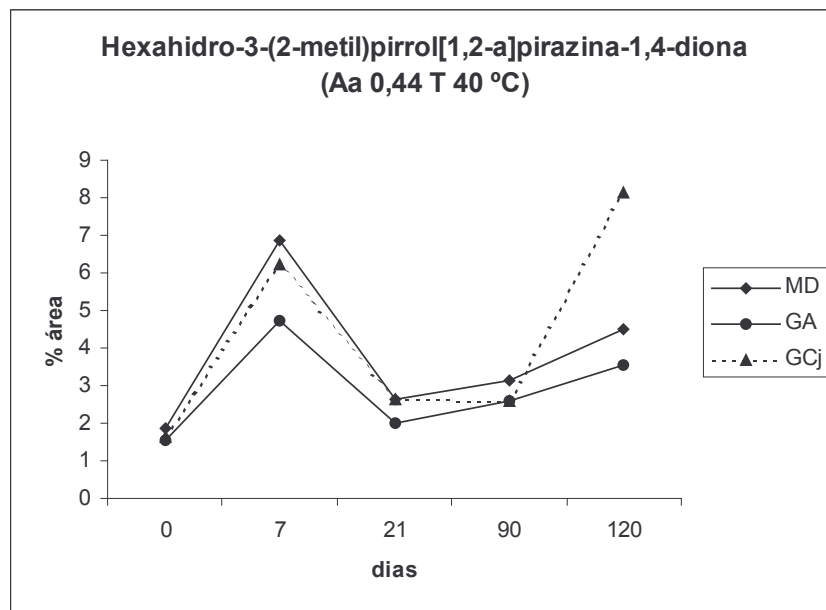


Figura 69: Comportamento do hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]pirazina-1,4-diona, no estudo da estabilidade química das microcápsulas de MD, GA e GCj, em A.a. 0,44 e T 40 °C.

Verificou-se um leve escurecimento dos pós a partir de 7 dias de coleta, com intensificação aos 21 dias, mantidos até 120 dias. Como o estudo químico envolveu um grande número de amostras, não foi previsto a avaliação da alteração da coloração dos pós em equipamentos específicos de medição, sendo o escurecimento acompanhado através de inspeção visual, apenas como uma avaliação preliminar dos tratamentos. Este escurecimento foi mais intenso para as gomas arábica e do cajueiro do que para a maltodextrina, principalmente no tratamento mais extremo (A.a. 0,44/40 °C).

Os compostos estudados, para todos os tratamentos, apresentaram alteração da % de área no tempo de coleta 7 dias, o que pode, por hipótese, estar ligado ao início do escurecimento dos pós. Supôs-se, que a reação de *Maillard*, um fenômeno relacionado com a temperatura, possa ter contribuído para este escurecimento, apesar da temperatura máxima empregada ter sido somente 40 °C. Portanto, este escurecimento, pode ou não, ter correlação com a oscilação dos constituintes estudados.

Todos os compostos estudados apresentaram um perfil oscilante, sendo esta variação de % de áreas, em alguns casos, maior para o tratamento em A.a. 0,44 e temperatura 40 °C, como no caso do 2-furanometanol (Figura 64).

Em todos os tratamentos, vê-se que o maltol foi o constituinte que apresentou o perfil mais estável durante o transcorrer das coletas, mesmo no tratamento em A.a. 0,44 e temperatura 40 °C, onde houve maior oscilação (Figuras 66).

Apesar do ácido n-hexadecanóico não se tratar de um composto majoritário, foi avaliado devido sua oscilação da % de área no tempo 7, para a goma do cajueiro, o que chamou bastante a atenção (ver Apêndice 1, Figuras 77 a 80, no tempo de retenção 49,35 minutos).

Observou-se que os compostos ácido n-hexadecanóico e hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]pirazina-1,4-diona, apresentaram as maiores oscilações em % de área durante o estudo, porém não foi possível correlacioná-las com os aspectos avaliados.

Durante o estudo da estabilidade química, podem ter ocorrido interações entre os fatores umidade, temperatura e tempo, dificultando a correlação entre os compostos monitorados e os tratamentos.

As variações dos valores individuais, através do desvio e do CV %, estiveram na sua maioria abaixo dos 10%, que pode ser considerado satisfatório para um estudo deste tipo. Concluí-se, portanto, que as variações observadas não são decorrentes da técnica analítica empregada e sim do material utilizado para o recheio das microcápsulas.

Um comportamento similar, com grande oscilação dos valores de concentração, monitorados com o decorrer do tempo durante a torrefação, foi verificado por Soper e Reineccius (2001)*, para os compostos 5 metil-furfural, furfural, ácido acético, álcool furfurílico, piridina, ciclopentanona, fenol e pirazina, o que comprova que o estudo dos compostos voláteis do café demanda um trabalho minucioso, e que sua compreensão requer estudos bastante específicos devido a complexidade do material.

4.11. Análise sensorial

Após a análise sensorial das microcápsulas de café e do padrão instantâneo em pó, obtiveram-se notas em uma escala de avaliação de grau de diferença de 1 a 9 pontos.

A distribuição percentual dos valores obtidos de notas da escala de avaliação de grau de diferença de 1 a 9 pontos, está ilustrada na Figura 70:

* Soper, C.; Reineccius, G. Lecture. **Workshop: Reaction of flavors, encapsulation and analysis.** Department of Food Science and Nutrition. University of Minnesota, USA, may, 16-18, 2001.

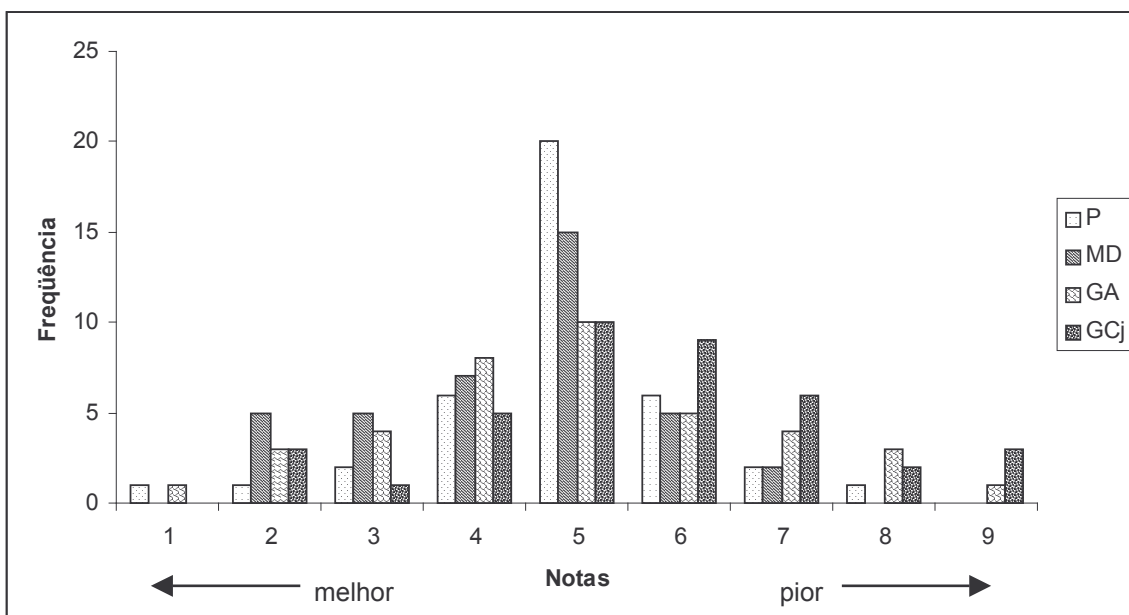


Figura 70: Distribuição da freqüência das notas atribuídas na análise sensorial das microcápsulas de café e do padrão de café instantâneo em pó.

Legenda: Notas **(melhor que o padrão)**: extremamente, muito, regularmente, ligeiramente, respectivamente 1, 2, 3 e 4 ; Nota 5: Nenhuma diferença em relação ao padrão; Notas **(pior que o padrão)**: ligeiramente, regularmente, muito, extremamente, respectivamente 6, 7, 8 e 9. P: Padrão; MD: Maltodextrina; GA: Goma arábica; GCj: Goma do cajueiro.

Observa-se na Figura 70, uma maior concentração das notas em torno de 5, na escala de avaliação de grau de diferença de 1 a 9 pontos, para a amostra de maltodextrina, a qual não recebeu nenhuma nota 1, 8 e 9. As demais amostras, incluindo o próprio padrão, tiveram uma distribuição um pouco mais heterogênea, mas todas tendo uma freqüência maior em torno de 5. A microcápsula de maltodextrina foi a que mais apresentou notas com atributos melhores que o padrão, escala de 1 a 4 (43,6%) e a microcápsula de goma do cajueiro foi a que mais apresentou notas com atributos piores que o padrão, na faixa da escala de 6 a 9 (51,3%).

Na análise sensorial, a goma do cajueiro foi pior que o padrão em relação aos atributos aroma e sabor, que pode ser justificado pela presença do

monossacarídeo manose em sua composição, que poderá conferir um sabor amargo ao produto final.

As médias e os desvios padrão das notas obtidas na análise sensorial, estão descritas na Tabela 23 e a análise de variância (ANOVA), na Tabela 24.

Tabela 23: Média e desvio padrão das notas obtidas na análise sensorial para café liofilizado em pó (padrão) e amostras de microcápsulas de ECC.

	Amostras			
	Padrão	MD	GA	GCj
Média* e desvio padrão	4,9 ± 1,26	4,4 ± 1,83	4,9 ± 1,76	5,6 ± 1,35
CV %	25,7	41,6	35,9	24,1

* Valores numa escala de avaliação de grau de diferença de 1 a 9 pontos
CV: Coeficiente de variação

Tabela 24: Análise de variância (ANOVA), para os dados obtidos no ensaio de comparação múltipla.

Fonte de variação	GL	SQ	QM
Amostras	3	27,46	9,15
Provadores	38	104,94	2,76
Resíduo	114	280,29	2,46
Total	155	412,69	

GL : graus de liberdade, SQ: soma dos quadrados, QM: quadrado médio

Utilizando-se os resultados da ANOVA, aplicou-se o teste de *Dunnnett* para comparação entre as médias dos tratamentos com a amostra padrão. Os resultados estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25: Diferenças das médias pelo teste de *Dunnnett*.

Comparações	Diferença entre as médias	
Padrão - MD	4,9 – 4,4	NS (< 0,85)
Padrão - GA	4,9 – 4,9	NS (< 0,85)
Padrão - GCj	4,9 – 5,6	NS (< 0,85)

NS: tratamentos que não diferiram do padrão, ao nível de erro de 5% de probabilidade $q_{3,114} = 2,403$ (Tabela bilateral); $Dunnnett_{0,05} = 0,85$

Os resultados obtidos para a diferença das médias, apresentados na Tabela 25, foram inferiores ao valor calculado de 0,85, indicando não haver diferença entre as microcápsulas de MD, GA e GCj com o padrão de café instantâneo em pó.

4.12. Análise por componentes principais

Com o objetivo de classificar as amostras considerando os diferentes tipos de parede e diferentes condições de estocagem (tempo, umidade e temperatura), aplicou-se a análise por componentes principais (PCA). As variáveis utilizadas foram a média das áreas de cada pico presente nos cromatogramas por MAE-CG-EM. Os dados foram centrados na média e 2 componentes principais foram utilizados, por serem suficientes para responder por 81% da variância.

A dispersão das amostras e dos valores de área dos compostos obtidos no estudo de estabilidade química das microcápsulas, foi verificada através da análise por componentes principais e pode ser visualizada nas Figuras 71 e 72.

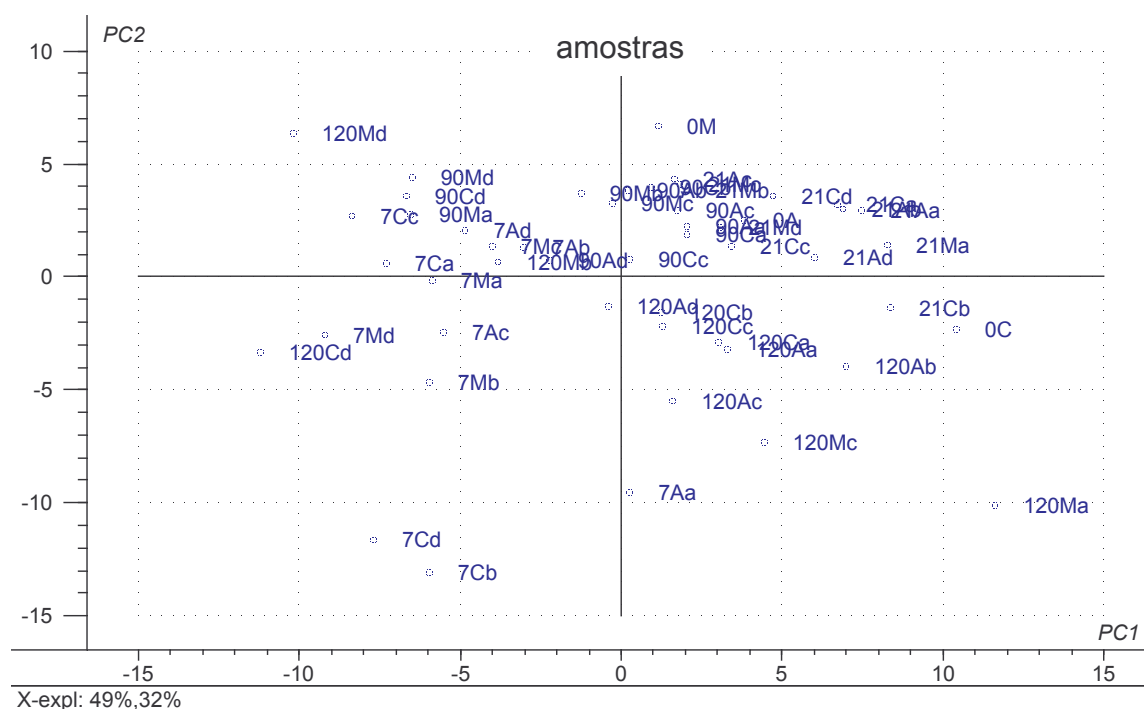


Figura 71: Dispersão das amostras de microcápsulas, na análise por componentes principais.

Legenda: Primeiros dígitos: dia de coleta no ensaio de estabilidade (0, 7, 21, 90 e 120), Letras em maiúsculo: parede (M=maltodextrina; A=goma arábica; C=goma do cajueiro); letras em minúsculo: (a) 11% e 25 °C; (b) 11% e 40 °C; (c) 44% e 25 °C e (d) 44% e 40 °C.

PC1-Componente Principal 1; PC2- Componente Principal 2

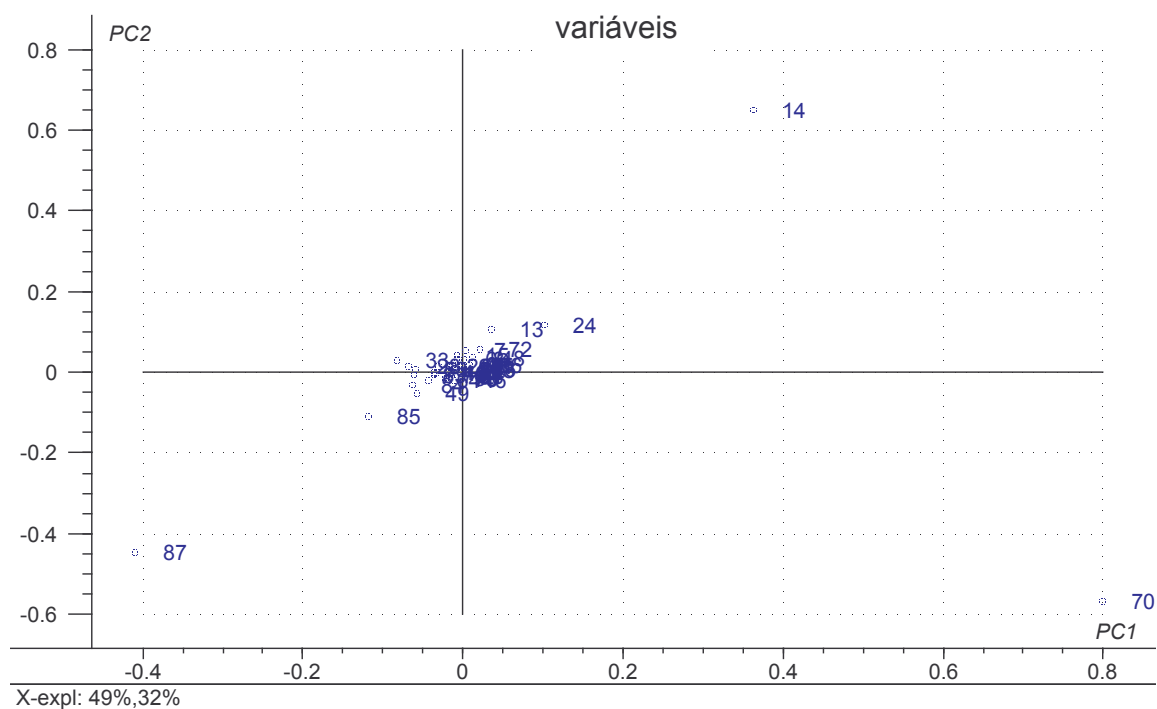


Figura 72: Avaliação dos componentes principais na análise quimiométrica das amostras de microcápsulas, visualizando-se a dispersão das variáveis.

Legenda: (ver Tabela 22)

variável 14: 2-furanometanol; 70: 5-(hidroximetil) 2-furanocarboxaldeído; 87: Hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]pirazina-1,4-diona.

PC1-Componente Principal 1; PC2- Componente Principal 2

A análise das amostras por *PCA* revelou uma dispersão dos dados obtidos, verificando-se não haver discriminação entre as amostras e entre os tratamentos.

Após análise das Figuras 71 e 72, verificou-se que as variáveis 14, 70 e 87 distanciaram-se das demais e talvez pudessem explicar o comportamento de algumas amostras. A variável 87, por exemplo, distancia-se das demais e quando comparamos a Figura 71 com a Figura 72, podemos perceber que as amostras 7Cb e 7Cd encontram-se no mesmo quadrante da variável 87, assim como a amostra 120Ma da variável 70. Desta forma tentou-se um novo tratamento com apenas as variáveis 14, 70 e 87, porém verificou-se o mesmo comportamento, ou seja, resultando também numa dispersão dos dados, levando a crer que não existe correlação entre estas variáveis e as amostras citadas.

Bicchi *et al.* (1993), aplicaram da análise por componentes principais (*PCA*), para classificação de amostras de café torrado de diferentes procedências e verificaram que a discriminação entre as amostras só foi possível com a combinação dos dados obtidos pela cromatografia gasosa e líquida de alta eficiência. Neste estudo, os dados obtidos em CG-EM não foram suficientes para classificação das amostras, sugerindo-se então a complementação dos dados através de outra técnica analítica.

5. CONCLUSÕES

- A obtenção das microcápsulas de extrato de café crioconcentrado por *spray drying*, demonstrou-se rápida e de simples execução.
- A extração do recheio das microcápsulas por microondas, demonstrou repetibilidade e rapidez, permitindo extração de várias amostras ao mesmo tempo, enquanto que as demais técnicas testadas apresentaram limitações.
- Durante o estudo de estabilidade, verificou-se, através da microscopia eletrônica de varredura, uma semelhança na morfologia externa das microcápsulas e ausência de aglomeração e liquefação até 120 dias. O colapso da matriz não chegou a ocorrer, pois as condições empregadas estiveram abaixo dos valores críticos para estas matrizes. As microcápsulas das gomas arábica e do cajueiro apresentaram um leve escurecimento, quando comparadas à maltodextrina.
- O emprego da técnica *MAE-CG-EM* para a análise dos voláteis do café, permitiu a comparação do perfil cromatográfico das diferentes microcápsulas estudadas. Devido a complexidade da análise dos voláteis do café, não foi possível correlacionar a área dos picos cromatográficos, com os tratamentos, no estudo de estabilidade.
- As diferentes técnicas extrativas e de injeção, tais como: *SPME*, injeção direta de sólidos, injeção direta e *headspace*, demonstraram limitações e um perfil cromatográfico pobre em relação ao microondas.
- A análise estatística, aplicada aos resultados do ensaio sensorial, mostrou não haver diferença significativa entre as amostras e o padrão, ao nível de 95 % de confiança.
- O uso da goma do cajueiro, demonstrou ser uma alternativa viável na obtenção de microcápsulas, por sua similaridade frente aos outros materiais estudados. Além disso, a farta disponibilidade, simplicidade, rapidez e baixo custo na sua purificação, reforçam sua aplicabilidade.

6. SUGESTÕES

Sugere-se como continuidade a este trabalho:

- Avaliação sensorial, pela aplicação de um teste de aceitação, para medir a opinião dos consumidores frente a este novo produto.
- Avaliação da vida de prateleira empregando condições mais drásticas de atividade de água e temperatura para determinação dos limites críticos de estocagem.
- O emprego dos materiais de parede em mistura, para avaliação das características finais.
- Empregar os materiais de parede estudados e a técnica de *spray drying* no estudo de matriz lipofílicas, como por exemplo, o óleo de café.
- Estudar a aplicabilidade das microcápsulas, em produtos como pães, doces, biscoitos, bolos, balas, sorvetes, pudins, *cappuccinos* e licores, avaliando a aceitação frente a produtos tradicionais do mercado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIC. **Associação brasileira da Indústria de café**. Disponível em:

<<http://www.abic.com.br>>. Acesso em: 05 ago. 2004.

AGUILLERA, J. M. ; DEL VALLE, J. M. ; KAREL, M. Caking phenomena in amorphous food powders . **Trends in Food Science and Technology**. v. 6, may; p.149-153, 1995.

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

BALASSA, L. L.; FANGER, G. O. Microencapsulation in the food industry. **CRC Critical Reviews in Food Technology**. v. 2, n. 2, july, p. 245-265, 1971.

BEMELMANS, J. H. M. Isolation and concentration of volatiles from foods. Isolation and concentration from the product phase. Chapter 2 p. 4-37. In: MAARSE, H. ; BELZ, R. **Isolation, separation and identification of volatile compounds in aroma research**. 1st ed. Berlin, Germany/ Dordrecht, Holland Akademie-Verlag/Reidel Publishing, 1985, 290 p.

BEMILLER, J. N.; WHISTLER, R. L. Carbohydrates. p. 191-204; 217-218. In: FENNEMA, O. R. **Food Chemistry**. 3rd ed. New York, USA: Marcel Dekker, Inc., 1996. 1067 p.

BHANDARI, B. R.; HOWES, T. Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. **Journal of Food Engineering**. v.40, p.71-79, 1999.

BICCHI, C.; DRIGO, S.; RUBIOLO, P. Influence of fiber coating in headspace solid-phase microextraction-gas chromatographic analysis of aromatic and medicinal plants. **Journal of Chromatography A**. v. 892, p. 469-485, 2000.

BICCHI, C.; IORI, C.; RUBIOLO, P.; SANDRA, P. Headspace sorptive extraction (HSSE), stir bar sorptive extraction (SBSE), and solid phase microextraction (SPME) applied to the analysis of roasted arabica coffee and coffee brew. **Journal Agricultural of Food Chemistry**. v. 50, p. 449-459, 2002.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 3^a ed. São Paulo, Brasil: Livraria Varela, 2001. 143p.

BONDAROVICH, H. A.; FRIEDEL, P.; KRAMPL, V.; RENNER, J. A.; SHEPHARD, F. W.; GIANTURCO, M. A. Volatile constituents of coffee. Pyrazines and other compounds. **Journal Agricultural of Food Chemistry**. v. 15, n. 6, p. 1093-1099, 1967.

BRADLEY, R. L. Moisture and total solids analysis. In NIELSEN, S. S. **Introduction to the chemical analysis of foods**. Boston, MA, USA: Jones & Barlett, 1994. p. 93-111.

BÜCKING, M.; STEINHART, H. Headspace GC and sensory analysis characterization of the influence of different milk additives on the flavor release of coffee beverages. **Journal Agricultural of Food Chemistry**. v. 50, p. 1529-1534, 2002.

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

BUFFO, R. A.; PROBST, K.; ZEHENTBAUER, G.; LUO, Z.; REINECCIUS, G. A. Effects of agglomeration on the properties of spray-dried encapsulated flavours. **Flavour and Fragrance Journal**. v. 17, p. 292-299, 2002.

CAMEL, V. Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples. **Trends in Analytical Chemistry**. v. 19, n.4, p. 229-248, 2000.

CHAMPION, D.; LE MESTE, M.; SIMATOS, D. Towards an improved understanding of glass transition and relaxations in foods: molecular mobility in the glass transition range. **Food Science and Technology**. v. 11, p. 41-55, 2000.

CHANG, S. K. C. Protein analysis. In NIELSEN, S. S. **Introduction to the chemical analysis of foods**. Boston, MA, USA: Jones & Barlett, 1994. p. 207-220.

CHANG, Y. I.; SCIRE, J.; JACOBS, B. Effect of particle size and microstructure properties on encapsulated orange oil. Chapter 10. In: RISCH, S. J.; REINECCIUS, G. A. **Flavor Encapsulation. ACS Symposium Series 370**. American Chemical Society, Washington, D.C.-USA, p. 87-102, 1988.

CHATTOPADHYAYA, S.; SINGHAL, R. S.; KULKARN, P. R. Oxidised starch as gum arabic substitute for encapsulation of flavours. **Carbohydrate Polymers**. v. 37, p. 144-144, 1998.

CLARKE, R. J. The physical properties of the volatile compound of roasted coffee. **Café Cacao Thé**. v. 34, n. 4, oct.-dec. , p. 285-294, 1990.

COMPANHIA CACIQUE DE CAFÉ SOLÚVEL. Disponível em: <
<http://www.cafepele.com.br>>. Acesso em: 05 ago. 2004.

COMPANHIA IGUAÇÚ DE CAFÉ SOLÚVEL. Disponível em: <
<http://www.cafeiguacu.com.br>>. Acesso em: 09 fev. 2004.

COMPTON, S.; STOUT, P. Headspace gas chromatography-Fourier transform infrared spectrometry for monitoring volatiles in commercial brand coffee. **LC.GC.** v. 8, n. 12, dec., p. 920-926, 1990

DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A. ; TRUGO, L. C. Componentes voláteis do café torrado. Parte I: Compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. **Química Nova.** v. 23, n. 2, p. 209-217, 1999.

DE MARIA, C. A. B. ; TRUGO, L. C.; AQUINO NETO, F. R.; MOREIRA, R. F. A.; ALVIANO, C. S. Composition of green coffee water-soluble fractions and identification of volatiles formed during roasting. **Food Chemistry.** v. 55, n. 3, p. 203-207, 1996.

DE MARIA, C. A. B. ; TRUGO, L. C.; MOREIRA, R. F. A.; WERNECK, C. C. Composition of green coffee fractions and their contribution to the volatile profile formed during roasting. **Food Chemistry.** v. 50, p. 141-145, 1994.

DE PAULA, R. C. M.; RODRIGUES, J. F. Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. **Carbohydrate Polymers.** v. 26, p. 177-181, 1995.

DZIEZAK, J. D. A focus on gums. Building in texture, stability, and emulsification are just some of ways in which gums aid product development: Special Report. **Food Technology.** v. 45, n. 3, p. 116-132, 1991.

FARIA, E. V.; YOTSUYANAGI, K. Manual de Técnicas de Análise Sensorial. Instituto Tecnológico de Alimentos. 1ª ed. Secretaria de Agricultura e Abastecimento, Campinas. p. 83-85, p. 113, 2002. 116 p.

FARIAS, W. **LTF é referência na América do Sul. Laboratório da UFPB pesquisa princípios ativos para produção de medicamentos.** Disponível em: <<http://www.correiodaparaiba.com.br/especial4.html>>; <<http://www.embrapa.br/pesquisa/tecnolog/gomcaj.htm>>; <http://www.terravista.pt/Bilene/1156/cajueiro.html>. Acesso em: 23 out. 2003.

FELLOWS, P **Food processing technology: principles and practice**, Ellis Horwood; Chichester, West Sussex-UK 1990. p.281-313, 505p.

FILKOVÁ, I. ; MUJUMDAR, A. S. **Industrial Spray Drying systems in Handbook of Industrial drying**. A. S. Mujumdar. Marcel Dekker Inc. New York, 1995, 742 p.

FLAMENT, I. Coffee, cocoa, and tea. **Food Reviews International**. v. 3, n. 3, p. 317-414, 1989.

FREITAS, A. M. C.; MOSCA, A. I. Coffee geographic origin-an aid to coffee differentiation. **Food Research International**. v. 32, p. 565-573, 1999.

GIANTURCO, M. A.; GIAMMARINO, A. S.; FRIEDEL, P. **Nature**. v. 210, p. 1358, 1966. Apud: FLAMENT, I. Coffee, cocoa, and tea. **Food Reviews International**. v. 3, n. 3, p. 317-414, 1989.

GIANTURCO, M. A.; GIAMMARINO, A. S.; PITCHER, R. G. **Tetrahedron**. v. 19, p. 2051, 1963. Apud: FLAMENT, I. Coffee, cocoa, and tea. **Food Reviews International**. v. 3, n. 3, p. 317-414, 1989.

GOUBET, I.; QUERE, J. L. Le; VOILLEY, A. J. **Journal Agricultural of Food Chemistry**. v. 46, p. 1981-1990, 1998.

HASHIM, L.; CHAVERON, H. Use of methylpyrazine ratios to monitor the coffee roasting. **Food Research International**. v. 28, n. 6, p. 619-623, 1996.

HINSHAW, J. V. Headspace sampling. GC Troubleshooting. **LC.GC**. v. 8, n. 5, may, p. 362-368, 1990.

HOFMANN, T.; CZERNY, M.; CALLIGARIS, S.; SCHIEBERLE, P. Model studies on the influence of coffee melanoidins on flavor volatiles of coffee beverages. **Journal Agricultural of Food Chemistry**. v. 49, p. 2382-2386, 2001.

HOLSCHER, W.; VITZTHUM, O. G.; STEINHART, H. Identification and sensorial evaluation of aroma-impact-compounds in roasted Colombian coffee. **Café Cacao Thé**. v. 34, n. 3, july-sept. , p. 205-212, 1990.

HUANG, X.; KAKUDA, Y.; CUI, W. Hydrocolloids in emulsions: particle size distribution and interfacial activity. **Food Hydrocolloids**. v. 15, p. 533-542, 2001.

INGLETT, G. E.; GELBMAN, P.; REINECCIUS, G. A. Encapsulation of orange oil. Use of oligosaccharides from α -amilase modified starches of maize, rice, cassava, and potato. Chapter 4. In: RISCH, S. J.; REINECCIUS, G. A. **Flavor Encapsulation. ACS Symposium Series 370**. American Chemical Society, Washington, D.C.-USA, p. 29-36, 1988.

JACKSON, L. S.; LEE, K. **Microencapsulation and the Food Industry**. Lebensmittel-Wissenschaft Technologie, London, v. 24, n. 4, p. 289-97, 1991.

JECFA-FAO/WHO **Food Nutrition Paper**. n.34, Rome, FAO, 1986 Apud:
MOCÁK, J. ; JURASEK, P. ; PHILLIPS, G. O.; VARGA, S.; CASADEI, E.;
CHIKEMAI, B. N. The classification of natural gums. X. Chemometric
characterization of exudate gums that conform to the revised specification of the
gum arabic for food use, and the identification of adulterants. **Food
Hydrocolloids**. v. 12, p. 141-150, 1998.

KAMM, W. ; DIONISI, F. ; FAY, L. B. ; HISCENHUBER, C. ; SCHMARR, H.G. ;
ENGEL, K. H. Rapid and simultaneous analysis of 16-O-metilcafestol and sterols
as markers for assessment of green coffee bean authenticity by on-line LC-GC.
Journal of the American Oil Chemists' Society . v. 79, n. 11, p.1109-1113,
2002.

