

7923156
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**Seleção de material de parede para a
microencapsulação de óleo essencial de
laranja (*Citrus sinensis*) através da secagem por
atomização**

DIEGO PALMIRO RAMIREZ ASCHERI *

Orientadora: Profa. Dra. Enny Therezinha Martucci *

PARECER

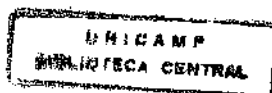
Este exemplar corresponde à
redação final da tese defendida por
DIEGO PALMIRO RAMIREZ
ASCHERI e aprovada pela
Comissão Julgadora em 07 de
julho de 1997.

Campinas, 07 de julho de 1997.

Enny Martucci
Profa. Dra. ENNY T. MARTUCCI
Presidente da Banca

**Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade
para Obtenção do Título de Doutor em Engenharia de
Alimentos**

Campinas, 1997



UNIDADE	CC
N.º CHAMADA:	TJUN CAMP
	R145s
V.	Ex.
1.000 80/	31544
	281193
	D ☒
	R\$ 11,00
	30/08/94
	CPD

CM-00100159-9

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

R145s

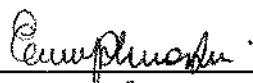
Ramirez Ascheri, Diego Palmiro

Seleção de material de parede para a
microencapsulação de óleo essencial de laranja (*Citrus
sinensis*) através da secagem por atomização / Diego
Palmiro Ramirez Ascheri. -- Campinas, SP: [s.n.], 1997.

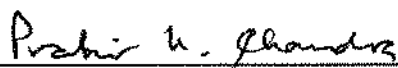
Orientador: Enny Therezinha Martucci
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Microencapsulação. 2.Atomização - secagem.
3.Essencias e óleos essenciais. 4.Óleo de laranja.
I.Martucci, Enny Therezinha. II.Universidade Estadual
de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.
III.Título.

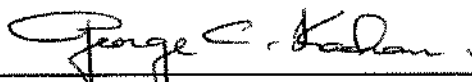
BANCA EXAMINADORA



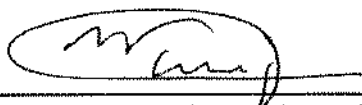
Prof.^a Dra. Emmy T. Martucci
(Orientador)



Prof. Dr. Prabir Kumar Chandra
(Membro)



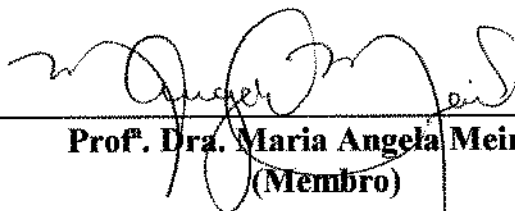
Prof. Dr. George Cury Kachan
(Membro)



Prof. Dr. Satoshi Tobinaga
(Membro)

Prof. Dr. Sílvio Luiz Onorio
(Membro)

Prof.^a Dra. Fernanda Xidieh Murr
(Membro)



Prof.^a Dra. Maria Angela Meirelles
(Membro)

Campinas, 07 de 07 de 1997

A mis padres : Anita Bona y Ernesto

A mis hermanos : José Luiz, Eduardo, Flora Isabel, Deyanira y Anita Alicia.

A mis sobrinos : Jorge Luiz, Karina, Kareen, Guillermo, José Eduardo, Anita L., Candy Diana, Katherine, Ketholin, Gêssica, Maria Esther y Daniel.

A mi esposa Marina Corali por su comprensión y cariño.

A mis hijos Diego D'ascheri y José Jair.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus por iluminar meus caminhos e ser o alimento da alma e do espírito.

Ao Departamento de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos, pela oportunidade concedida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos concedida.

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

À professora Enny Therezinha Martucci, pela orientação, interesse e amizade durante a realização deste trabalho.

A todos os professores e funcionários do DEA, que contribuíram de alguma forma, direta ou indiretamente para que este trabalho se concretizasse.

Aos colegas e amigos da pós-graduação, que foram motivos de felicidade e sumos criadores das mais belas lembranças que um ser humano possa guardar na alma e no coração.

Aos professores membros desta banca examinadora, pelas valiosas sugestões.

ÍNDICE

Página

ÍNDICE DE TABELAS	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
NOMENCLATURA.....	vi
RESUMO.....	x
SUMMARY	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1. Matéria-prima.....	4
2.1.1. Óleo essencial	4
2.1.2. Extração de óleo essencial de frutos cítricos	4
2.1.3. Óleo essencial de laranja	5
2.2. Microencapsulação	8
2.3. Seleção do material de parede	11
a) Goma arábica	11
b) Maltodextrina	13
c) Capsul	14
2.4. Processo de secagem	15
2.5. Isotermas de sorção de água.....	19
2.6. Estrutura superficial da partícula	22
2.6.1. Estimativa da taxa de secagem (dX_g/dt)	25

3. MATERIAL E MÉTODOS	28
3.1. Material.....	28
3.1.1. Matéria-prima.....	28
3.1.2. Equipamentos	28
3.1.3. Reagentes	32
3.2. Métodos	32
3.2.1. Características físicas da emulsão	32
3.2.1.1. Densidade	32
3.2.1.2. Tensão superficial.....	33
3.2.1.3. Viscosidade	33
3.2.1.4. Secagem	33
3.2.2. Características físicas e químicas das microcápsulas	34
3.2.2.1. Densidade	34
3.2.2.2. Umidade	34
3.2.2.3. Conteúdo de óleo.....	34
3.2.2.4. Sólidos totais.....	35
3.2.3. Curvas de secagem.....	35
3.2.4. Isotermas de adsorção	36
3.2.4.1. Determinação das isotermas de adsorção	36
3.2.4.2. Estabilidade das microcápsulas.....	36
3.2.4.3. Área superficial de adsorção de água das microcápsulas	37
3.2.5. Estrutura superficial das microcápsulas	37
3.2.6. Análise qualitativa e quantitativa do material ativo	42
3.2.6.1. Análise quantitativa	42

3.2.6.2. Análise qualitativa	44
3.2.7. Análise estatística	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1. Características físicas da emulsão.....	48
4.1.1. Densidade	48
4.1.2. Tensão superficial.....	50
4.1.3. Viscosidade	50
4.2. Características físicas e químicas das microcápsulas	59
4.3. Curvas de secagem.....	61
4.4. Isotermas de adsorção	70
4.4.1. Características de adsorção de água.....	70
4.4.2. Comparação entre as equações de sorção	75
4.4.3. Estabilidade das microcápsulas.....	83
4.5. Estrutura superficial das microcápsulas	88
4.5.1. Estrutura superficial	88
4.5.2. Estimativa do parâmetro θ	90
4.5.3. Retenção do material ativo	92
5. CONCLUSÕES	96
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
ANEXOS	107

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
TABELA 1 - Equações de transferência de calor e massa e quantidade de movimento de gotículas de soluções aquosas aplicadas na atomização.....	27
TABELA 2 - Composição das emulsões de óleo essencial de laranja.....	29
TABELA 3 - Condições de operação na secagem por atomização das diferentes emulsões estudadas.	34
TABELA 4 - Equações usadas para calcular as propriedades físicas da água e do ar de secagem.	40
TABELA 5 - Números adimensionais utilizados durante a secagem das diferentes emulsões.	43
TABELA 6 - Correlações do fator de atrito em função do Re.	44
TABELA 7 - ANOVA dos dados experimentais.....	45
TABELA 8 - Avaliação da precisão dos ensaios experimentais através do coeficiente de variação (CV)	46
TABELA 9 - Equações de isotermas de sorção de água de dois e três parâmetros mais utilizados para materiais biológicos.....	47
TABELA 10 - Densidade (ρ_g) das emulsões de óleo essencial de laranja E ₁ , E ₂ e E ₃ , com a temperatura e o conteúdo de água *.	49
TABELA 11 - Tensão superficial (σ_g) das emulsões de óleo essencial de laranja E ₁ , E ₂ e E ₃ , com a temperatura.....	51
TABELA 12 - Viscosidade (μ_g) com a temperatura e o conteúdo de água das emulsões de óleo essencial de laranja E ₁ , E ₂ e E ₃	53

TABELA 13 - Equação tipo Arrhenius e coeficiente de determinação (r^2) para a viscosidade em função à temperatura das diferentes emulsões de óleo essencial de laranja.....	57
TABELA 14 - Equação tipo exponencial e coeficiente de determinação (r^2) para a viscosidade em função do conteúdo de água (C) das diferentes emulsões de óleo essencial de laranja.....	58
TABELA 15 - Características físicas e químicas das amostras de microcápsulas de óleo essencial de laranja (M_1, M_2 e M_3)*.	60
TABELA 16 - Diâmetro das microcápsulas de óleo essencial de laranja.	61
TABELA 17 - Umidade (X) e da taxa de secagem (W_0) das emulsões E_1, E_2 e E_3 durante a secagem com lâmpada infravermelha *.....	62
TABELA 18 - Umidade (X) e do período da taxa constante de secagem (PTCS) das emulsões E_1, E_2 e E_3 durante a secagem com lâmpada infravermelha.....	65
TABELA 19 - Umidade de equilíbrio (X_e) e desvio padrão (DP), em várias temperaturas e valores de atividade de água (a_w), das microcápsulas de óleo essencial de laranja (M_1) obtidas pela secagem por atomização da emulsão E_1*.	71
TABELA 20 - Umidade de equilíbrio (X_e) e desvio padrão (DP), em várias temperaturas e valores de atividade de água (a_w), das amostras das microcápsulas de óleo essencial de laranja (M_2) obtidas pela secagem por atomização da emulsão E_2*.	72
TABELA 21 - Umidade de equilíbrio (X_e) e desvio padrão (DP), em várias temperaturas e valores de atividade de água (a_w), das amostras das microcápsulas de óleo essencial de laranja (M_3) obtidas pela secagem por atomização da emulsão E_3*.	73

TABELA 22 - Valores dos parâmetros, da média percentual dos módulos dos erros (P) e do coeficiente de determinação (r^2) das equações de sorção, em várias temperaturas, para a amostra das microcápsulas M ₁	76
TABELA 23 - Valores dos parâmetros, da média percentual dos módulos dos erros (P) e do coeficiente de determinação (r^2) das equações de sorção, em várias temperaturas, para a amostra das microcápsulas M ₂	77
TABELA 24 - Valores dos parâmetros, da média percentual dos módulos dos erros (P) e do coeficiente de determinação (r^2) das equações de sorção, em várias temperaturas, para a amostra das microcápsulas M ₃	78
TABELA 25 - Valores das constantes (X_{mo} e e_1) e do coeficiente de determinação (r^2) da equação tipo Arrhenius.....	84
TABELA 26 - Valores de conteúdo de umidade (MG) e área superficial (Ar) na camada monomolecular das microcápsulas de óleo essencial de laranja das amostras M ₁ , M ₂ e M ₃	87
TABELA 27 - Umidade de equilíbrio (X_e) correspondentes ao segundo ponto de inflexão das isotermas de adsorção de água ($a_w = 0,40$), das microcápsulas de óleo essencial de laranja das amostras M ₁ , M ₂ e M ₃	88
TABELA 28 - Porcentagem relativa dos principais componentes aromatizantes do óleo essencial de laranja retidos nas microcápsulas das amostras M ₁ , M ₂ e M ₃	94
TABELA 29 - Valor percentual de perda dos principais componentes do material ativo após a secagem por atomização das emulsões E ₁ , E ₂ e E ₃	94

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 - Esquema representativo de um secador por atomização.	10
FIGURA 2 - Curvas de secagem de gotículas em secador por atomização.....	17
FIGURA 3 - Isoterma de adsorção de água de microcápsulas de óleo essencial de laranja. Fonte.	21
FIGURA 4 - Dimensões do secador por atomização.....	30
FIGURA 5 - Atomizador rotativo.....	31
FIGURA 6 - Tensão superficial (σ_g) com a temperatura das emulsões de óleo essencial de laranja E ₁ , E ₂ e E ₃	52
FIGURA 7 - Viscosidade (μ_g) com a temperatura das emulsões de óleo essencial de laranja. (a) Emulsão E ₁ , (b) emulsão E ₂ e (c) emulsão E ₃	54
FIGURA 8 - Viscosidade (μ_g) com o conteúdo de água das emulsões de óleo essencial de laranja. (a) Emulsão E ₁ , (b) emulsão E ₂ e (c) emulsão E ₃	55
FIGURA 9 - Efeito combinado temperatura-conteúdo de água sobre a viscosidade (μ_g) de emulsão de óleo essencial de laranja. (a) Emulsão E ₁ , (b) emulsão E ₂ e (c) emulsão E ₃	56
FIGURA 10 - Curvas de secagem das emulsões de óleo essencial de laranja (E ₁ , E ₂ e E ₃) obtidas através da secagem com lâmpada infravermelha.....	63
FIGURA 11 - Período da taxa constante de secagem (PTCS) e curva de regressão polinomial do período de taxa decrescente de secagem (PTDS) da emulsão E ₁	66

FIGURA 12 - Período da taxa constante de secagem (PTCS) e curva de regressão polinomial do período de taxa decrescente de secagem (PTDS) da emulsão E₂.	67
FIGURA 13 - Período da taxa constante de secagem (PTCS) e curva de regressão polinomial do período de taxa decrescente de secagem (PTDS) da emulsão E₃.	68
FIGURA 14 - Isotermas de adsorção de água das amostras das microcápsulas de óleo essencial de laranja. (a) M₁, (b) M₂ e (c) M₃, calculadas com a equação de GAB.	74
FIGURA 15 - Isotermas de adsorção das microcápsulas da amostra M₁.	79
FIGURA 16 - Isotermas de adsorção das microcápsulas da amostra M₂.	80
FIGURA 17 - Isotermas de adsorção das microcápsulas da amostra M₃.	81
FIGURA 18 - Variação da umidade de equilíbrio com a temperatura na camada monomolecular.	85
FIGURA 19 - Microcápsulas mostradas em microscópio eletrônico de varredura. a) Amostras M₁, b) amostra M₂ e c) amostra M₃.	89
FIGURA 20 - Parâmetro θ frente ao tempo de secagem das diferentes emulsões estudadas (E₁, E₂ e E₃).	91
FIGURA 21 - Perfil da cromatografia gasosa do óleo essencial de laranja. a) Matéria-prima, b) microcápsula M₁, c) microcápsula M₂ e d) microcápsula M₃.	93

NOMENCLATURA

A ,	área transversal do atomizador, m^2
A_{H_2O}	área superficial da molécula de água, m^2
A_r	área superficial das microcápsulas, m^2
A, B, C, a ,	constantes
A_g ,	área da gotícula, m^2
a_w ,	atividade de água
C ,	constante de Guggenheim,
C_{ag} ,	calor específico da água, $J/kg.K$
C_g ,	calor específico da gotícula, $J/kg.K$
C_M ,	calor específico das microcápsulas, $J/kg.K$
C_{pa} ,	calor específico do ar de secagem, $J/kg.K$
C_u ,	calor úmido do ar de secagem, $J/kg.K$
C_v ,	calor específico do vapor de água, $J/kg.K$
C_1 ,	constante relacionada a efeitos térmicos
D_{ag} ,	coeficiente de difusão de água, m^2/s
D_{at} ,	diâmetro do atomizador, m
D_g ,	diâmetro da gotícula, m
E ,	módulo de desvio relativo médio
EE ,	conteúdo de conteúdo de óleo, $kg\text{ lipídeos}/kg\text{ ms}$
f_D ,	fator de atrito, adimensional

g,	aceleração devido à gravidade, m/s^2
h_c,	coeficiente de transferência de calor por convecção, $W/m^2.K$
K,	fator de correção, adimensional
k_A,	condutividade térmica do ar de secagem, $W/m.K$
k_g,	coeficiente de transferência de massa, m/s
M,	taxa de umidade, kg/s
MG,	umidade de equilíbrio, mol de água/mol de glicose
m_{ag},	massa de água contido na gotícula, kg
m_g,	massa da gotícula, kg
m_s, m_p,	massa da gotícula após a secagem, kg
n,	constante
N,	número de Avogadro, moléculas/kg mol
NP,	número de pontos experimentais
Nu,	número de Nusselt, adimensional
N_p,	número de gotículas por unidade de tempo, s^{-1}
PMAG,	peso molecular da água, $kg/kg\ mol$
PMG,	peso molecular da glicose, $kg/kg\ mol$
Pr,	número de Prandtl, adimensional
PTCS,	período da taxa constante da secagem, $kg\ \acute{a}g/m^2.s$
PTDS,	período da taxa decrescente da secagem, $kg\ \acute{a}g/m^2.s$
Re,	números de Reynolds, adimensional
R_g,	raio da gotícula, m
R_s, R_p,	raio da gotícula após a secagem, m

Sc,	número de Schmidt, adimensional
Sh,	número de Sherwood, adimensional
ST,	conteúdo de sólidos totais, kg sol./ kg ms
T_a,	temperatura do ar de secagem, °C ou K
t,	tempo de secagem da gotícula, s
T_g,	temperatura da gotícula, °C
u_a,	velocidade do ar de secagem, m/s
u_g,	velocidade da gotícula, m/s
u_{gax},	velocidade axial da gotícula, m/s
u_{gR},	velocidades radial da gotícula, m/s
u_{gt},	velocidade tangencial da gotícula, m/s
v_d,	velocidade de formação de dobras, m/s
v_{esf},	velocidade de formação da esfericidade da gotícula, m/s
V_a,	volume do ar de secagem ao redor da gotícula, m ³
V_g,	volume da gotícula, m ³
X_g,	umidade da gotícula em base seca, kg ág/kg ms
X_c,	umidade crítica, kg ág/kg ms
X_e,	umidade de equilíbrio, kg ág/kg ms
X_{em},	umidade da emulsão, kg ág/kg ms
X_{est, l},	umidade de equilíbrio estimado, kg ág/kg ms
X_l,	umidade de equilíbrio experimental, kg ág/kg ms
X'_g,	umidade em base úmida das gotículas, kg ág/kg mu

X'_M ,	umidade em base úmida das microcápsulas, kg ág/kg mu
X_m ,	umidade na camada monomolecular das microcápsulas, kg ág/kg ms
Y ,	umidade do ar de secagem, kg ág/kg a s
Y^* ,	umidade saturada do ar de secagem, kg ág/kg a s
Z ,	variável dependente qualquer
ρ ,	densidade relativa, adimensional
ρ_{aq} ,	densidade da água, kg/m ³
ρ_a ,	densidade do ar, kg/m ³
ρ_g ,	densidade da emulsão, gotícula, kg/m ³
ρ_p, ρ_s ,	densidade da gotícula após a secagem, kg/m ³
λ ,	entalpia específica de vaporização, J/kg
ξ ,	parâmetro da equação (27)
θ ,	mudanças na estrutura superficial da gotícula, adimensional
σ_g ,	tensão superficial da emulsão, gotícula, N/m
μ_g ,	viscosidade aparente da emulsão, gotícula, Pa.s
μ_a ,	viscosidade do ar de secagem, Pa.s
ω ,	velocidade de rotação do atomizador, r.p.s.
ms ,	matéria seca
a s ,	ar seco.