KENYON, M. M.; ANDERSON, R. Maltodextrins and low-dextrose-equivalence
corn syrup solids. Production and Technology for the Flavor Industry. Chapter 2.
In: RISCH, S. J.; REINECCIUS, G. A. **Flavor Encapsulation. ACS Symposium
Series 370**. American Chemical Society, Washington, D.C.-USA, p. 7-11, 1988.

KISS, G. A. C.; FORGÁCS, E.; CSERHÁTI, T.; MOTA, T.; MORAIS, H.; RAMOS,
A. Optimization of the microwave-assisted extraction of pigments from paprika
(*Capsicum annuum* L.) powders. **Journal of Chromatography A**. v. 889, p. 41-
49, 2000.

LANÇAS, F. Microextração em fase sólida (SPME). **Métodos cromatográficos
de análise**. Extração em fase sólida (SPE). 1st ed. v.4, Ed. Rima, São Carlos, p.
57-74, 96 p., 2004.

LEE, K-G.; SHIBAMOTO, T. Analysis of volatile components isolated from
Hawaiian green coffee beans (*Coffea arabica* L.). **Flavor and fragrance Journal**.
in press, 2003.

LEITE, J. T. de C. **Obtenção de extrato de inulina de Chicória (*Cichorium intybus*) por abaixamento de temperatura e secagem por *Spray dryer*.**

Campinas-SP, 2001 155p. Tese de Mestrado em Engenharia Agrícola em Tecnologia pós colheita- Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas.

LEVINE, H.; SLADE, L. Glass transitions in foods. In: SCHWARTZBERG, H. G.; HARTEL, R. W. **Physical Chemistry of foods**. 1st ed. Marcel Dekker, New York-USA, p. 83-221, 1992.

LIMA, A. C.; dos SANTOS, R. A.; ALMEIDA, F. A. G.; BANDEIRA, C. T. Estimulantes químicos na extração da goma de cajueiro (*Anacardium occidentale*, L.). **Ciência Rural**. v.31, n.3, Maio/Junho, p. 409-415, 2001.

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

MARTÍN, M. J.; PABLOS, F.; GONZÁLEZ, A. G.; VALDENEBRO, M. S.; LEÓN-CAMACHO, M. Fatty acid profiles as discriminant parameters for coffee varieties differentiation. **Talanta**. v.54, p. 291-297, 2001.

MENDES, L. C.; de MENEZES, H. C.; da SILVA, M. A. Optimization of the roasting of robusta coffee (*C. canephora* conillon) using acceptability tests and RSM. **Food Quality and Preference**. v.12, p. 153-162, 2001.

MENESTRINA, J. M.; IACOMINI, M.; JONES, C.; GORIN, P. A. J. Similarity of monosaccharide, oligosaccharide and polysaccharide structures in gum exudate of *Anacardium occidentale*. **Phytochemistry**. v. 47, n. 5, p. 715-721, 1998.

MOCÁK, J. ; JURASEK, P. ; PHILLIPS, G. O.; VARGA, S.; CASADEI, E.; CHIKEMAI, B. N. The classification of natural gums. X. Chemometric characterization of exudate gums that conform to the revised specification of the gum arabic for food use, and the identification of adulterants. **Food Hydrocolloids**. v. 12, p. 141-150, 1998.

MORAES, M. A. C. **Métodos para avaliação sensorial dos alimentos**., 8ª ed., Campinas: Ed. UNICAMP. 1993. 93 p.

MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C.; DE MARIA, C. A. B. Componentes voláteis do café torrado. Parte II: Compostos heterocíclicos. **Química Nova**. v. 22, n. 2, p. 195-203, 2000.

MOTHÉ, C. G.; RAO, M. A. Rheological behavior of aqueous dispersions of cashew gum and gum arabic: effect of concentration and blending. **Food Hydrocolloids**. v. 13, p. 501-506, 1999.

MOTHÉ, C. G.; RAO, M. A. Thermal behavior of gum arabic in comparison with cashew gum. **Thermochimica Acta**. v. 357-358, p. 9-13, 2000.

MUROTA, A. Canonical discriminant analysis applied to the headspace GC profiles of coffee cultivars. **Bioscience Biotechnology Biochemistry**. v. 57, n. 7, p. 1043-1048, 1993.

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

NASCENTES, C.; KORN, M.; ARRUDA, M. A. Z. A fast ultrasound-assisted extraction of Ca, Mg, Mn and Zn from vegetables. **Microchemical Journal**. v. 69, p. 37-43, 2001a.

NASCENTES, C.; KORN, M.; SOUSA, C. S.; ARRUDA, M. A. Z. Use of ultrasonic baths for analytical applications: A new approach for optimization conditions. **Journal Brazilian Chemical Society**. v. 12, n. 1, p. 57-63, 2001b.

NEAS, E. D.; COLLINS, M. J. Microwave heating. Theoretical Concepts and Equipment Design. In: KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B. **Introduction to microwave sample preparation**. Theory and practice. 2^a ed. Washington-DC, USA American Chemical Society, 1993. p. 7-32, 263 p.

NISHIMURA, O.; MIHARA, S. Investigation of 2-hydroxy-2-cyclopenten-1-ones in roasted coffee. **Journal Agricultural of Food Chemistry**. v. 38, n. 4, p. 1038-1041, 1990.

NORI, M. A. Ingredientes e aditivos microencapsulados na Indústria de Alimentos. **Engenharia de Alimentos**. v. 1, n. 6, p. 33-34, 1996.

PARÉ, J. R. J. ; BÉLANGER, J. M. R. Microwave-assisted process (MAP): a new tool for the analytical laboratory. **Trends in Analytical Chemistry**. v. 13, n. 4, p. 176-184, 1994.

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.

RAPAILLE, A.; VANHEMELRIJCK, J. Modified starches. In: IMESON, A. **Thickening and gelling agents for food.** 2nd ed. London, UK: Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall, 1997. p. 203.

RÉ, M. I. Microencapsulação: em busca de produtos “inteligentes” . **Ciência Hoje.** v. 27, n. 162, julho, p. 24-29, 2000.

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

REINECCIUS, G. A. Carbohydrates for flavor encapsulation. **Food Technology.** v. 45, n. 3, p. 144-149, mar., 1991.

REINECCIUS, G. A. Controlled Release Techniques in Food Industry In: RISCH, S. J.; REINECCIUS, G. A. Eds. **Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients. ACS Symposium Series 590.** American Chemical Society, Washington, D.C.-USA, p. 26-37, 1995.

REINECCIUS, G. A. Spray-drying of food flavors. Chapter 7. In: RISCH, S. J.; REINECCIUS, G. A. **Flavor Encapsulation. ACS Symposium Series 370.** American Chemical Society, Washington, D.C.-USA, p. 55-66, 1988.

ROBBERS, J. E.; SPEEDIE, M. K.; TYLER, V. E. **Farmacognosia e Farmacobiotechnologia.** Tradução de Benedetti, I. C. Supervisão Científica de Bastos, J. K. e outros. 1^a ed., Editorial Premier. São Paulo. 1997. 372 p.

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

RODRIGUES, J. F.; de PAULA, R. C. M.; COSTA, S. M. O. Métodos de isolamento de gomas naturais: comparação através da goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. jan.-mar, p. 31-36, 1993.

RODRIGUES, R. A. F.; MASCARENHAS, R. O. ; GROSSO, C. R. F. Avaliação de microcápsulas contendo limoneno, obtidas com duas diferentes gomas. **25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. Livro de resumos (TC-001). Poços de Caldas-MG, maio, 2002.

ROSEMBERG, M.; KOPELMAN, I. J.; TALMON, Y. Factors affecting retention in *spray*-drying microencapsulation of volatile materials. **Journal Agricultural of Food Chemistry**. v. 38, p. 1288-94, 1990.

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

SALIB, N. A review of microencapsulation. **Pharmaceutical Industry**. v. 39, n. 5, p. 506-12, 1997.

SANZ, C.; ANSORENA, D.; BELLO, J.; CID, C. Optimizing headspace temperature and time sampling for identification of volatiles compounds in ground roasted arabica. **Journal Agricultural of Food Chemistry**. v. 49, p. 1364-1369, 2001.

SARRAZIN, C.; LE QUÉRÉ, J.; GRETSCH, C.; LIARDON, R. Representativeness of coffee aroma extracts: a comparison of different extraction methods. **Food Chemistry**. v. 70, p. 99-106, 2000.

SARUBBO, L. A.; OLIVEIRA, L. A.; PORTO, A. L. F.; DUARTE, H. S.; CARNEIRO-LEÃO, A. M. A.; LIMA-FILHO, J. L.; CAMPOS-TAKAKI, G. M.; TAMBOURGI, E. B. New aqueous two-phase system based on cashew-nut tree gum and poly(ethylene glycol). **Journal of Chromatography B**. v. 743, p. 79-84, 2000.

SCHENKER, S.; HEINEMANN, C.; HUBER, M.; POMPIZZI, R.; PERREN, R. ; ESCHER, F. Impact of roasting conditions on the formation of aroma compounds in coffee beans. **Food Chemistry and Toxicology**. v. 67, n. 1, p. 60-66, 2002.

SCHENZ, T. W. Glass transitions and product stability-an overview. **Food Hydrocolloids**. v. 9, n. 4, p. 307-315, 1995.

SHAH, S.; RICHTER, R. C.; KINGSTON, H. M. S. Microwave-assisted organic extraction and evaporation: An integrated approach. **LCGC North America**. v. 20, n. 3, p. 280-286, 2002.

SHAHIDI, F.; HAN, X. Encapsulation of food ingredients. **Critical Review in Food Science and Nutrition**. Boca Raton, v. 33, n. 6, p. 501-47, 1993.

SHIMODA, M.; SHIBAMOTO, T. Isolation and identification of headspace volatiles from brewed coffee with an on-column GC/MS method. **Journal Agricultural of Food Chemistry**. v. 38, p. 802-804, 1990.

SILWAR, R.; LÜLLMANN, C. Investigation of aroma formation in Robusta Coffee during roasting. **Café Cacao Thé**. v. 37, n. 2, ap-june, p. 145-152, 1993.

SMITH, F. E.; ARSENAULT, E. A. Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry. **Talanta**. v. 43, p. 1207-1268, 1996.

SPADONE, J. C.; TAKEOKA, G.; LIARDON, R. Analytical investigation of Rio off-flavor in green coffee. **Journal Agricultural of Food Chemistry**. v. 38, p. 226-233, 1990.

SPARKS, R. E. Microencapsulation. In: KIRK-OTHMER **Encyclopedia of Chemical Technology**. 3rd ed. John Wiley and Sons. New York, v. 15, p. 470, 1981.

TAKEOKA, G.; JENNINGS, W. Development in the analysis of headspace volatiles: On-column injections into fused silica capillaries and split injections with a low-temperature bonded PEG stationary phase. **Journal of Chromatography Science**. v.22, p. 177-184, 1984 Apud: SHIMODA, M.; SHIBAMOTO, T. Isolation and identification of headspace volatiles from brewed coffee with an on-column GC/MS method. **Journal Agricultural of Food Chemistry**. v. 38, p. 802-804, 1990.

THEVENET, F. Acacia gums. Stabilizers for Flavor Encapsulation. Chapter 5. In: RISCH, S. J.; REINECCIUS, G. A. **Flavor Encapsulation. ACS Symposium Series 370**. American Chemical Society, Washington, D.C.-USA, p. 37-44, 1988.

THIES, C. **How to make microcapsules**. Lecture and Laboratory manual. St Louis. Missouri, 1995.

VERSIC, R. J. Flavor Encapsulation: An overview. Chapter 1. In: RISCH, S. J.; REINECCIUS, G. A. **Flavor Encapsulation. ACS Symposium Series 370**. American Chemical Society, Washington, D.C.-USA, p. 1-6, 1988.

VITZTHUM, O. G.; WEISEMANN, C.; BECKER, R.; KÖHLER, H. S. Identification and aroma key compound in robusta coffees. **Café Cacao Thé**. v. 34, n. 1, jan-mar. , p. 27-32, 1990.

VITZTHUM, O. G.; WERKHOFF, P. Cycloalkapyrazines in coffee aroma. **Journal Agricultural of Food Chemistry**. v. 23, n.3, p. 510-516, 1975.

WAREING, M. V. Exudate gums. In: IMESON, A. **Thickening and gelling agents for food**. 2nd ed. London, UK: Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall, 1997. p. 87-118.

WENDEL, S. ; ÇELİK, M. Uma visão geral sobre o uso da tecnologia de Spray-Drying. **Pharmaceutical Technology**. abril, p. 31-45, 1998.

WHORTON, C. Factors influencing volatile release from encapsulation matrixes. In: RISCH, S. J.; REINECCIUS, G. A. Eds. **Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients. ACS Symposium Series 590**. American Chemical Society, Washington, D.C.-USA, p. 134-44, 1995.

WHORTON, C.; REINECCIUS, G. A. Evaluation of the mechanisms associated with the release of encapsulated flavor materials from maltodextrin matrixes In: RISCH, S. J.; REINECCIUS, G. A. Eds. **Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients. ACS Symposium Series 590**. American Chemical Society, Washington, D.C.-USA, p. 143-60, 1995.

WILLAERT, R. G.; BARON, G. V. Gel entrapment and micro-encapsulation: Methods, Applications and Engineering Principles. **Reviews in Chemical Engineering**. v. 12, n. 1-2, p. 155-161, 1996.

YANG, X.; PEPPARD, T. Solid-phase microextraction for flavor analysis. **Journal Agricultural of Food Chemistry.** v. 42, p. 1925-1930, 1994.

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

ZAKARIA, M. B. ; RAHMAN, Z. A. Rheological properties of cashew gum.
Carbohydrate Polymers. v. 29, n. 1, p. 25-27, 1996.

ZHAO, Y.; WHISTLER, R. L. Spherical aggregates of starch granules as flavour
carriers. **Food Technology.** v. 48, n. 7, p. 104-5, 1994.

APÊNDICE 1

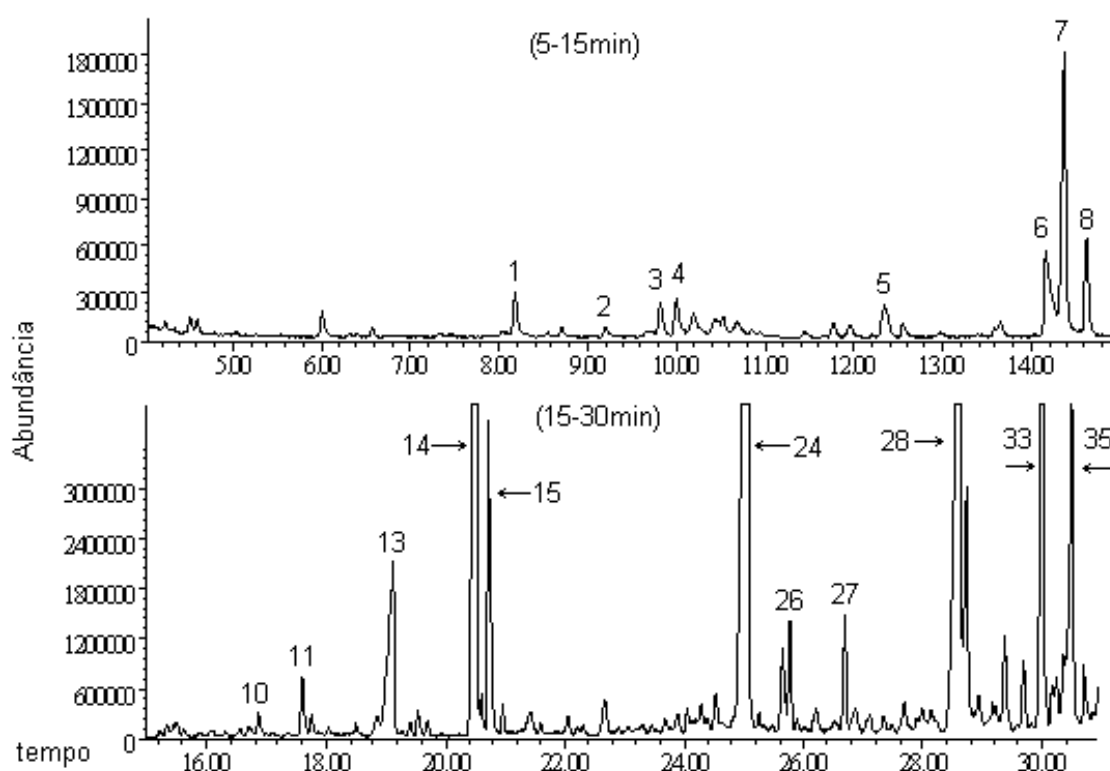


Figura 73-a: Cromatograma normalizado obtido por CG-EM de microcápsulas de GCj (90 dias, URE 44%, temp. 40 °C), extraídas por *MAE*, com janelas expandidas entre 5 e 30 minutos.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971, injetor automático 7673; coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

Compostos assinalados no cromatograma: ver Tabela 22.

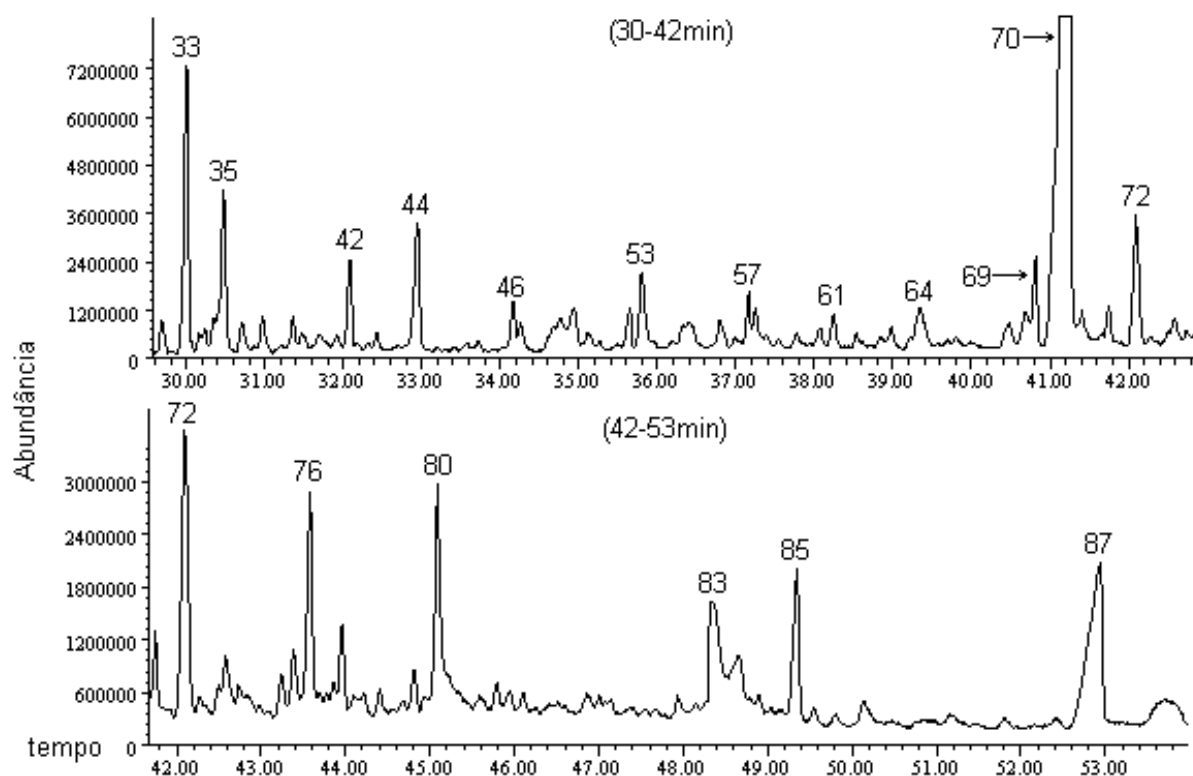


Figura 73-b: Cromatograma normalizado obtido por CG-EM de microcápsulas de GCj (90 dias, URE 44%, temp. 40 °C), extraídas por MAE, com janelas expandidas entre 30 e 53 minutos.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971, injetor automático 7673; coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

Compostos assinalados no cromatograma: ver Tabela 22.

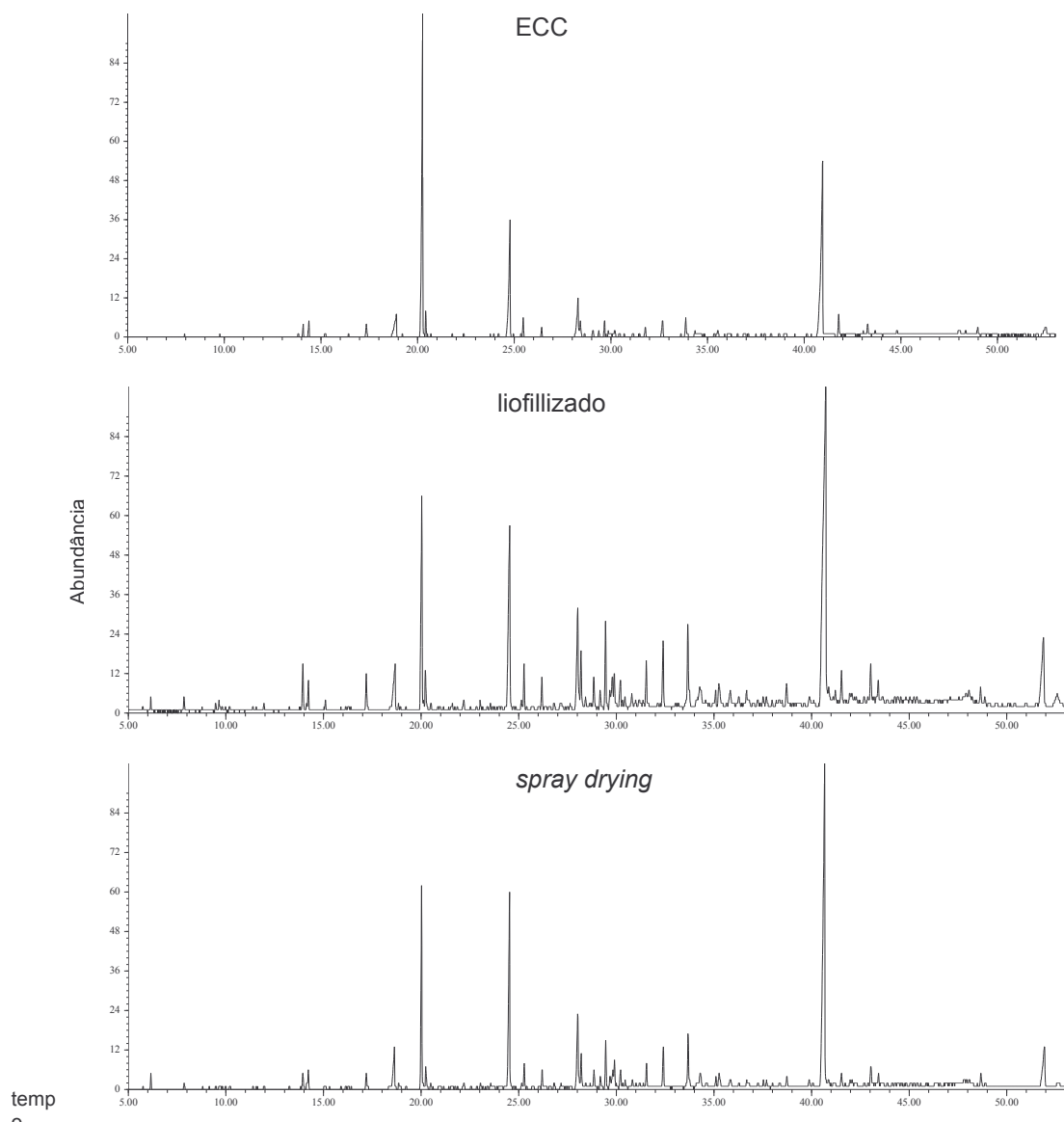


Figura 74: Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM do ECC (extrato de café crioconcentrado), café instantâneo liofilizado e café instantâneo em pó (seco por *spray drying*), extraídos por MAE.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971, injetor automático 7673; coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

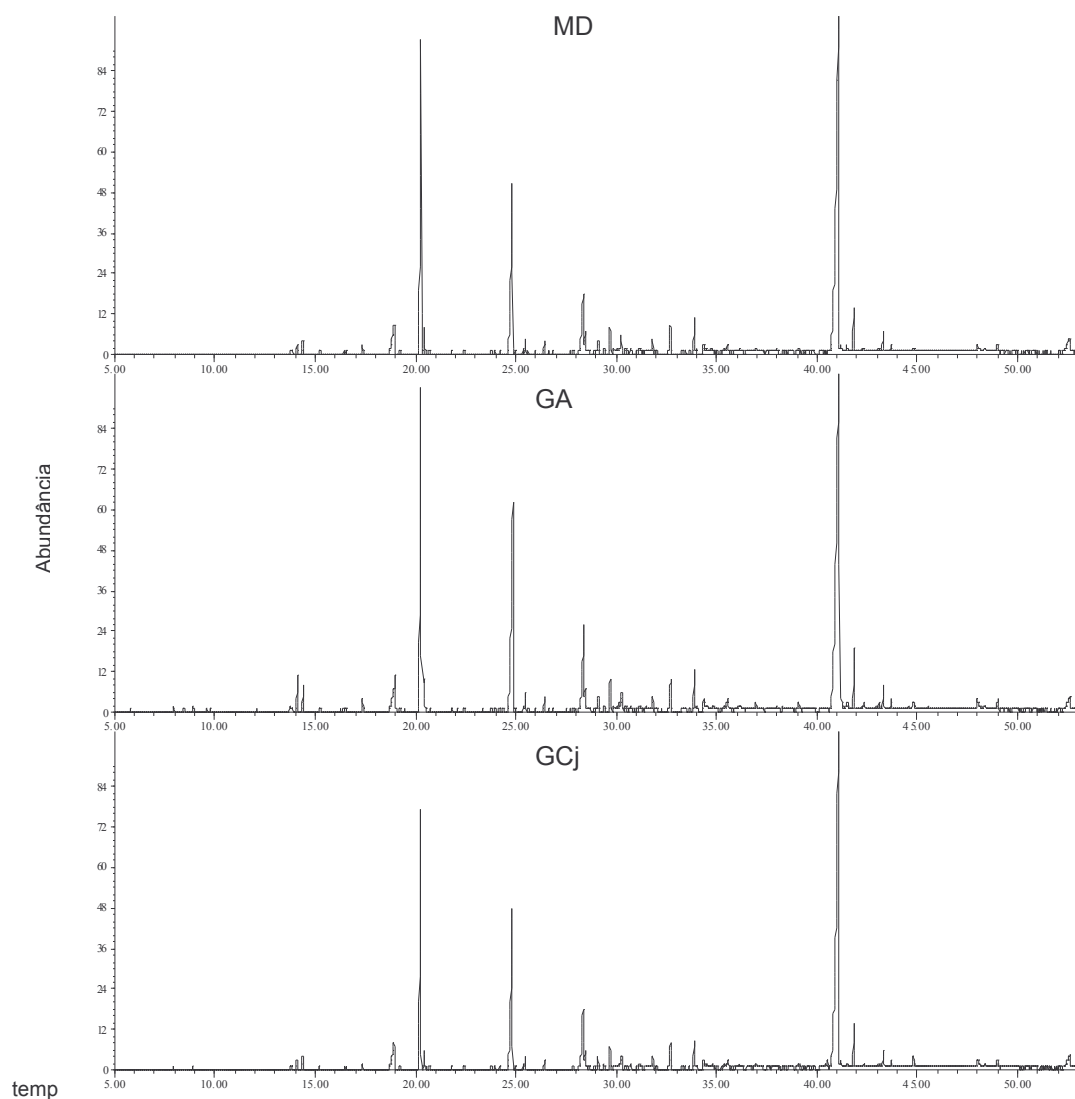


Figura 75: Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (tempo zero), extraídas por MAE.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971, injetor automático 7673; coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

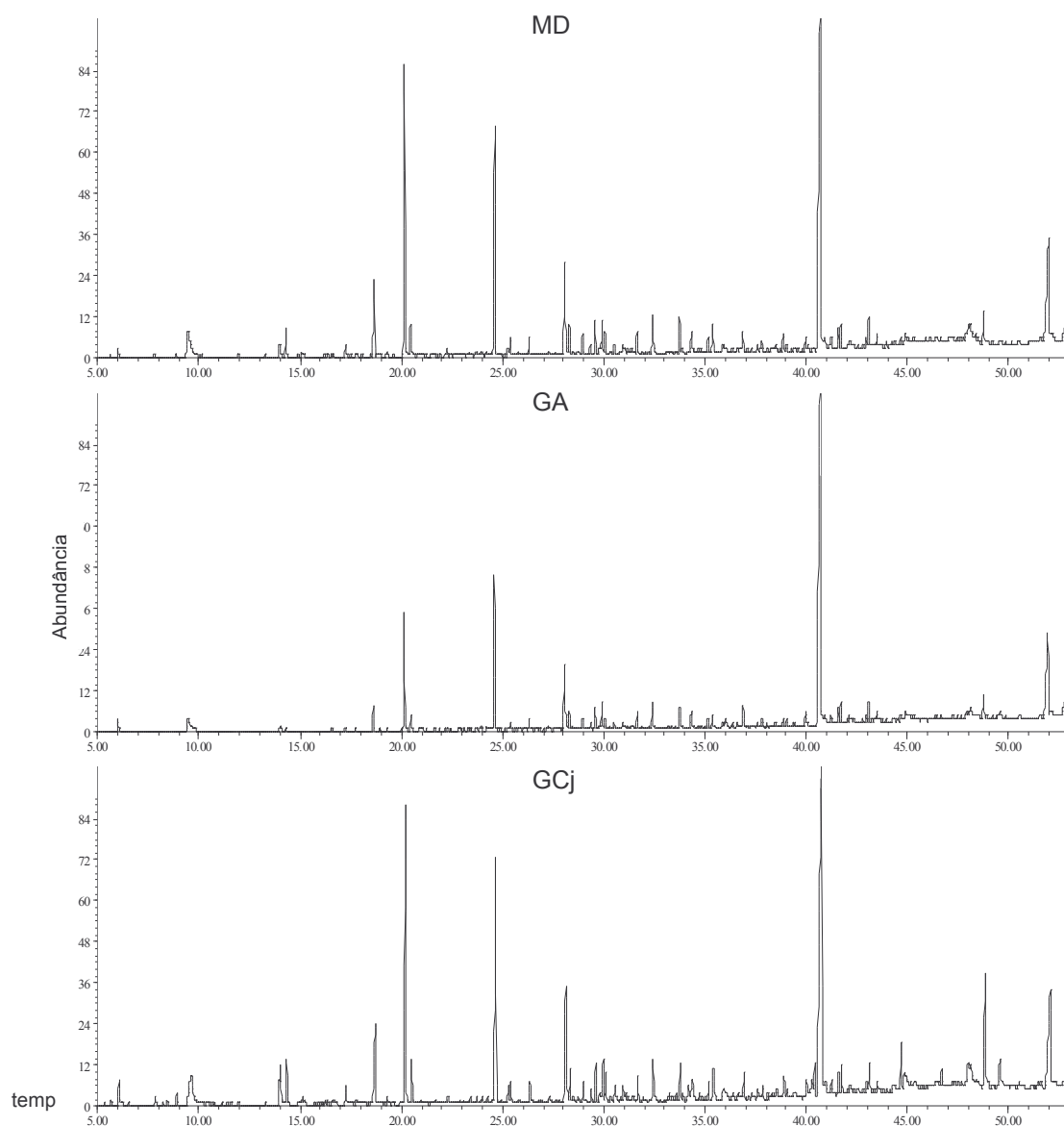


Figura 76: Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (7 dias, URE 11%, temp. 25 °C), extraídas por MAE.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971, injetor automático 7673; coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

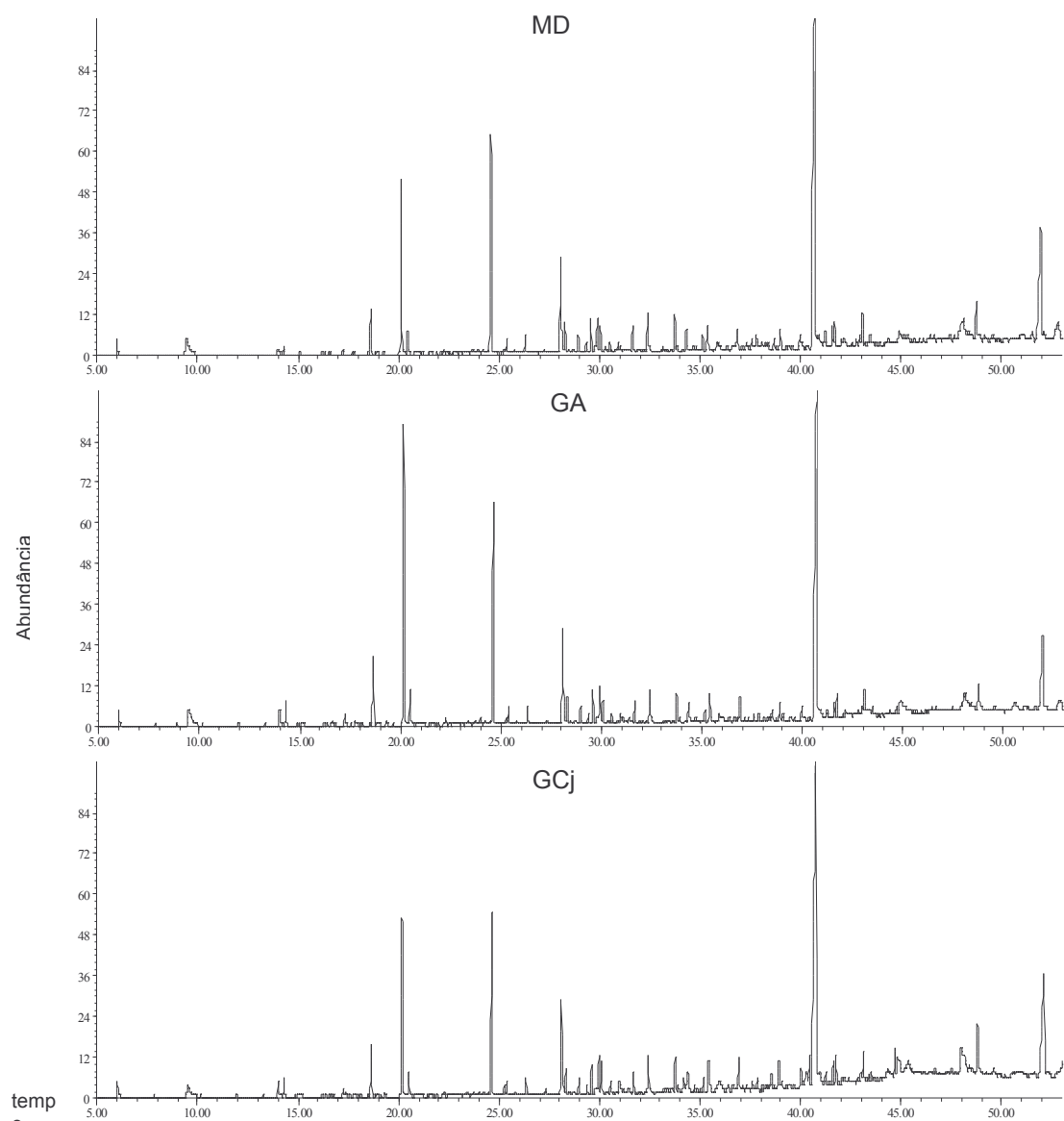


Figura 77: Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (7 dias, URE 11%, temp. 40 °C), extraídas por MAE.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971, injetor automático 7673; coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

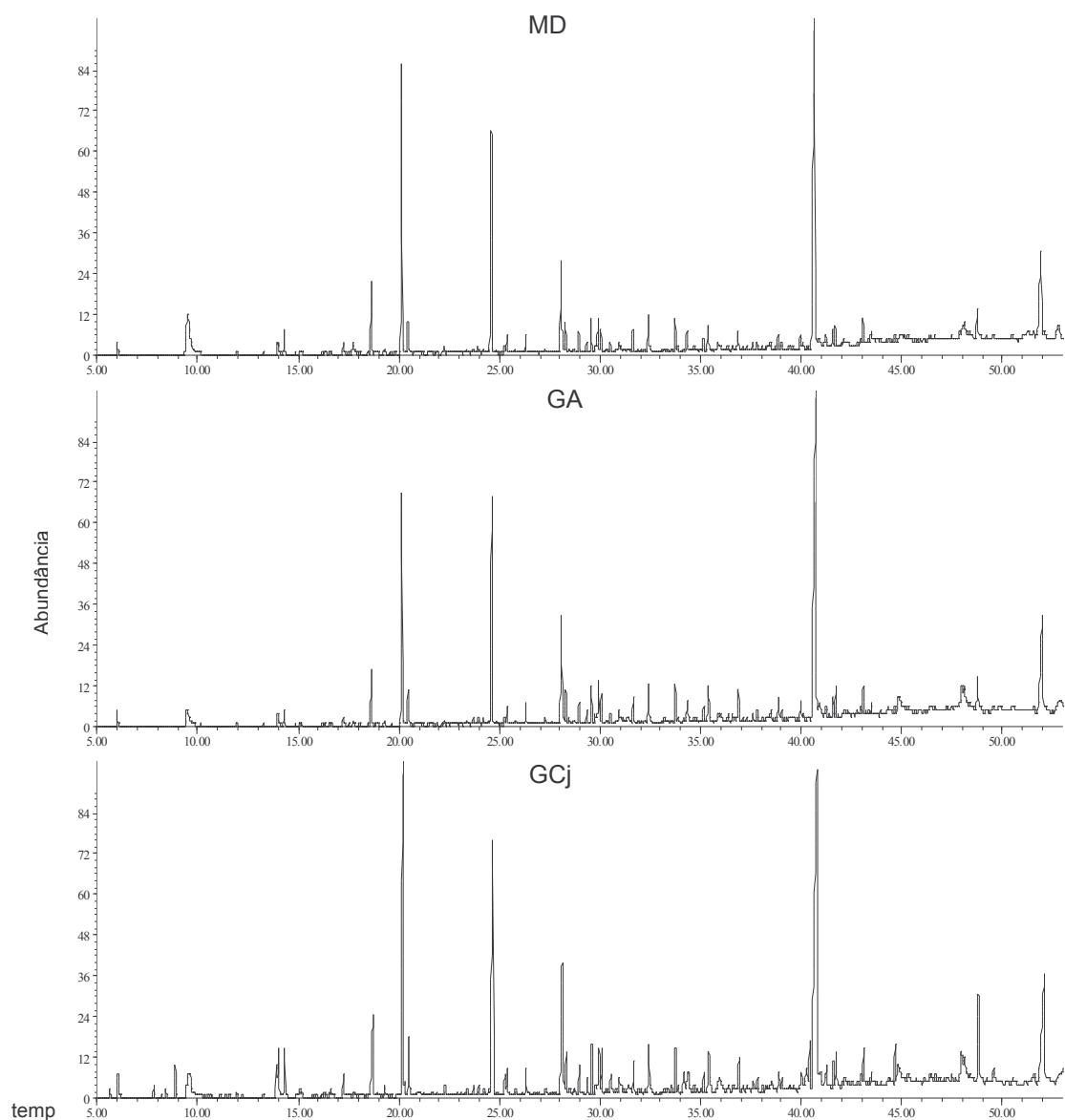


Figura 78: Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (7 dias, URE 44%, temp. 25 °C), extraídas por MAE.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971, injetor automático 7673; coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

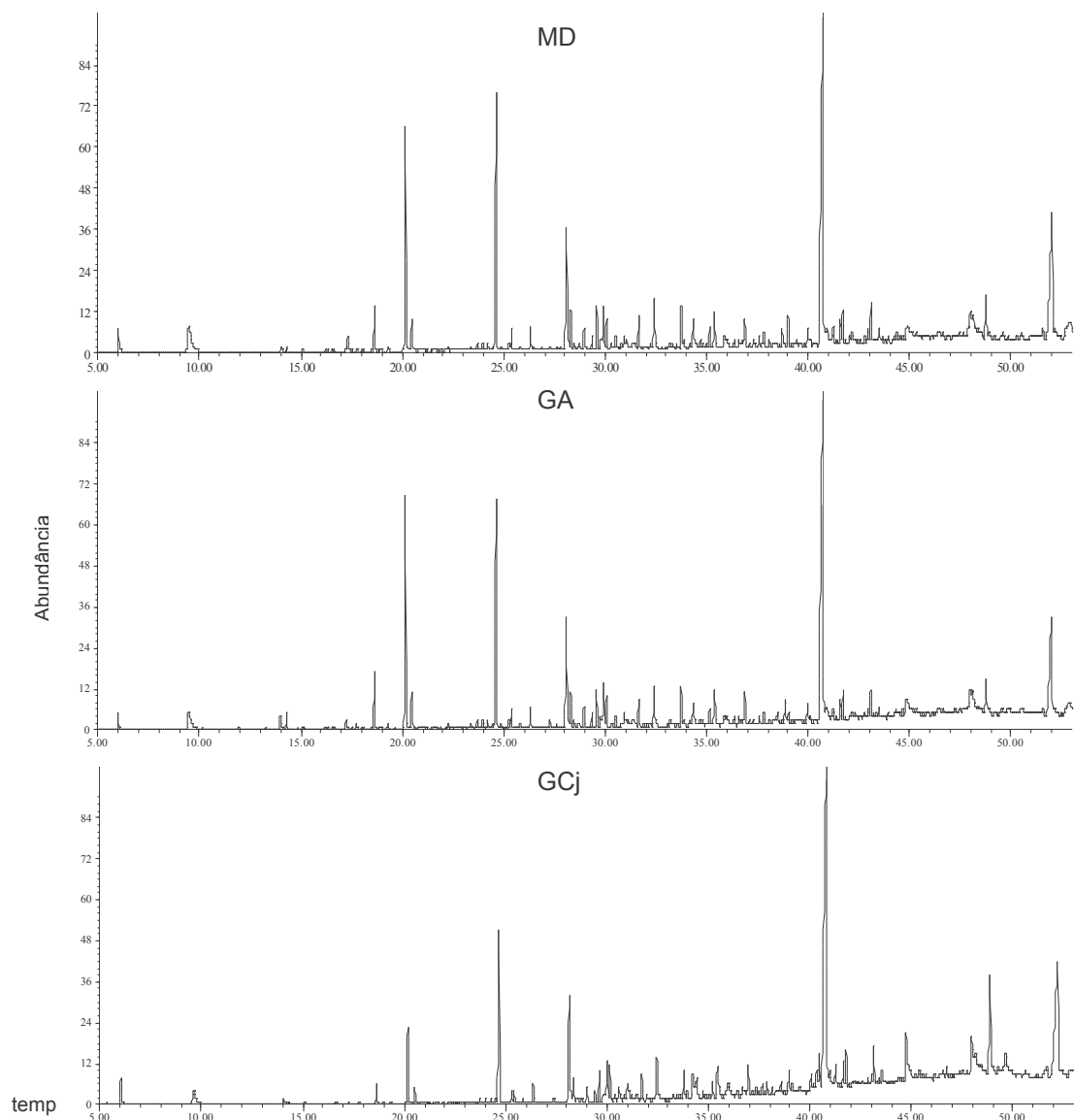


Figura 79: Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (7 dias, URE 44%, temp. 40 °C), extraídas por MAE.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971, injetor automático 7673; coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

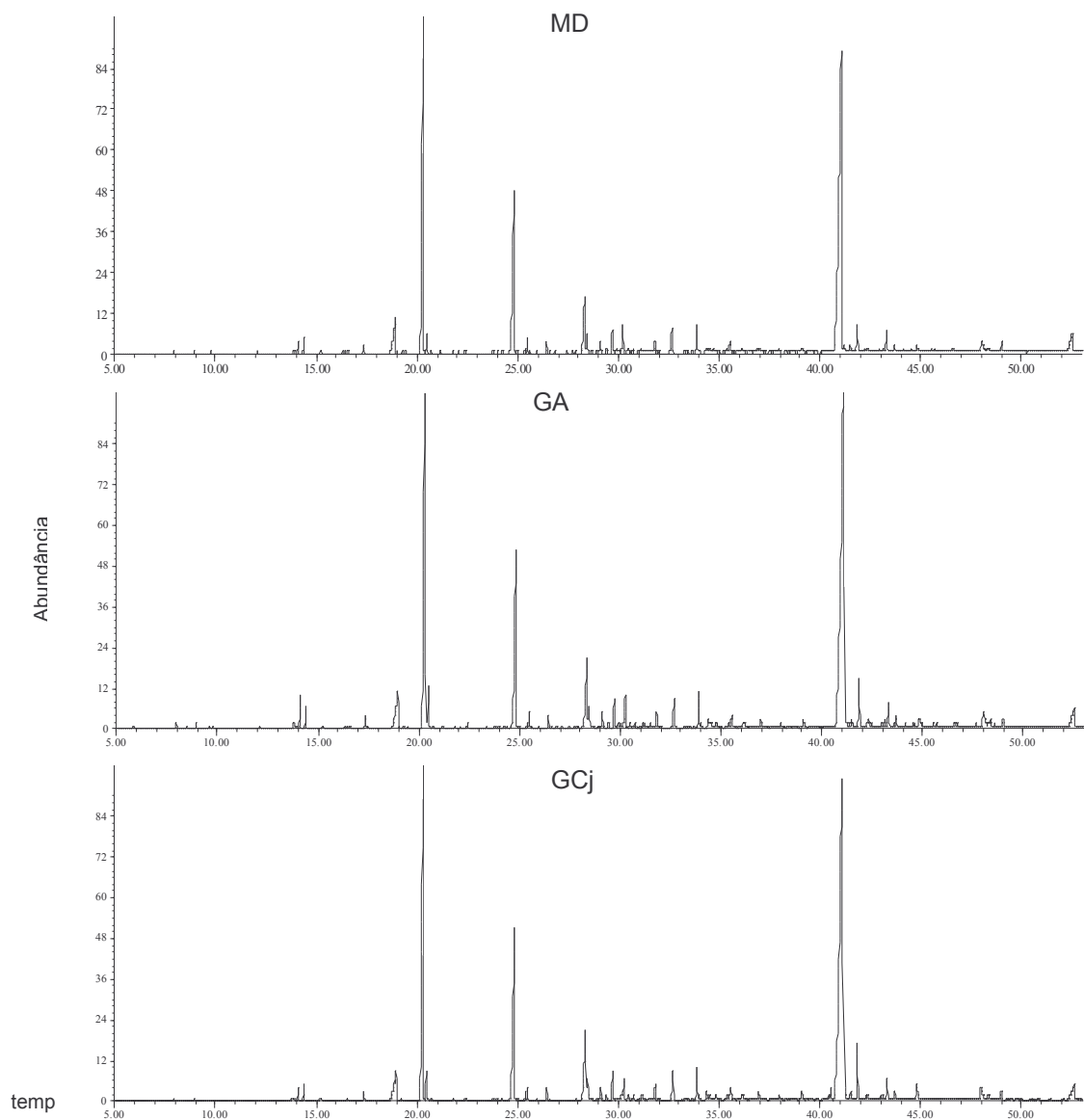


Figura 80: Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (21 dias, URE 11%, temp. 25 °C), extraídas por MAE.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971, injetor automático 7673; coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

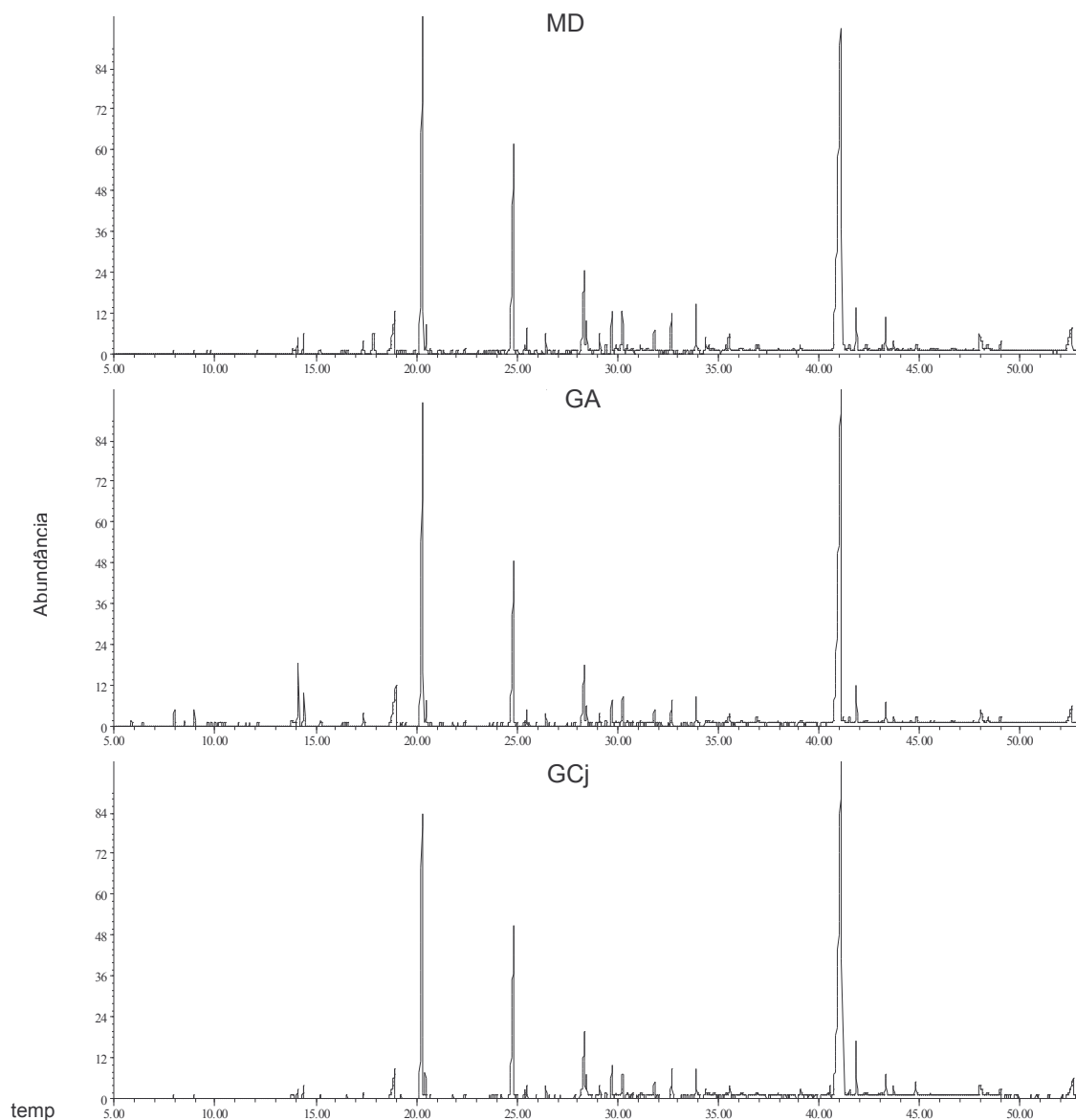


Figura 81: Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (21 dias, URE 11%, temp. 40 °C), extraídas por MAE.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971, injetor automático 7673; coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

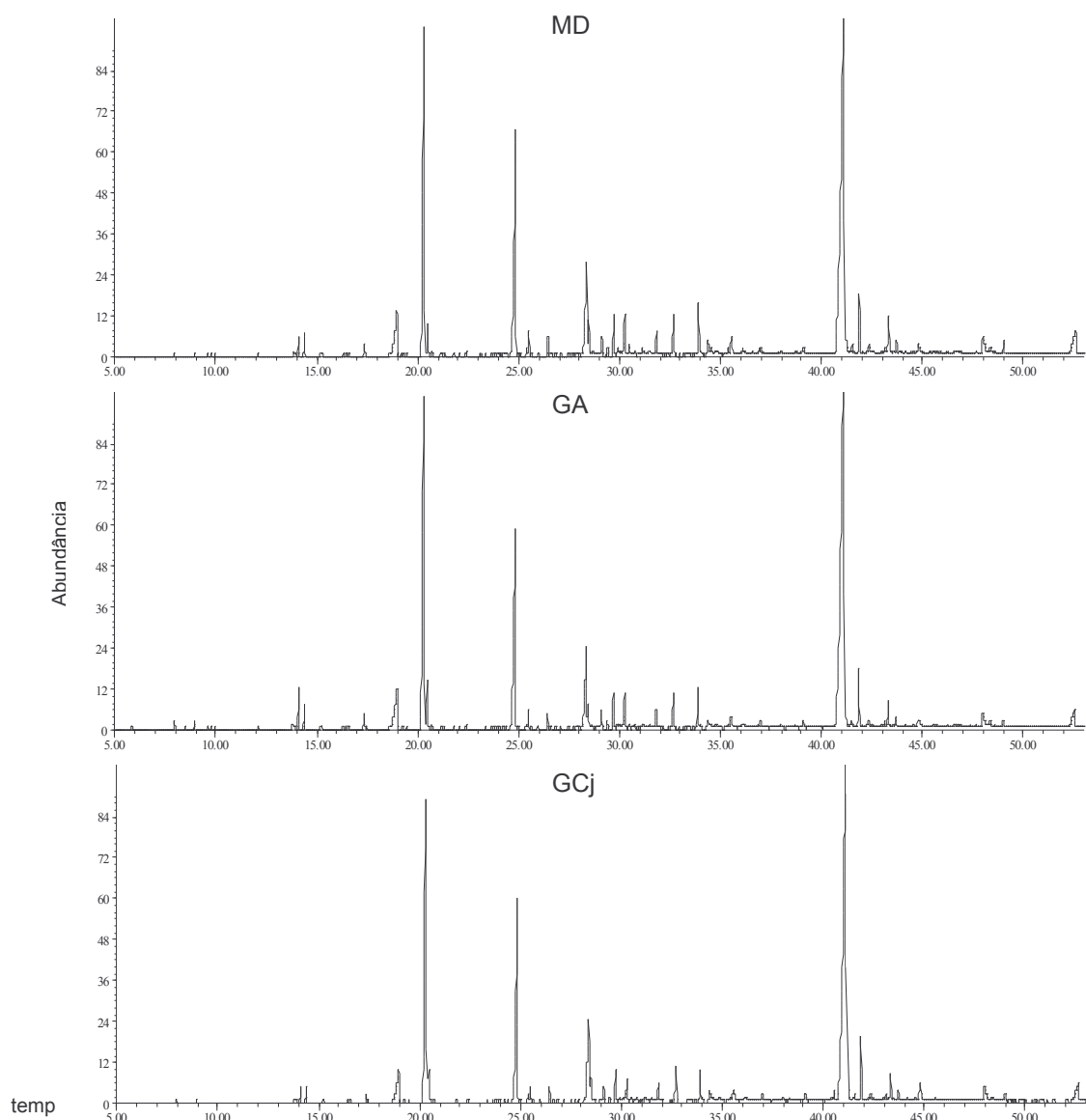


Figura 82: Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (21 dias, URE 44%, temp. 25 °C), extraídas por MAE.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971, injetor automático 7673; coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

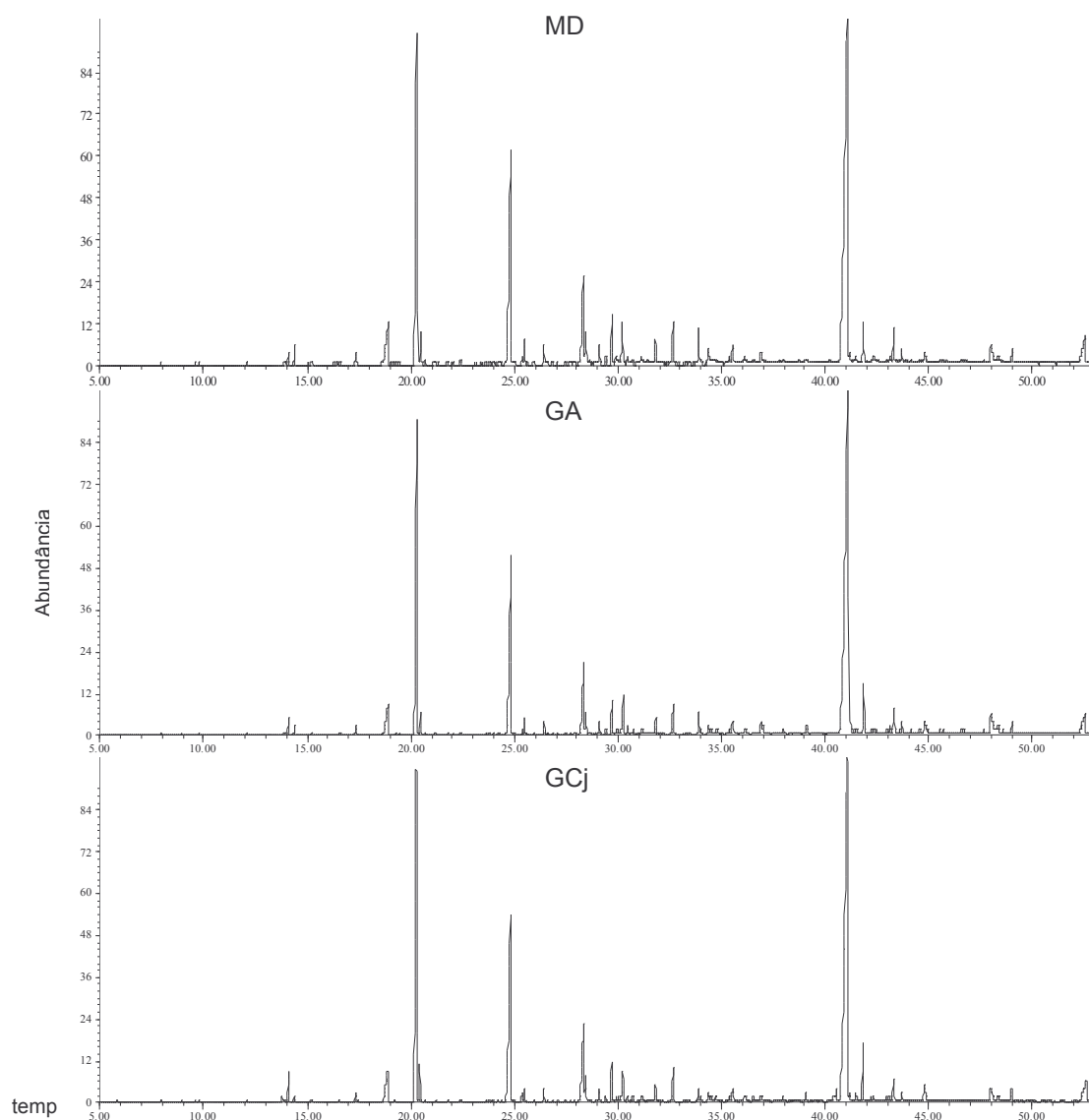


Figura 83: Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (21 dias, URE 44%, temp. 40 °C), extraídas por MAE.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971, injetor automático 7673; coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

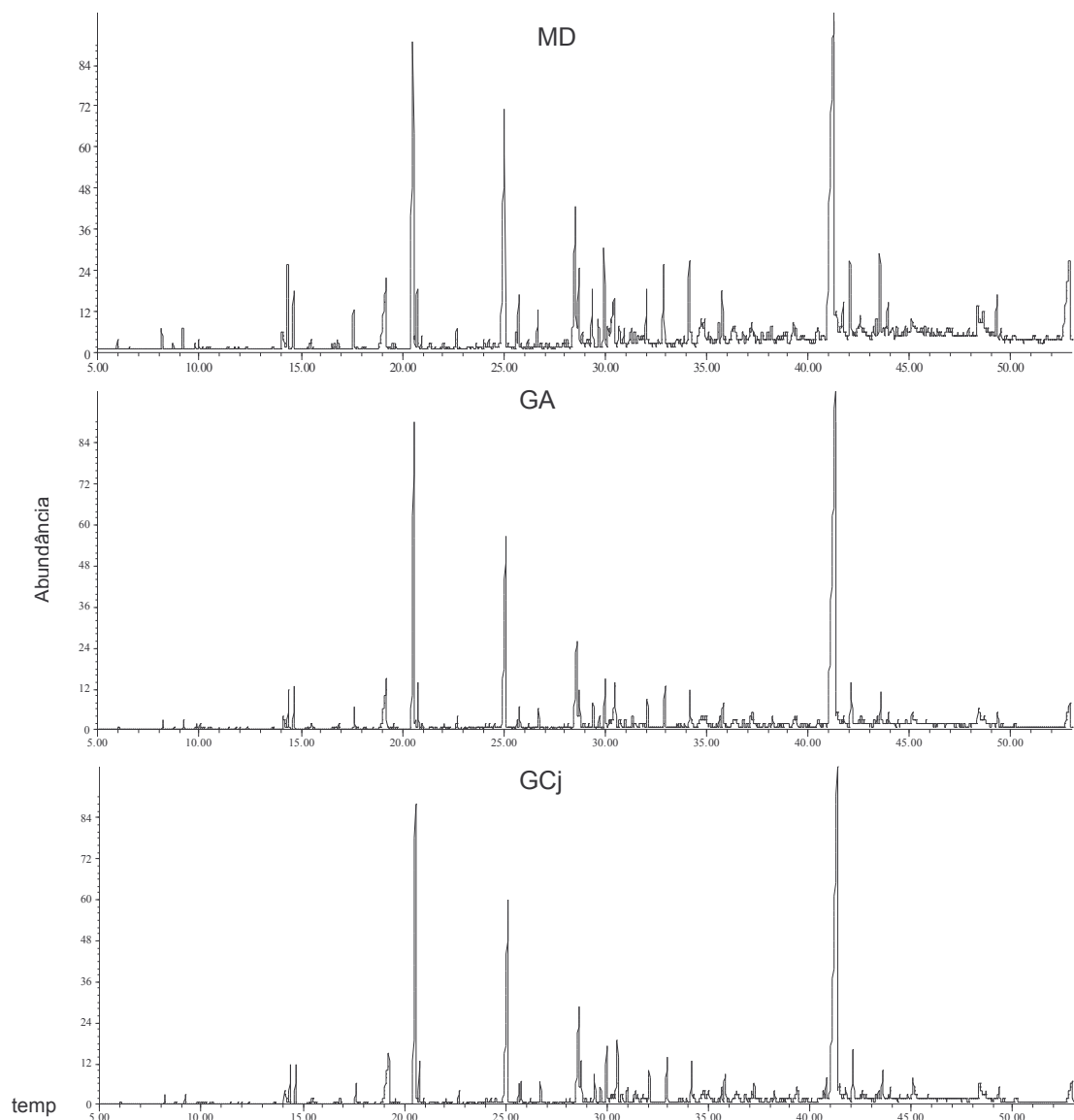


Figura 84: Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (90 dias, URE 11%, temp. 25 °C), extraídas por MAE.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971, injetor automático 7673; coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