RESUMO

No presente trabalho procedeu-se as comparações de agentes microencapsulantes, material de parede (mp), na microencapsulação de óleo essencial de laranja (material ativo) através do processo de secagem por atomização.

Foram preparadas três amostras de emulsão pela adição de óleo essencial de laranja a uma solução aquosa do mp composta de capsul (5,0, 0,0 e 10,0%), goma arábica (5,0, 10,0 e 0,0%) sendo constante para as três amostras maltodextrina (36,0%), água (44,0%) e óleo essencial (10,0%).

A seleção do mp foi feita comparando as características físicas das emulsões (densidade, viscosidade e tensão superficial), com as características físicas (densidade, teor de umidade, sólidos totais, conteúdo de óleo e tamanho de partícula) das microcápsulas produzidas.

Foram avaliadas as curvas de secagem das emulsões, as características de adsorção de água a diferentes temperaturas 30, 40 e 50 °C e a estabilidade e estrutura superficial das microcápsulas frente a retenção do óleo essencial de laranja.

A microencapsulação foi obtida pela secagem por atomização, com temperaturas de 220 °C e 110 °C do ar de entrada e de saída da câmara de secagem, respectivamente, e com atomizador rotativo (20.000 rpm).

A comparação das microcápsulas obtidas a partir das três amostras de emulsão mostrou que aquela preparada com 10,0% de capsul e 0,0% de goma arábica apresentou o melhor resultado. A viscosidade desta mistura de mp foi menos afetada pelas variações de temperatura, diminuindo o período de taxa

constante de secagem com maior umidade após a secagem. As microcápsulas obtidas apresentaram maior retenção de óleo essencial, menor higroscopicidade e dobras superficiais menos pronunciadas decorrentes do menor entumescimento das gotículas durante a secagem.

SUMMARY

The present work is an experimental development to study the performance of the encapsulating agents for essential oil of orange in a spray dryer. The dried emulsion was prepared by adding the oil to an aqueous solution of the wall material. Three different cases were studied having capsul (5,0%, 0,0% and 10,0%) and arabic gum (5,0%, 10,0% and 0,0%) with 36,0% maltodextrin, 44,0% water and 10,0% essential oil. Retention of active material (essential oil) was the key to evaluate drying curves, water adsorption (at 30, 40 and 50 °C) and stability of structural surface of microcapsules. The choice of wall material made by physical properties of emulsions (density, viscosity and surface tension) as they related to physical characteristics of the microcapsules produced (density, moisture content, oil content, total solids content and particle size). The spray drying process used 220 °C at the inlet and the exit air temperature out of the drying chamber was observed at 100 °C while rotation of atomizer was 20.000 r.p.m. Best results were for microcapsules obtained from the emulsion with 10,0% capsul and 0,0% arabic gum. Viscosity of these samples was the one least affected by temperature thus diminishing the drying at constant rate with higher moisture retention. These microcapsules showed higher essential oil retention, lower hygroscopicity and less folds on the surface due to drop in swelling effect during drying.

1. INTRODUÇÃO

O óleo essencial de laranja (material ativo) é constituído basicamente de uma mistura de hidrocarbonetos terpênicos e compostos oxigenados os quais são quimicamente instáveis, representando 5 a 10% do óleo, e são os principais responsáveis pelo sabor característico do óleo essencial. Devido ao seu caráter não-saturado os compostos terpênicos e sesquiterpênicos oxidam-se facilmente sob a influência do ar, luz e umidade (SÁNCHEZ et alii, 1994), contribuindo para a rancidez dos produtos elaborados com o óleo essencial.

No Brasil, na maioria das vezes, o óleo essencial de laranja é utilizado na forma líquida para a industrialização de produtos farmacêuticos, cosméticos e alimentícios e, como tal, muitas vezes encontra-se exposto a condições ambientais desfavoráveis a suas características físicas, químicas e sensoriais. A perda destas características também induzem a perdas econômicas, aumento dos custos de produção e principalmente a obtenção de produtos de baixa qualidade sensorial.

Perante estes problemas, nos últimos anos têm sido estudado diversos mecanismos de proteção do óleo essencial. A microencapsulação do óleo essencial de laranja através da secagem por atomização tem levado a numerosas pesquisas onde foram estudadas as condições do processo e a natureza da composição do material microencapsulante, comumente chamado de material de parede, e a influência destes na retenção do material ativo (BANG & REINECCIUS, 1990; ROSENBERG et alii, 1990; BHANDARI et alii, 1992; e outros).

A teoria de retenção do material ativo explica que este volatiliza pouco durante a secagem se o material de parede formar, rapidamente, um filme semi permeável em torno das gotículas das emulsões atomizadas, de modo a permitir a difusividade da água enquanto retém o material ativo (KING, 1994).

Se este filme semi permeável forma microcápsulas isentas de qualquer deformação superficial, maior será a efetividade do material de parede na retenção do material ativo. A avaliação dos componentes do material de parede depende da concentração da mistura e dos parâmetros do processo que influenciam na formação da estrutura superficial das microcápsulas; um material de parede é adequado quando o produto final é constituído de microcápsulas íntegras, isto é, se o material ativo ficar completamente envolvido e protegido do ambiente pelo material de parede. Como cita ROSENBERG & YOUNG (1993) a funcionalidade das microcápsulas é criticamente dependente da sua estrutura superficial .

No Brasil tem-se pouca informação de pesquisas feitas sobre a seleção de material de parede para a microencapsulação de óleo essencial de laranja, a exceção do recente trabalho realizado por CHUMPITAZ (1995) e, muito menos, sobre a estrutura superficial das microcápsulas após a secagem por atomização da emulsão (veículo microencapsulante composto de material de parede, material ativo e água), e como este influencia a retenção do óleo essencial e as características de adsorção de água e a estabilidade no produto final.

Por estas razões é mister avaliar emulsões com diferentes concentrações de componentes, visando obter um material de parede com as melhores propriedades microencapsulantes. O presente trabalho comparou o desempenho de materiais de parede na microencapsulação de óleo essencial de laranja através da secagem por atomização, utilizando três emulsões contendo capsul, maltodextrina e goma arábica, em diferentes concentrações. A adequação destes componentes foi avaliada através de:

- Características físicas das emulsões e das microcápsulas de óleo essencial de laranja;
- curvas de secagem das emulsões;

- isothermas de adsorção de água e estabilidade das microcápsulas de óleo essencial de laranja, e;
- avaliação da tendência de formação de dobras superficiais das partículas, em função da viscosidade, tensão superficial e taxa de secagem das emulsões e verificação da hipótese "menor a tendência de formação de dobras na superfície das microcápsulas, maior a retenção de material ativo".

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Matéria-prima

2.1.1. Óleo essencial

Há cerca de 15 séculos os óleos essenciais são conhecidos e estudados. Sua aplicação é diversa e tem evoluído através dos tempos, de aplicações medicamentos e óleos religiosos até extração e concentração dos princípios voláteis naturais para uso em alimentos, bebidas e perfumes. Sua definição original era “destilação fracionada de produtos naturais derivados de flores, brotos, folhas, cascas, raízes, ramos, nozes e frutas”. A International Standard Organization (BICK, 1985), define os óleos essenciais como sendo produtos aromáticos obtidos:

a) Por destilação com corrente de vapor de produtos vegetais de origem botânica específica, por compressão mecânica do pericarpo das frutas cítricas e por separação do estágio aquoso por processos físicos.

b) Pela ampliação de outros produtos aromáticos obtidos de produtos vegetais por outros processos de destilação, por destilação fracionada ou submetidos durante o tratamento a processos tais como filtração, centrifugação ou retificação, para obter concentração seletiva do óleo ou para eliminar certos componentes dos extratos.

2.1.2. Extração de óleo essencial de frutos cítricos

O flavedo da fruta cítrica é a parte que se encontra entre a epiderme celulósica e o albedo - parte branca constituída de células parenquimatosas. Na área logo abaixo da camada epidérmica existe um arranjo especial das células

formando uma espécie de bolsa, onde está alojado o óleo essencial. Para sua extração basta uma simples ruptura da epiderme para que o óleo aflore para a parte externa da fruta. Basicamente existem dois sistemas de extração do óleo essencial: a frio e por destilação (BARROS et alii, 1986).

No Brasil, a extração do óleo essencial da casca de frutos cítricos é feita principalmente por processo de compressão a frio o qual produz o óleo denominado "cold pressed oil". Mediante pressão, o suco e o óleo dos frutos são expelidos simultaneamente, sem se misturarem. O óleo essencial é arrastado por jato de água formando uma emulsão que também contém pectinas insolúveis e fragmentos de casca. Estes sólidos são removidos e a emulsão contendo de 1% a 3% de óleo é conduzida a uma centrífuga separadora obtendo-se uma fase leve rica em óleo, uma fase pesada rica em água e o lodo de descarte rico em pectina e sólidos insolúveis. A fração leve contendo de 70% a 80% de óleo é concentrada por centrifugação. O óleo essencial é então conduzido a tanques de aço inoxidável onde é misturado e mantido a -15 °C por no mínimo 20 dias. Dessa forma a cera é separada do óleo que é estocado em câmaras frias a temperaturas de 0 °C a +5 °C (BARROS et alii, 1986).

2.1.3. Óleo essencial de laranja

O Brasil segue os padrões estabelecidos pela INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION (1976) para a extração do óleo essencial da laranja o que o define como óleo essencial obtido por compressão a frio ("cold pressed") do pericarpo do fruto *Citrus sinensis*, Osbeck (Laranja pêra), família *Rutaceae* (BARROS et alii, 1986).

O óleo essencial de laranja extraído por compressão a frio está constituído fundamentalmente de misturas de hidrocarbonetos dos grupos monoterpenos, sesquiterpenos e compostos oxigenados tais como: aldeídos,

álcoois, cetonas, ácidos, ésteres, éteres e pequenas porcentagens de resíduos viscosos tais como ceras e parafinas (SÁNCHEZ et alii, 1994).

A composição quantitativa dos óleos essenciais cítricos varia, principalmente, de acordo com o período de produção da fruta. JOHNSON & VORA, (1983) publicaram a seguinte tabela de dados de óleo essencial de laranja pêra:

Etanol	0,1%
Acetato de etila	50,0 ppm
Acetal	20,0 ppm
Hexanal	200,0 ppm
Butirato de etila	0,1%
Trans - 2 - hexanal	50,0 ppm
α - pineno	0,4%
Sabineno	0,4%
Mirceno	1,8%
Octanal	0,5%
δ - limoneno	93,5%
Linalol	0,6%
Decanal	0,2%
Neral	0,1%
Geranial	0,1%
Valenceno	1,7%

Em 1986 BARROS et alii apresentaram uma relação dos principais componentes do óleo essencial de laranja pêra de origem brasileira extraído por compressão a frio. Os componentes identificados neste óleo em ordem decrescente quantitativa são:

δ - limoneno	91,0 - 93,0%
Mirceno	3,0 - 3,3%
α - pineno	0,8 - 1,0%
Sabineno	0,4 - 0,7%
Linalol	0,4 - 0,6%
Decanal	0,2 - 0,3%
Octanal	- 0,1%
α - terpineol	- 0,1%

Recentemente, SÁNCHEZ et alii (1994) usando cromatografia gasosa para a análise quantitativa e o método espectroscópico para análise qualitativa do óleo essencial de laranja pêra, extraído por compressão a frio, identificaram os seguintes componentes:

α - pineno	1,4%
Sabineno	0,4%
Mirceno/Octanal	4,3%
β - felandreno	0,2%
Limoneno	91,4%
γ - terpineno	> 0,1%
l - octanal	> 0,1%
Nonanal	> 0,1%
Linalol	0,8%
Citronelal	0,1%
Terpinen - 4 - ol	> 0,1%
α - terpineol	0,1%
Decanal	0,4%
Acetato de Etilo	> 0,1%
Neral/carvona	0,1%
Geraniol	> 0,1%
Geranial	0,2%
Dodecanal	0,1%

β - cariofileno	> 0,1%
Tetradecanal	> 0,1%
Valenceno	0,1%
β - sinensal	0,1%
α - sinensal	> 0,1%
Nootkatona	> 0,1%

A presença dos hidrocarbonetos monoterpênicos e sesquiterpênicos conferem ao óleo essencial de laranja certas desvantagens como: tendência à rancificação e perda do aroma natural devido à oxidação sob a influência do ar, luz e umidade ambiente. Mesmo um baixo grau de oxidação muda radicalmente as características dos voláteis do óleo essencial.

O óleo essencial de laranja é utilizado devido aos voláteis na indústria alimentícia para sorvetes, gelatinas, licores, balas, caramelos e similares, biscoitos doces, bombons, pós para refrescos, refrescos e refrigerantes, e na indústria de perfumes. Em medicamentos é utilizado como expectorante (BARROS, et alii, 1986, BICK, 1985).

A maioria dos produtos como pós para gelatinas, refrescos, bolos, etc., requerem o óleo essencial de laranja sob forma de pó com escoamento livre. Neste caso, o óleo essencial tem que ser adsorvido num material sólido ou ser microencapsulado.

2.2. Microencapsulação

A encapsulação é definida como um processo físico de envolvimento do material ativo; neste caso, óleo essencial de laranja, por um polímero inerte, conhecido como material de parede, que serve para evitar a perda dos componentes voláteis ou confere proteção a fatores que possam causar a deterioração do óleo essencial e também serve para estabilizar o óleo e permitir a

liberação controlada de seus componentes do material ativo sob condições determinadas (ROSENBERG et alii, 1990; SNAHIDI & HAN, 1993).

Quando o produto obtido consiste de partículas de tamanho menor do que 5.000 μm estas partículas são classificadas como microcápsulas e a técnica chamada de microencapsulação (BAKAN, 1973).

SNAHIDI & HAN (1993) apresentaram uma revisão sobre as diferentes técnicas de microencapsulação de ingredientes alimentícios, dos diferentes materiais de parede utilizados para o processo, características das microcápsulas, mecanismos de controle da liberação dos voláteis e a eficácia da proteção/estabilidade das microcápsulas. Das técnicas de microencapsulação mencionadas as mais importantes foram: coaservação e inclusão molecular que envolvem processos físico-químicos; secagem por atomização, liofilização e extrusão que envolvem processos físicos.

De acordo com DZIEZAK (1988) a microencapsulação através da secagem por atomização é a técnica mais utilizada na indústria de alimentos.

A secagem por atomização também conhecida como secagem por aspersão consiste na transformação do material do estado líquido para o sólido, sob forma de pó, através da dispersão de gotículas que contatam ar quente dentro de uma câmara. O material a ser seco pode estar sob forma de solução, suspensão, emulsão ou pasta resultando partículas isoladas, grânulos ou aglomerados; estas formas dependem das propriedades físicas e químicas do material, do projeto e operação do secador (MASTERS, 1985).

A microencapsulação do óleo essencial de laranja através do processo de secagem por atomização (Figura 1), envolve as operações de emulsificação do

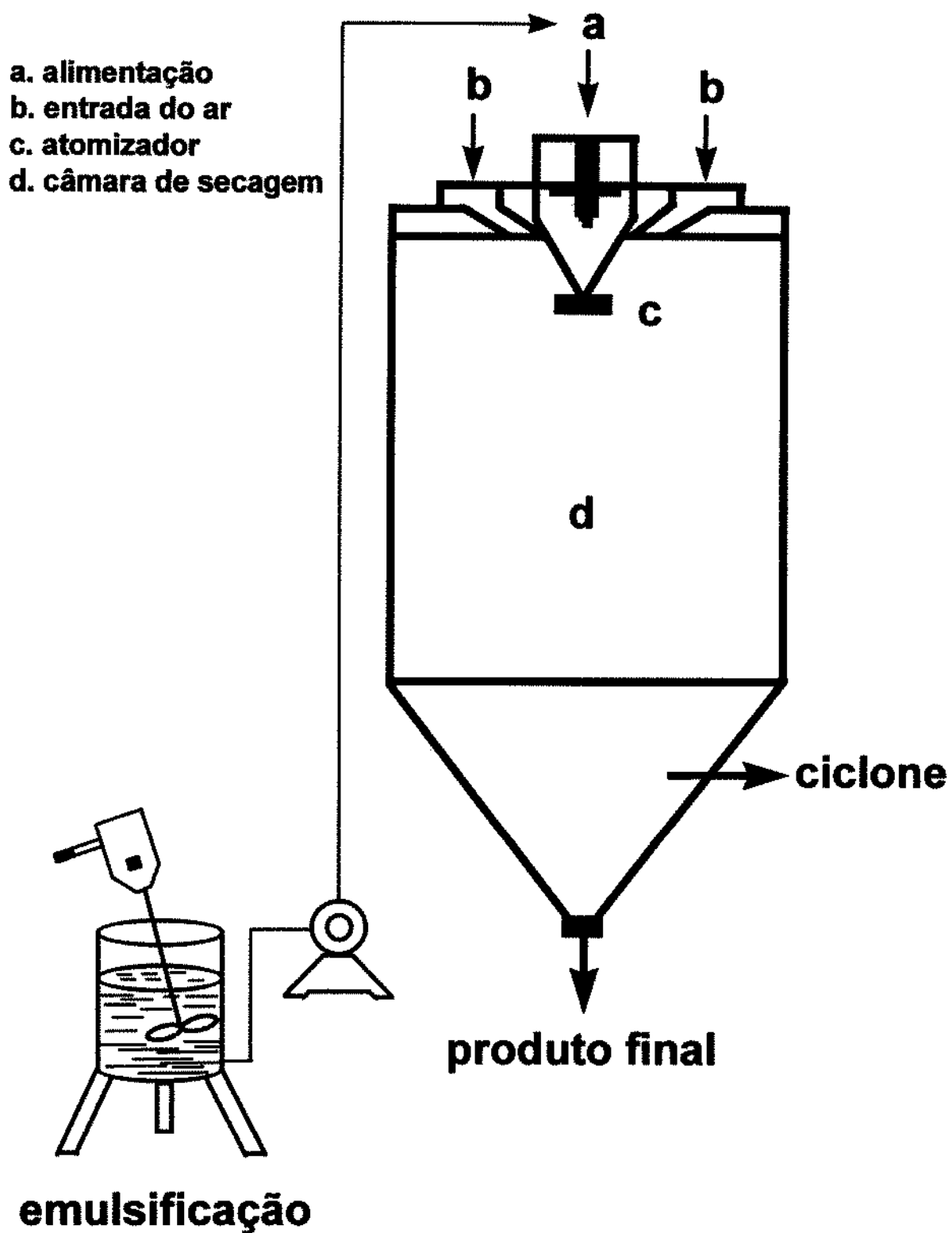


FIGURA 1 - Esquema representativo de um secador por atomização.

material ativo com a solução aquosa do material de parede, e atomização dentro da câmara de secagem seguida da secagem das gotículas atomizadas (HEATH, 1982; RISCH & REINECCIUS, 1988).

2.3. Seleção do material de parede

A variedade de componentes do material de parede comumente usados para alimentos é limitada e inclui gomas naturais, carboidratos, proteínas, ceras e alguns polímeros naturais quimicamente modificados (BAKAN, 1973).

De acordo com KING et alii (1976) para um material de parede ter desempenho adequado deverá preencher as seguintes condições:

- proteger o material ativo da oxidação, luz e umidade durante a vida de prateleira,
- impedir a perda dos componentes voláteis e,
- ter capacidade para envolver o material ativo, resultando um pó de escoamento livre com facilidade de manuseio e incorporação em misturas alimentícias secas.

Segundo BANG & REINECCIUS (1990) os principais materiais de parede utilizados na microencapsulação de óleos essenciais cítricos são: goma arábica, maltodextrina e capsul.

a) Goma arábica

A goma acácia, comumente chamado de goma arábica, é um coloide vegetal obtido da exsudação dos troncos e ramos de uma planta leguminosa da família Acácia (THEVENET, 1988).

A goma arábica é um polímero composto principalmente de ácido D-glucurônico, L-ramnose, D-galactose e L-arabinose, com cerca de 5% de proteína responsável pela propriedade emulsificante da goma. Uma propriedade interessante e única desta goma é a sua baixa viscosidade em soluções aquosas. Muitas outras gomas produzem soluções com alta viscosidade em concentrações tão baixas como 1%. Embora os amidos modificados sejam superiores à goma arábica na estabilidade da emulsão, esta serve para produzir emulsões menos estáveis. Comparada com a maltodextrina, a goma arábica apresenta retenção superior de aromas durante a secagem. A proteção contra oxidação dos aromas, através da goma arábica, varia de acordo com a sua fonte (SNAHIDI & HAN, 1993).

Embora este polímero tenha sido historicamente preferido como material de parede, devido as flutuações na sua eficácia e aumento de custo, escolhas alternativas tem sido examinadas (KING et alii, 1976).

A goma arábica não é tão eficaz quanto a mistura amido modificado/sólido de xarope de milho e inferior as misturas das gomas originadas do Oeste da África (REINECCIUS, 1991).

As vantagens da goma arábica com relação as suas propriedades físicas são:

- alta solubilidade em água (acima de 50%),
- estabilidade em acidez média ($\text{pH} > 3$),
- adesividade e ligadura,
- formação de película e
- característica de superfície ativa.

Nas indústrias de aromas, as gomas arábicas são usadas como estabilizantes e emulsificantes para preparar concentrados para bebidas e como agente encapsulante para produzir aromas sob forma de pó, garantindo efetiva proteção contra oxidação, hidrólise, e outras reações químicas induzidas por variação de temperatura, pH, etc. (THEVENET, 1988).

b) Maltodextrina

A Food and Drug Administration (FDA) qualifica a maltodextrina $[(C_6H_{12}O_5)_n \cdot H_2O]$ como um polímero sacarídeo nutritivo não doce que consiste de unidades D-glicose ligadas principalmente por cadeia α 1-4 e que tem dextrose equivalente (DE) menor que 20. Apresenta-se como pó branco ou solução concentrada pela hidrólise parcial do amido de milho com ácidos e/ou enzimas. As propriedades funcionais da maltodextrina são (KENYON & ANDERSON, 1988):

- Estabilização da emulsão. As maltodextrinas não têm capacidade emulsificante (propriedades lipofílicas e hidrofílicas), por isso são usualmente combinadas com emulsificantes, como a goma arábica ou amidos especialmente modificados para fornecer a necessária estabilidade da emulsão.

- Propriedade de formação de película. Na encapsulação de voláteis, a qualidade do produto final é afetada pela facilidade do material de parede formar película ou membrana seletiva em torno do material ativo e pela qualidade da película e sua capacidade de proteção do material ativo.

- Higroscopicidade. A maltodextrina com a DE baixa não é muito higroscópica, mas tem custo maior; aromatizantes microencapsulados com este material fornecem pós de escoamento livre; a higroscopicidade aumenta com o aumento da DE.

- Viscosidade. A viscosidade e a solubilidade podem ser as duas características mais importantes de um material de parede. O aumento dos sólidos na alimentação do secador com relação constante sólidos/aroma pode aumentar a eficiência econômica da operação. A viscosidade das emulsões de maltodextrina é baixa e decresce com o aumento da DE.

- Liberação de componentes voláteis. Óleos essenciais microencapsulados encontram aplicação em toda a indústria de alimentos. As maltodextrinas têm excelente solubilidade em água fria e seu uso na microencapsulação de aromas proporciona rápida liberação dos mesmos, principalmente para bebidas.

- Baixo custo. As maltodextrinas têm menor custo do que a maioria dos outros materiais de parede utilizados na indústria de alimentos.

c) Capsul

De acordo com REINECCIUS (1991) o amido hidrolizado é apenas hidrofílico não apresentando propriedades emulsificantes, que para tal, deve conter os grupos lipofílicos e hidrofílicos. Diante deste fato foram realizadas pesquisas para modificar quimicamente os amidos incorporando um componente lipofílico.

A National Starch e a Chemical Corporation trabalharam durante anos com amidos modificados para substituir a goma arábica, mas a principal descoberta veio da National Starch quando reagiu o amido polimérico com um grupamento lipofílico. O amido modificado resultante desta pesquisa denominado Capsul (amido de milho ceroso enzimaticamente modificado), tem excelente propriedade emulsificante para os óleos essenciais cítricos, óleos vegetais e uma grande variedade de misturas com voláteis, estabilizando-as para uma secagem eficiente por atomização (KING et alii, 1976).

O amido modificado proporciona excelente retenção de componentes aromatizantes durante a secagem por atomização e pode ser usado com alta concentração de sólidos sendo a solução substancialmente menos viscosa do que a goma arábica. O uso da goma arábica é geralmente limitado em cerca de 35% da concentração de sólidos do alimento, enquanto que os amidos modificados podem ser usados em concentrações de aproximadamente 50% (REINECCIUS, 1991).

O Capsul tem capacidade para formar misturas com baixa consistência, e a união, aglomeração e formação de película da fase insolúvel em água, antes da secagem, são evitadas. A estabilização maior da mistura e a formação de crosta na secagem são as propriedades particularmente vantajosas do capsul na maximização de componentes voláteis e minimização destes na superfície, durante a secagem por atomização (KING et alii, 1976).

2.4. Processo de secagem

Durante o processo de secagem os materiais entram em contato com o ar de secagem, e o calor é transferido por convecção à superfície do material úmido. No início da evaporação, a superfície do material encontra-se saturada de água livre e rapidamente atinge a temperatura de saturação adiabática. Nesta fase, a taxa de evaporação é controlada pela taxa de transferência de calor que é mantida constante enquanto houver água na superfície do material e os mecanismos de difusão e de escoamento capilar de água sejam capazes de manter úmida a superfície destes materiais. Assim, nestas condições e mantida constante a temperatura na interface ar-água, denomina-se esta fase do processo de primeiro período de secagem ou período de taxa constante de secagem, **PTCS**. Uma vez que a umidade da partícula atinja um valor crítico característico (X_c), esta torna-se insuficiente para manter a superfície externa saturada, a pressão de vapor diminui e, em consequência, decresce a taxa de evaporação. Este mecanismo dependerá da taxa de difusão de água não estrutural através da crosta formada, cuja

espessura aumentará com o tempo de secagem e, com a diminuição da taxa de secagem, do fluxo de água. Esta fase é chamada de segundo período ou período de taxa decrescente de secagem (PTDS), limitada principalmente pela transferência interna de água. A evaporação continuará até que o teor de umidade alcance um valor de equilíbrio final (X_e) (MASTERS, 1985; STRUMILLO & KUDRA (1986); ZAROR & PÉREZ-CORREA, 1991).

Na Figura 2 mostra-se uma curva de secagem característica de gotículas produzidas pela atomização de emulsão de materiais biológicos durante a secagem por atomização (MASTERS, 1985). Nela pode ser observado o fluxo de água nos períodos de taxa constante e decrescente de secagem.

Em alimentos líquidos o sabor depende completamente dos componentes voláteis e enquanto submetidos a secagem, neste caso secagem por atomização, com a diminuição do conteúdo de água ou, mais geralmente, do sistema orgânico hidrofilico não-cristalino das gotículas, ocorre decréscimo acentuado no coeficiente de difusão dos voláteis no interior das mesmas. As gotículas tornam-se partículas quando seu conteúdo de água diminui de aproximadamente 10% e forma-se uma crosta superficial na gotícula devido ao aumento da concentração dos sólidos na sua composição. A formação da crosta impede a difusão dos componentes voláteis através da camada superficial enquanto moléculas de água continuam difundindo através desta camada para o meio de secagem (MENTING & HOOGSTAD, 1967).

Explica-se este fato através da "teoria da difusividade seletiva" apresentada por Thijssen e colaboradores na década de 1960. Esta teoria sugere que o valor do coeficiente de difusão da água diminui muito menos do que o dos componentes voláteis quando o conteúdo de água decresce com a evaporação. Este tipo de difusão é governada pela difusão molecular onde supõe-se que as moléculas de água relativamente menores do que as dos componentes voláteis, são capazes de se movimentar com maior facilidade entre as pontes de hidrogênio da matriz altamente ramificada dos carboidratos do material de parede e a crosta

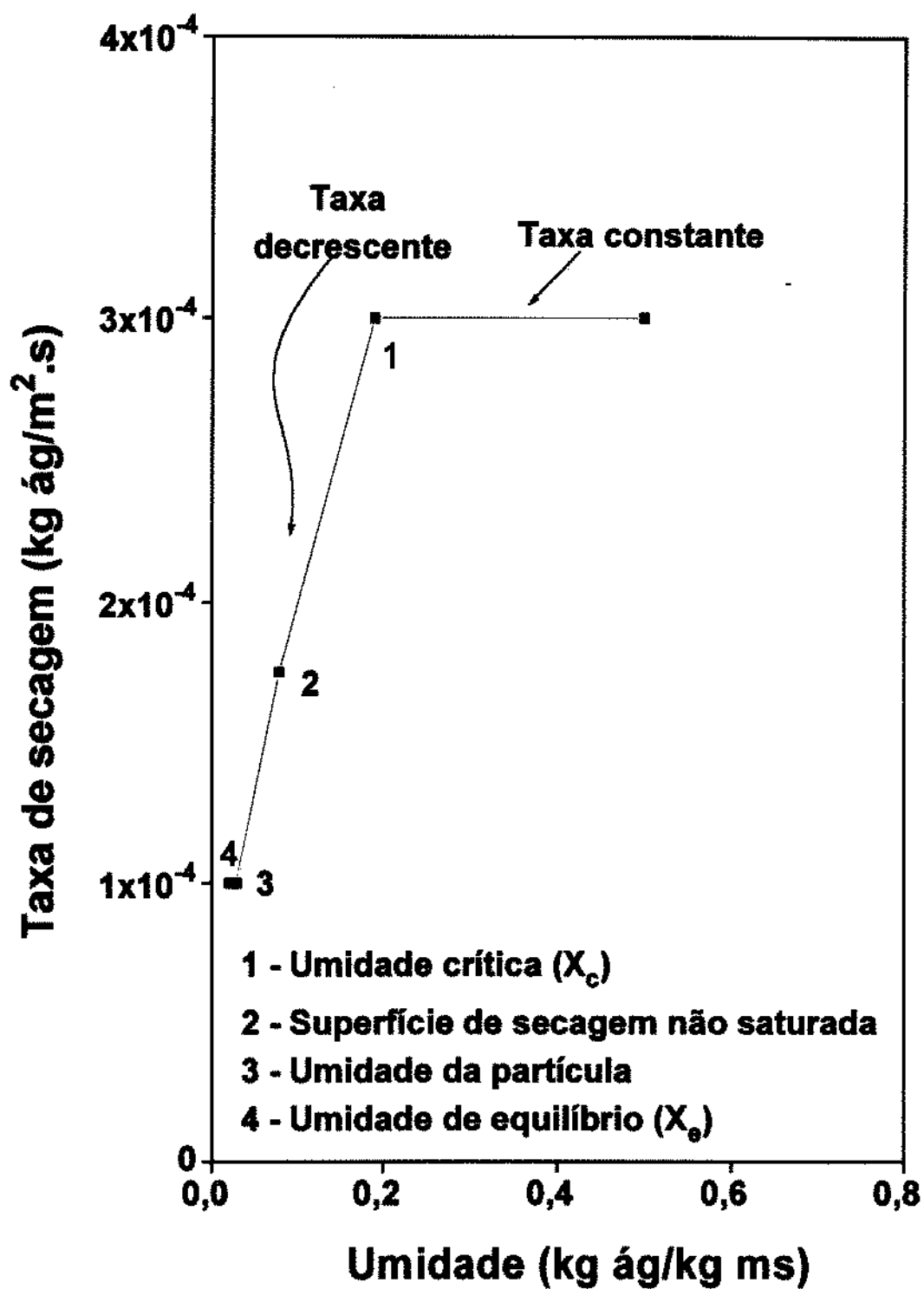


FIGURA 2 - Curvas de secagem de gotículas em secador por atomização. Fonte: MASTERS (1985).

formada na superfície das gotículas atuaria efetivamente como uma barreira seletiva para as moléculas dos componentes voláteis (KING, 1994).