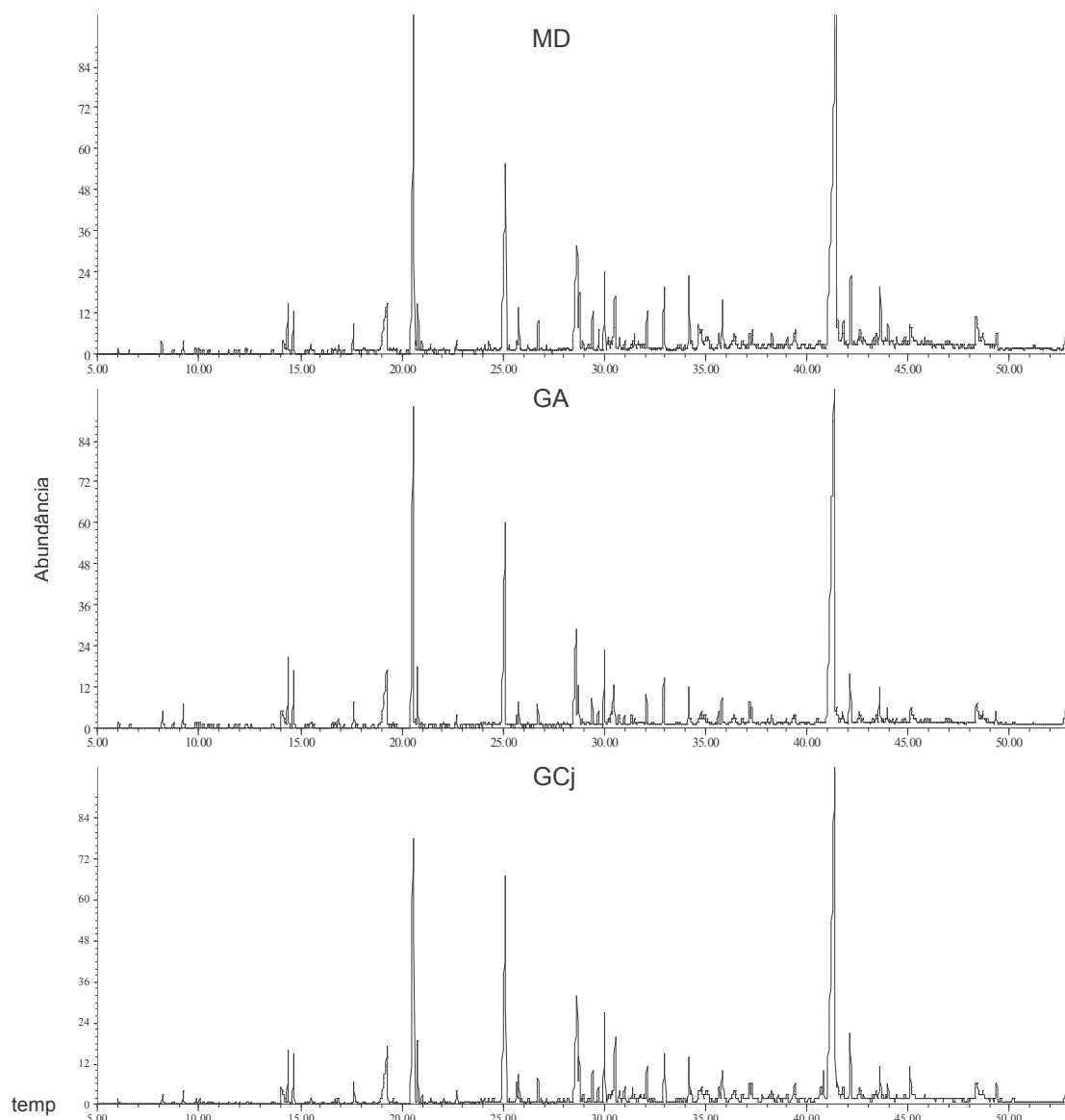


Figura 85: Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (90 dias, URE 11%, temp. 40 °C), extraídas por MAE.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971, injetor automático 7673; coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

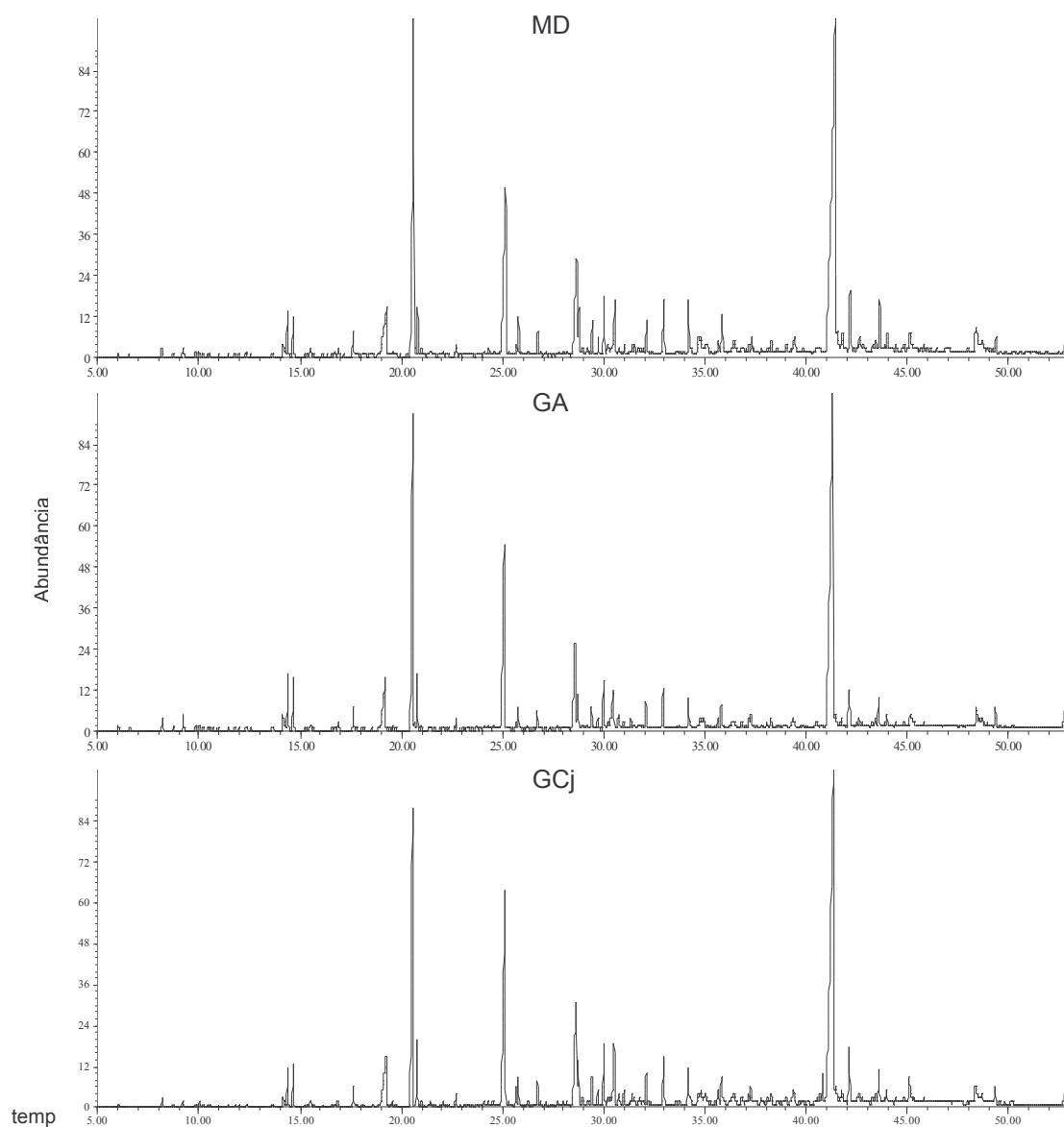


Figura 86: Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (90 dias, URE 44%, temp. 25 °C), extraídas por MAE.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971, injetor automático 7673; coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

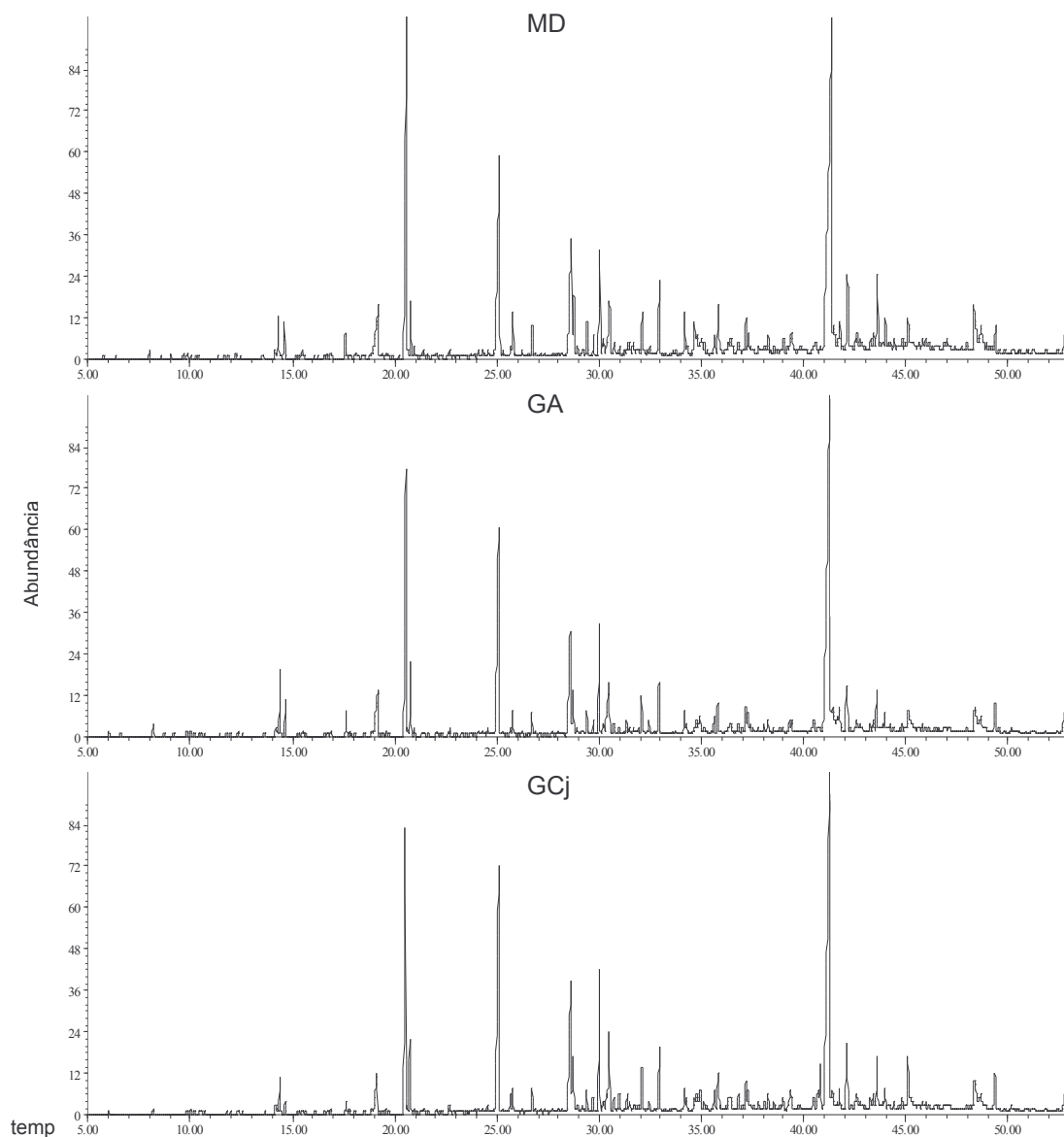


Figura 87: Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (90 dias, URE 44%, temp. 40 °C), extraídas por MAE.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971, injetor automático 7673; coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

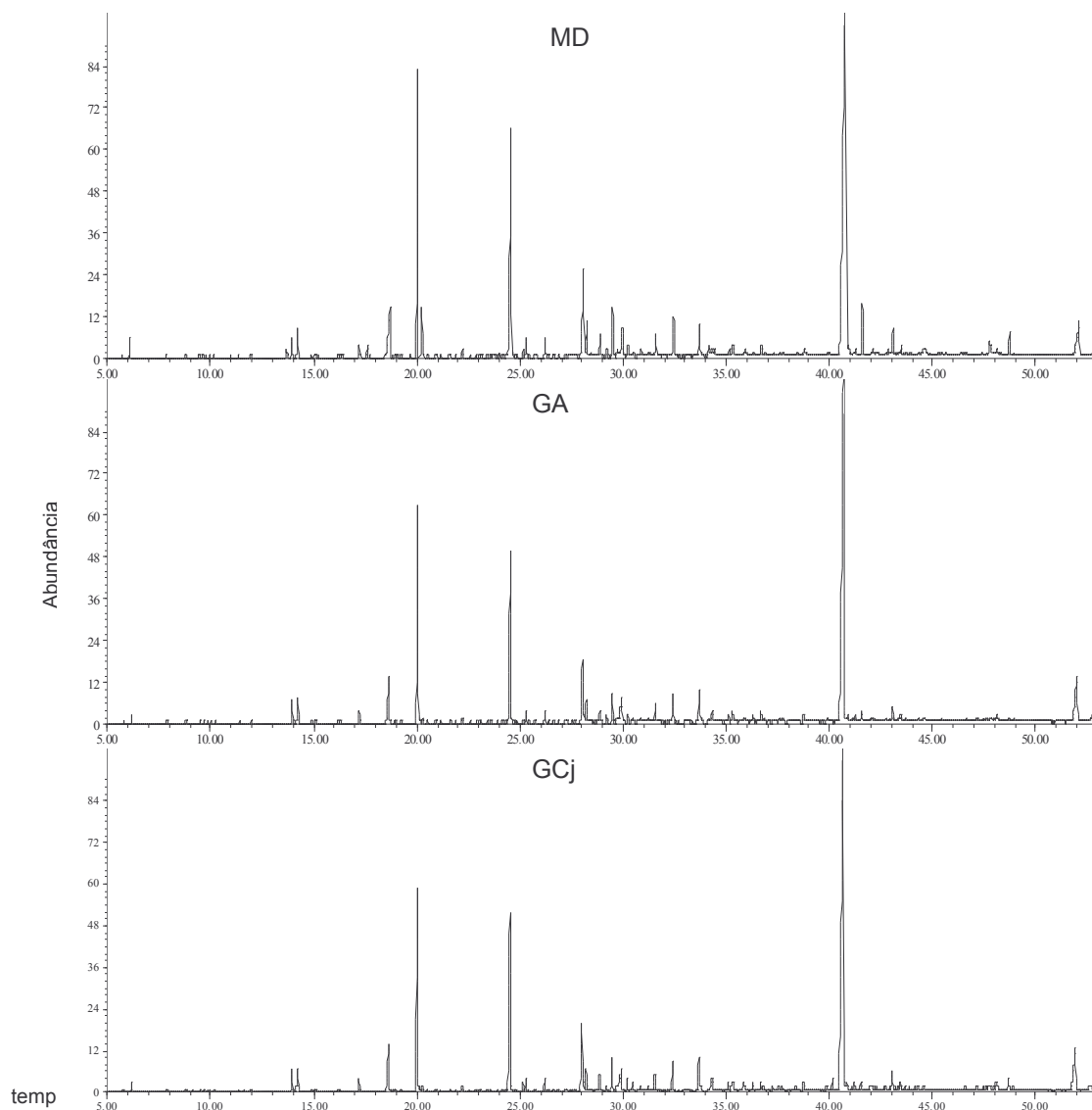


Figura 88: Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (120 dias, URE 11%, temp. 25 °C), extraídas por MAE.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971, injetor automático 7673; coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

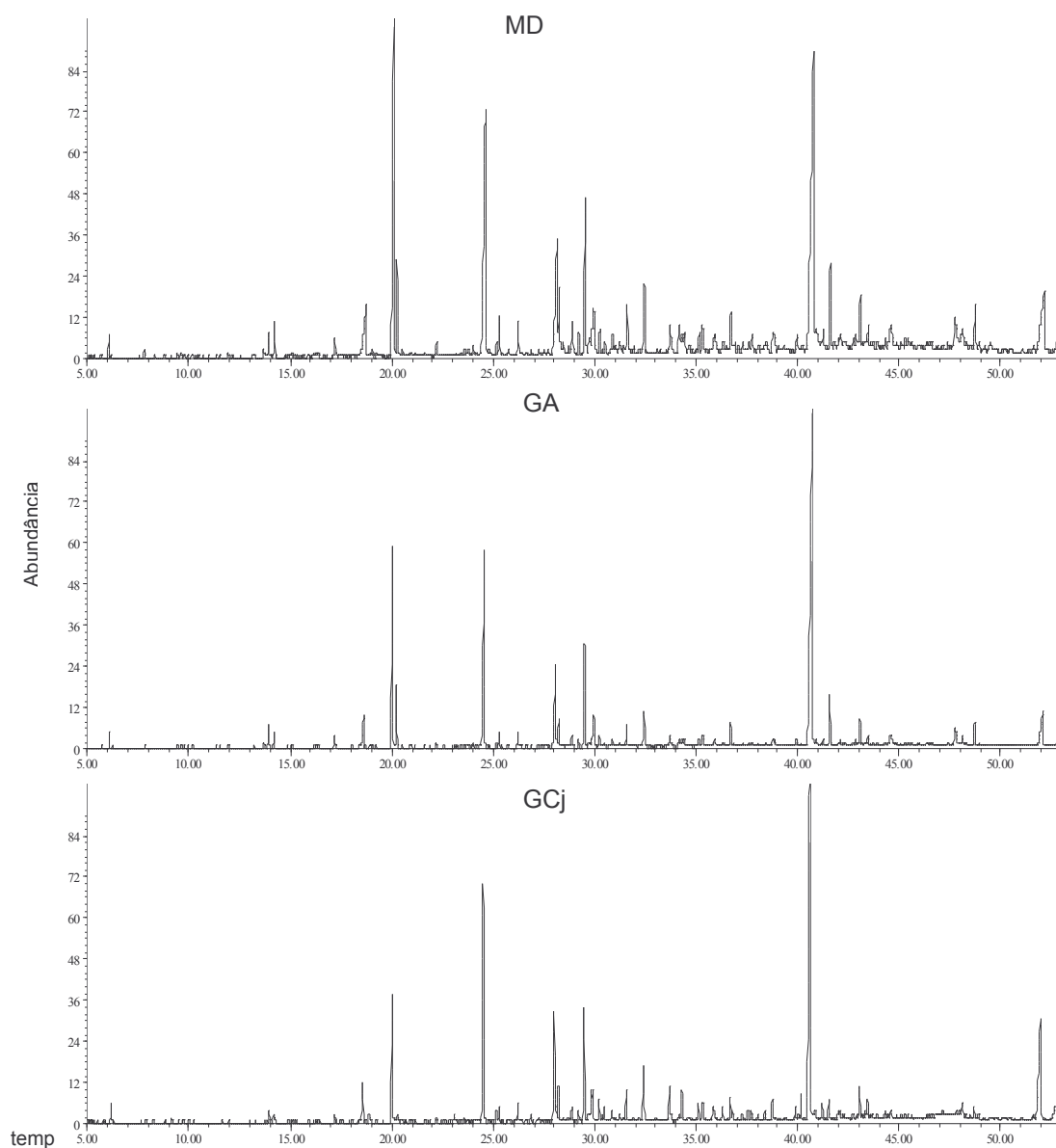


Figura 89: Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (120 dias, URE 11%, temp. 40 °C), extraídas por MAE.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971, injetor automático 7673; coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

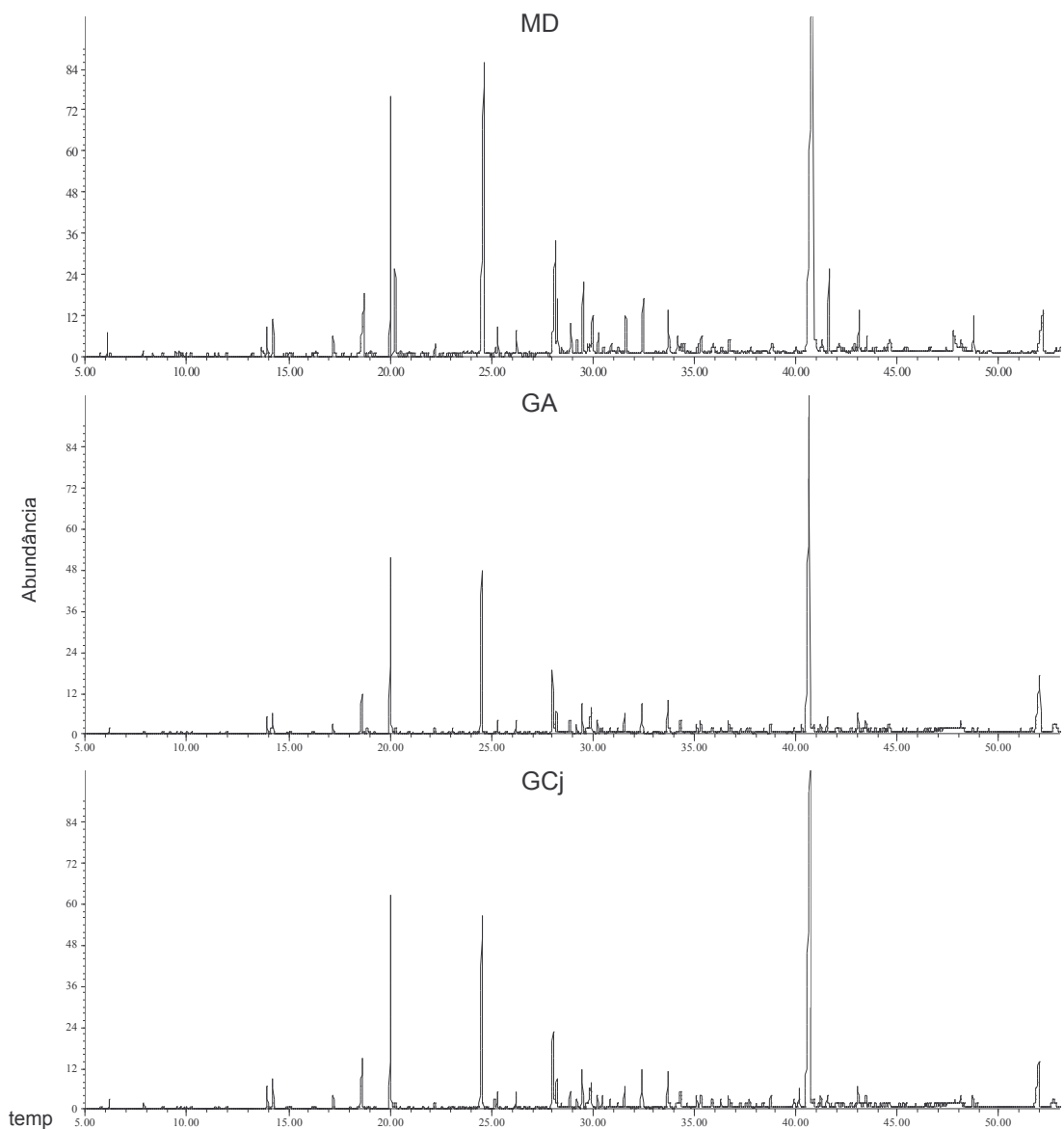


Figura 90: Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (120 dias, URE 44%, temp. 25 °C), extraídas por MAE.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971, injetor automático 7673; coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

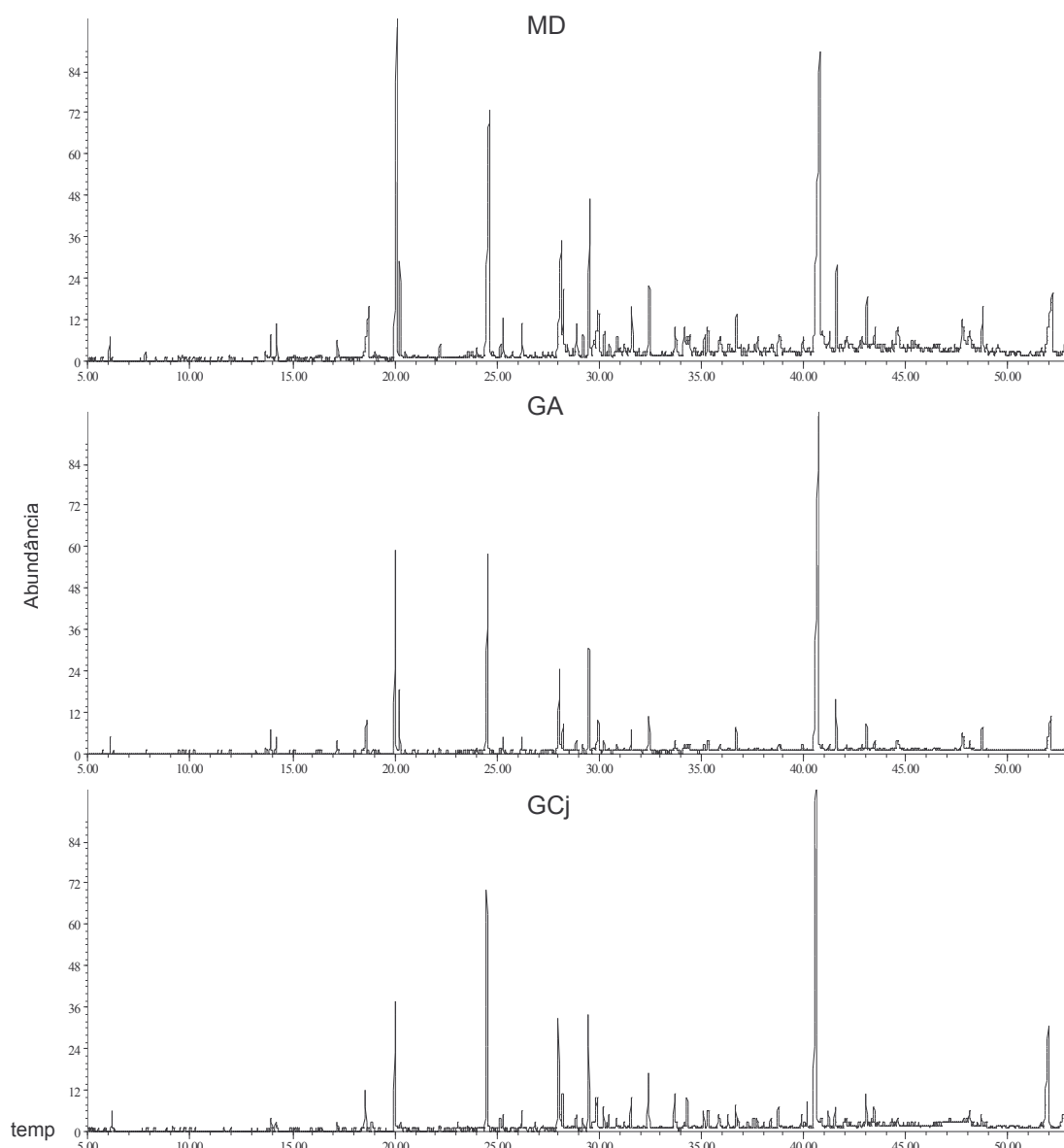


Figura 91: Cromatogramas normalizados obtidos por CG-EM de microcápsulas de MD, GA e GCj (120 dias, URE 44%, temp. 40 °C), extraídas por MAE.

Condições cromatográficas: Cromatógrafo a Gás Hewlett Packard 5980, detector seletivo de Massas 5971, injetor automático 7673; coluna cromatográfica CP Wax 52 CB Chrompack-Varian (30m X 0,32mm X 0,25 μ); *liner splitless double taper*; programação de temp. da coluna: 40°C/2 min (4°C/min) 220°C/7 min; temp. injetor: 200°C; temp. detector: 300°C; gás de arraste: He (1mL/min); vol. injetado 1 μ L.

APÊNDICE 2

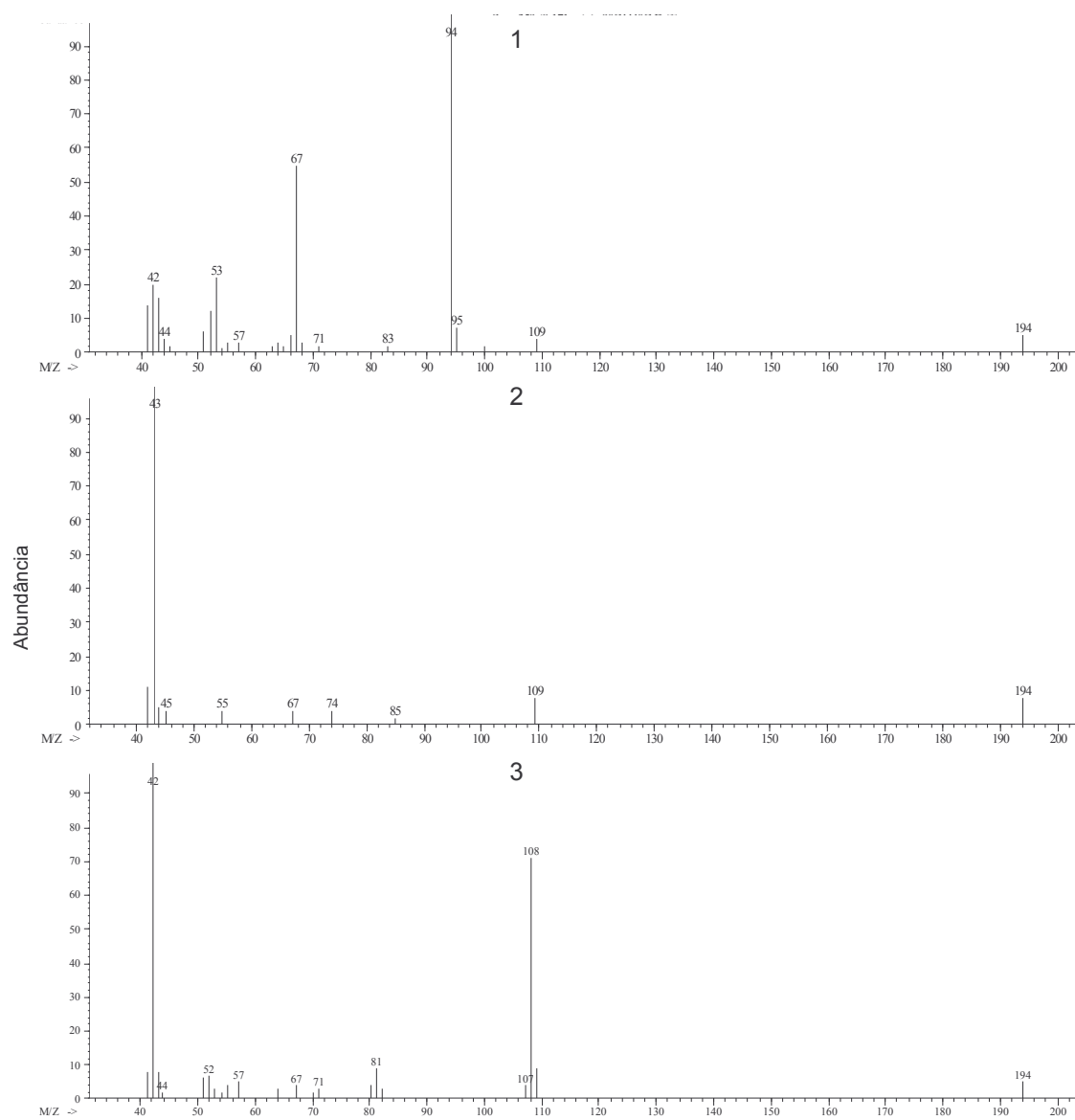


Figura 92: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 8 a 9,9 min.