Os materiais de parede compostos de carboidratos caracterizam-se por apresentar isoterma de sorção de água com valores de atividades de água próximos à unidade para valores de umidade acima de um valor crítico de aproximadamente 30% (dependendo do tipo de carboidrato), implicando a existência do PTCS (FREY & KING, 1986). Neste período ocorrem perdas pronunciadas dos componentes voláteis do material ativo (MENTING & HOOGSTAD, 1967).

Baseado neste fato, BANG & REINECCIUS (1990) tentaram selecionar materiais de parede para a microencapsulação do óleo essencial de limão. Os materiais de origem amilácea foram soluções aquosas (40% de sólidos totais) de goma arábica, capsul, M-100 (maltodextrina) e amido oxidado (reação com fenilalanina). A experiência consistiu em estudar o comportamento dos diferentes períodos das curvas de secagem e do tempo de formação da crosta do material de parede na superfície das gotículas durante a secagem em forno microondas, a temperatura de 60 °C. Estes autores observaram diferenças mínimas na remoção de água destas soluções durante o período de taxa constante de secagem, entre $3,75 \times 10^{-4}$ kg de água/m².s para M-100 a $3,25 \times 10^{-4}$ kg de água/m².s para o amido oxidado.

Por outro lado, pela suposição de MENTING & HOOGSTAD (1967) a formação de filme significaria o final do período de taxa constante de secagem e, em consequência, uma simples inspeção visual da formação de filme na superfície das gotículas durante a secagem seria a análise mais importante para a perda de componentes voláteis do material ativo.

BANG & REINECCIUS (1990) observaram os intervalos de tempo de formação de filme próximos de 15, 20, 25 e 30 minutos para amido oxidado, goma

arábica, capsul e M-100, respectivamente, mostrando que polímeros de maior peso molecular como a goma arábica e amido oxidado têm formação rápida de filme durante a secagem. Após seis horas de secagem, as amostras de soluções aquosas de amido oxidado, goma arábica, capsul e M-100 tiveram diminuição da umidade de 42,3 , 49,6 , 59,7 e 73,9%, respectivamente.

2.5. Isotermas de sorção de água

Quando um material higroscópico entra em contato com o ar, em condições de temperatura e umidade relativa constantes, o material alcança uma concentração de umidade conhecida como umidade de equilíbrio relacionada com a taxa de secagem e a umidade livre, que é o conteúdo de umidade total menos a umidade de equilíbrio. O conteúdo de umidade de equilíbrio é importante nos processos de secagem porque representa o valor limite para uma dada condição de umidade relativa e temperatura (CHEN & CLAYTON, 1971).

A representação gráfica da umidade de equilíbrio com diferentes valores de atividade de água (a_w) com temperatura constante fornece as curvas de umidade de equilíbrio ou isotermas de sorção de água (KUMAR, 1974).

Uma isoterma de sorção pode ser obtida em duas direções: a isoterma de adsorção quando um material completamente seco é colocado em ambientes com diversos incrementos de umidade relativa e são medidos os acréscimos de massa do material devido a adsorção de água e a isoterma de desorção que é obtida quando o material inicialmente úmido é colocado sob as mesmas condições ambientais criadas para adsorção sendo medida a variação de massa do material, devido a perda de água.

BRUNAUER et alii (1938) (B.E.T.) consideram cinco tipos de isotermas de sorção segundo a forma das curvas obtidas. Materiais como farinha de trigo,

amidos, amidos modificados, etc. apresentam isotermas de sorção do tipo II com forma sigmoidal. A forma destas curvas indica o tipo de forças que intervêm na ligação da água com a superfície do material higroscópico e permite algumas avaliações da estrutura superficial do sorvente.

As isotermas do tipo II apresentam três regiões vistas no exemplos da Figura 3: a primeira região representa a adsorção na monocamada molecular de um filme de água e está entre 0 a 35% de umidade relativa; a segunda região que representa a adsorção nas camadas adicionais acima da monocamada e localiza-se entre 35 e 60% de umidade relativa e a terceira região representa a água condensada nos poros do material seguida pela dissolução de materiais solúveis presentes (KUMAR, 1974; LOMAURO et alii, 1985, ASCHERI & MARTUCCI, 1995).

A representação matemática das isotermas de sorção é conhecida como equação das isotermas de sorção ou, simplesmente, equação de sorção (KUMAR, 1974).

Exemplos destas equações encontram-se na literatura em grande número e são modelos empíricos, semi-empíricos ou teóricos (CHIRIFE & IGLESIAS, 1978).

Uma boa estimativa dos parâmetros destas equações de sorção depende do método de regressão e do modelo estatístico utilizado. MAROULIS et alii (1988) fizeram ajustes de isotermas de adsorção de uva-passa, damascos, figos, e ameixas secas com o modelo de GAB, concluindo que o método de regressão influencia os resultados dos modelos e recomendaram o uso da regressão não linear para estimar os parâmetros com melhor precisão.

ASCHERI & MARTUCCI (1995) sugeriram a utilização do modelo de GAB ou BET modificada, com estimativa de três parâmetros, para o ajuste das isotermas de adsorção de microcápsulas de óleo essencial de laranja.

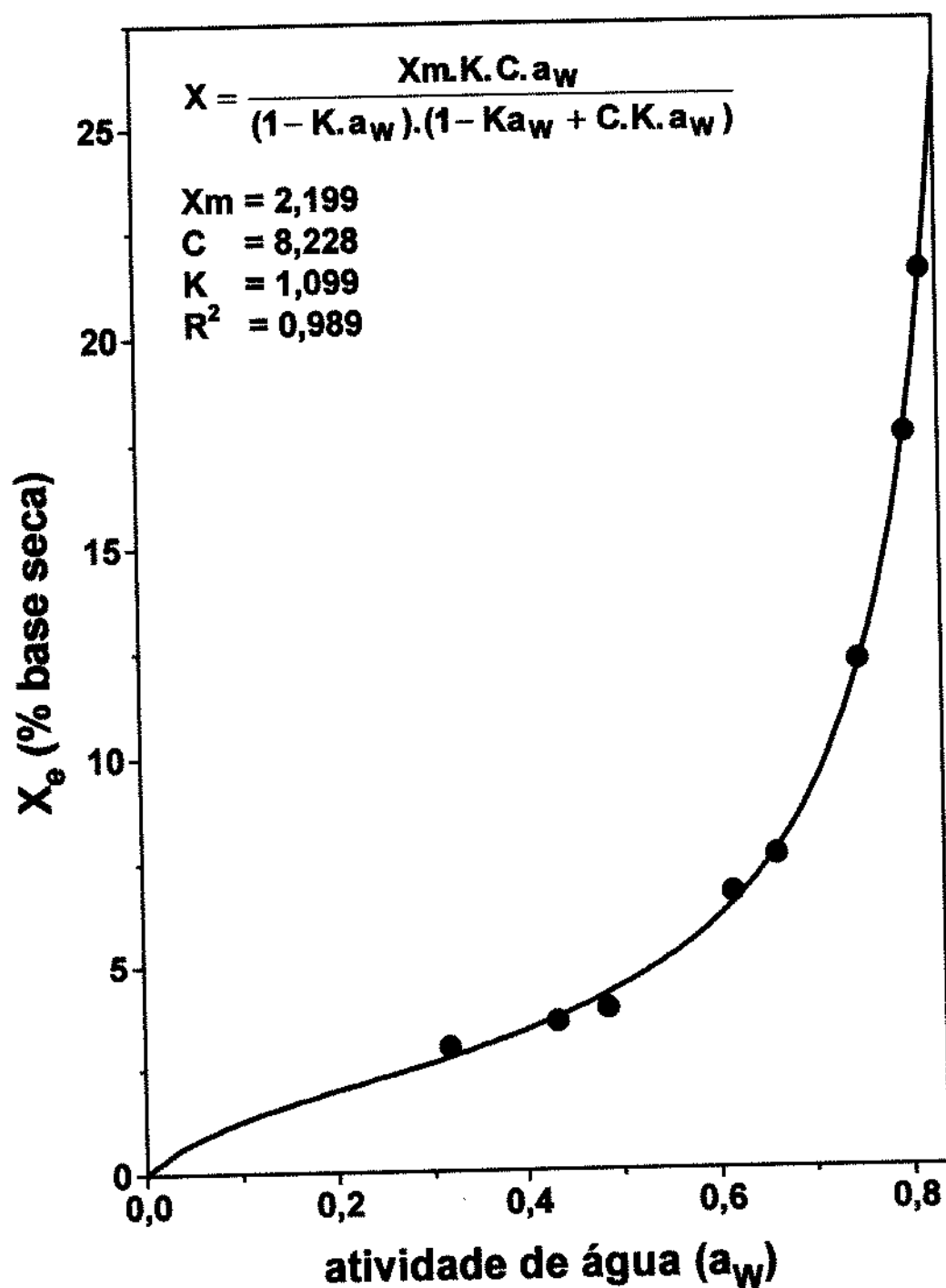


FIGURA 3 - Isotherma de adsorção de água de microcápsulas de óleo essencial de laranja. Fonte: ASCHERI & MARTUCCI (1995).

2.6. Estrutura superficial da partícula

GREENWALD & KING (1981); ALEXANDER & KING (1985); EL-SAYED et alii (1990); WALLACK et alii (1990) e SUNKEL & KING (1993) confirmaram as variações morfológicas (tamanho, estrutura e aparência) na secagem de gotículas de soluções aquosas atomizadas. Em muitos casos, estas gotículas, inicialmente esféricas, foram partículas de superfície irregular (dobras) devido ao desenvolvimento interno de vacúolos e dentes, depressões e fissuras externas.

GREENWALD & KING (1981) estudaram o processo de formação de vacúolos em experimentos de secagem de gotículas de tamanho uniforme, num modelo tal que as condições de temperatura do ar de secagem e tempo de secagem poderiam ser medidos e controlados. Durante o experimento foi observado que o mecanismo de formação de gotículas não causa inclusão de ar ou formação de bolhas no interior da gotícula. Vacúolos grandes são formados quando a temperatura da gotícula fica acima de 100 °C. Outras observações importantes foram de que gotículas idênticas, sob as mesmas condições de secagem, mostraram variação na intensidade da expansão e que algumas partículas apresentaram um único vacúolo grande, entretanto, outras apresentaram um vacúolo grande concêntrico e na superfície vacúolos pequenos.

Para ALEXANDER & KING (1985) a aparência da partículas é afetada pela formação de cristais na emulsão atomizada após secagem, porém, existem emulsões que permanecem amorfas devido ao tempo de secagem insuficiente para formar cristais ou às propriedades físicas do material de parede. Entre estes materiais encontram-se os açúcares, os carboidratos de cadeia grande, proteínas e gomas.

Buma & Henstra e Verhey apud por ALEXANDER & KING (1985) publicaram fotografias SEM (microscópio eletrônico de varredura) de partículas de

leite desnatado, muitas das quais evidenciaram dobras superficiais atribuídas ao encolhimento não uniforme da caseína durante a secagem por atomização.

FICHER et alii (1976) estudaram a morfologia das partículas de cinzas, sugerindo que a irregularidade superficial pode resultar da presença de materiais insolúveis na camada próxima à superfície da gotícula impedindo o encolhimento uniforme da camada superficial muito espessa.

ALEXANDER & KING (1985) desenvolveram um modelo matemático correlacionando a estrutura superficial das partículas obtidas por atomização (soluções aquosas de lactose, maltodextrina, leite desnatado e extrato de café) considerando o efeito da composição da emulsão ou os parâmetros da operação de secagem. Verificaram que a tendência ao desenvolvimento de dobras depende do peso molecular do soluto. A hipótese foi baseada considerando a força devida à tensão superficial e ao escoamento viscoso das dobras superficiais como resultantes do enrugamento desigual da gotícula durante a operação de secagem. Este mecanismo supõe um papel crítico das propriedades físico-químicas do material de parede na determinação da estrutura superficial das microcápsulas. Cabe ressaltar que estes autores desenvolveram os experimentos utilizando como atomizador um orifício-vibrador tipo bocal para produção de gotículas de igual tamanho para a secagem. Pode-se dizer que as mudanças na estrutura superficial θ , durante a secagem, foram monitoradas em uma única gotícula e avaliadas através da equação (1):

$$\theta = \frac{v_d}{v_{esf}} = - \frac{dR_g}{dt} \frac{\mu_g}{\sigma_g} \quad (1)$$

onde: v_d velocidade de formação de dobras representada pela taxa de encolhimento superficial (dR_g/dt),

- v_{esf} velocidade de formação da esfericidade da gotícula representada pela tensão superficial (σ_g) e viscosidade (μ_g),
- R_g raio da gotícula,
- t tempo de secagem.

A eq. (1) fornece o critério de formação de dobras na superfície da gotícula atomizada. Quando:

$\theta \gg 1$, há maior tendência à formação de dobras,

$\theta \ll 1$, há menor tendência à formação de dobras

Para estimar a taxa de encolhimento superficial da gotícula os autores propuseram:

1. que o volume total da gotícula atomizada seria igual à soma do volume dos sólidos mais o volume da água que seria evaporada,
2. que a esfericidade da gotícula seria perfeita, e
3. que não existiriam vacuolos no seu interior.

Então o raio R_g é:

$$R_g = R_s (1 + \rho X_g)^{1/3} \quad (2)$$

onde: R_s é aproximadamente o raio da partícula seca (R_p).

Sendo que:

$$X_g = \frac{m_{ag}}{m_s} \quad \text{umidade da gotícula, e}$$

$$\rho = \frac{\rho_s}{\rho_{ag}} \quad \text{densidade relativa.}$$

Onde: m_{ag} e ρ_{ag} massa e densidade da água, respectivamente, e

m_s e ρ_s (aproximadamente igual à massa, m_p , e densidade, ρ_p , da partícula seca, respectivamente) são a massa e densidade dos sólidos, respectivamente.

Derivando a eq. (2) em função do tempo de secagem, tem-se que

$$\frac{dR_g}{dt} = \frac{\rho R_p}{3} (1 + \rho X_g)^{-2/3} \left(\frac{dX_g}{dt} \right) \quad (3)$$

onde: dX_g/dt é a taxa de secagem da gotícula.

2.6.1. Estimativa da taxa de secagem (dX_g/dt)

Analogamente à pesquisa de ALEXANDER & KING (1985), FERRARI et alii (1989) usaram o método do "regime regular" de SCHOEBER & THIJSSSEN (1977) para desenvolver um modelo matemático com a finalidade de estimar a taxa de secagem em uma única gotícula esférica. Este método baseou-se no conhecimento da dependência do coeficiente de difusão de água com o conteúdo de água e da temperatura e, este método requer o conhecimento do período de regime constante da curva de secagem isotérmica. Os autores consideram que este método pode ser utilizado para modelagem matemática na secagem por

atomização, tendo em conta que todas as variáveis são fisicamente medidas separadamente. No entanto, estes autores observaram que o método apresentou o coeficiente de determinação dos dados experimentais muito abaixo quando a quantidade de água do sistema tendia a diminuir, atribuindo este fato à inerente inexatidão do valor obtido da taxa de secagem e a acentuada diminuição do escoamento da água com a diminuição da sua quantidade.

ZBICINSKI et alii (1988) obtiveram um modelo matemático simples e de maior precisão para estimar a taxa de secagem por atomização de emulsões, consistindo, principalmente, na medida do volume de ar (V_a) ao redor das gotículas obtidas, após a atomização das emulsões:

$$V_a = \frac{A}{N_p} (u_a + u_g) \quad (4)$$

onde:

A	área transversal do atomizador,
N_p	número de gotículas num determinado volume de ar de secagem por unidade de tempo,
u_a	velocidade do ar de secagem,
u_g	velocidade da gotícula/partícula,

onde seriam calculados os diferentes parâmetros físicos e psicrométricos do ar de secagem.

O sistema de equações de transferência de calor e massa e quantidade de movimento (Tabela 1) foi desenvolvido supondo que as gotículas formadas após a atomização das diferentes emulsões sejam esféricas desde a saída do atomizador, na direção axial, em todo o percurso do diâmetro do secador.

TABELA 1 - Equações de transferência de calor e massa e quantidade de movimento de gotículas de soluções aquosas aplicadas na atomização.

Transferência		Equação	
Quantidade de movimento	Axial	$\frac{d u_{gax}}{d t} = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_g} \right) g - \frac{3}{4} f_D \frac{\rho_a u_g (u_{gax} - u_a)}{\rho_g D_g}$	(5)
	Tangencial	$\frac{d u_{gt}}{d t} = - \frac{3}{4} f_D \frac{\rho_a u_g u_{gt}}{\rho_g D_g}$	(6)
	Radial	$\frac{d u_{gR}}{d t} = \frac{u_{gt}}{t} - \frac{3}{4} f_D \frac{\rho_a u_g u_{gR}}{\rho_g D_g}$	(7)
Massa	Umidade da gotícula	$\frac{d X_g}{d t} = - \frac{M (1 + X_g)}{\rho_g V_g}$	(8)
	Umidade do ar de secagem	$\frac{d Y}{d t} = \frac{V_g \rho_g}{(1 + X_g) V_a \rho_a} \frac{d X_g}{d t}$	(9)
Calor	Temp. da gotícula	$\frac{d T_g}{d t} = \frac{1}{m_g c_g} \{ h_c A_g (T_a - T_g) - M [\lambda + c_v (T_a - T_g)] \}$	(10)
	Temp. do ar de sec.	$\frac{d T_a}{d t} = \frac{1}{V_a C_u \rho_a} \left\{ m_g C_g \frac{d T_g}{d t} + M [\lambda + C_v (T_a - T_g)] \right\}$	(11)

Fonte: ZBICINSKI et alii (1988)

3. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos do presente estudo foram efetuados nos laboratório do Departamento de Engenharia dos Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP/FEA/DEA) e do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC). As análises computacionais dos dados experimentais foram realizadas utilizando os microcomputadores do Núcleo Setorial de Informática UNICAMP/FEA/DEA.

3.1. Material

3.1.1. Matéria-prima

Foi utilizado como material ativo óleo essencial de Laranja pêra 4/b43527 obtido por compressão a frio. Com o óleo essencial de laranja foram preparadas emulsões com diferentes concentrações de componentes de material de parede segundo a Tabela 2. Os componentes de material de parede utilizados foram:

- goma arábica em pó (pura),
- maltodextrina (MOR-REX 1920), com DE 20, e
- capsul 4/b08106.

3.1.2. Equipamentos

- Secador por atomização Niro Atomizer (Figura 4) com atomizador rotativo provido de 24 orifícios (Figura 5).
- Cromatógrafo gasoso VARIAN, modelo 3400.
- Espectrômetro de massas SHIMADZU, modelo QP-5000.

TABELA 2 - Composição das emulsões de óleo essencial de laranja.

Componentes*	Emulsão		
	E1	E2	E3
Goma arábica	5	10	0
Maltodextrina	36	36	36
Capsul	5	0	10
Óleo essencial	10	10	10
Água	44	44	44

* Porcentagem em peso

- Coluna capilar de sílica fundida, base DB-5 (30m x 0,25mm x 0,25µm; J. W. Scientific).
- Secador de lâmpada infravermelha METTLER, modelo LP11.
- Viscosímetro BROOKFIELD Synchro-Lectric, modelo LVT, Série 50512, frequência 60, 110 v.
- Estufa de secagem e esterilização com circulação de ar e termostato FANEM, modelo 320-SE.
- Estufa de cultura FANEM, modelo 002 CB.
- Banho Maria FABBE, modelo 169.
- Balança analítica METTLER, modelo H10, com precisão de 0,0001 g.
- Balança analítica METTLER, modelo P160N, com precisão de 0,001g.
- Balança semi-analítica MARTE, modelo AS 2000, com precisão de 0,02g.
- Líquidificador FISATON, modelo 713.

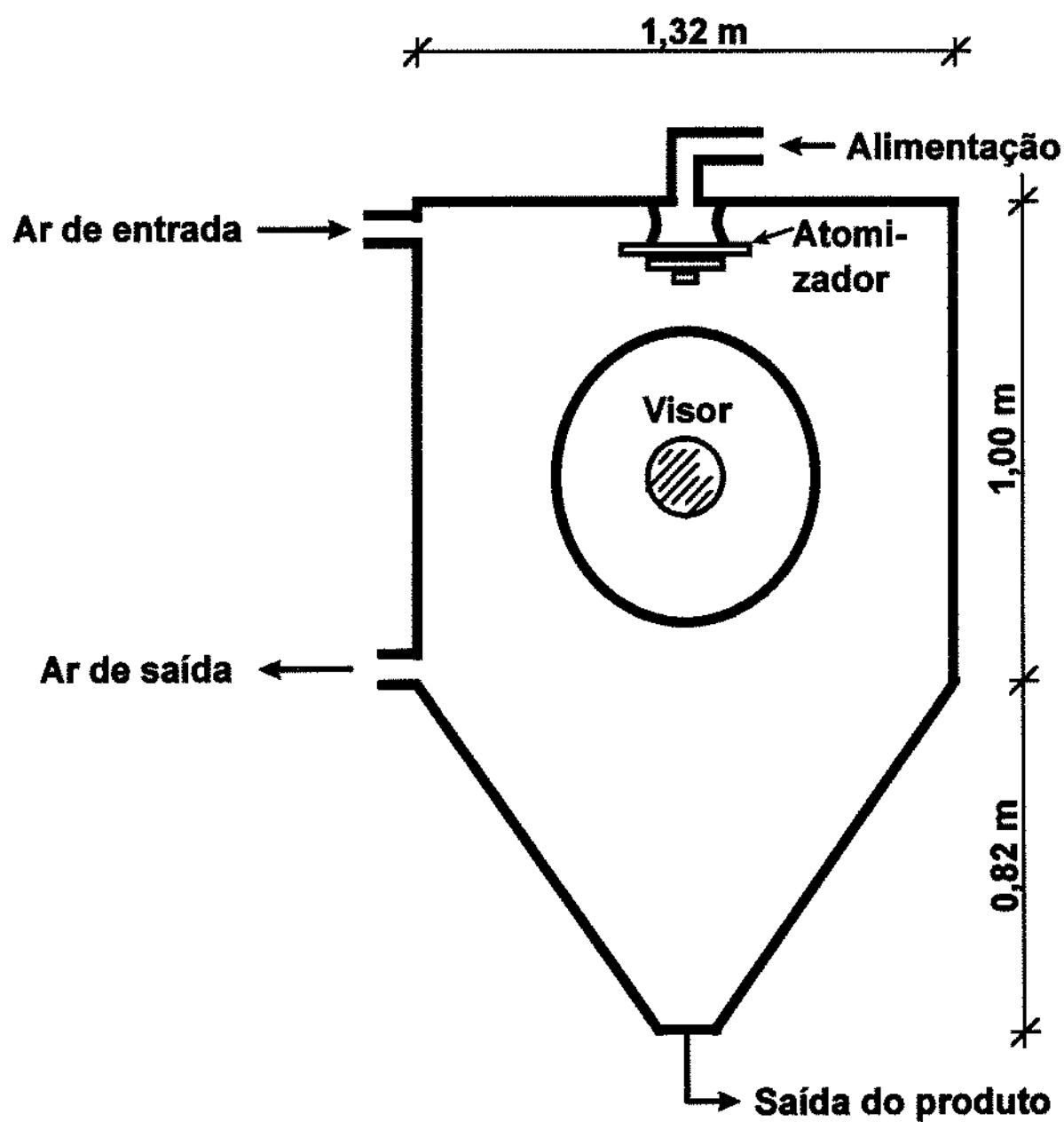


FIGURA 4 - Dimensões do secador por atomização.

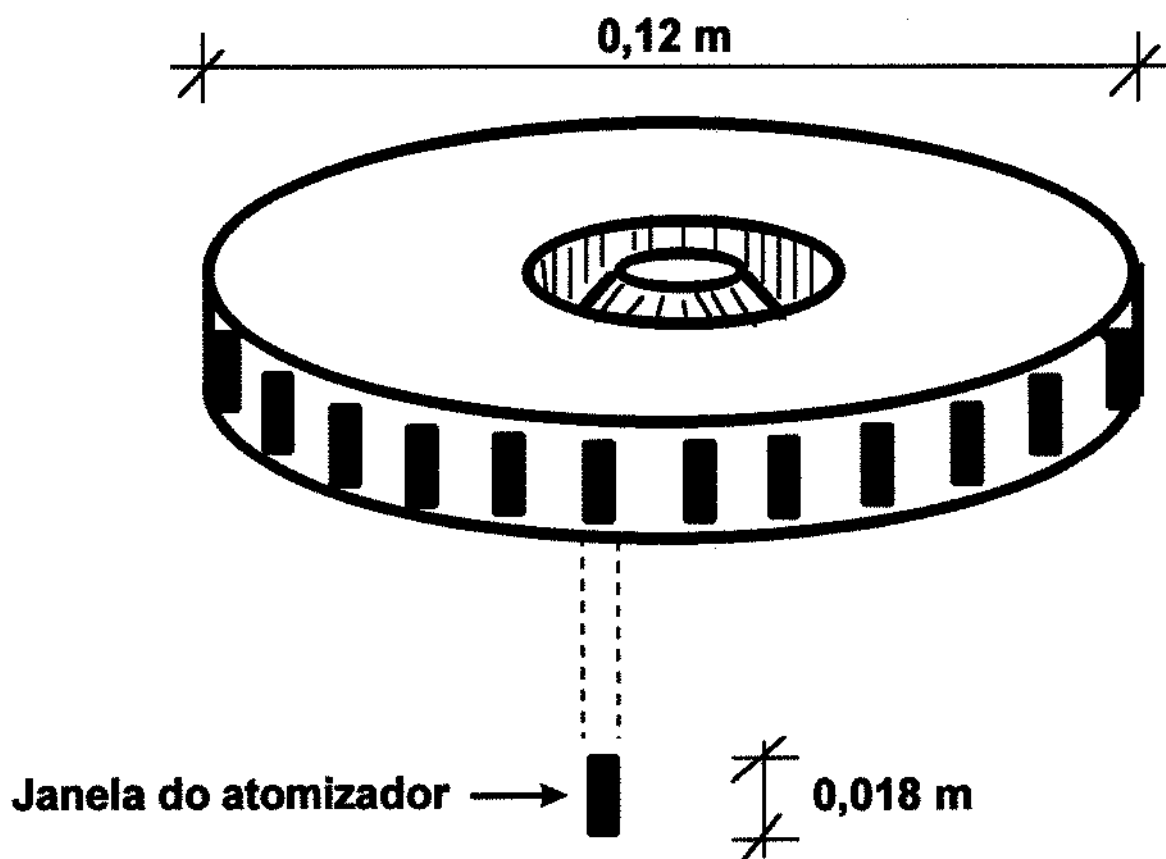


FIGURA 5 - Atomizador rotativo.

- Higrômetro, precisão $\pm 1\%$ de umidade relativa.
- Termômetros; cronômetro.
- Peneiras GRANUTEST de nylon.
- Picnômetros da marca TEC LABOR de 50 ml.
- Centrífuga FANEM Excelsa Baby I modelo 206.
- Tensiômetro KRÜSS K12 com precisão de 0,1 mg (KRÜSS, 1992).

3.1.3. Reagentes

- Cloreto de magnésio, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- Cloreto de sódio, NaCl .
- Iodeto de potássio, KI .
- Sulfato de amônio granulado, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
- Carbonato de potássio, K_2CO_3 .
- Cloreto de potássio, KCl .
- Nitrato de sódio, NaNO_3 .
- Acetato de potássio, $\text{KCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
- Tolueno.
- Éter etílico.
- N-pentano.
- Acetato de etila.
- Gases hidrogênio e hélio.

3.2. Métodos

3.2.1. Características físicas da emulsão

3.2.1.1. Densidade

Foi determinada a densidade das emulsões em função da porcentagem do conteúdo de água na emulsão de 20, 25, 30 e 44%, em temperaturas de 25, 30, 40, 50 e 60 °C. Utilizou-se o método picnométrico do INSTITUTO ADOLFO LUTZ

(1977). Com os dados experimentais foi obtido um modelo matemático visando a variação da densidade em função do conteúdo de água e temperatura.

3.2.1.2. Tensão superficial

A tensão superficial (interface emulsão-ar) após a homogeneização foi medida com o tensiômetro KRÜSS. As amostras de emulsão da Tabela 2 foram aquecidas em banho Maria de 25 °C a 50 °C em bequeres de 6,65 cm de diâmetro e 3,75 cm de altura. O método de medida da tensão superficial foi o do anel: introduz-se manualmente o anel até 1 - 3 mm abaixo da interface emulsão/ar; inicia-se a medição e o tensiômetro automaticamente deslocará o anel até a interface emulsão-ar proporcionando a medição da tensão superficial.

3.2.1.3. Viscosidade

A viscosidade das emulsões em porcentagens do conteúdo de água de 20, 25 e 30% foram determinadas em temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C, usando-se o viscosímetro BROOKFIELD Synchro-Lectric com velocidade de 30,0 rpm. A leitura das medidas foram multiplicadas pelo fator correspondente da haste (spindle) LV4 (200) obtendo-se os valores de viscosidade. Com estes valores foi obtido um modelo matemático visando a variação da viscosidade com o conteúdo de água e a temperatura.

3.2.1.4. Secagem

As emulsões E₁, E₂ e E₃ foram submetidas a secagem usando o secador por atomização com as condições de operação de secagem apresentadas na Tabela 3, obtendo-se as amostras de microcápsulas M₁, M₂ e M₃, respectivamente.

TABELA 3 - Condições de operação na secagem por atomização das diferentes emulsões estudadas.

Variáveis da operação	Condições da operação	
Temperatura do ar de entrada	220	°C
Temperatura do ar de saída	110	°C
Velocidade do ar de secagem	4,5	m/s
Vazão de alimentação da emulsão	0,005	kg/s
Velocidade de rotação do atomizador	20000	rpm

3.2.2. Características físicas e químicas das microcápsulas

3.2.2.1. Densidade

A densidade das microcápsulas foi determinada pelo método picnométrico usando-se tolueno (BHANDARI et alii, 1992).

3.2.2.2. Umidade

Na determinação da umidade foi utilizado o método da American Association of Cereal Chemists (AACC) 44-40 (1962).

3.2.2.3. Conteúdo de óleo

O conteúdo de óleo foi determinado segundo o método da Association of Official Analytical Chemists (AOAC) 13-033 (1984) por extração contínua em aparelho tipo Soxhlet.

3.2.2.4. Sólidos totais

Os sólidos totais foram determinados através da seguinte equação:

$$\text{Sólidos Totais} = 100\% - (\% \text{ Umidade} - \% \text{ Extrato Etéreo})$$

3.2.3. Curvas de secagem

Foram preparadas as emulsões E_1 , E_2 e E_3 e após determinação da umidade (ANEXO I, Tabela I.1 a I.3) segundo o método analítico do item 3.2.2.2., levadas a secagem em secador de lâmpada infravermelha à temperatura de 80 ± 1 °C. O secador foi montado na balança analítica P160N. Aproximadamente um grama de amostra foi colocado num cesto de papel de alumínio (isento de umidade) de 1,5 cm de lado por 1,0 cm de fundo, previamente pesado e tarado, e levado a secagem por 240 minutos (4 horas). O valor da perda de água durante o tempo de secagem das amostras é apresentado no ANEXO II Tabela II.1 a II.3 para a emulsão E_1 a E_3 , respectivamente.

Para cada valor de perda de água foi calculado o respectivo conteúdo de umidade em base seca (X) e a taxa de secagem

$$W_D = m_s \cdot \Delta X / \Delta t$$

e, com estes valores graficaram-se as curvas da taxa de secagem frente ao conteúdo de umidade com o intuito de verificar a existência dos períodos de taxa constante e decrescente de secagem. O valor do PTCS das diferentes emulsões foi comparado e discutida a melhor composição de material de parede para a microencapsulação de óleo essencial de laranja.

3.2.4. Isotermas de adsorção

3.2.4.1. Determinação das isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção de água das microcápsulas de óleo essencial de laranja foram determinadas através do método gravimétrico estático, utilizando soluções saturadas de diversos sais segundo os dados (Tabela III.1 do ANEXO III) de GREENSPAN (1977) e de PALIPANE & DRISCOLL (1992) para temperaturas de 30, 40 e 50 °C.

As soluções saturadas dos sais foram colocadas em recipientes de fechamento hermético dos quais foram obtidos ambientes com umidades relativas que variaram de 11,1 a 80,6%.