- 1: Metil pirazina
- 2: 2,6,10 trimetilundeca-1,3 dieno
- 3: 2,5 dimetil pirazina

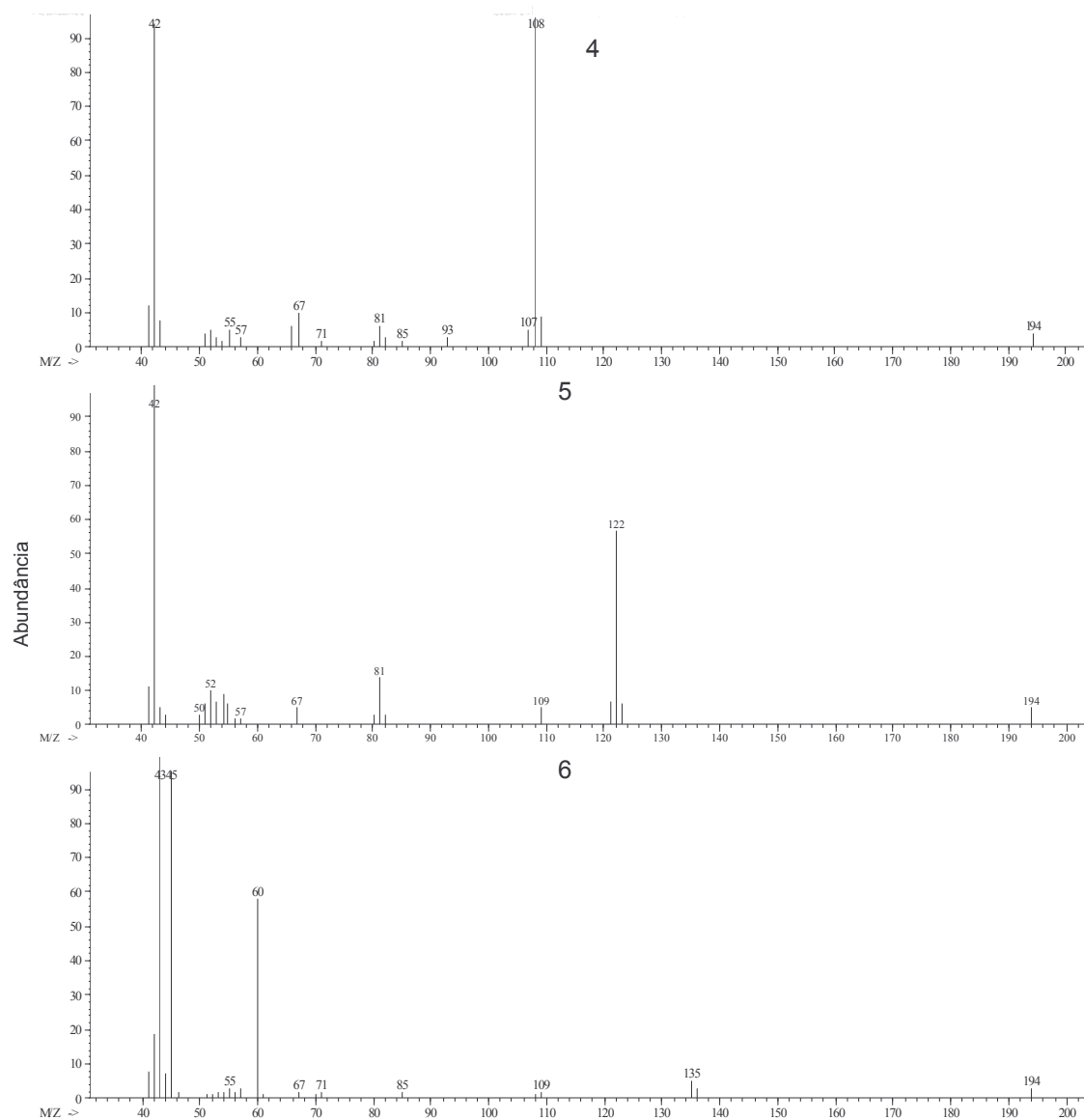


Figura 93: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 10 a 14,2 min.

- 4: 2,6 dimetil pirazina
 5: Trimetil pirazina
 6: Ácido acético

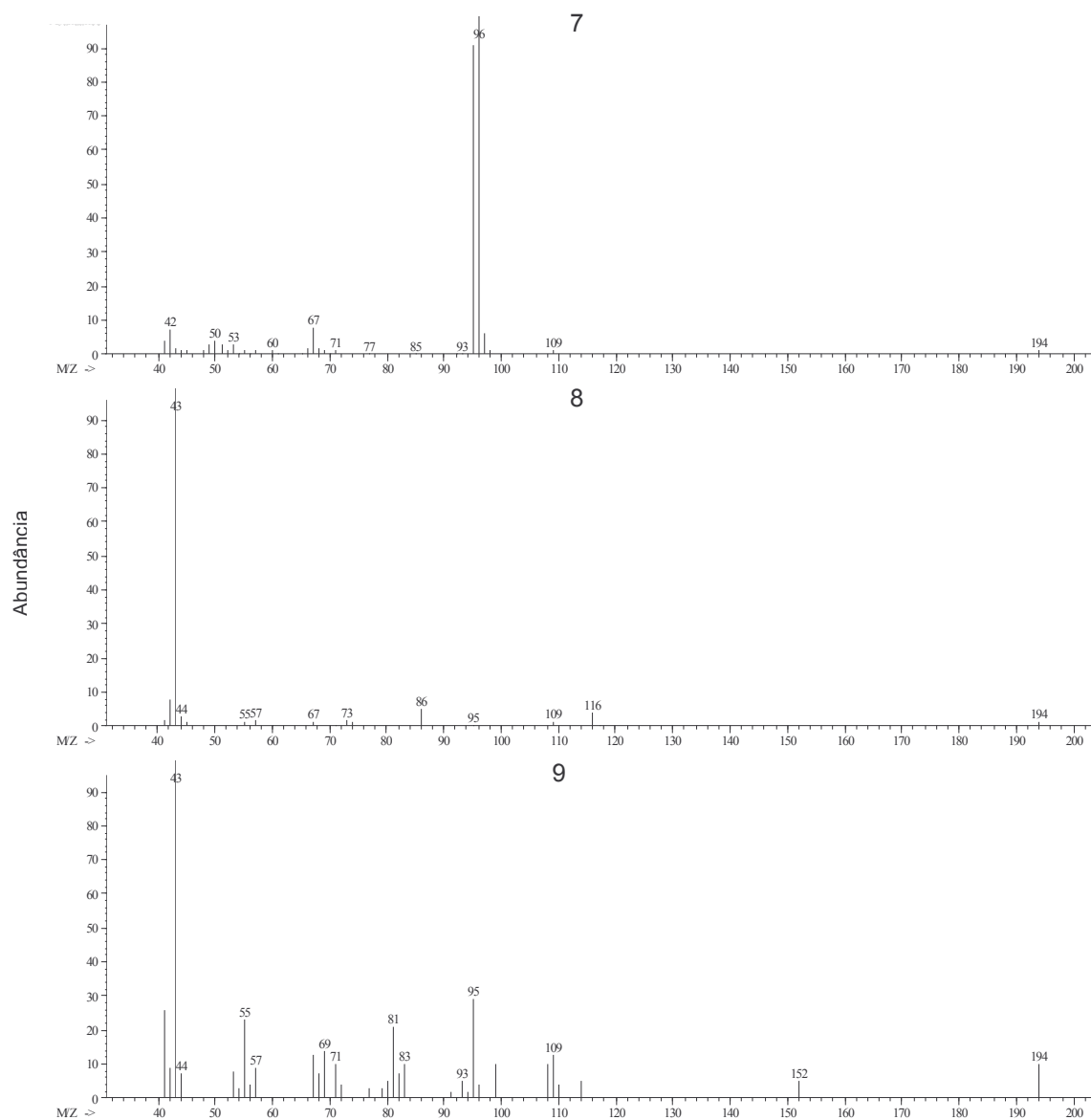


Figura 94: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 14,3 a 15,5 min.

7: Furfural

8: 1-acetiloxi-2-propanona

9: 1-(2-furanil)-etanona

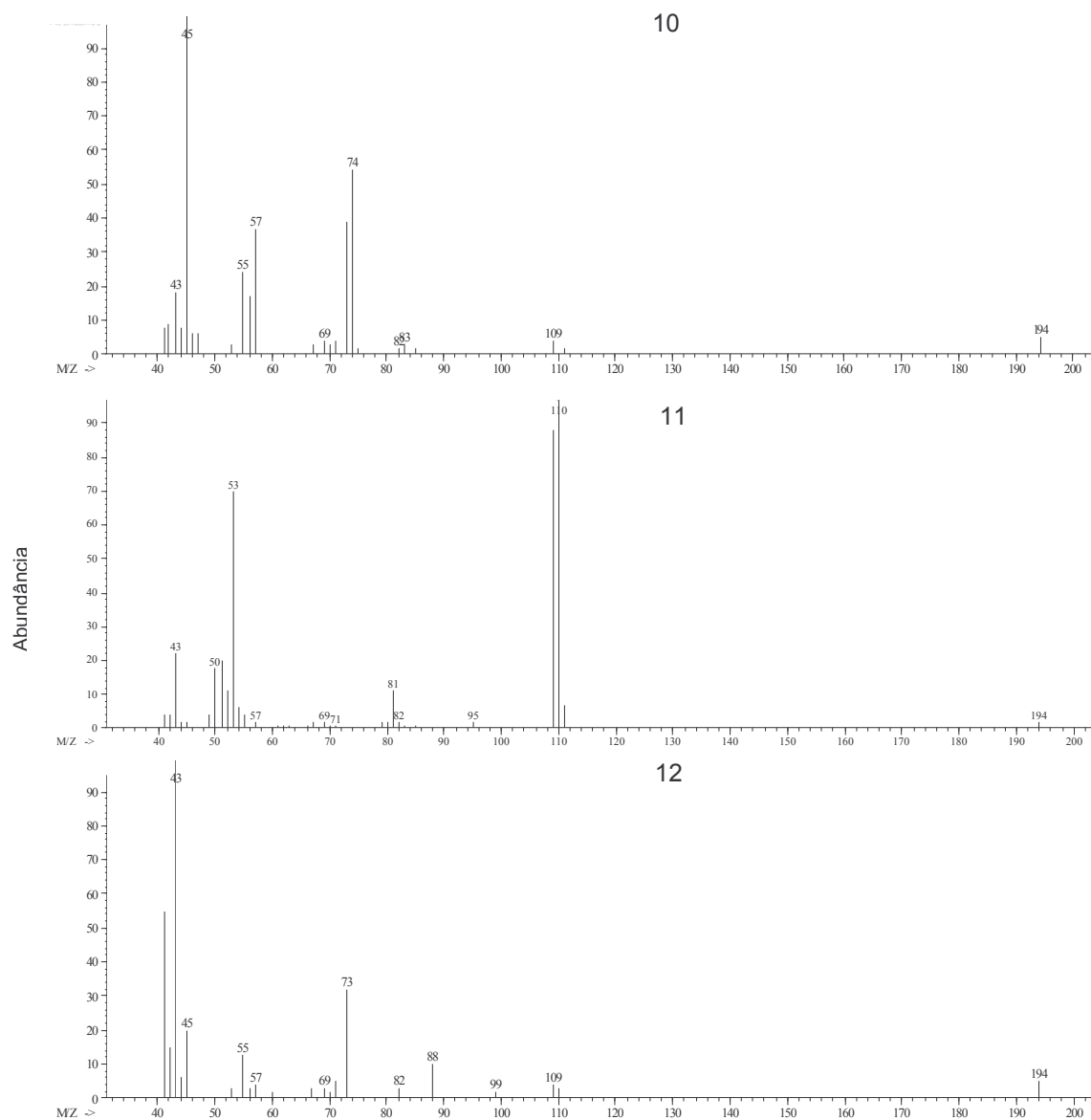


Figura 95: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 16,8 a 17,8 min.

10: Ácido propanóico
 11: 5-metil-2-furanocarboxaldeído
 12: Ácido-2-metil propanóico

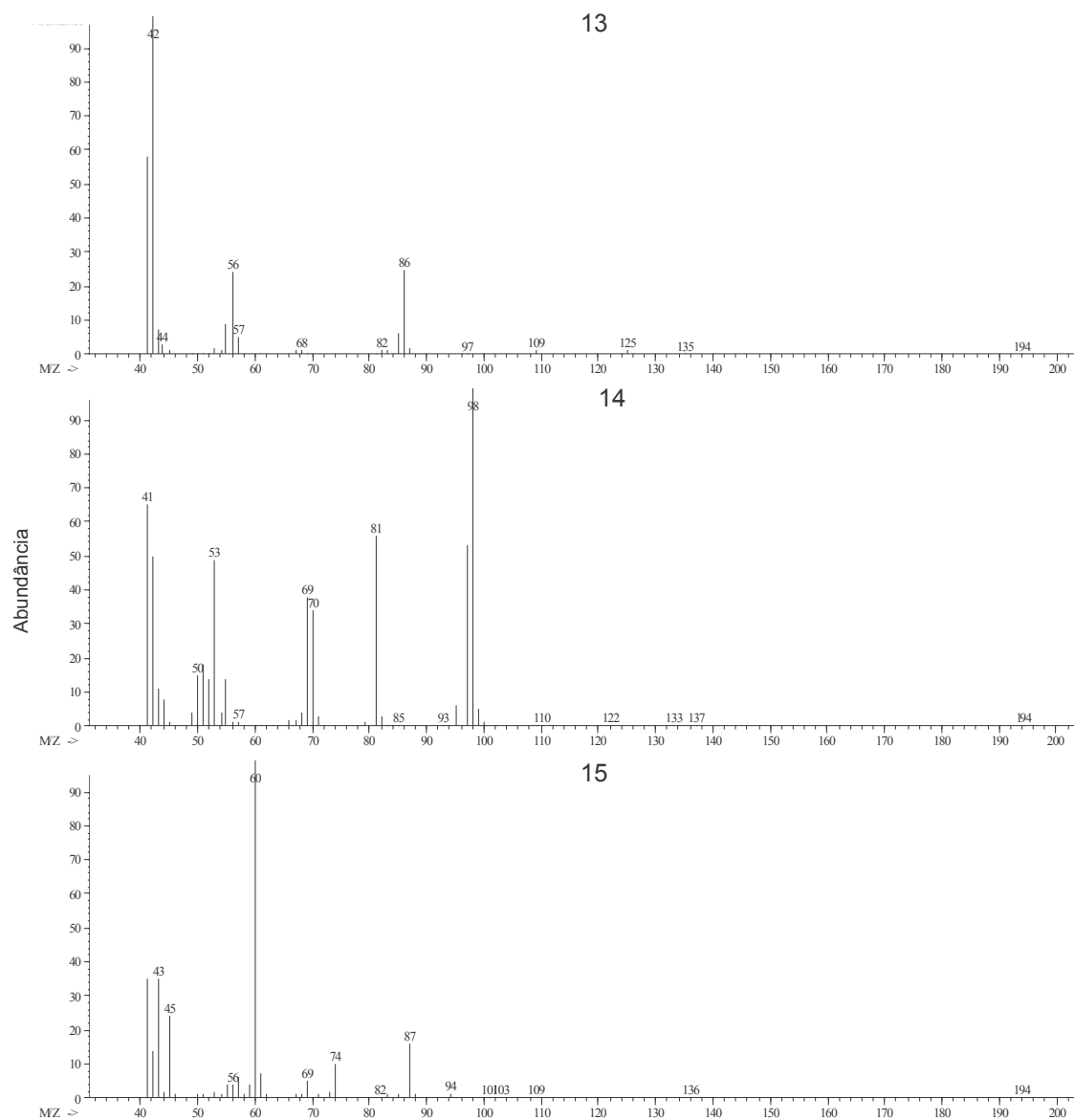


Figura 96: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 19,1 a 20,8 min.

13: Butirolactona

14: 2-furanometanol

15: Ácido 3-metil butanóico

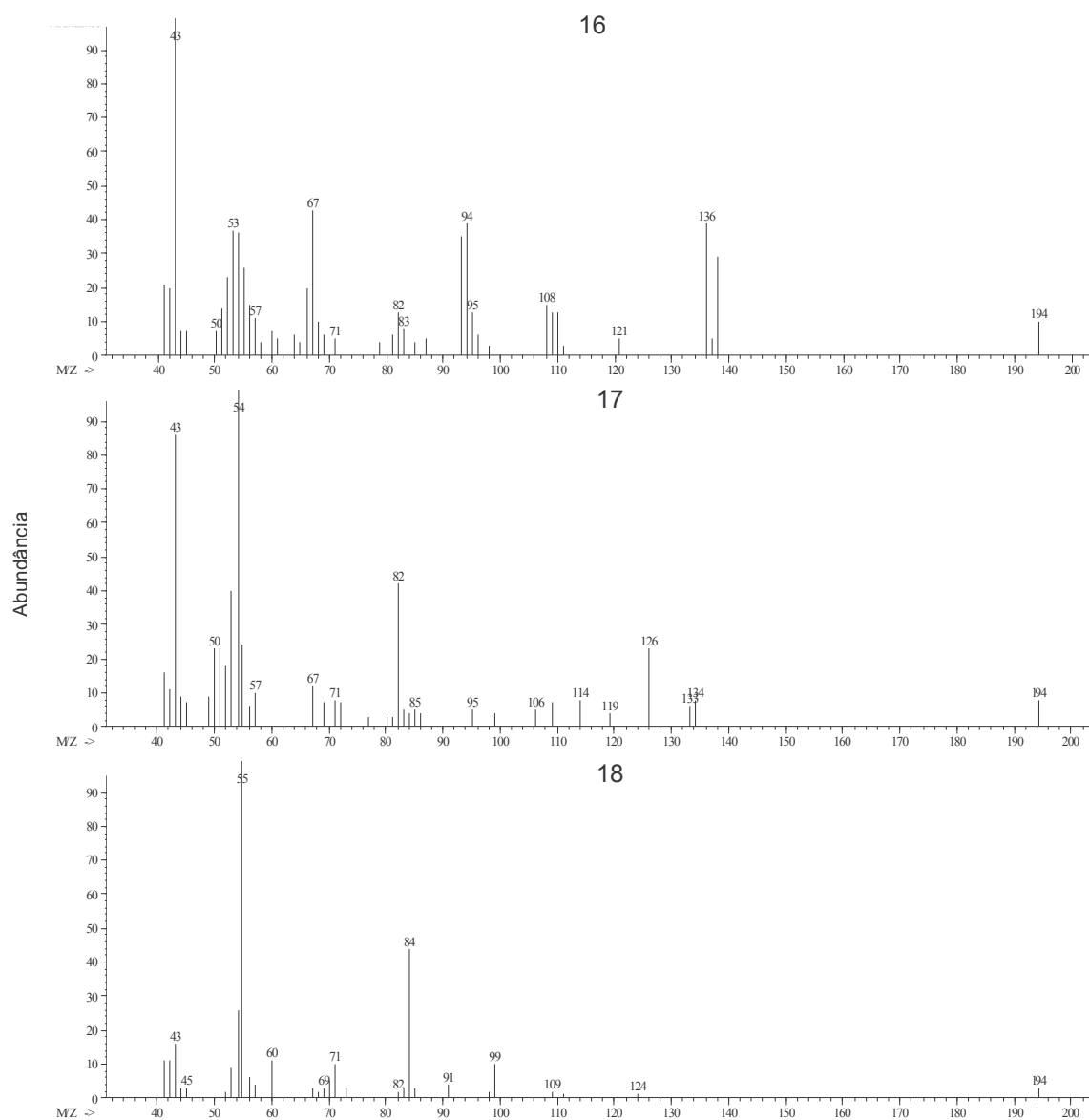


Figura 97: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 20,9 a 22,7 min.

16: 2-acetil-3-metil pirazina
 17: 3,4-dimetil-2,5-furanodiona
 18: 2(5H)-furanona

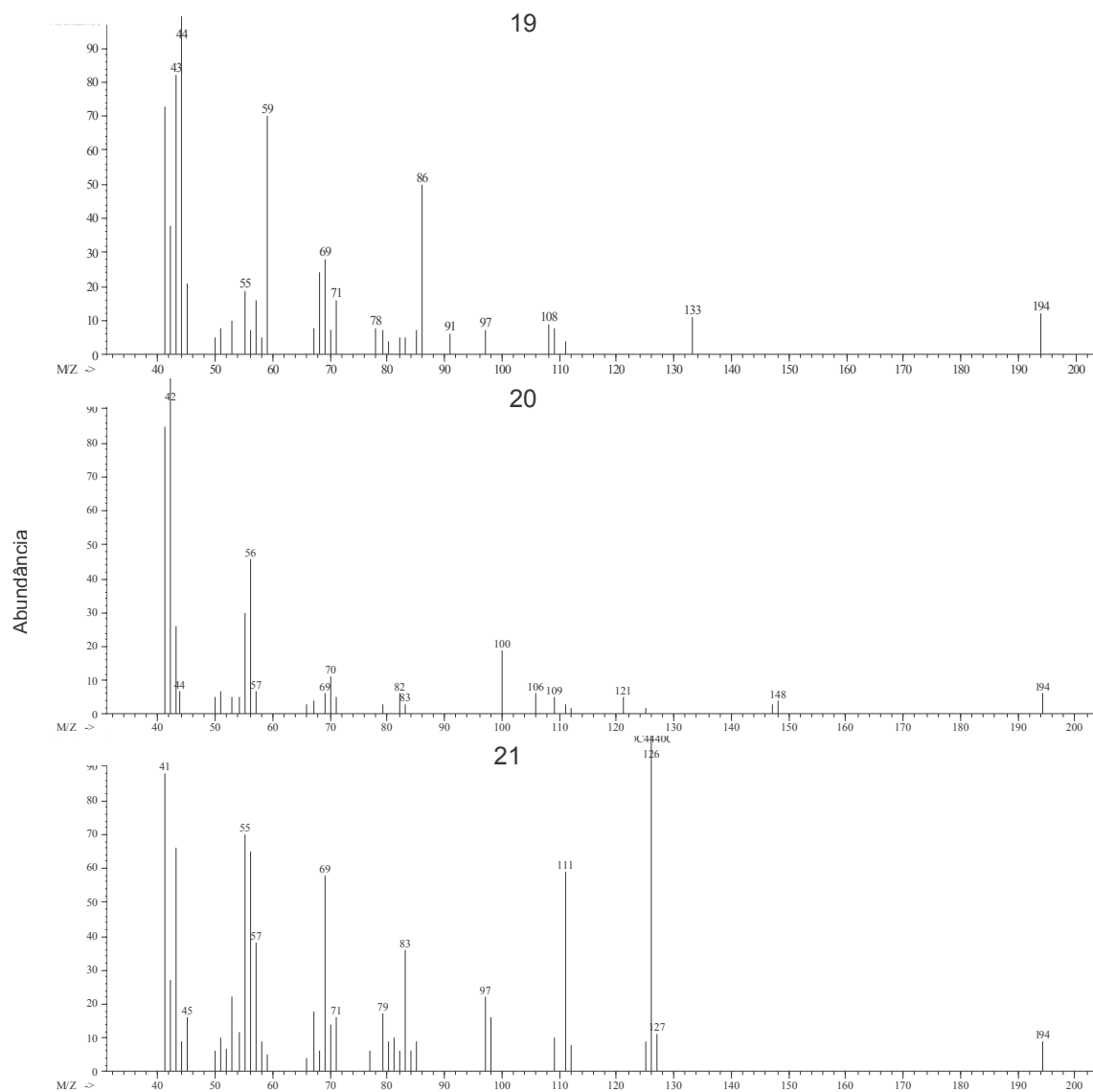


Figura 98: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 23,5 a 24,1 min.

19: Acetamida

20: Tetrahidro-2H-piran-2-ona

21: 3-metil-1,2-ciclopentanodiona

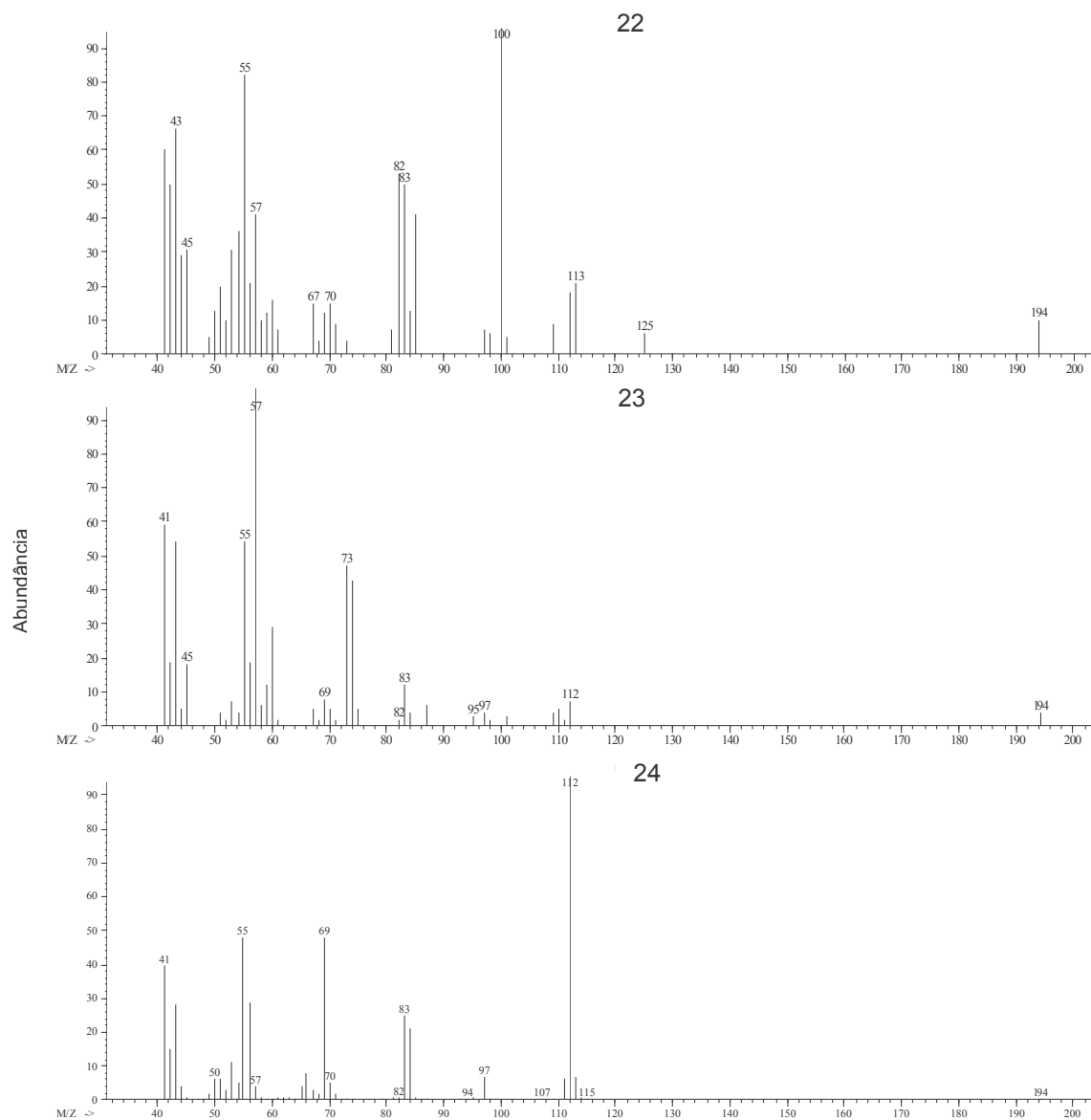


Figura 99: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 24,2 a 25,1 min.

22: Ácido 3-metil-2-butenóico

23: Ácido 4-metil-pentanóico

24: 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona

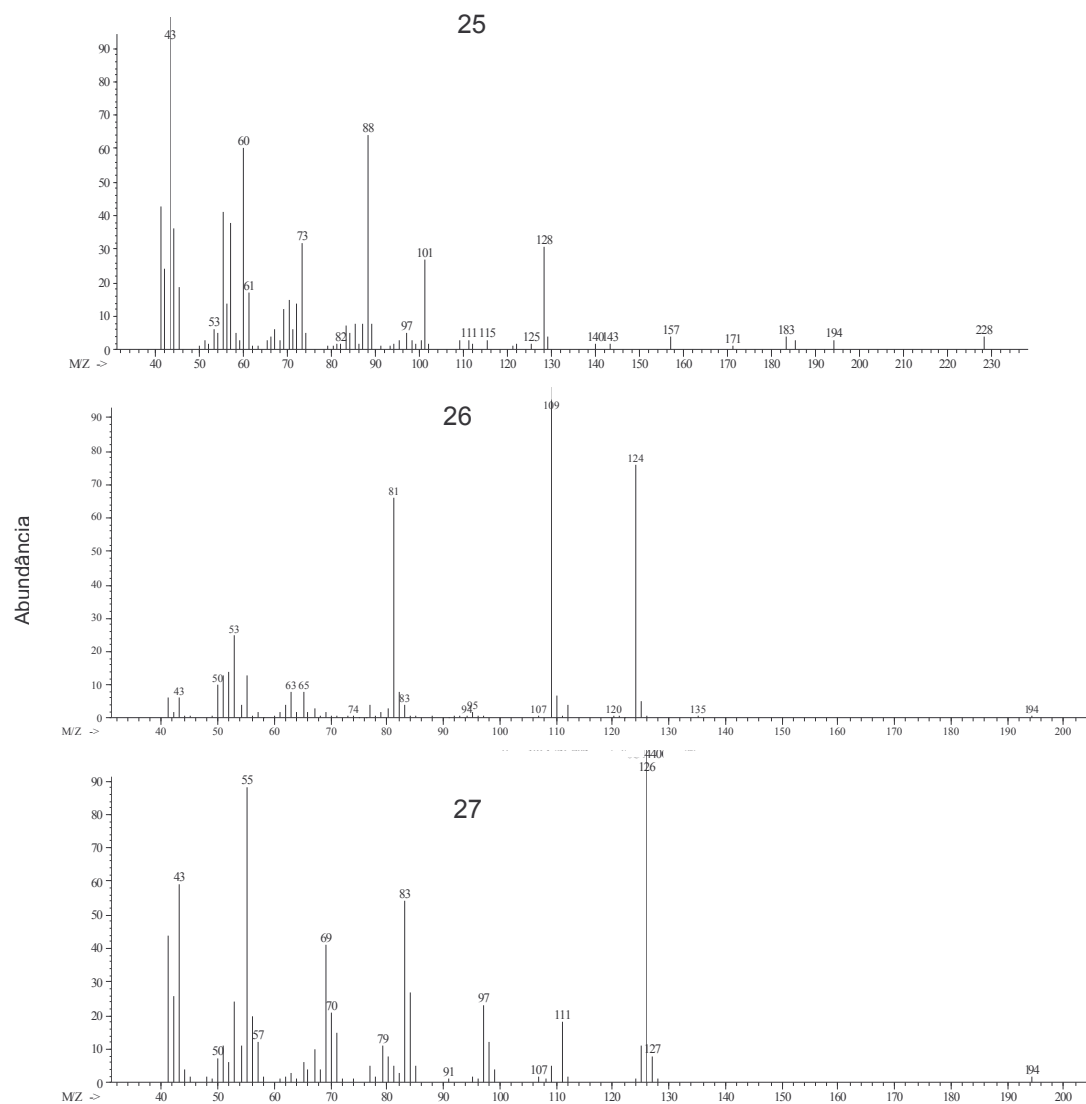


Figura 100: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 25,6 a 26,8 min.

25: Ácido dodecanóico, etil éster

26: 2-metoxi-fenol

27: 3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona

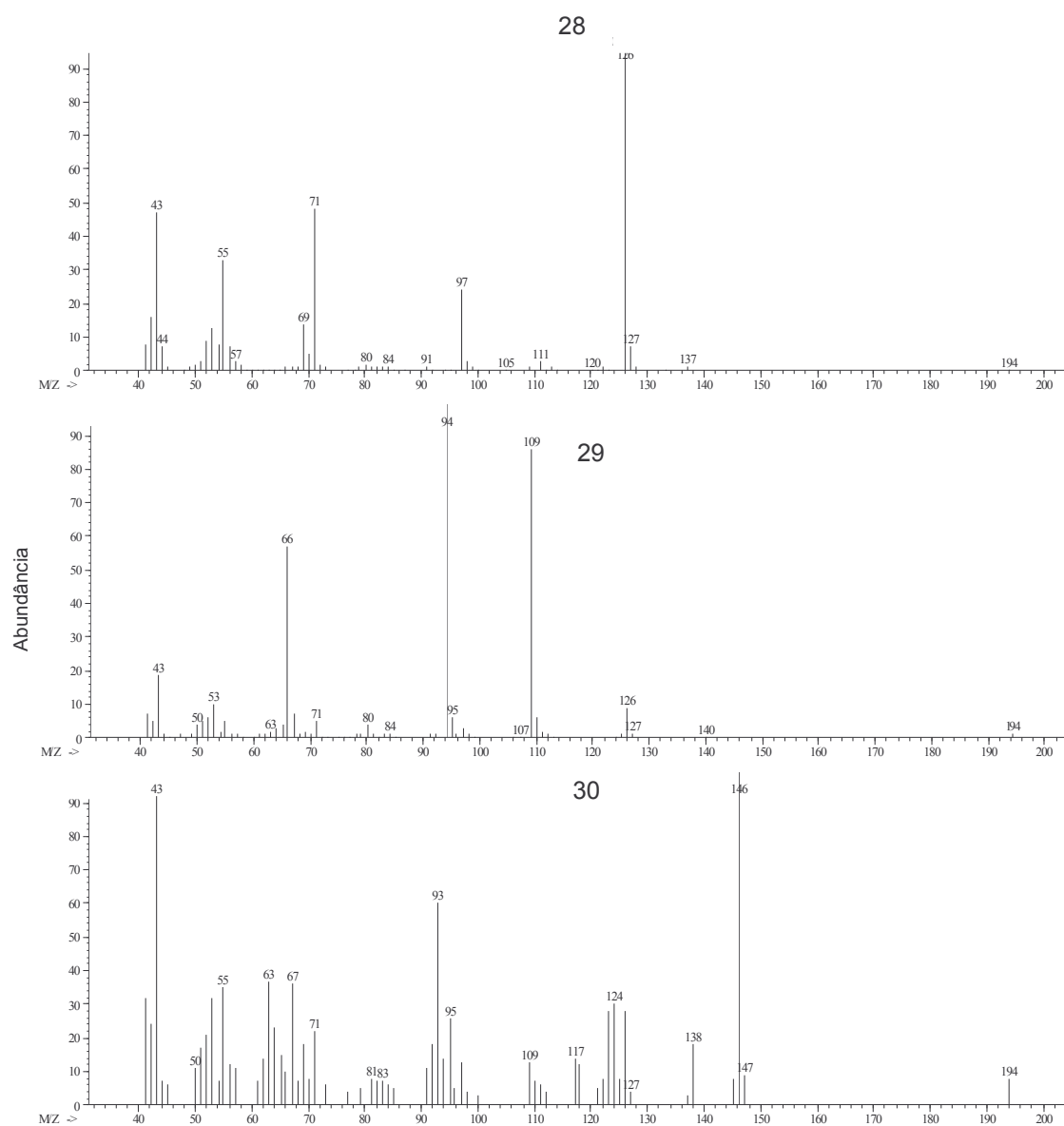


Figura 101: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 28,5 a 29 min.