As amostras foram pesadas e colocadas em cestos de papel alumínio, previamente tarados. Os cestos foram colocados, nos recipientes sobre suportes, os quais, foram transferidos para estufa, com temperaturas controladas. As amostras permaneceram nesses ambientes até atingirem o equilíbrio, ou seja, até não haver mais variação de massa, detectada através de pesagem em balança analítica. Foram então levadas à estufa com circulação forçada de ar a 105 °C por 5 horas para determinação de massa seca segundo o método descrito no item 3.2.2.2.

O valor da umidade de equilíbrio foi calculado pela diferença entre a massa da amostra no equilíbrio e a massa seca final.

3.2.4.2. Estabilidade das microcápsulas

Foi determinada a umidade de equilíbrio em termos de moles de água adsorvida por mol de resíduos de glicose (MG) presentes nas amostras M_1 , M_2 e M_3 segundo a relação de MANNHEIM & PASSY (1982):

$$MG = \frac{X_m \text{ PMG}}{\text{PMAG} \times 100} \quad (12)$$

onde PMG é o peso molecular da glicose (162 kg/kg mol) e PMAG é o peso molecular da água (18 kg/kg mol).

3.2.4.3. Área superficial de adsorção de água das microcápsulas

A área superficial (A_r) das microcápsulas das diferentes amostras foi calculada segundo a relação de CADDEN (1988):

$$A_r = \frac{X_m N A_{H_2O}}{\text{PMAG} \times 100} \quad (13)$$

onde N é o número de Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas/kg mol) e A_{H_2O} , a área superficial de uma molécula de água ($10,6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$).

3.2.5. Estrutura superficial das microcápsulas

A estrutura e diâmetro das microcápsulas foram observados ao microscópio eletrônico de varredura (m.e.v.). As amostras utilizadas foram colocadas em dessecadores durante dois dias, metalizadas com ouro em alto vácuo, observadas e fotografadas com aceleração de 10 quilovolts. Os fatores de ampliação utilizados foram 500, 750 e 1500 vezes.

As mudanças na estrutura superficial das partículas foram avaliadas matematicamente fazendo-se uso do parâmetro θ (eq. 1) e (3), apresentadas por ALEXANDER & KING (1985), com as mesmas suposições, assumindo que as variações na estrutura superficial não sejam influenciadas pela posição da gotícula na câmara durante a secagem.

Procedeu-se a estimativa da taxa de secagem das gotículas com a eq. (3) usando o modelo matemático de ZBICINSKI et alii (1988) com as seguintes suposições:

- 1) o diâmetro e as propriedades físicas das gotículas e do ar de secagem são constantes na seção horizontal da câmara de secagem,
- 2) na câmara de secagem o escoamento do ar de secagem é axial e cocorrente com o atomizador,
- 3) as partículas não se aglomeram, e
- 4) não existe gradiente de temperatura e umidade na gotícula.

O modelo foi resolvido com a solução numérica Runge Kutta de 2ª ordem (CHANDRA & SINGH, 1994) e o programa foi desenvolvido em FORTRAN v.5.0 (ANEXO IV) com as seguintes condições:

Para o tempo inicial de secagem $t = 0$, temos que:

- Umidade da gotícula (X_g) é igual à umidade da emulsão.
- Umidade do ar de secagem (Y) é igual à umidade do ar na temperatura ambiente mais a umidade dos gases da combustão do gás liquefeito de petróleo (G.L.P.) (ANEXO V).
- Temperatura da gotícula (T_g) é igual à temperatura da emulsão (25 °C).
- Temperatura do ar de secagem (T_a) é de 220 °C.
- Velocidade axial da gotícula, $u_{gax} = 0$.
- Velocidade tangencial da gotícula, segundo MASTERS (1985), como $u_{gt} = \pi \cdot D_{gt} \cdot \omega$, correspondendo a 125,7 m/s.

- Velocidade radial da gotícula (u_{gR}), segundo MASTERS (1985), como $u_{gR} = 2,58(17,63/\mu_g \cdot \rho_g)$.
- Velocidade resultante da gotícula (u_g) como $u_g = \sqrt{u_{gt}^2 + u_{gR}^2}$
- Diâmetro da gotícula, segundo Friedsman et alii apud por MASTERS (1985), como

$$D_g = 0,48 \left(2,41 \times 10^{-3} / \rho_g \right)^{0,6} (86,4 \mu_g)^{0,2} (3224,87 \sigma_g \rho_g)^{0,1}$$

- A densidade (ρ_g), tensão superficial (σ_g) e viscosidade (μ_g) da gotícula são iguais à da emulsão à temperatura de 25 °C, com 44% de água.

O tempo de secagem foi estimado como (MASTERS, 1985)

$$t = (1,352 \times 10^{-8} u_g^2 / \rho_a D_g)^{-1/2}$$

Durante o tempo de secagem as propriedades físicas da água e do ar dentro da câmara de secagem foram calculadas usando as equações da Tabela 4.

O calor específico da gotícula (C_g) foi determinado através da correlação de STRUMILLO & KUDRA (1986):

$$C_g = C_M(1 - X'_M) + C_{ag} X'_g \quad (14)$$

O calor específico das microcápsulas (C_M) foi calculado através da correlação de SWEAT (1986) em função do conteúdo de sólidos totais (ST), conteúdo de óleo (EE) e umidade da gotícula:

$$C_M = 4,18 (0,50 EE + 0,30 ST + X_g) \quad (15)$$

TABELA 4 - Equações usadas para calcular as propriedades físicas da água e do ar de secagem.

Variável	Equação	
Densidade do ar (HOLMAN, 1983)	$\rho_a = 377,897 T_a^{-1,0114}$	(16)
Viscosidade do ar (HOLMAN, 1983)	$\mu_a = 1,942 \times 10^{-8} \frac{\sqrt{T_a}}{0,0191 - 0,0001 \sqrt{T_a}}$	(17)
Condutividade térmica do ar (HOLMAN, 1983)	$k_A = -5,8 \times 10^{-4} + 1,0 \times 10^{-4} T_a - 4,6 \times 10^{-8} T_a^2 + 1,3 \times 10^{-11} T_a^3$	(18)
Calor específico do ar (HOLMAN, 1983)	$C_{Pa} = 1050,07 - 0,37 T_a + 9,34 \times 10^{-4} T_a^2 - 5,97 \times 10^{-7} T_a^3 + 1,29 \times 10^{-10} T_a^4$	(19)
Calor úmido (STRUMILLO & KUDRA, 1986)	$C_u = 1005,8 + 1860,0 Y$	(20)
Difusividade da água (HOLMAN, 1983)	$D_{ag} = 5,28 \times 10^{-5} T_a^{1,5}$	(21)
Densidade da água (KREITH, 1988)	$\rho_{ag} = 823,67 + 1,41 T_a - 0,003 T_a^2$	(22)
calor específico da água (HOLMAN, 1983)	$C_{ag} = -39250,97 + 588,15 T_a - 3,13 T_a^2 + 0,008 T_a^3 - 1,05E-5 T_a^4 + 5,38E-9 T_a^5$	(23)
calor latente de vap. de água (FELLOWS, 1988)	$\lambda = 3136017,57143 - 2345,71429 T_a$	(24)

O fluxo de umidade (M), variável da equação de transferência de massa (Tabela 1), foi calculado de acordo com a correlação apresentada por ZBICINSKI et alii (1988):

$$M = \xi \, k_g \, A_g \, \rho_a \, (Y^* - Y) \quad (25)$$

onde Y^* é a umidade na temperatura de saturação adiabática calculada como (STRUMILLO & KUDRA, 1986):

$$Y^* = \left(C_u / \lambda \right) (T_a - T_g) + Y \quad (26)$$

O adimensional ξ é definido (ZBICINSKI et alii, 1988) como:

$$\xi = \frac{PTDS}{PTCS} \quad (27)$$

com as condições seguintes:

a) o PTDS e PTCS das gotículas tenham o mesmo comportamento dos obtidos nas emulsões durante a secagem em lâmpada infravermelha (Item 4.3), e

b) com as condições:

$$X \geq X_c \quad \text{então} \quad \xi = 1 \quad (28)$$

$$X < X_c \quad \text{então} \quad \xi < 1 \quad (29)$$

Os números adimensionais utilizados durante a secagem podem ser observados na Tabela 5 e o fator de atrito (f_D) foi calculado em função dos valores do número de Reynolds mostrados na Tabela 6.

3.2.6. Análise qualitativa e quantitativa do material ativo

Foram determinados os constituintes químicos do óleo essencial de laranja através de análise qualitativa e quantitativa usando amostras da matéria-prima (padrão) e do material ativo retido após a secagem por atomização das diferentes emulsões preparadas. Foram feitas comparações entre os constituintes do material ativo retidos nas diferentes microcápsulas e o padrão, e também entre as microcápsulas.

O material ativo retido nas microcápsulas foi obtido por destilação submetendo 45 g do pó com 350 ml de uma mistura de n-pentano mais éter etílico, na proporção de 1:2 em volume, usando a técnica Soxhlet modificada onde, ao lado do tubo do aparelho Soxhlet, foi recolocado uma coluna contendo um bequer com o objetivo de prevenir o reciclo dos constituintes aromáticos. A extração foi realizada a 35 °C por cerca de 6 horas. O destilado foi submetido a análise cromatográfica qualitativa e quantitativa.

3.2.6.1. Análise quantitativa

A análise quantitativa foi realizada em cromatógrafo gasoso dotado de coluna capilar de sílica fundida, utilizando-se hidrogênio como gás de arraste (1,0 ml/min), operando nas seguintes condições: injetor à 240 °C, detector à 230 °C e programa de temperatura de 50 °C - 280 °C; 4 °C/min, sendo injetado 0,1 μm^3 de amostra e realizadas três repetições para cada amostra.

TABELA 5 - Números adimensionais utilizados durante a secagem das diferentes emulsões.

Nome	Símbolo	Equação	
Prandtl	Pr	$Pr = \frac{C_{Pa} \mu_a}{K_a}$	(30)
Reynolds	Re	$Re = \frac{D_g u_a - u_g \rho_a}{\mu_a}$	(31)
Nusselt	Nu	$Nu = \frac{h_c D_g}{k_A}$	(32)
		$Nu = 2,0 + 1,05 Re^{0,5} Pr^{0,33}$	(33)
Schmidt	Sc	$Sc = \frac{\mu_a}{D_{ag} \rho_a}$	(34)
Sherwood	Sh	$Sh = \frac{k_g D_g}{D_{ag}}$	(35)
		$Sh = 2,0 + 0,9 Re^{0,5} Sc^{0,33}$	(36)

D_{ag} coeficiente de difusão de água,
 h_c coeficiente de transferência de calor
 k_g coeficiente de transferência de massa,
 Fonte: STRUMILLO & KUDRA (1986).

TABELA 6 - Correlações do fator de atrito em função do Re.

Tipo de escoamento	Número de Reynolds (Re)	Fator de atrito (f_D)
Laminar	$< 0,2$	$24,0/Re$
Intermediário	$0,2 \leq Re \leq 1000$	aprox. $0,4 + 40,0/Re$
Turbulento	> 1000	constante 0,44

Fonte: MASTERS (1985).

3.2.6.2. Análise qualitativa

A análise qualitativa foi conduzida no cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massa, utilizando-se hélio como gás de araste (1,0 ml/min), a mesma coluna capilar e condições de operação anteriormente descritas. As amostras de óleo essencial foram diluídas em acetato de etila (1:3) e injetado $1 \mu\text{m}^3$ de amostra. A identificação dos constituintes químicos das amostras do óleo essencial foram obtidas por comparação dos seus espectros de massa com o banco de dados do sistema CG-EM e com dados da literatura. No caso das substâncias não identificadas, a identidade entre as mesmas no óleo essencial padrão (matéria-prima) e nas três frações resultantes da extração do óleo essencial de laranja das diferentes microcápsula estudadas (M_1 , M_2 e M_3) foi obtida através de uma análise comparativa de seus espectros de massa.

Na análise do óleo essencial padrão e fração da amostra M_3 , optou-se por desligar o detector no tempo de retenção do limoneno, intervalo entre 8,9 a 9,8 minutos, à fim de melhorar a visualização das substâncias com tempo de retenção maior, motivo pelo qual os cromatogramas resultantes apresentam um “vale” nesta região.

3.2.7. Análise estatística

Para a análise estatística dos resultados foi utilizado o delineamento inteiramente ao acaso (DIC). Foi feita uma análise de variância (ANOVA) para observar a causa da variação nas médias dos dados experimentais tendo três tratamentos, as emulsões E_1 , E_2 e E_3 , e sete repetições, resultando 21 experimentos cuja análise de variância resume-se na Tabela 7 (PIMENTEL-GOMES, 1987).

TABELA 7 - ANOVA dos dados experimentais

CAUSA DA VARIAÇÃO	Graus de liberdade (G.D.)
Formulação (E)	2
Erro experimental	18
Total	20

A precisão dos ensaios experimentais foi avaliada através do coeficiente de variação, CV (Tabela 8).

Foi utilizado o teste F para confirmar a existência de diferença nas médias. O teste de Tukey foi feito ao nível de 5% com o objetivo de fazer as comparações das médias (PIMENTEL-GOMES, 1987).

Uma análise de regressão não linear foi aplicada aos valores experimentais obtidos na determinação da densidade e viscosidade (Z, variáveis dependentes) frente as mudanças de temperatura e conteúdo de água (X, Y,

variáveis independentes). A regressão não linear corresponde a uma equação exponencial da forma:

TABELA 8 - Avaliação da precisão dos ensaios experimentais através do coeficiente de variação (CV)

CV	Avaliação	Precisão
menor que 10%	baixa	alta
10 a 20 %	média	média
20 a 30 %	alta	baixa
maior que 30%	muito alta	muito baixa

$$Z = A.e^{(B/x - C.Y)} \tag{37}$$

A regressão não linear foi desenvolvida pelo método numérico Quase - Newtoniano usando o pacote estatístico Statistica for Windows versão 4.5 (1993).

Os dados experimentais do PTCS, das diferentes emulsões, foram submetidos pela análise de regressão polinomial até terceiro grau, segundo SNEDECOR & COCHRAN (1974) e, a melhor equação foi determinada segundo a significância do teste T para os parâmetros ao nível de 5%.

O ajuste matemático das isotermas de adsorção foi efetuado utilizando as equações 39 a 42 da Tabela 9. Estas equações apresentam forma não linear e foram solucionadas usando o microcalculador ORIGIN da MicroCal Software, Inc. (1991-1994). Foram calculados o coeficiente de determinação (r^2) e a média percentual dos módulos dos erros (P) como critérios para determinar o melhor ajuste dos dados experimentais (LOMAURO et alii, 1985). P é definido como:

$$P = \frac{100}{NP} \sum_{i=1}^N \frac{|X_i - X_{est,i}|}{X_i} \quad (38)$$

onde NP é o número de pontos experimentais, X_i a unidade de equilíbrio experimental, e $X_{est,i}$ a unidade de equilíbrio estimada.

TABELA 9 - Equações de isotermas de sorção de água de dois e três parâmetros mais utilizados para materiais biológicos.

AUTOR	REFERÊNCIA	EQUAÇÃO	
OSWIN	CHIRIFE & IGLESIAS (1978)	$X = a \cdot \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^n$	(39)
HALSEY	CHIRIFE & IGLESIAS (1978)	$X = \left(\frac{a}{\ln(a_w)} \right)^{1/n}$	(40)
G.A.B.	KAPSALIS (1987)	$X = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w)(1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)}$	(41)
B.E.T. MODIF.	JAAFAR & MICHALOWSKI (1990)	$X = \frac{X_m \cdot C_1 \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w)(1 + (C_1 - K) \cdot a_w)}$	(42)

a, n constantes
 X_m conteúdo de umidade na monocamada molecular
C constante de Guggenheim
K fator de correção
 C_1 constante relacionada a efeitos térmicos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Características físicas da emulsão

4.1.1. Densidade

Os valores de densidade das emulsões, uma das variáveis mais importantes na estimativa da variação de massa das gotículas durante a secagem por atomização, e que foram determinados experimentalmente com a variação da temperatura e o conteúdo de água; estão na Tabela 10.

Estes resultados mostraram que a densidade tende a diminuir progressivamente durante o aquecimento da emulsão e aumentar com o decréscimo do conteúdo de água. Os dados experimentais ajustaram-se bem à regressão não linear (eqs. 43 a 45) mostrando os valores dos coeficiente de determinação de 0,987 , 0,988 e 0,986 para a emulsão E₁, E₂ e E₃, respectivamente.

$$\rho_{g_1} = 1011,91 e^{\left(\frac{118,48}{T} - 8,06 \times 10^{-5} C\right)} \quad (43)$$

$$\rho_{g_2} = 1317,941 e^{\left(\frac{34,66}{T} - 1,09 \times 10^{-4} C\right)} \quad (44)$$

$$\rho_{g_3} = 887,13 e^{\left(\frac{155,96}{T} - 1,36 \times 10^{-4} C\right)} \quad (45)$$

TABELA 10 - Densidade (ρ_g) das emulsões de óleo essencial de laranja E₁, E₂ e E₃, com a temperatura e o conteúdo de água *.