28: Maltol
 29: 1-(1H-pirrol-2-il) etanona
 30: 4-hidroxi-1,5-naftiridina

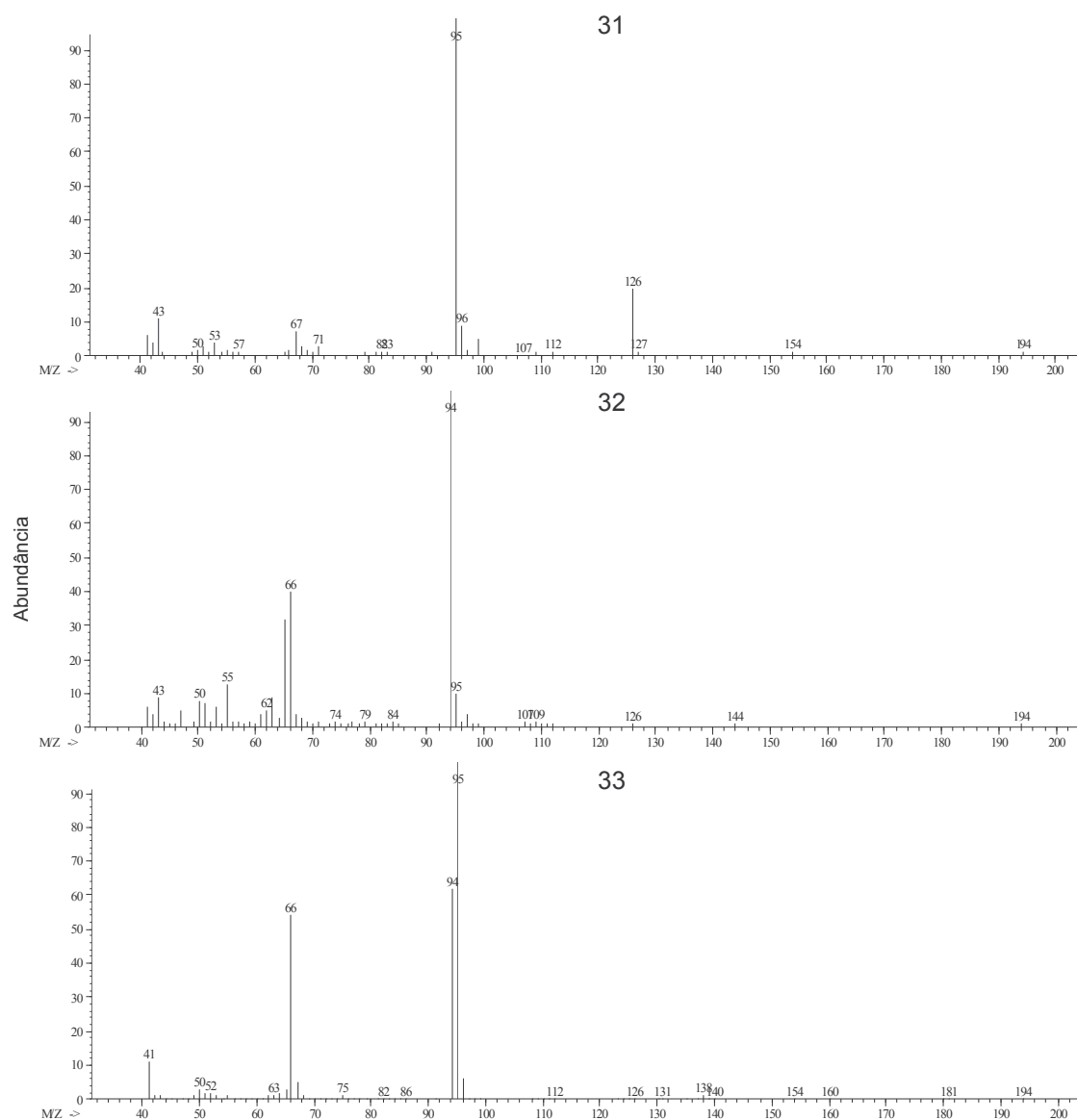


Figura 102: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 29,2 a 30,1 min.

31: Ácido acrílico, 3-amino-3-ciano-, metil éster

32: Fenol

33: 1H-pirrol-2-carboxaldeído

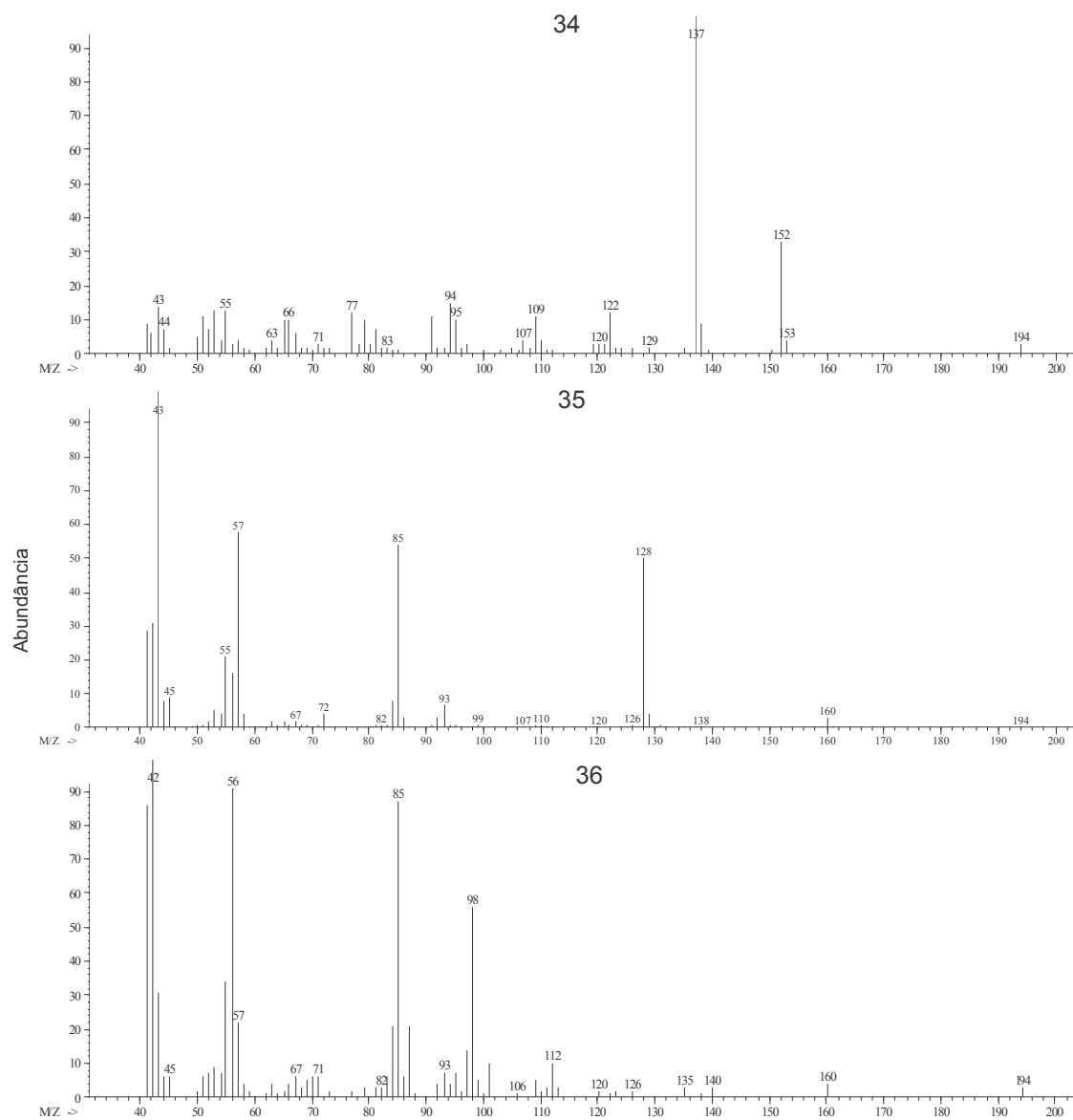


Figura 103: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 30,11 a 30,4 min.

34: 4-etil-2-metoxi fenol
 35: 2,4-dimetil heptano
 36: 1,3 ciclopentanodiona

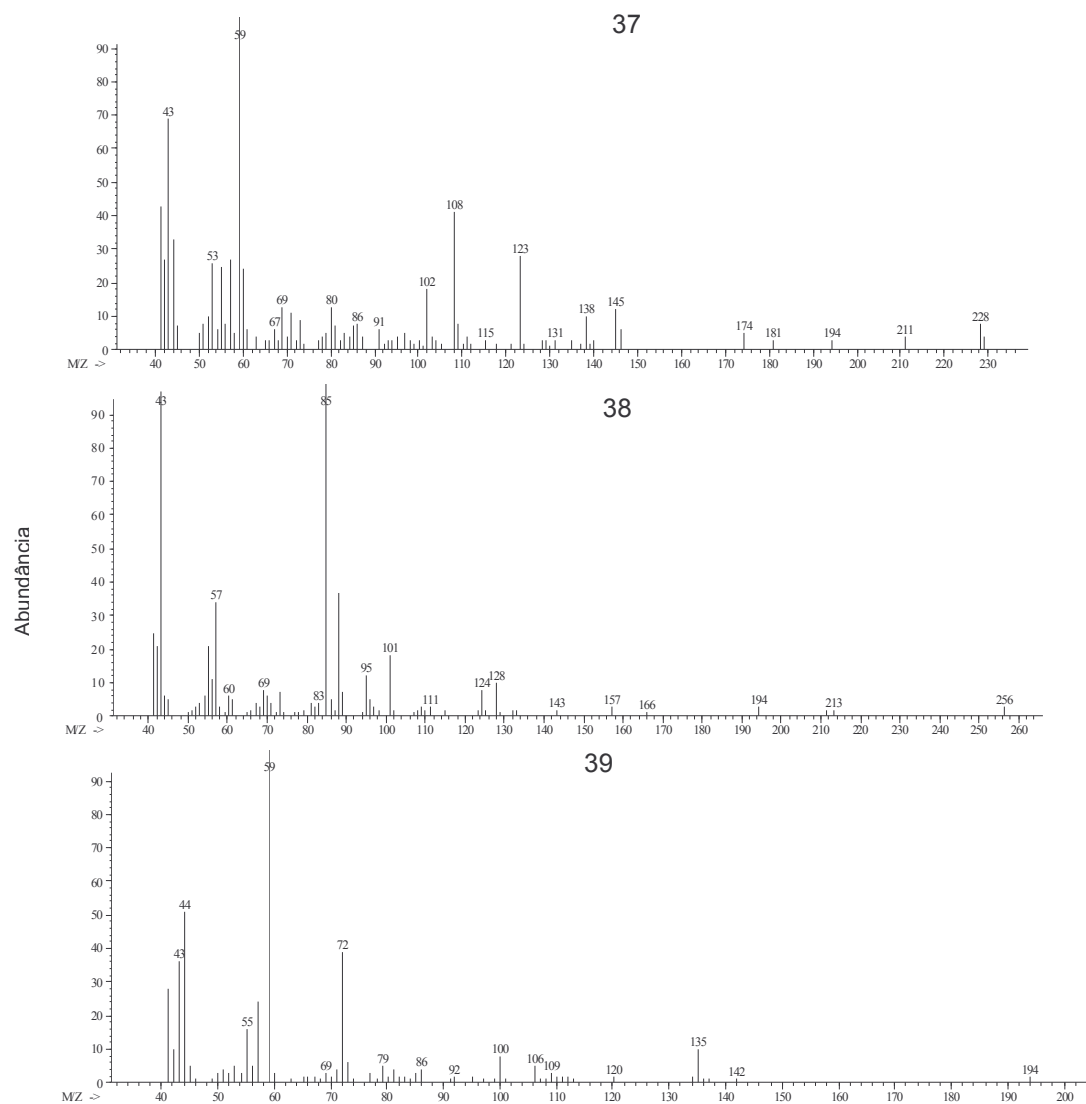


Figura 104: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 30,6 a 31,4 min.

37: 1-(1-metil-1H-pirrol-2-il) etanona

38: 5-butildihidro-2(3H)-furanona

39: 4-metil-pentanamida

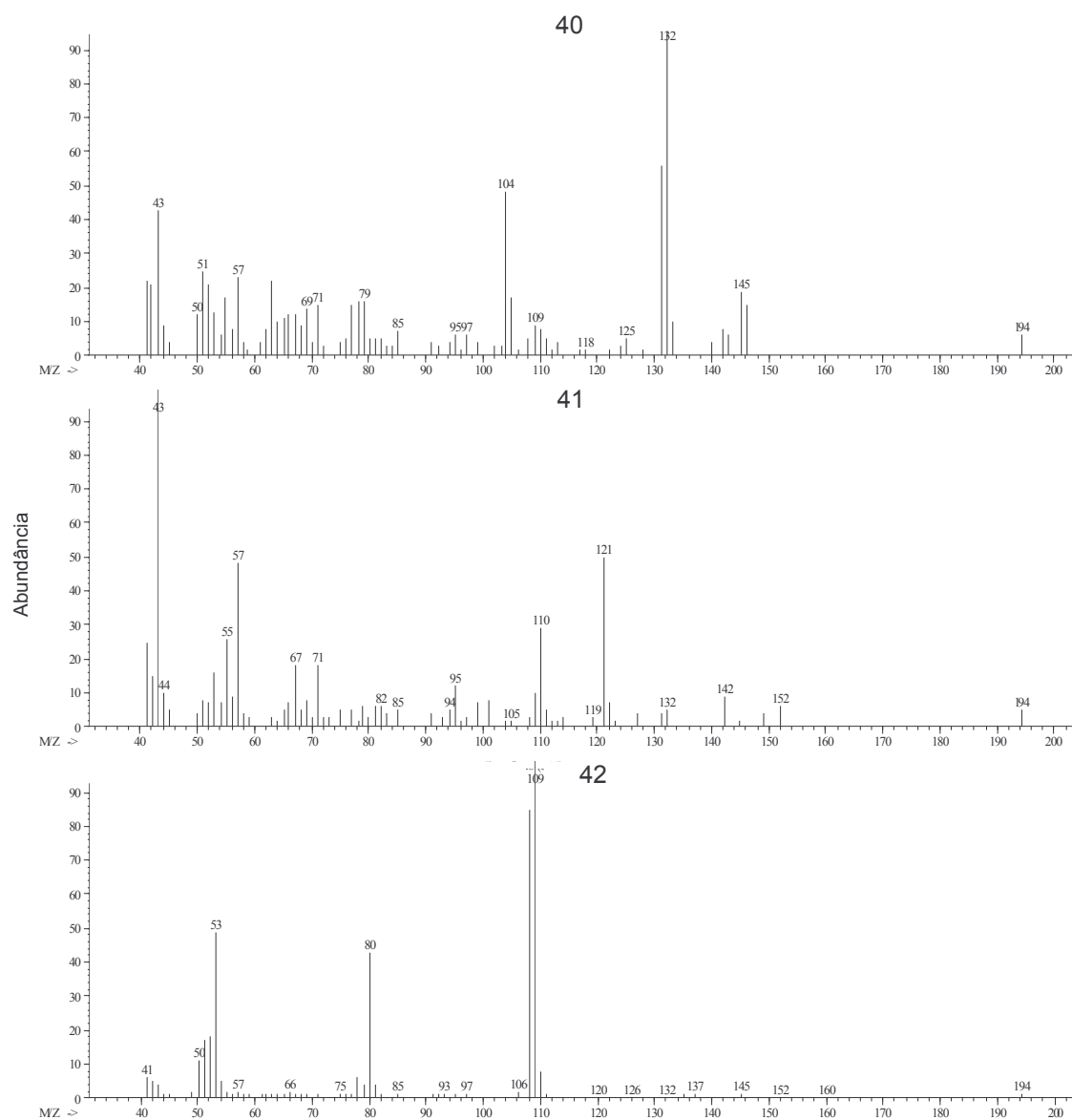


Figura 105: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 31,65 a 32,1 min.

40: 4-metilpirrolo [1,2-a] pirazina
 41: 3-(acetiloxi) 1,2 ciclohexanodimetanol
 42: 1-metil-1H-pirrol-2-carboxaldeido

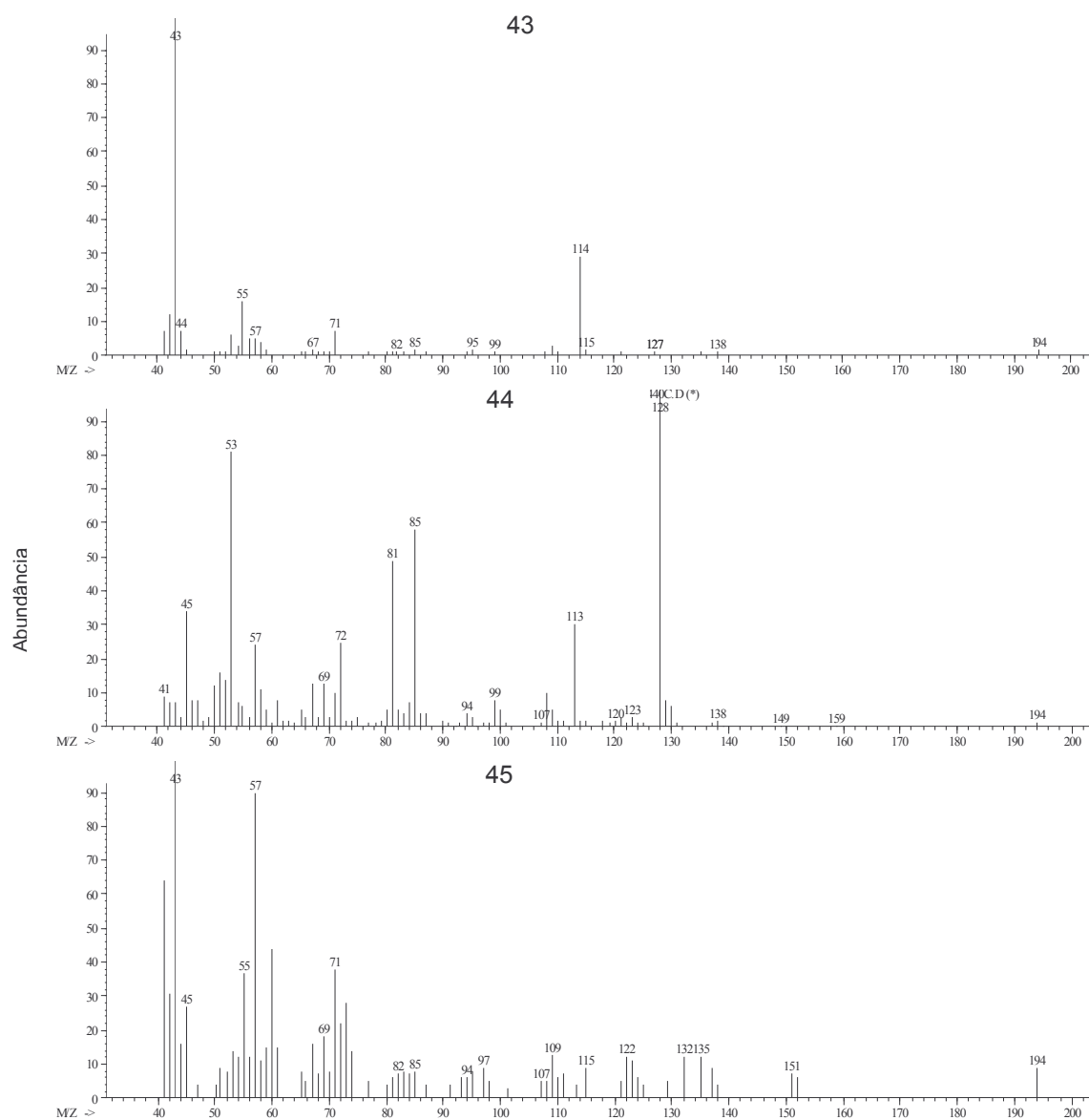


Figura 106: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 32,4 a 33,8 min.

43: 4-heptanona

44: 2-[(metiltio)metil]-furano

45: N-(2-hidroxietil)-acetamida

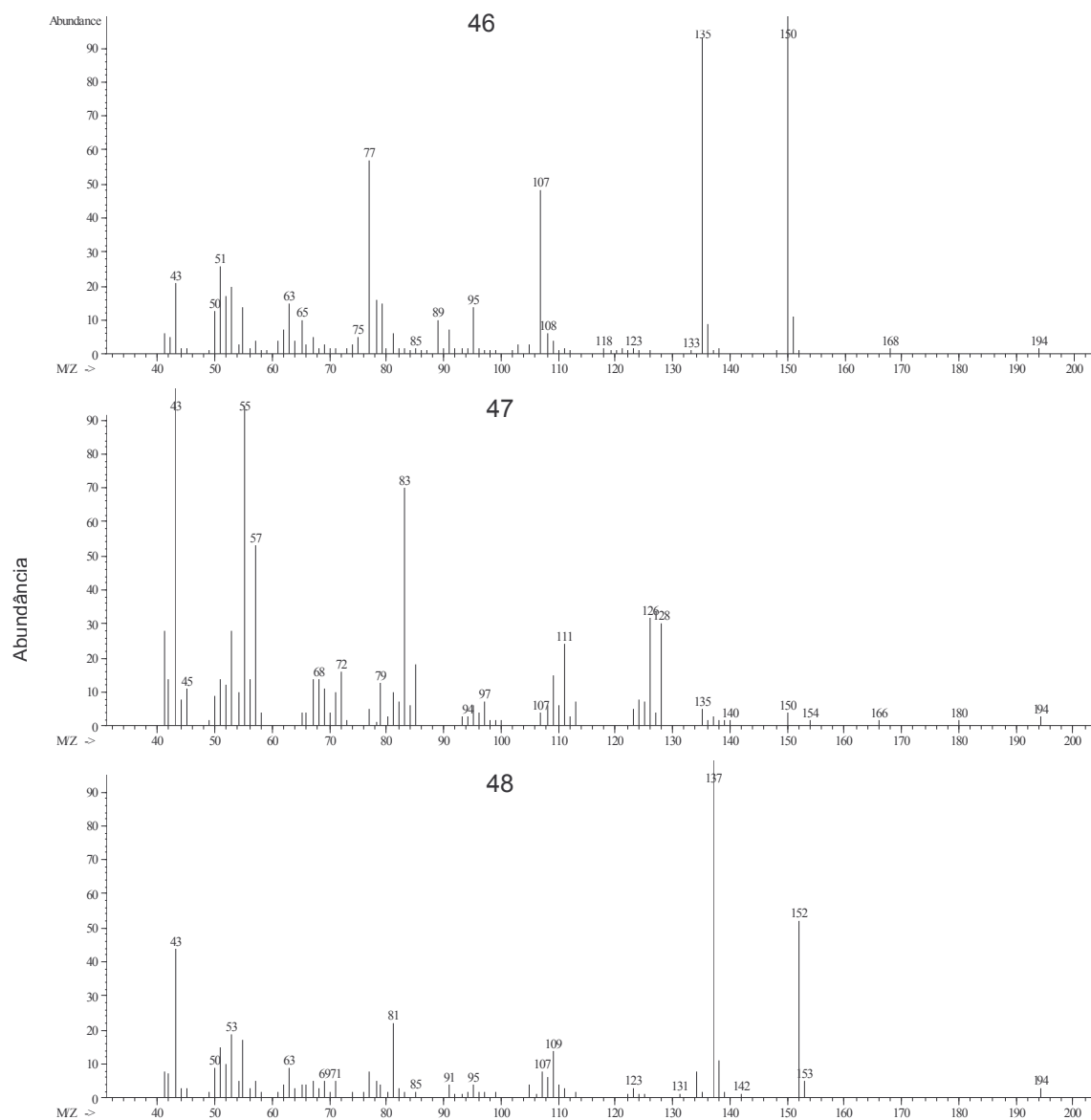


Figura 107: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 34,1 a 34,7 min.

46: 2-metoxi-4-vinilfenol
 47: 1-ciclohexil-etanona
 48: 3,4-dihidroxiacetofenona

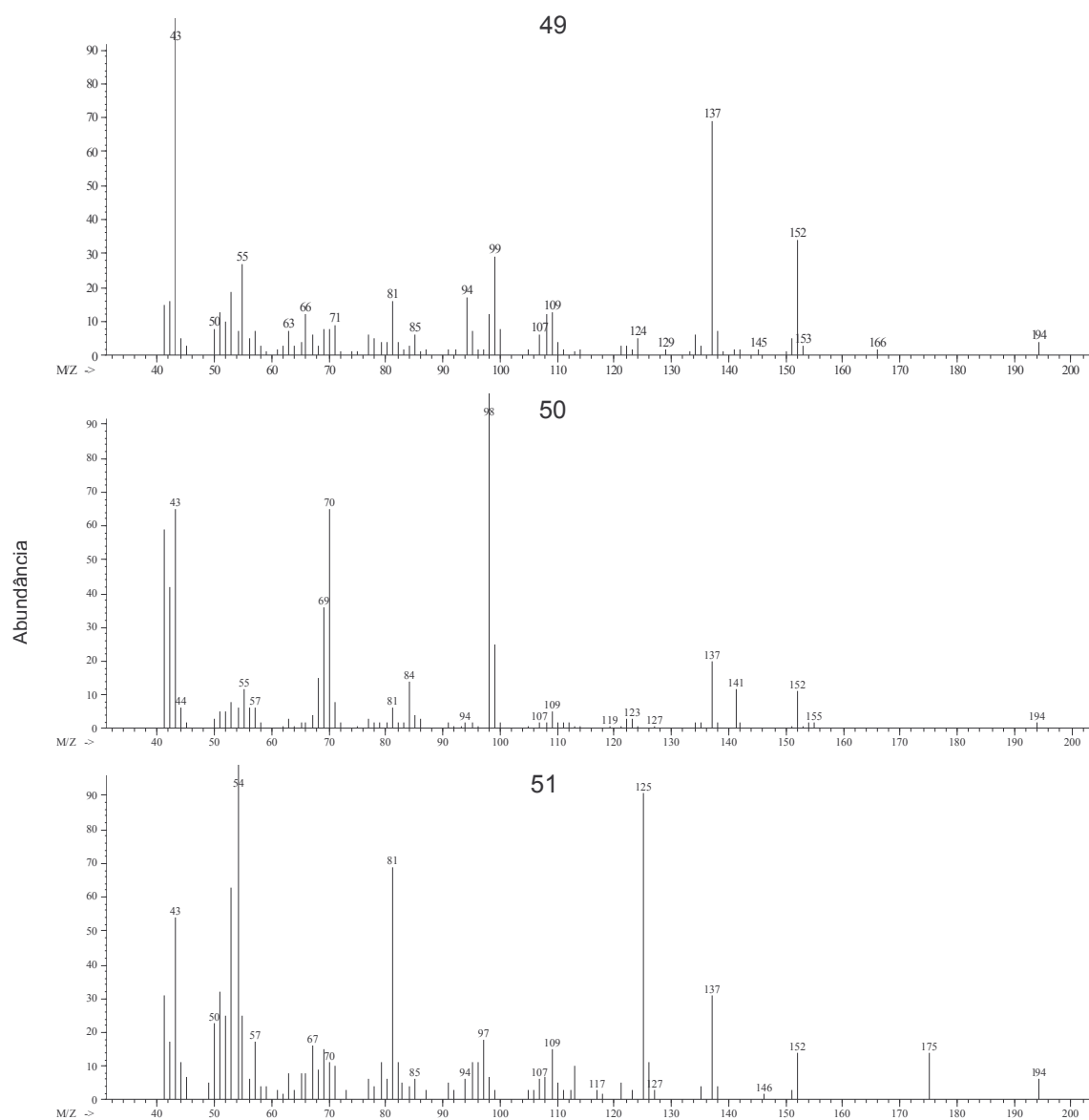


Figura 108: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 34,7 a 35,2 min.

49: 1-(2,5-dihidroxifenil)-etanona

50: 4-hidroxi-3,5,5-trimetilciclohex-2-enona

51: N-(1-cianociclopropil) formamida

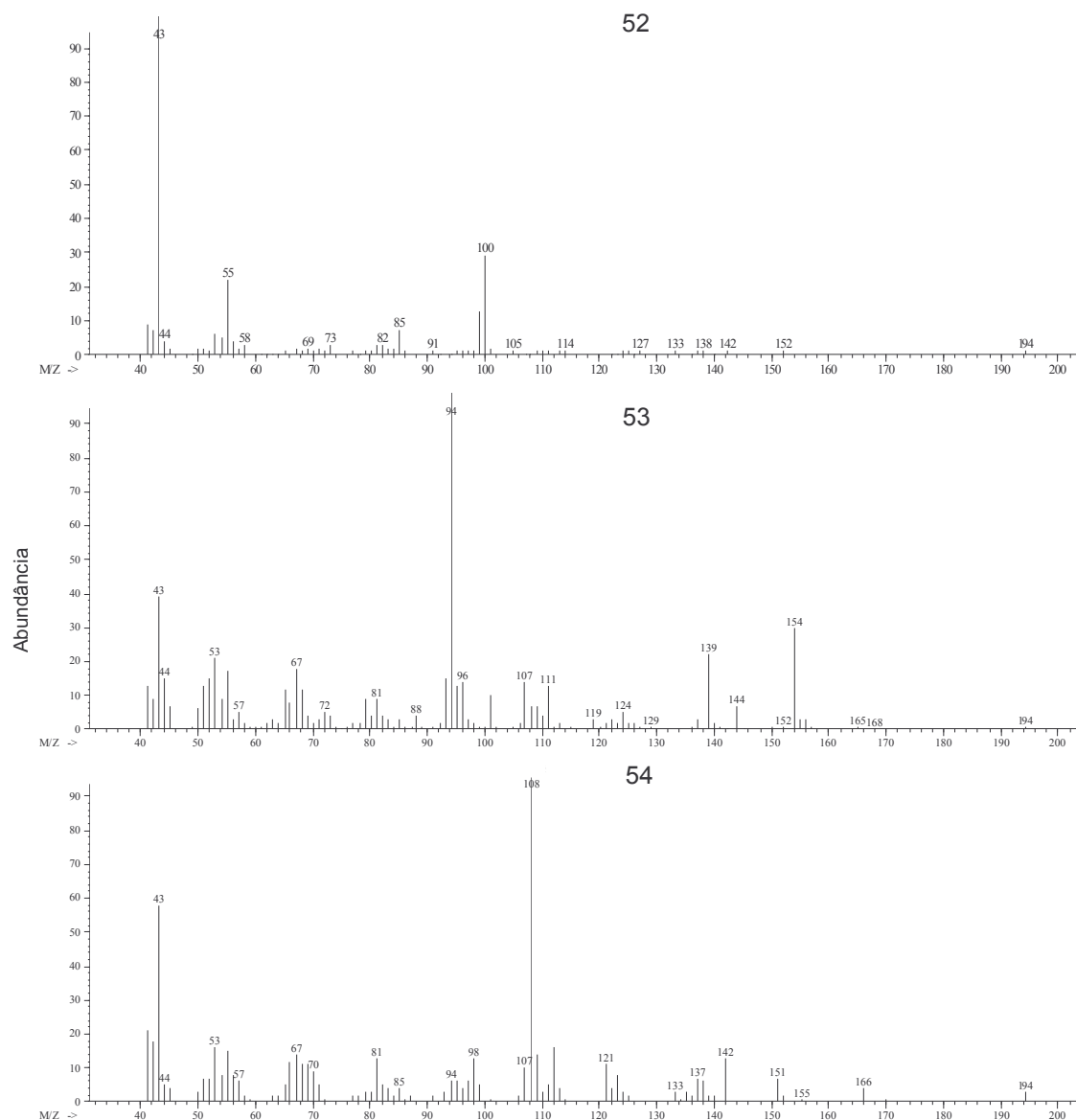


Figura 109: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 35,6 a 36,5 min.

52: 3-hexanona

53: 2-(n-propil)-pirazina

54: N-(2-furanilmetileno)-2-metil-1-propanamina

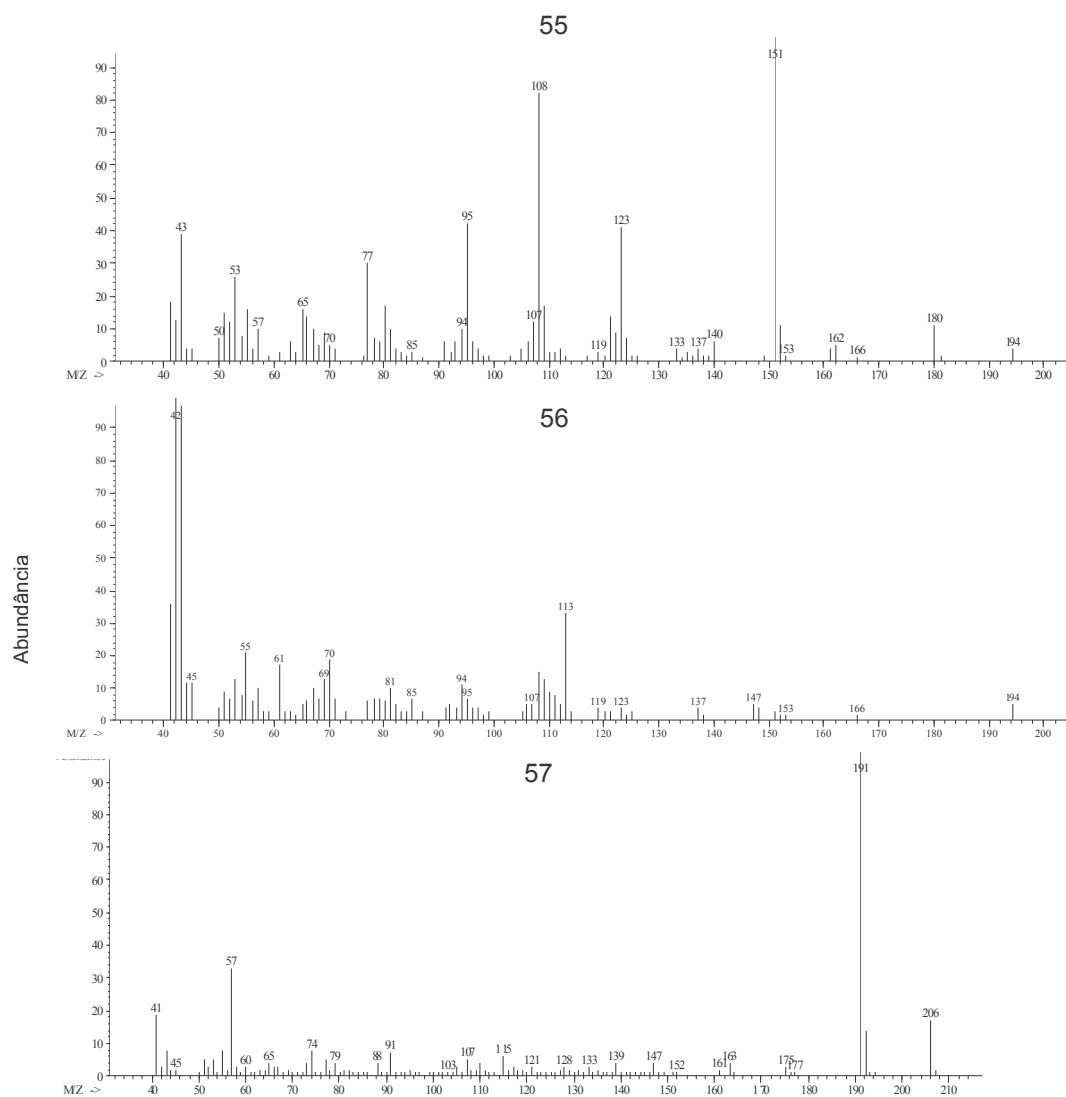


Figura 110: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 36,7 a 37,2 min.

55: 4-butil-1-óxido piridina
 56: N-(etoximetil)-N-etil-etanamina
 57: 2,4-bis(1,1-dimetiletil)-fenol

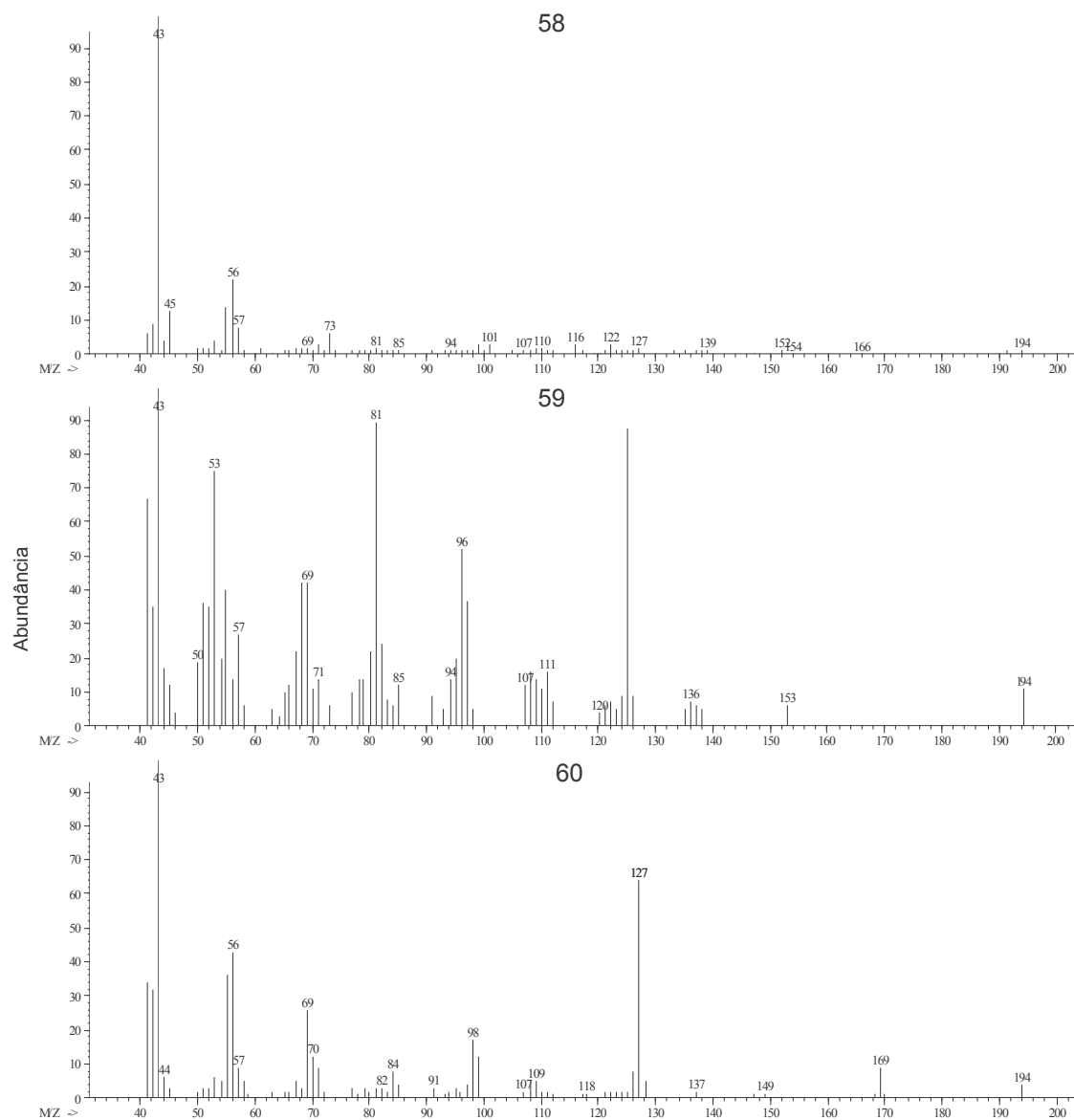


Figura 111: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 37,2 a 38,1 min.

58: Ácido 4-oxo-pentanóico
 59: Dihidro-5-propil-2(3H)-furanona
 60: N-acetilpirrolidona

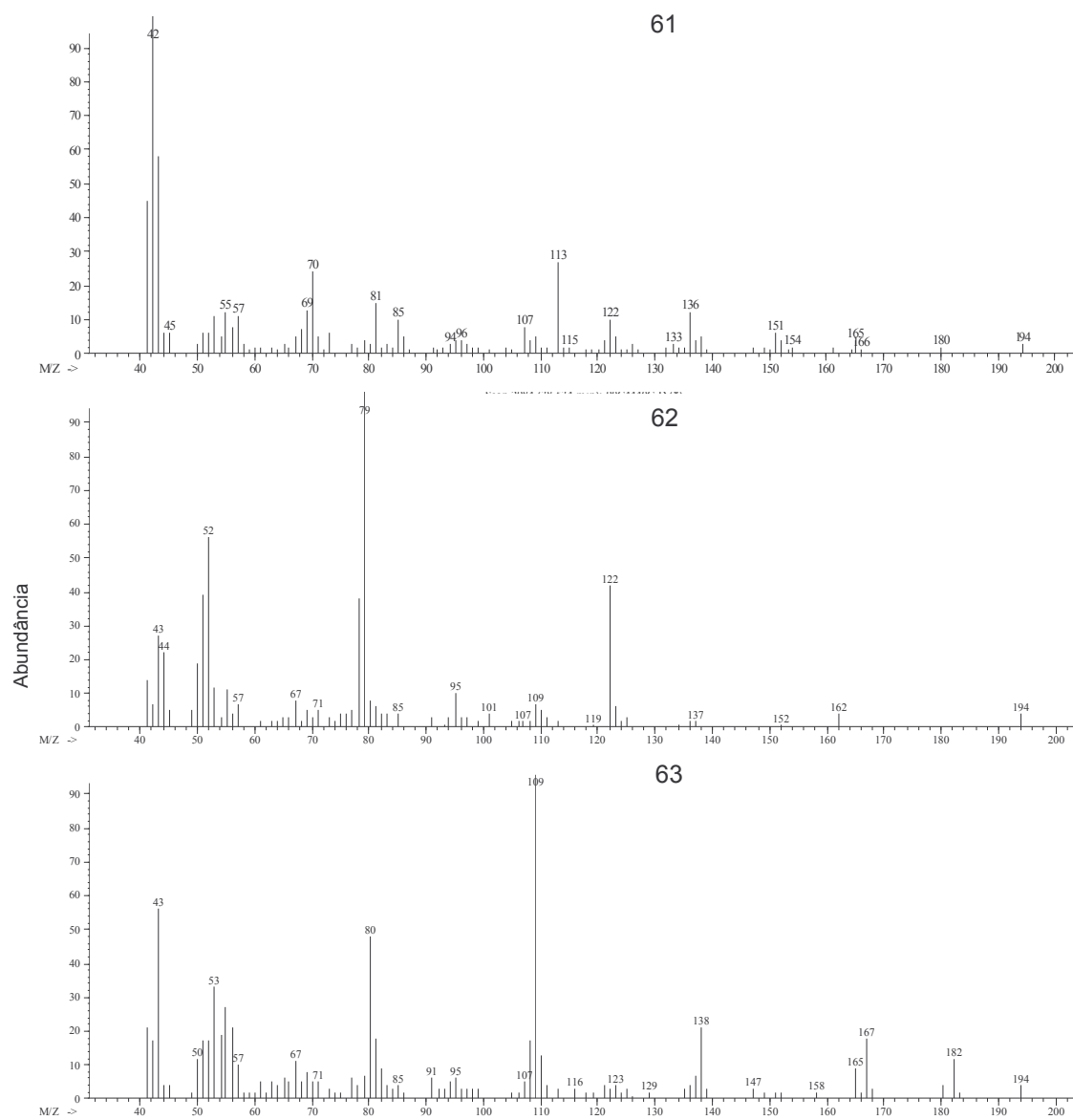


Figura 112: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 38,2 a 39 min.

61: 4,5-dimetil-3(2H)-isoxazolina

62: Picolinamida

63: 4-amino-fenol

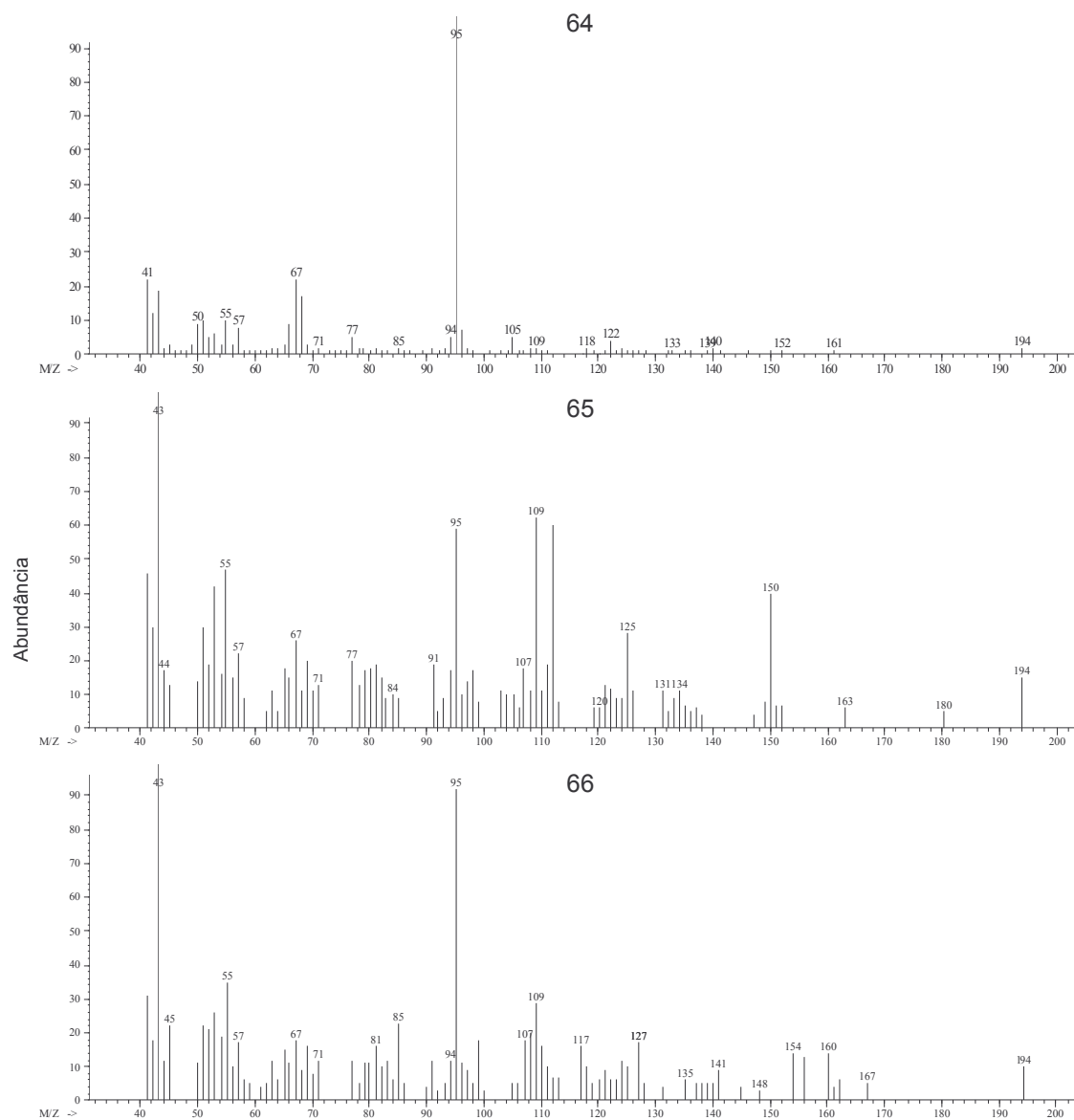


Figura 113: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 39,3 a 39,9 min.

64: 4-piridinol

65: 3,4-dimetil-3-penten-2-ona

66: 6-metil-6-hepten-4-in-3-ol

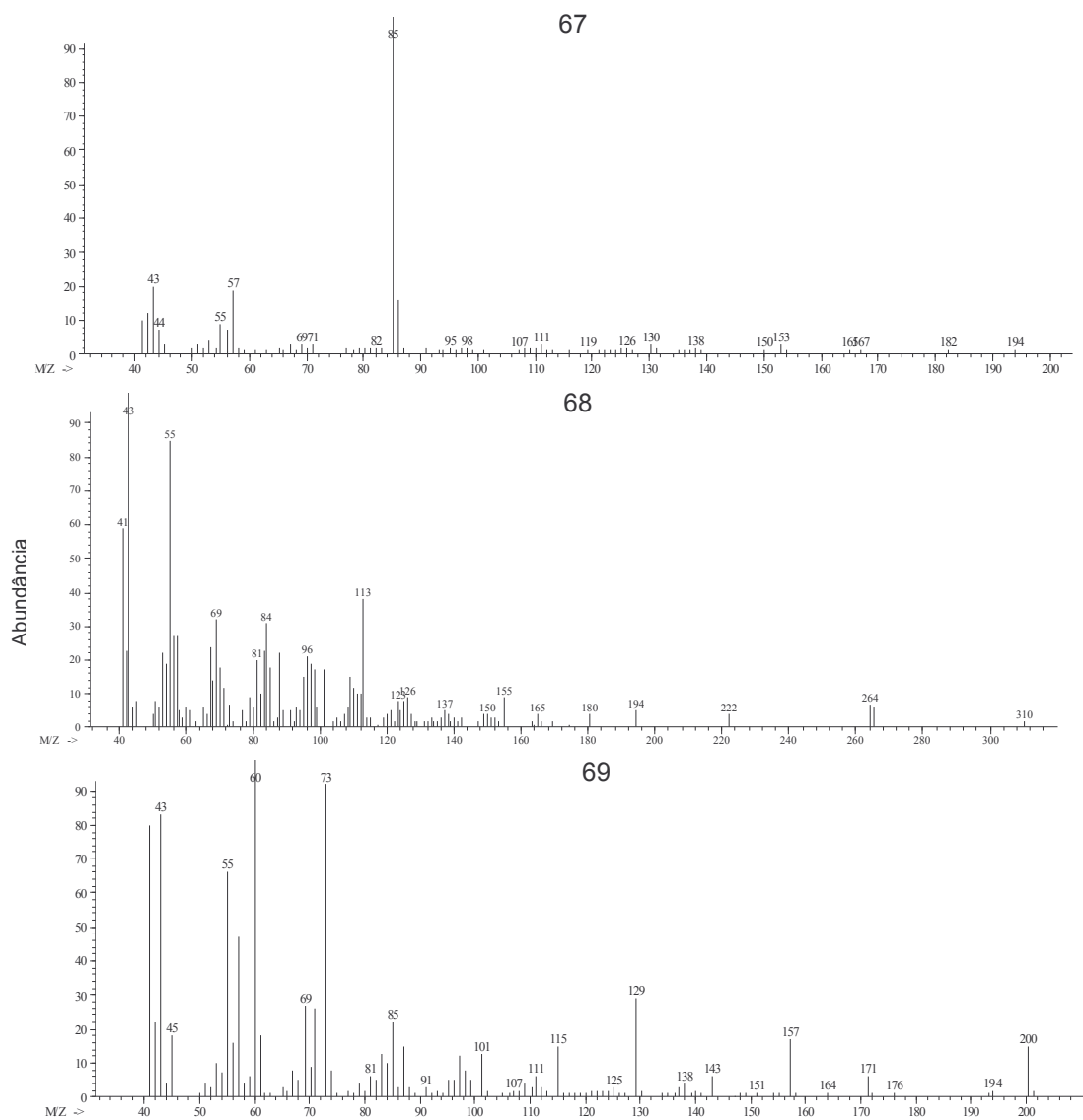


Figura 114: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 40,4 a 40,9 min.

67: 5-hidroxi metildihidrofuran-2-ona

68: Ácido 9 octadecenóico, etil éster

69: Ácido dodecanóico

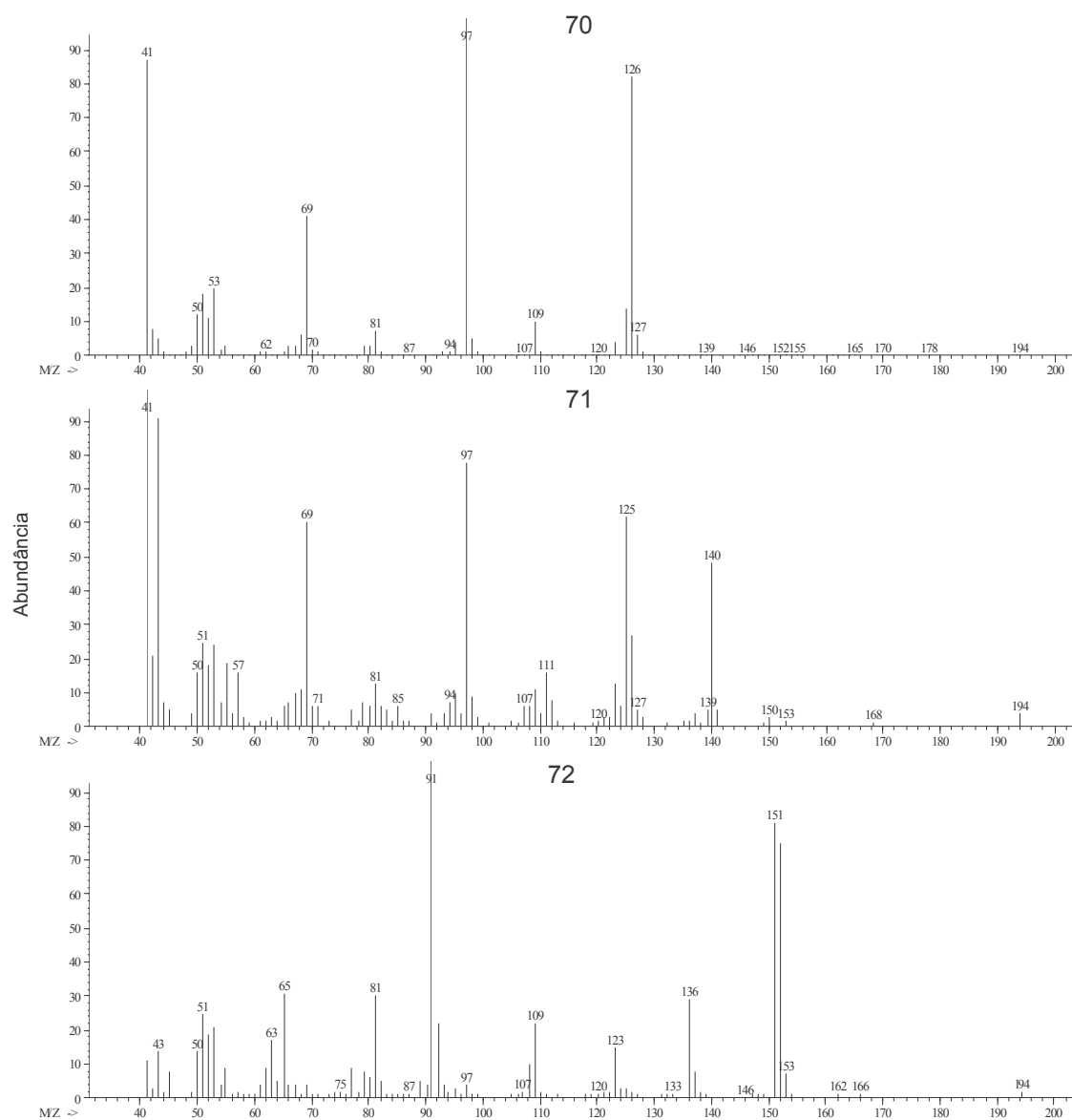


Figura 115: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 41,2 a 42,2 min.

70: 5-(hidroximetil)2-furanocarboxaldeido

71: 5-acetil-2-furanometanol

72: 3-hidroxi-4-metóxi-benzaldeido

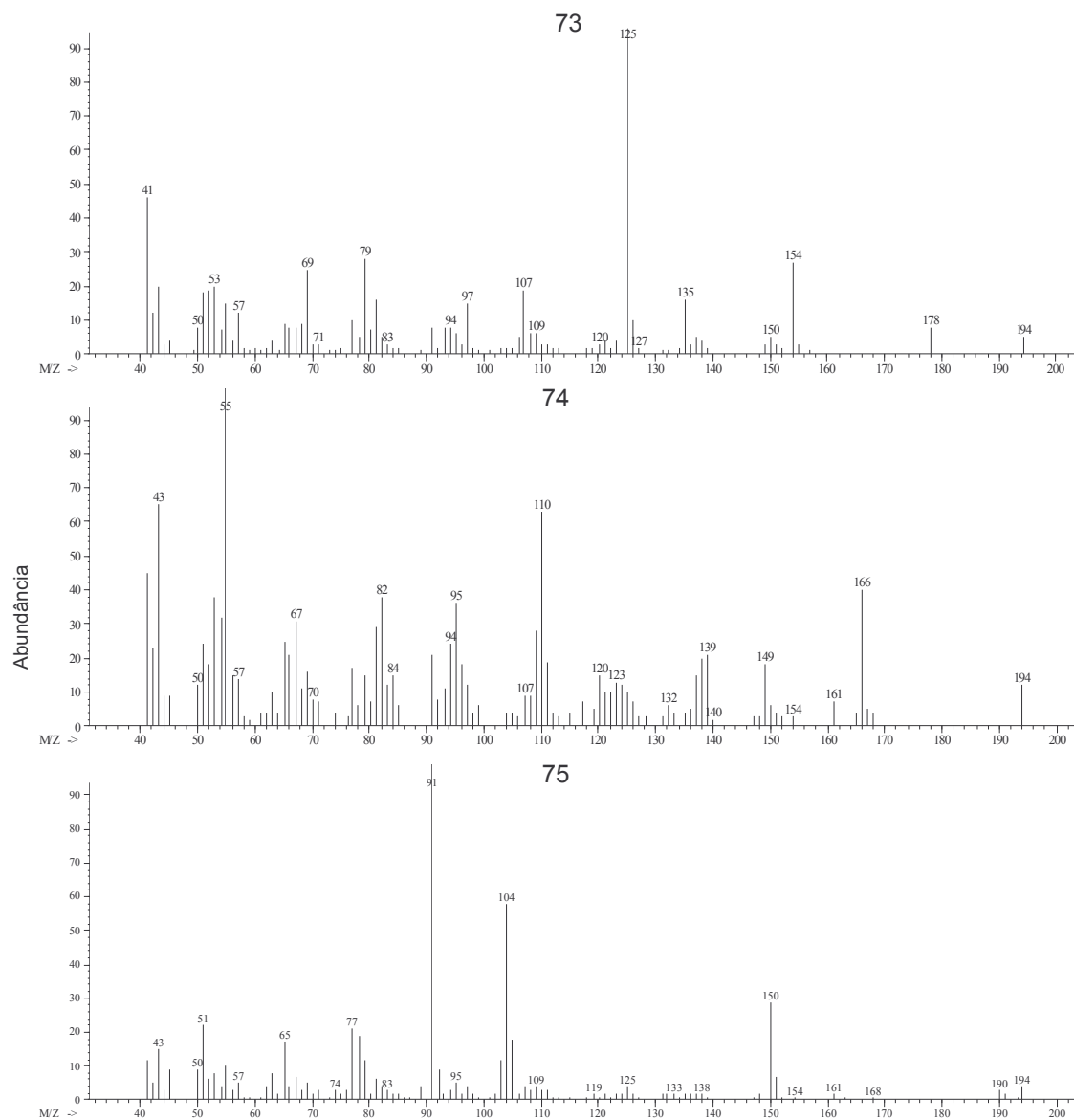


Figura 116: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 42,5 a 43,4 min.

73: 1-(5-metil-2-tienil)-1-propanona

74: Espiro [4,5] decano-6,10-diona

75: Ácido benzenopropânico

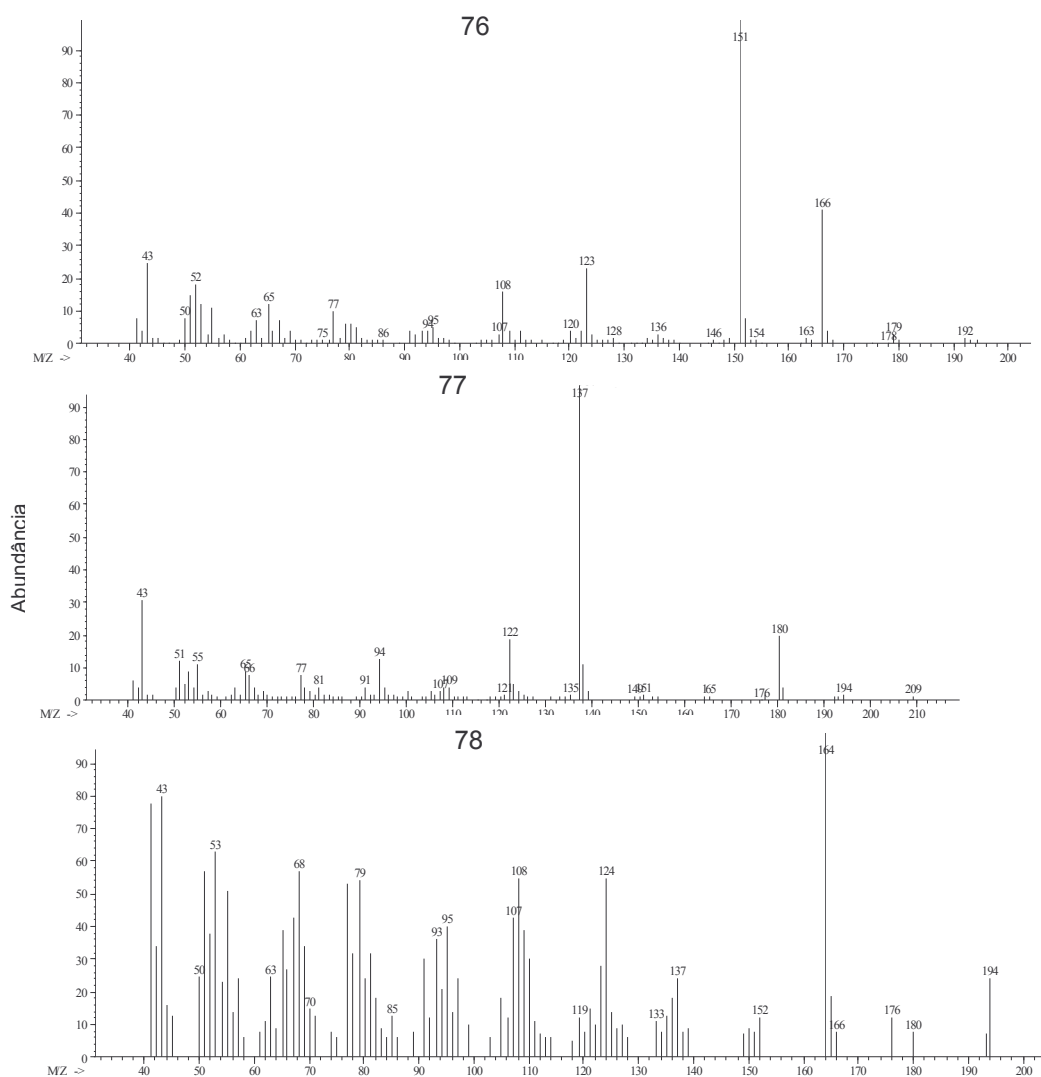


Figura 117: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 43,5 a 44,5 min.