Temperatura (°C)	Emulsão	Densidade (kg/m ³)			
		Conteúdo de água (%)			
		20	25	30	44
25	E ₁	1498,13	1496,68	1495,84	1494,54
	E ₂	1477,90	1476,34	1475,16	1474,15
	E ₃	1496,21	1494,31	1493,17	1491,46
30	E ₁	1493,41	1492,13	1491,51	1490,32
	E ₂	1475,25	1473,63	1472,57	1470,89
	E ₃	1487,44	1485,11	1483,84	1481,65
40	E ₁	1485,52	1484,73	1484,21	1483,56
	E ₂	1468,45	1466,73	1465,69	1464,57
	E ₃	1441,87	1439,85	1438,34	1436,52
50	E ₁	1459,09	1458,22	1457,68	1456,93
	E ₂	1465,23	1463,59	1462,05	1460,23
	E ₃	1431,25	1429,51	1428,33	1426,69
60	E ₁	1436,89	1435,14	1434,02	1432,54
	E ₂	1459,72	1458,26	1457,33	1456,32
	E ₃	1421,26	1419,48	1418,27	1416,57

* Valores médios de três repetições.

Na comparação dos valores obtidos, observa-se que a emulsão E₁ apresentou os maiores valores de densidade seguidos pelos valores da emulsão E₃, com ligeiras diferenças a 25 °C, aumentando-se estas diferenças com o aumento da temperatura. Este fato sugere que na temperatura ambiente (25 °C) a diferença na concentração de capsul e goma arábica no preparo da emulsão não influencia, praticamente, o valor da densidade, no entanto, quando aquecida a emulsão E₃ tornou-se menos densa do que a emulsão E₁, fator importante no mecanismo de

transporte. A emulsão E₂ apresentou os menores valores de densidade ao longo da experiência.

Comparando estes resultados com citados na literatura, vê-se que o valor da densidade obtida a 25°C e 44% de água da emulsão E₁ (1494,54 kg/m³) aproxima-se a do valor reportado por CHUMPITAZ (1995) de 1500 kg/m³, nestas mesmas condições de temperatura e conteúdo de água. Já os valores de densidade das emulsões E₂ e E₃ diferem dos citados na referência que foi de 1140 e 1160 kg/m³, valores menores que os obtidos nestes experimentos (1474,15 e 1491,46 kg/m³, para a emulsão E₁ e E₂, respectivamente).

4.1.2. Tensão superficial

Através da Tabela 11 e Figura 6 verificou-se que a variação da tensão superficial com a temperatura, na faixa de 25 a 50 °C, não diferiram entre si pelo teste de Tukey ao nível de 1% de significância. Também observou-se que esta variável mantém-se estatisticamente constante ($P>1\%$) com o aumento da temperatura reforçando a suposição de CHUMPITAZ (1995), onde a variação da tensão superficial da emulsão de óleo essencial de laranja com a temperatura permanece constante, mesmo que as gotículas atomizadas atinjam temperatura mais alta.

4.1.3. Viscosidade

Os resultados obtidos para viscosidade são registrados na Tabela 12 e Figura 7 a 9. Como com a maioria dos líquidos, a viscosidade da emulsão de óleo essencial de laranja decresce com o aumento da temperatura e a Figura 7 mostra esta relação onde os dados experimentais ajustaram-se melhor à equação não linear tipo Arrhenius (Tabela 13).

TABELA 11 - Tensão superficial (σ_g) das emulsões de óleo essencial de laranja E₁, E₂ e E₃, com a temperatura.

Temperatura (°C)	Tensão superficial (N/m)		
	E ₁	E ₂	E ₃
25	0,0539	0,0510	0,0522
30	0,0534	0,0513	0,0520
40	0,0536	0,0507	0,0525
50	0,0540	0,0512	0,0519
Média*	0,0537 a	0,0511 a	0,0522 a

* Médias seguidas por letras minúsculas iguais na linha não diferem entre si ao nível de 1% pelo teste de Tukey.

Através da Tabela 13 pode observar-se, de modo geral, que a emulsão E₃ apresenta baixos valores de calor viscoso (valores do numerador da parte exponencial da equação) seguido da emulsão E₁ e, posteriormente, da emulsão E₂, sugerindo que a viscosidade da emulsão E₃ foi menos afetada com as mudanças de temperatura.

Também, a viscosidade destas emulsões correlacionaram-se negativamente com o conteúdo de água (Figura 8) seguindo uma equação exponencial (Tabela 14).

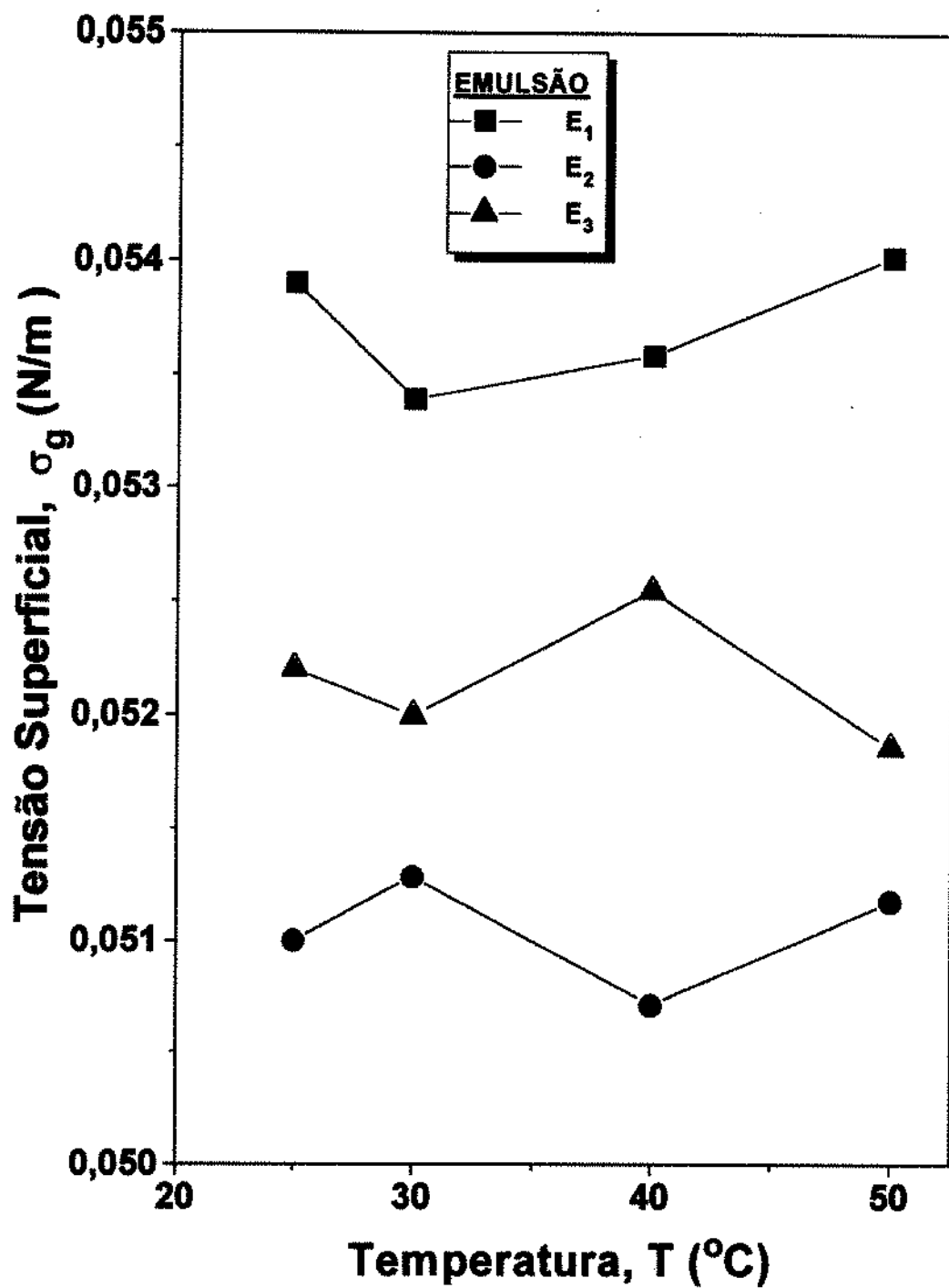


FIGURA 6 - Tensão superficial (σ_g) com a temperatura das emulsões de óleo essencial de laranja E_1 , E_2 e E_3 .

TABELA 12 - Viscosidade (μ_g) com a temperatura e o conteúdo de água das emulsões de óleo essencial de laranja E₁, E₂ e E₃.

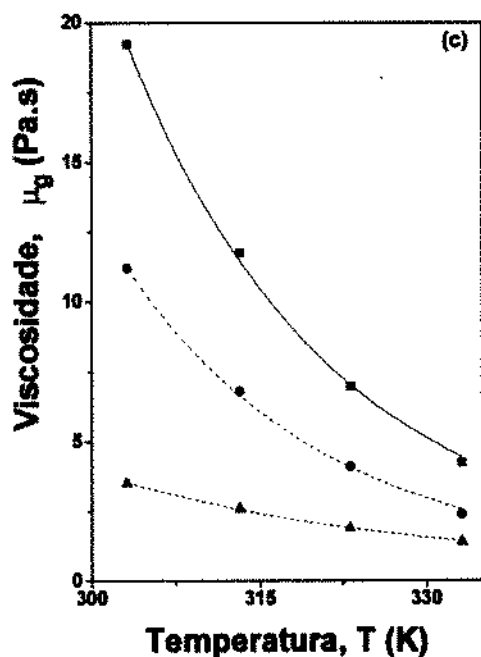
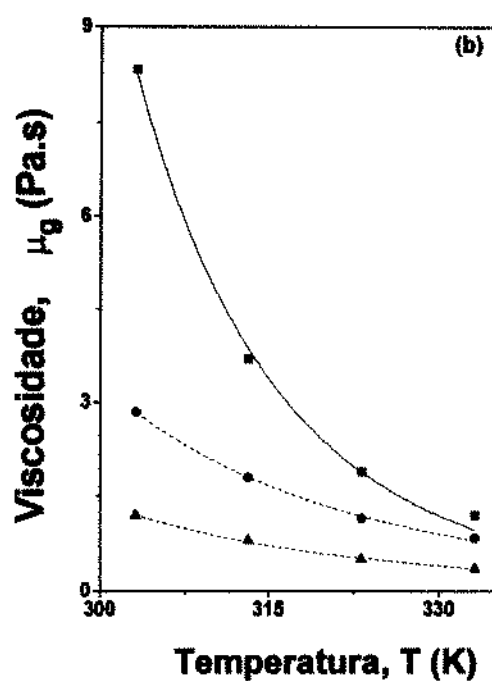
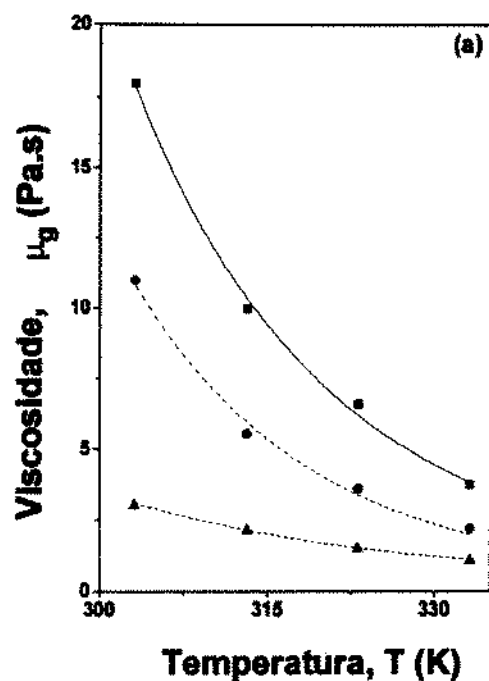
Temperatura (°C)	Emulsão	μ_g (Pa.s)		
		Conteúdo de água (%)		
		20	25	30
30	E ₁	18,00	11,00	3,03
	E ₂	8,35	2,25	1,20
	E ₃	19,25	11,20	3,50
40	E ₁	10,00	5,55	2,14
	E ₂	3,70	1,80	0,80
	E ₃	11,75	6,80	2,60
50	E ₁	6,60	3,60	1,50
	E ₂	1,90	1,15	0,50
	E ₃	7,00	4,10	1,90
60	E ₁	3,75	2,20	1,06
	E ₂	1,20	0,85	0,35
	E ₃	4,25	2,40	1,40

A Figura 9 mostra o efeito combinado da temperatura-conteúdo de água sobre a viscosidade. Os resultados mostraram coeficientes de determinação de 0,975 e 0,982 para as emulsões E₁ e E₂ e E₃, respectivamente, cujas equações respectivas são:

$$\mu_{g_1} = 9,0 \times 10^{-6} e^{\left(\frac{5227,3}{T} - 0,134.C\right)} \quad (46)$$

$$\mu_{g_2} = 1,7 \times 10^{-7} e^{\left(\frac{6604,6}{T} - 0,206.C\right)} \quad (47)$$

$$\mu_{g_3} = 2,9 \times 10^{-5} e^{\left(\frac{4878,6}{T} - 0,134.C\right)} \quad (48)$$



CONTEÚDO DE ÁGUA (%)		
—■—	20	
-●-	25	
-▲-	30	

FIGURA 7 - Viscosidade (μ_g) com a temperatura das emulsões de óleo essencial de laranja. (a) Emulsão E_1 , (b) emulsão E_2 e (c) emulsão E_3 .

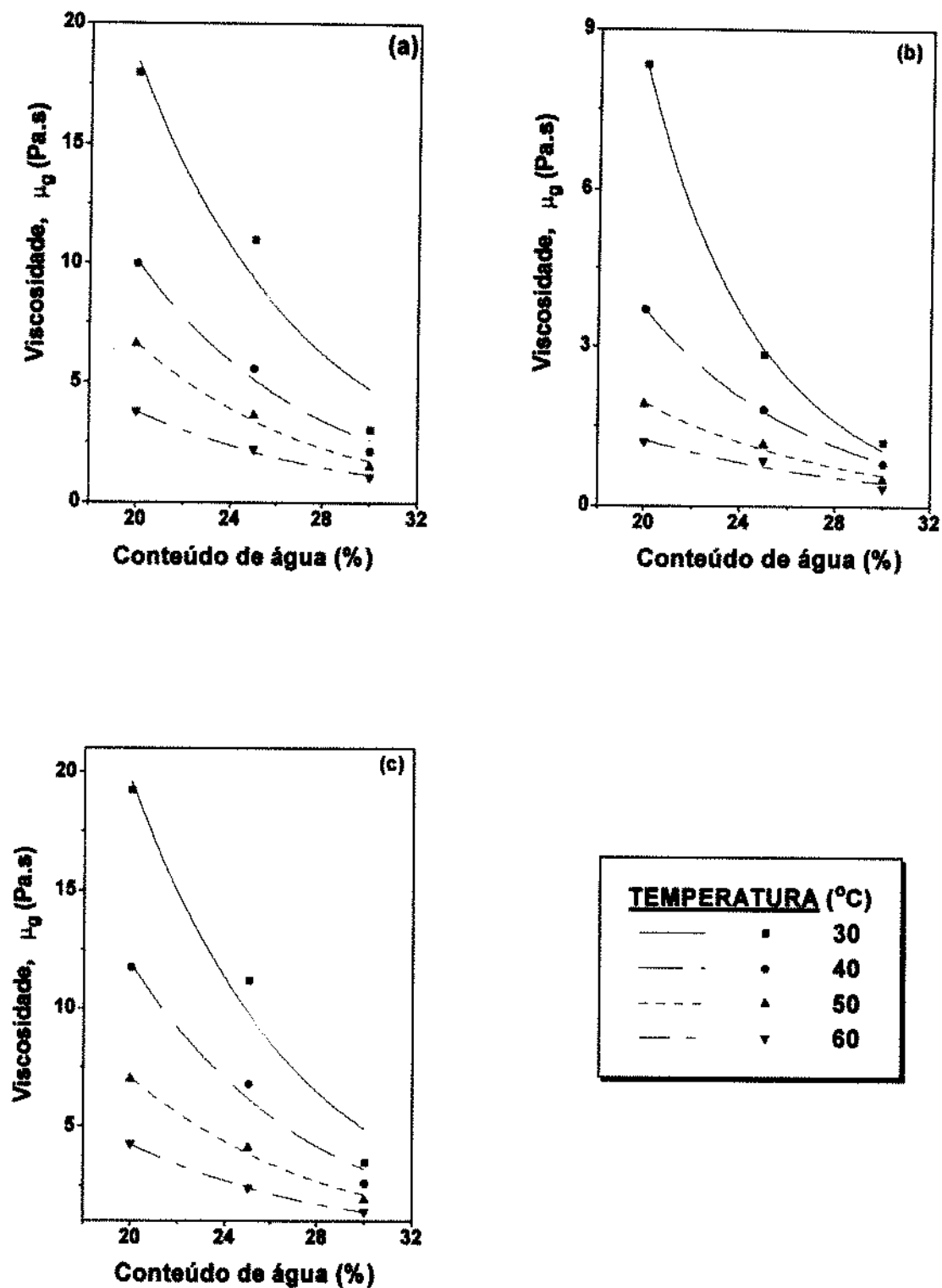


FIGURA 8 - Viscosidade (μ_g) com o conteúdo de água das emulsões de óleo essencial de laranja. (a) Emulsão E₁, (b) emulsão E₂ e (c) emulsão E₃.