76: 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-etanona
 77: 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona
 78: 2-(3-metoximetil) propan-2-ol

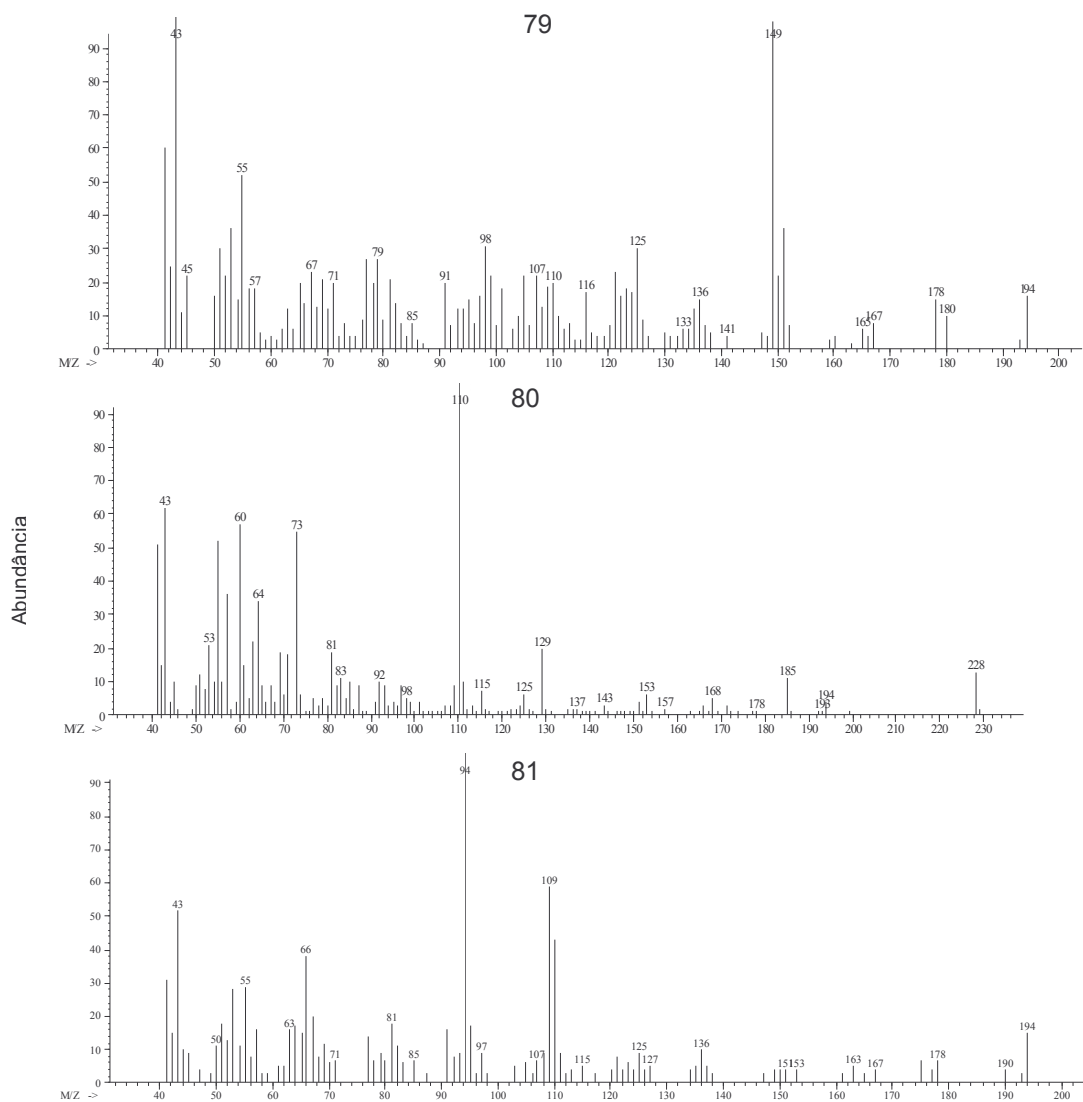


Figura 118: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 44,8 a 45,6 min.

79: 3,6-dimetil-triazol(4,3-b)(1,2,4)-triazina

80: Ácido tetradecanóico

81: Ácido acético, fenil éster

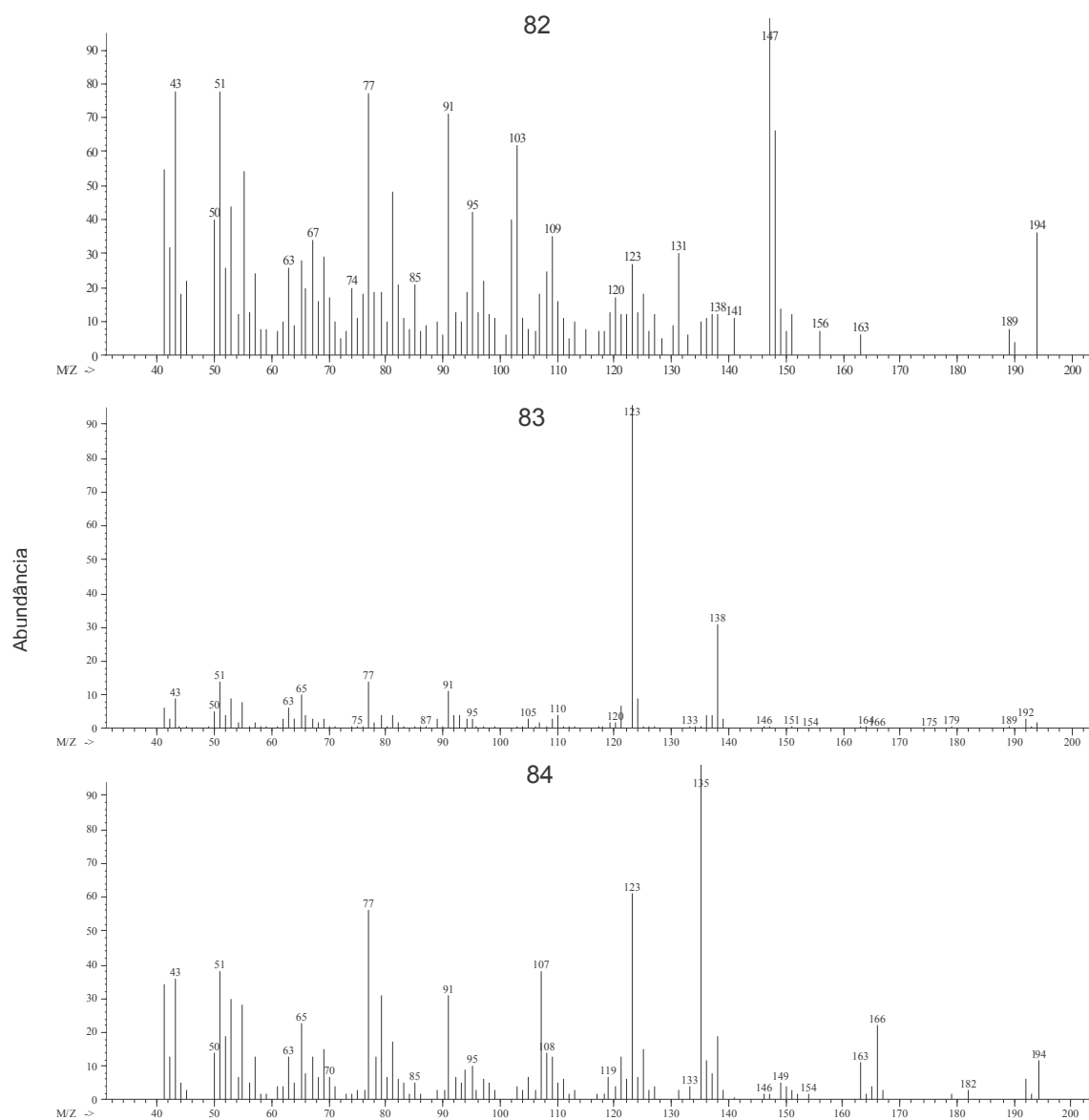


Figura 119: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 47,9 a 48,7 min.

82: Ácido 3-fenil2-propenóico

83: 4-etil-1,3-benzenodiol

84: Ácido 3-metoxi-4-metil-benzóico

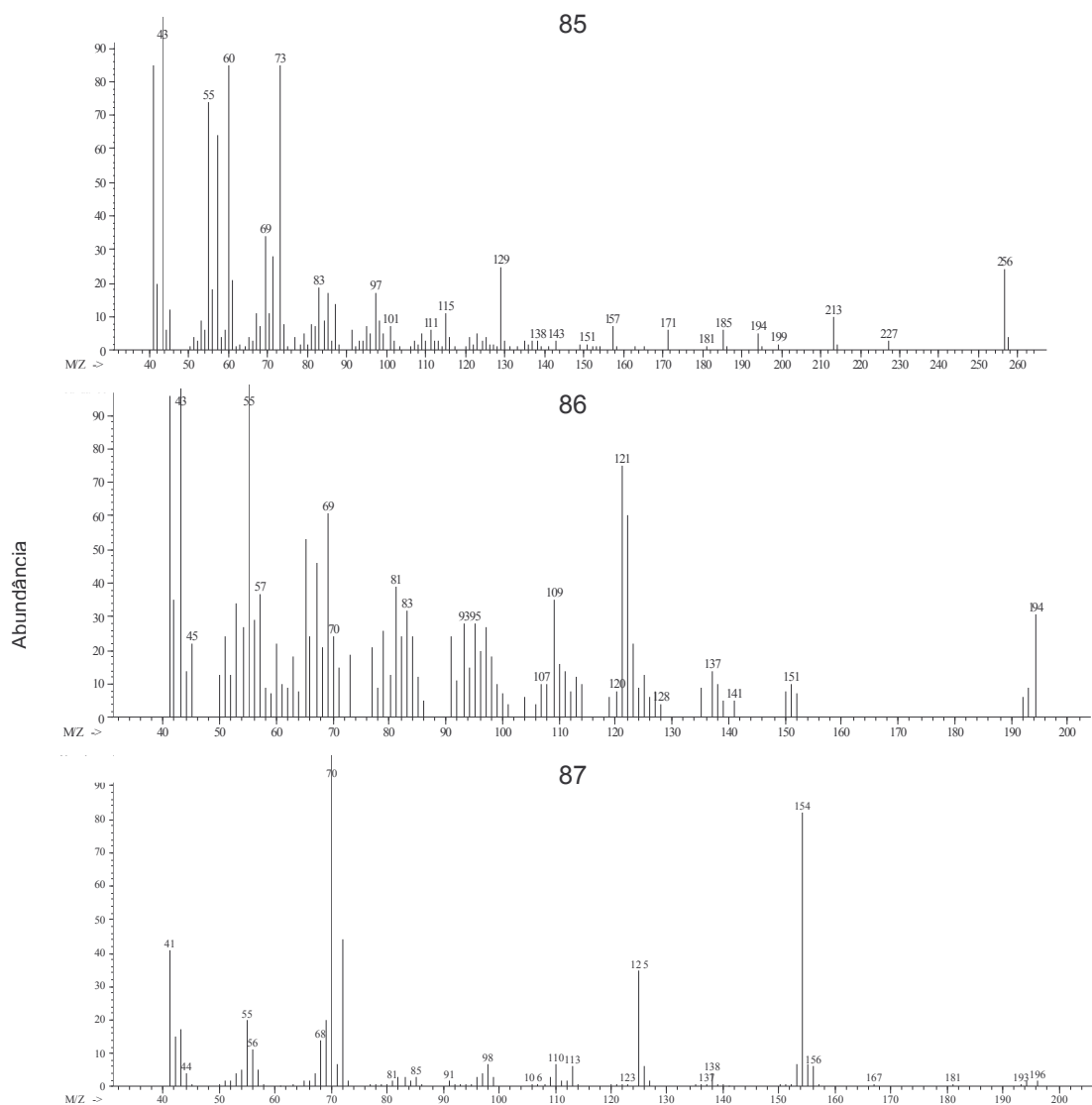


Figura 120: Fragmentogramas dos compostos sugeridos a partir da Biblioteca Nist da amostra de microcápsulas de GCj (120 dias, 44%, 40 °C) janela 49,3 a 53 min.

85: Ácido n-hexadecanóico

86: 3-hidroxi-benzaldeído

87: Hexahidro-3-(2-metil) pirrol[1,2-a]pirazina-1,4-diona

APÊNDICE 3

Tabela 26: Média, desvio e CV %, dos compostos monitorados no estudo de estabilidade química por CG-EM, para MD.

Tratamento		2-FURMET	3-CICLOPD	MALTOL	5-FURCX	AC. HE
0MD	Média	15,8	11,8	4,7	31,3	0,7
	Desvio	0,58	0,30	0,16	4,61	0,11
	CV %	3,7	2,6	3,5	14,7	16,6
7MD1125	Média	7,2	6,4	3,4	15,7	1,3
	Desvio	0,14	0,08	0,09	0,94	0,18
	CV %	1,9	1,2	2,6	6,0	13,7
21MD1125	Média	13,1	11,0	4,3	32,2	0,5
	Desvio	1,06	0,34	0,16	3,67	0,11
	CV %	8,2	3,1	3,8	11,4	20,9
90MD1125	Média	7,3	6,8	3,5	16,4	0,8
	Desvio	0,93	0,67	0,25	0,47	0,12
	CV %	12,8	9,8	7,1	2,9	14,2
120MD1125	Média	6,4	8,1	3,4	38,8	0,8
	Desvio	*	*	*	*	*
	CV %	*	*	*	*	*

Legenda: 2-FURMET: 2-furanometanol; 3-CICLOPD: 3-metil-1,2-ciclopentanodiona; 5-FURCX: 5-(hidroximetil)-2-furanocarboxaldeído; AC. HEX: Ácido n-hexadecanóico; H-P-PIRAZ: Hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]-pirazina-1,4-diona.

Código tratamento: 1^{os} números (dia de coleta), Letras (MD maltodextrina, GA goma arábica, GCj goma cajueiro), XX (A.a.), XX (Temperatura); n^o de replicatas = 3, * n = 2, CV % = Coeficiente de variação percentual.

continuação Tabela 26.

Tratamento		2-FURMET	3-CICLOPD	MALTOL	5-FURCX	AC. HE
7MD1140	Média	5,1	7,0	3,9	17,7	1,5
	Desvio	0,49	0,30	0,24	0,60	0,10
	CV %	9,6	4,3	6,1	3,4	6,5
21MD1140	Média	13,6	11,0	4,5	28,8	0,5
	Desvio	0,46	0,47	0,12	2,60	0,08
	CV %	3,4	4,3	2,6	9,0	14,7

90MD1140	Média	9,5	6,8	3,8	20,2	0,4
	Desvio	0,72	0,21	0,08	0,46	0,02
	CV %	7,6	3,1	2,0	2,3	5,4
120MD1140	Média	1,4	9,4	3,6	28,3	0,9
	Desvio	0,11	0,57	0,09	2,56	0,19
	CV %	8,1	6,1	2,5	9,1	20,6
7MD4425	Média	8,4	7,2	3,6	15,9	1,4
	Desvio	0,49	0,16	0,11	1,22	0,12
	CV %	5,8	2,2	3,2	7,7	8,9

Legenda: 2-FURMET: 2-furanometanol; 3-CICLOPD: 3-metil-1,2-ciclopentanodiona; 5-FURCX: 5-(hidroximetil)-2-furanocarboxaldeído; AC. HEX: Ácido n-hexadecanóico; H-P-PIRAZ: Hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]-pirazina-1,4-diona.

Código tratamento: 1^{os} números (dia de coleta), Letras (MD maltodextrina, GA goma arábica, GCj goma cajueiro), XX (A.a.), XX (Temperatura); n^o de replicatas = 3, * n = 2, CV % = Coeficiente de variação percentual.

continuação Tabela 26.

Tratamento		2-FURMET	3-CICLOPD	MALTOL	5-FURCX	AC. HE
21MD4425	Média	12,9	11,1	4,5	28,6	0,5
	Desvio	1,23	0,60	0,22	2,44	0,07
	CV %	9,6	5,4	4,9	8,5	13,8
90MD4425	Média	10,2	7,8	4,6	22,2	0,5
	Desvio	0,86	0,77	0,14	0,61	0,04
	CV %	8,4	9,9	3,1	2,8	6,8
120MD4425	Média	3,8	9,8	3,9	27,9	1,1
	Desvio	*	*	*	*	*
	CV %	*	*	*	*	*
7MD4440	Média	4,9	6,4	3,2	13,8	1,4
	Desvio	0,43	0,95	0,55	1,66	0,05
	CV %	8,8	14,8	17,3	12,0	3,8
21MD4440	Média	11,3	10,4	4,5	28,7	0,6
	Desvio	1,15	0,66	0,23	0,71	0,04

CV %	10,1	6,4	5,1	2,5	7,9
------	------	-----	-----	-----	-----

Legenda: 2-FURMET: 2-furanometanol; 3-CICLOPD: 3-metil-1,2-ciclopentanodiona; 5-FURCX: 5-(hidroximetil)-2-furanocarboxaldeido; AC. HEX: Ácido n-hexadecanóico; H-P-PIRAZ: Hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]-pirazina-1,4-diona.

Código tratamento: 1^{os} números (dia de coleta), Letras (MD maltodextrina, GA goma arábica, GCj goma cajueiro), XX (A.a.), XX (Temperatura); n^o de replicatas = 3, * n = 2, CV % = Coeficiente de variação percentual.

continuação Tabela 26.

Tratamento		2-FURMET	3-CICLOPD	MALTOL	5-FURCX	AC. HE
90MD4440	Média	7,9	7,0	4,4	16,9	0,8
	Desvio	0,58	0,81	0,11	1,17	0,14
	CV %	7,3	11,7	2,6	6,9	16,1
120MD4440	Média	9,1	9,5	4,2	16,5	1,4
	Desvio	*	*	*	*	*
	CV %	*	*	*	*	*

Legenda: 2-FURMET: 2-furanometanol; 3-CICLOPD: 3-metil-1,2-ciclopentanodiona; 5-FURCX: 5-(hidroximetil)-2-furanocarboxaldeido; AC. HEX: Ácido n-hexadecanóico; H-P-PIRAZ: Hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]-pirazina-1,4-diona.

Código tratamento: 1^{os} números (dia de coleta), Letras (MD maltodextrina, GA goma arábica, GCj goma cajueiro), XX (A.a.), XX (Temperatura); n^o de replicatas = 3, * n = 2, CV % = Coeficiente de variação percentual.

Tabela 27: Média, desvio e CV %, dos compostos monitorados no estudo de estabilidade química por CG-EM, para GA.

Tratamento		2-FURMET	3-CICLOPD	MALTOL	5-FURCX	AC. HE
0GA	Média	12,6	11,4	4,7	28,0	0,4
	Desvio	0,95	0,82	0,45	2,34	0,02
	CV %	7,5	7,2	9,7	8,4	6,1
7GA1125	Média	5,2	6,3	3,6	22,7	1,3
	Desvio	*	*	*	*	*
	CV %	*	*	*	*	*
21GA1125	Média	14,7	9,8	4,1	31,2	0,3
	Desvio	0,72	0,11	0,26	1,04	0,01
	CV %	4,8	1,2	6,3	3,3	2,4
90GA1125	Média	7,8	8,9	4,1	25,3	0,5
	Desvio	*	*	*	*	*
	CV %	*	*	*	*	*
120GA1125	Média	9,3	10,3	4,3	32,5	0,3
	Desvio	0,89	0,31	0,15	0,90	0,05
	CV %	9,6	3,1	3,4	2,8	19,2

Legenda: 2-FURMET: 2-furanometanol; 3-CICLOPD: 3-metil-1,2-ciclopentanodiona; 5-FURCX: 5-(hidroximetil)-2-furanocarboxaldeído; AC. HEX: Ácido n-hexadecanóico; H-P-PIRAZ: Hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]-pirazina-1,4-diona.

Código tratamento: 1^{os} números (dia de coleta), Letras (MD maltodextrina, GA goma arábica, GCj goma cajueiro), XX (A.a.), XX (Temperatura); n^o de replicatas = 3, * n = 2, CV % = Coeficiente de variação percentual.

continuação Tabela 27.

Tratamento		2-FURMET	3-CICLOPD	MALTOL	5-FURCX	AC. HE
7GA1140	Média	8,3	6,4	3,4	18,1	1,3
	Desvio	0,40	0,74	0,33	1,09	0,09
	CV %	4,8	11,6	9,5	6,0	6,8
21GA1140	Média	13,7	11,1	4,2	27,7	0,5
	Desvio	0,90	0,47	0,26	0,41	0,11
	CV %	6,5	4,2	6,1	1,5	21,7

90GA1140	Média	10,7	8,3	3,9	23,6	0,5
	Desvio	0,43	0,49	0,22	1,22	0,08
	CV %	4,0	5,9	5,6	5,2	15,6
120GA1140	Média	11,6	9,9	4,2	36,5	0,3
	Desvio	1,63	0,88	0,15	3,97	0,07
	CV %	14,1	8,9	3,5	10,9	27,9
7GA4425	Média	5,0	6,0	3,3	17,9	1,4
	Desvio	*	*	*	*	*
	CV %	*	*	*	*	*

Legenda: 2-FURMET: 2-furanometanol; 3-CICLOPD: 3-metil-1,2-ciclopentanodiona; 5-FURCX: 5-(hidroximetil)-2-furanocarboxaldeído; AC. HEX: Ácido n-hexadecanóico; H-P-PIRAZ: Hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]-pirazina-1,4-diona.

Código tratamento: 1^{os} números (dia de coleta), Letras (MD maltodextrina, GA goma arábica, GCj goma cajueiro), XX (A.a.), XX (Temperatura); n^o de replicatas = 3, * n = 2, CV % = Coeficiente de variação percentual.

continuação Tabela 27.

Tratamento		2-FURMET	3-CICLOPD	MALTOL	5-FURCX	AC. HE
21GA4425	Média	13,0	11,2	4,4	26,6	0,4
	Desvio	1,74	0,69	0,48	1,27	0,09
	CV %	13,4	6,2	10,9	4,8	20,2
90GA4425	Média	10,8	8,8	4,2	24,9	0,6
	Desvio	0,57	0,18	0,20	0,51	0,04
	CV %	5,3	2,1	4,7	2,0	6,7
120GA4425	Média	8,9	9,3	4,3	30,3	0,3
	Desvio	0,64	0,60	0,10	0,43	0,03
	CV %	7,2	6,5	2,4	1,4	13,3
7GA4440	Média	9,9	6,8	3,4	17,4	1,3
	Desvio	1,20	0,69	0,20	1,33	0,20
	CV %	12,1	10,2	5,8	7,6	15,0
21GA4440	Média	13,4	10,5	4,5	28,6	0,6
	Desvio	1,54	0,36	0,20	0,18	0,15

CV %	11,5	3,5	4,5	0,6	24,4
------	------	-----	-----	-----	------

Legenda: 2-FURMET: 2-furanometanol; 3-CICLOPD: 3-metil-1,2-ciclopentanodiona; 5-FURCX: 5-(hidroximetil)-2-furanocarboxaldeido; AC. HEX: Ácido n-hexadecanóico; H-P-PIRAZ: Hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]-pirazina-1,4-diona.

Código tratamento: 1^{os} números (dia de coleta), Letras (MD maltodextrina, GA goma arábica, GCj goma cajueiro), XX (A.a.), XX (Temperatura); n^o de replicatas = 3, * n = 2, CV % = Coeficiente de variação percentual.

continuação Tabela 27.

Tratamento		2-FURMET	3-CICLOPD	MALTOL	5-FURCX	AC. HE
90GA4440	Média	6,8	7,5	4,1	19,9	0,9
	Desvio	1,21	1,09	0,43	1,66	0,05
	CV %	17,9	14,4	10,6	8,4	5,1
120GA4440	Média	8,3	10,9	4,8	27,4	1,3
	Desvio	0,30	0,69	0,23	0,77	0,17
	CV %	3,6	6,3	4,8	2,8	13,5

Legenda: 2-FURMET: 2-furanometanol; 3-CICLOPD: 3-metil-1,2-ciclopentanodiona; 5-FURCX: 5-(hidroximetil)-2-furanocarboxaldeido; AC. HEX: Ácido n-hexadecanóico; H-P-PIRAZ: Hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]-pirazina-1,4-diona.

Código tratamento: 1^{os} números (dia de coleta), Letras (MD maltodextrina, GA goma arábica, GCj goma cajueiro), XX (A.a.), XX (Temperatura); n^o de replicatas = 3, * n = 2, CV % = Coeficiente de variação percentual.

Tabela 28: Média, desvio e CV %, dos compostos monitorados no estudo de estabilidade química por CG-EM, para GCj.

Tratamento		2-FURMET	3-CICLOPD	MALTOL	5-FURCX	AC. HE
0GCj	Média	13,6	11,6	4,8	38,9	0,6
	Desvio	0,63	1,23	0,55	2,01	0,06
	CV %	4,7	10,6	11,6	5,2	10,9
7GCj1125	Média	6,4	5,9	3,0	23,1	4,5
	Desvio	*	*	*	*	*
	CV %	*	*	*	*	*
21GCj1125	Média	14,2	10,2	4,1	29,3	0,6
	Desvio	0,81	0,71	0,42	1,25	0,05
	CV %	5,7	7,0	10,3	4,3	8,8
90GCj1125	Média	8,5	9,7	4,4	25,2	0,5
	Desvio	1,54	0,07	0,06	0,79	0,04
	CV %	18,2	0,7	1,3	3,1	9,2
120GCj1125	Média	9,4	9,5	4,2	30,9	0,6
	Desvio	0,26	0,35	0,09	0,38	0,07
	CV %	2,8	3,7	2,1	1,2	12,4

Legenda: 2-FURMET: 2-furanometanol; 3-CICLOPD: 3-metil-1,2-ciclopentanodiona; 5-FURCX: 5-(hidroximetil)-2-furanocarboxaldeído; AC. HEX: Ácido n-hexadecanóico; H-P-PIRAZ: Hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]-pirazina-1,4-diona.

Código tratamento: 1^{os} números (dia de coleta), Letras (MD maltodextrina, GA goma arábica, GCj goma cajueiro), XX (A.a.), XX (Temperatura); n^o de replicatas = 3, * n = 2, CV % = Coeficiente de variação percentual.

continuação Tabela 28.

Tratamento		2-FURMET	3-CICLOPD	MALTOL	5-FURCX	AC. HE
7GCj1140	Média	4,3	4,7	2,8	15,5	2,3
	Desvio	1,14	0,47	0,27	0,41	0,43
	CV %	26,3	10,0	9,8	2,6	18,9
21GCj1140	Média	12,5	11,0	4,7	36,7	0,5
	Desvio	1,60	1,36	0,58	3,22	0,09
	CV %	12,8	12,3	12,3	8,8	16,2

90GCj1140	Média	13,3	10,2	4,6	27,8	0,5
	Desvio	0,46	1,30	0,76	3,66	0,12
	CV %	3,5	12,8	16,3	13,2	25,0
120GCj1140	Média	9,9	9,6	4,3	28,9	0,6
	Desvio	0,53	0,39	0,07	0,62	0,10
	CV %	5,4	4,0	1,7	2,2	17,2
7GCj4425	Média	7,0	5,8	3,1	15,2	2,1
	Desvio	1,54	0,54	0,16	1,60	0,35
	CV %	22,0	9,2	5,0	10,5	16,7

Legenda: 2-FURMET: 2-furanometanol; 3-CICLOPD: 3-metil-1,2-ciclopentanodiona; 5-FURCX: 5-(hidroximetil)-2-furanocarboxaldeído; AC. HEX: Ácido n-hexadecanóico; H-P-PIRAZ: Hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]-pirazina-1,4-diona.

Código tratamento: 1^{os} números (dia de coleta), Letras (MD maltodextrina, GA goma arábica, GCj goma cajueiro), XX (A.a.), XX (Temperatura); n^o de replicatas = 3, * n = 2, CV % = Coeficiente de variação percentual.

continuação Tabela 28.

Tratamento		2-FURMET	3-CICLOPD	MALTOL	5-FURCX	AC. HE
21GCj4425	Média	11,4	10,6	4,5	27,7	0,5
	Desvio	0,85	0,41	0,25	0,75	0,03
	CV %	7,5	3,8	5,5	2,7	5,1
90GCj4425	Média	6,6	9,2	4,6	21,2	0,5
	Desvio	0,89	0,69	0,28	2,71	0,03
	CV %	13,5	7,6	6,0	12,7	5,5
120GCj4425	Média	8,5	10,1	4,6	29,0	0,7
	Desvio	0,68	0,16	0,11	0,68	0,04
	CV %	7,9	1,6	2,4	2,3	5,8
7GCj4440	Média	2,8	4,4	2,9	15,6	2,9
	Desvio	1,38	0,66	0,50	1,88	0,36
	CV %	48,7	15,2	17,1	12,0	12,5
21GCj4440	Média	16,7	11,6	5,4	31,7	0,6
	Desvio	0,62	0,81	0,38	3,01	0,06

CV %	3,7	7,0	7,0	9,5	10,0
------	-----	-----	-----	-----	------

Legenda: 2-FURMET: 2-furanometanol; 3-CICLOPD: 3-metil-1,2-ciclopentanodiona; 5-FURCX: 5-(hidroximetil)-2-furanocarboxaldeido; AC. HEX: Ácido n-hexadecanóico; H-P-PIRAZ: Hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]-pirazina-1,4-diona.

Código tratamento: 1^{os} números (dia de coleta), Letras (MD maltodextrina, GA goma arábica, GCj goma cajueiro), XX (A.a.), XX (Temperatura); n^o de replicatas = 3, * n = 2, CV % = Coeficiente de variação percentual.

continuação Tabela 28.

Tratamento		2-FURMET	3-CICLOPD	MALTOL	5-FURCX	AC. HE
90GCj4440	Média	6,7	8,9	5,2	17,3	1,0
	Desvio	0,12	0,18	0,17	0,52	0,14
	CV %	1,7	2,0	3,2	3,0	13,5
120GCj4440	Média	5,0	9,2	5,2	16,8	0,6
	Desvio	0,81	0,55	0,14	0,77	0,13
	CV %	16,2	6,0	2,6	4,6	20,7

Legenda: 2-FURMET: 2-furanometanol; 3-CICLOPD: 3-metil-1,2-ciclopentanodiona; 5-FURCX: 5-(hidroximetil)-2-furanocarboxaldeido; AC. HEX: Ácido n-hexadecanóico; H-P-PIRAZ: Hexahidro-3-(2-metil)pirrol[1,2-a]-pirazina-1,4-diona.

Código tratamento: 1^{os} números (dia de coleta), Letras (MD maltodextrina, GA goma arábica, GCj goma cajueiro), XX (A.a.), XX (Temperatura); n^o de replicatas = 3, * n = 2, CV % = Coeficiente de variação percentual.