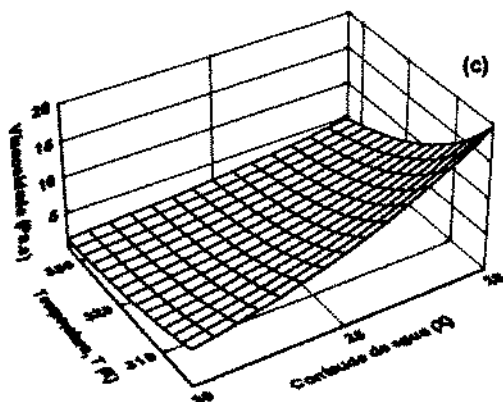
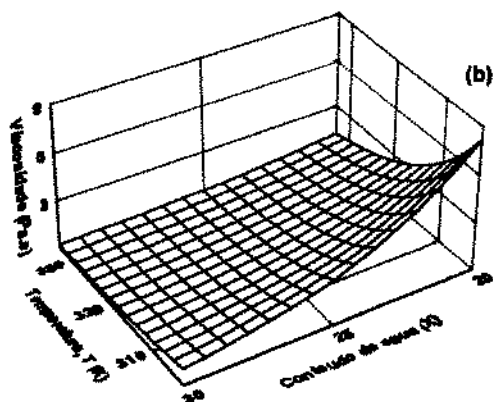
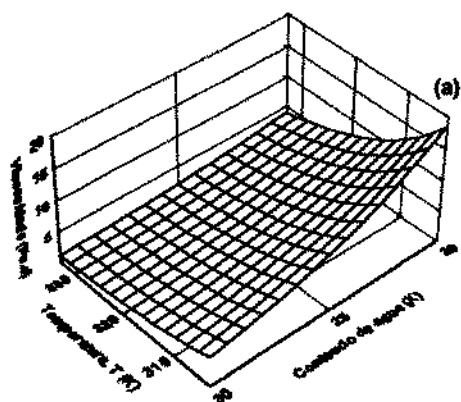


FIGURA 9 - Efeito combinado temperatura-conteúdo de água sobre a viscosidade (μ_g) de emulsão de óleo essencial de laranja. (a) Emulsão E₁, (b) emulsão E₂ e (c) emulsão E₃.

TABELA 13 - Equação tipo Arrhenius e coeficiente de determinação (r^2) para a viscosidade em função à temperatura das diferentes emulsões de óleo essencial de laranja.

C (%)	Emulsão	Equação	r^2
20	E ₁	$\mu_g = 6,61 \times 10^{-7} e^{(5188,28/RT)}$	0,994
	E ₂	$\mu_g = 3,53 \times 10^{-10} e^{(7239,34/RT)}$	0,997
	E ₃	$\mu_g = 1,57 \times 10^{-6} e^{(4949,89/RT)}$	0,999
25	E ₁	$\mu_g = 7,41 \times 10^{-8} e^{(5700,31/RT)}$	0,994
	E ₂	$\mu_g = 2,21 \times 10^{-6} e^{(4264,19/RT)}$	0,998
	E ₃	$\mu_g = 8,18 \times 10^{-7} e^{(4982,83/RT)}$	0,999
30	E ₁	$\mu_g = 3,00 \times 10^{-5} e^{(3501,52/RT)}$	0,999
	E ₂	$\mu_g = 1,32 \times 10^{-6} e^{(4160,72/RT)}$	0,998
	E ₃	$\mu_g = 1,60 \times 10^{-4} e^{(3031,64/RT)}$	0,999

TABELA 14 - Equação tipo exponencial e coeficiente de determinação (r^2) para a viscosidade em função do conteúdo de água (C) das diferentes emulsões de óleo essencial de laranja.

T (°C)	Emulsão	Equação	r^2
30	E ₁	$\mu_g = 282,66 e^{(-0,02.C)}$	0,948
	E ₂	$\mu_g = 525,17 e^{(-0,03.C)}$	0,999
	E ₃	$\mu_g = 313,41 e^{(-0,02.C)}$	0,967
40	E ₁	$\mu_g = 155,40 e^{(-0,02.C)}$	0,987
	E ₂	$\mu_g = 72,55 e^{(-0,02.C)}$	0,999
	E ₃	$\mu_g = 164,79 e^{(-0,02.C)}$	0,981
50	E ₁	$\mu_g = 100,04 e^{(-0,02.C)}$	0,993
	E ₂	$\mu_g = 21,01 e^{(-0,01.C)}$	0,984
	E ₃	$\mu_g = 78,81 e^{(-0,12.C)}$	0,992
60	E ₁	$\mu_g = 40,29 e^{(-0,01.C)}$	0,994
	E ₂	$\mu_g = 9,57 e^{(-0,01.C)}$	0,939
	E ₃	$\mu_g = 40,06 e^{(-0,01.C)}$	0,999

Do ponto de vista de precisão de dados para as condições estudadas, as eqs. 48 a 50, descrevem muito bem a queda da viscosidade, podendo integrar modelos de simulação da influência temperatura-conteúdo de água na viscosidade de emulsões de óleo essencial de laranja. A aplicabilidade desta equação vem confirmar resultados obtidos por RAO et alii (1984) para sucos concentrados de laranja a baixas temperaturas; VITALI & RAO (1984) para suco de laranja com baixa concentração de polpa; IBARZ et alii (1992a, 1992b) para sucos de várias frutas cítricas.

4.2. Características físicas e químicas das microcápsulas

As propriedades físicas e químicas das microcápsulas de óleo essencial de laranja (M_1 , M_2 e M_3) obtidas após a secagem por atomização das emulsões estudadas (E_1 , E_2 e E_3 , respectivamente) são mostrados na Tabela 15.

A análise estatística mostrou que os valores de densidade das diferentes amostras de microcápsulas obtidos experimentalmente não diferiram entre si pelo teste de Tukey ao nível de 1% de significância. Destaca-se para a amostra de microcápsula M_1 teor de umidade e conteúdo de óleo inferiores e teor de sólidos totais superiores às microcápsulas M_2 e M_3 segundo o teste de Tukey ao nível de 1% de significância. A amostra de microcápsula M_3 contém maior conteúdo de óleo e valores intermediários de sólidos totais seguido pela amostra de microcápsula M_2 . No entanto, ao analisar-se as proporções entre o conteúdo de óleo e os sólidos totais entre estas amostras de microcápsulas vê-se que ambas não tem, praticamente, nenhuma diferença, apresentando uma proporção aproximada de conteúdo de óleo:sólidos totais de 1:10. O produto M_1 apresentou esta proporção em 9:100. Este fato vem confirmar as observações de Leahy, apud por REINECCIUS (1988), que o conteúdo de sólidos na emulsão é mais importante na retenção de compostos voláteis do que o tipo de material de parede utilizado.

TABELA 15 - Características físicas e químicas das amostras de microcápsulas de óleo essencial de laranja (M₁, M₂ e M₃)*.

Microcápsula	Densidade (kg/m ³)	Umidade (kg ág/ kg ms)	Óleo (kg /kg ms)	Sólidos Totais (kg/ kg ms)
M ₁	1,010 a	0,0178 c	0,0870 c	0,8952 a
M ₂	1,018 a	0,0322 a	0,0931 b	0,8747 c
M ₃	1,014 a	0,0214 b	0,0958 a	0,8828 b

* Média de sete repetições.

Médias seguidas por letras minúsculas diferentes na coluna diferem entre si ao nível de 1% pelo teste de Tukey.

O diâmetro das diferentes amostras de microcápsulas obtidas foi medido através do microscópio eletrônico de varredura, cujos valores relativos podem ser observados na Tabela 16. Estes valores encontram-se dentro da faixa de diâmetros observados por CHANG et alii (1988) em óleo essencial de laranja microencapsulados com capsul.

Na Tabela 16 observa-se que o diâmetro da amostra de microcápsulas M₁ é ligeiramente menor do que as outras duas formulações. CHUMPITAZ (1995) atribui este fato em parte à presença do capsul como constituinte do material de parede o qual proporcionou a emulsão com glóbulos de pequeno diâmetro (emulsão estável), embora a viscosidade desta emulsão seja a mais elevada (Tabela 12).

TABELA 16 - Diâmetro das microcápsulas de óleo essencial de laranja.

Microcápsula	Diâmetro (μm)
M ₁	2,2 - 34,8
M ₂	3,3 - 29,7
M ₃	1,8 - 22,8

4.3. Curvas de secagem

Os valores correspondentes à variação do conteúdo de umidade e da taxa de secagem e seus respectivos desvios padrão calculados através dos dados de perda de água das diferentes emulsões (E₁, E₂ e E₃), durante a secagem com lâmpada infravermelha, são mostrados na Tabela 17 e Figura 10.

Examinando a Tabela 17 observa-se que o desvio padrão (DP) da variação de umidade das emulsões constituídas de material de parede contendo capsul (E₁, E₃) aumentam em valor absoluto no decorrer da secagem sugerindo que a determinação desta variável durante a desidratação foi dificultada pelo aumento da concentração de sólidos. Acredita-se que este fato seja devido ao capsul, pois, este constituinte de material de parede tem a propriedade particular de formar crosta na superfície do material de secagem (KING et alii, 1976).

TABELA 17 - Umidade (X) e da taxa de secagem (W_D) das emulsões E₁, E₂ e E₃ durante a secagem com lâmpada infravermelha *.

Tempo de secagem (min.)	X [(kg ág/kg ms) ± DP/100]			W_D [(kg ág/m ² .s) ± DP]		
	E ₁	E ₂	E ₃	E ₁	E ₂	E ₃
5	0,758 ± 0,36	0,904 ± 0,77	0,810 ± 0,91	1,65x10 ⁻³ ±3x10 ⁻⁵	1,29x10 ⁻³ ±4x10 ⁻⁵	1,40x10 ⁻³ ±2x10 ⁻⁵
10	0,648 ± 0,38	0,786 ± 0,97	0,719 ± 0,89	8,31x10 ⁻⁴ ±3x10 ⁻⁶	8,43x10 ⁻⁴ ±3x10 ⁻⁵	6,80x10 ⁻⁴ ±3x10 ⁻⁶
15	0,572 ± 0,39	0,701 ± 1,00	0,660 ± 0,79	5,71x10 ⁻⁴ ±3x10 ⁻⁶	6,06x10 ⁻⁴ ±3x10 ⁻⁶	4,35x10 ⁻⁴ ±1x10 ⁻⁶
20	0,5101±0,43	0,632 ± 1,03	0,618 ± 0,80	4,60x10 ⁻⁴ ±3x10 ⁻⁶	4,91x10 ⁻⁴ ±4x10 ⁻⁶	3,16x10 ⁻⁴ ±4x10 ⁻⁶
25	0,469 ± 0,43	0,574 ±1,05	0,584 ± 0,80	3,10x10 ⁻⁴ ±7x10 ⁻⁶	4,13x10 ⁻⁴ ±4x10 ⁻⁶	2,56x10 ⁻⁴ ±4x10 ⁻⁶
30	0,428 ± 0,46	0,529 ± 1,05	0,549 ± 0,80	3,09x10 ⁻⁴ ±7x10 ⁻⁷	3,26x10 ⁻⁴ ±1x10 ⁻⁶	2,53x10 ⁻⁴ ±3x10 ⁻⁶
35	0,387 ± 0,46	0,483 ± 1,04	0,515 ± 0,78	3,10x10 ⁻⁴ ±3x10 ⁻⁶	3,26x10 ⁻⁴ ±1x10 ⁻⁶	2,54x10 ⁻⁴ ±4x10 ⁻⁶
40	0,351 ± 0,50	0,437 ± 1,03	0,486 ± 0,76	2,66x10 ⁻⁴ ±2x10 ⁻⁶	3,26x10 ⁻⁴ ±9x10 ⁻⁷	2,17x10 ⁻⁴ ±4x10 ⁻⁶
45	0,320 ± 0,51	0,403 ± 1,04	0,460 ± 0,78	2,33x10 ⁻⁴ ±7x10 ⁻⁶	2,41x10 ⁻⁴ ±4x10 ⁻⁶	1,92x10 ⁻⁴ ±3x10 ⁻⁶
50	0,292 ± 0,54	0,376 ± 1,03	0,438 ± 0,78	2,05x10 ⁻⁴ ±7x10 ⁻⁶	1,94x10 ⁻⁴ ±3x10 ⁻⁶	1,61x10 ⁻⁴ ±4x10 ⁻⁶
55	0,269 ± 0,54	0,355 ± 1,06	0,419 ± 0,79	1,74x10 ⁻⁴ ±1x10 ⁻⁶	1,50x10 ⁻⁴ ±4x10 ⁻⁶	1,42x10 ⁻⁴ ±3x10 ⁻⁶
60	0,249 ± 0,64	0,356 ± 1,05	0,403 ± 0,80	1,44x10 ⁻⁴ ±1x10 ⁻⁶	1,34x10 ⁻⁴ ±3x10 ⁻⁶	1,20x10 ⁻⁴ ±3x10 ⁻⁶
80	0,205 ± 0,80	0,272 ± 1,04	0,353 ± 0,81	1,12x10 ⁻⁴ ±1x10 ⁻⁶	1,04x10 ⁻⁴ ±6x10 ⁻⁷	1,09x10 ⁻⁴ ±4x10 ⁻⁶
100	0,169 ± 1,02	0,223 ± 1,04	0,303 ± 0,81	1,05x10 ⁻⁴ ±3x10 ⁻⁶	8,36x10 ⁻⁵ ±4x10 ⁻⁶	8,89x10 ⁻⁵ ±2x10 ⁻⁷
120	0,145 ± 1,33	0,183 ± 1,03	0,259 ± 0,82	8,78x10 ⁻⁵ ±1x10 ⁻⁶	5,93x10 ⁻⁵ ±4x10 ⁻⁶	8,15x10 ⁻⁵ ±1x10 ⁻⁷
140	0,123 ± 1,83	0,150 ± 1,04	0,222 ± 0,83	6,96x10 ⁻⁵ ±7x10 ⁻⁶	5,93x10 ⁻⁵ ±2x10 ⁻⁶	6,66x10 ⁻⁵ ±2x10 ⁻⁷
160	0,105 ± 2,17	0,122 ± 1,05	0,192 ± 0,84	6,03x10 ⁻⁵ ±1x10 ⁻⁶	4,44x10 ⁻⁵ ±1x10 ⁻⁷	5,19x10 ⁻⁵ ±6x10 ⁻⁸
180	0,090 ± 2,39	0,108 ± 1,04	0,169 ± 0,84	4,76x10 ⁻⁵ ±7x10 ⁻⁶	2,96x10 ⁻⁵ ±1x10 ⁻⁷	4,45x10 ⁻⁵ ±2x10 ⁻⁷
200	0,080 ± 2,44	0,095 ± 1,04	0,149 ± 0,85	4,23x10 ⁻⁵ ±4x10 ⁻⁶	2,96x10 ⁻⁵ ±5x10 ⁻⁶	3,70x10 ⁻⁵ ±6x10 ⁻⁷
220	0,069 ± 2,42	0,087 ± 1,04	0,137 ±0,85	3,49x10 ⁻⁵ ±4x10 ⁻⁶	1,48x10 ⁻⁵ ±6x10 ⁻⁶	2,96x10 ⁻⁵ ±3x10 ⁻⁷
240	0,062 ± 2,40	0,082 ± 1,04	0,126 ± 0,85	2,75x10 ⁻⁵ ±4x10 ⁻⁶	7,41x10 ⁻⁶ ±8x10 ⁻⁶	2,21x10 ⁻⁵ ±5x10 ⁻⁷

* Valores médios de sete repetições.

DP = Desvio padrão

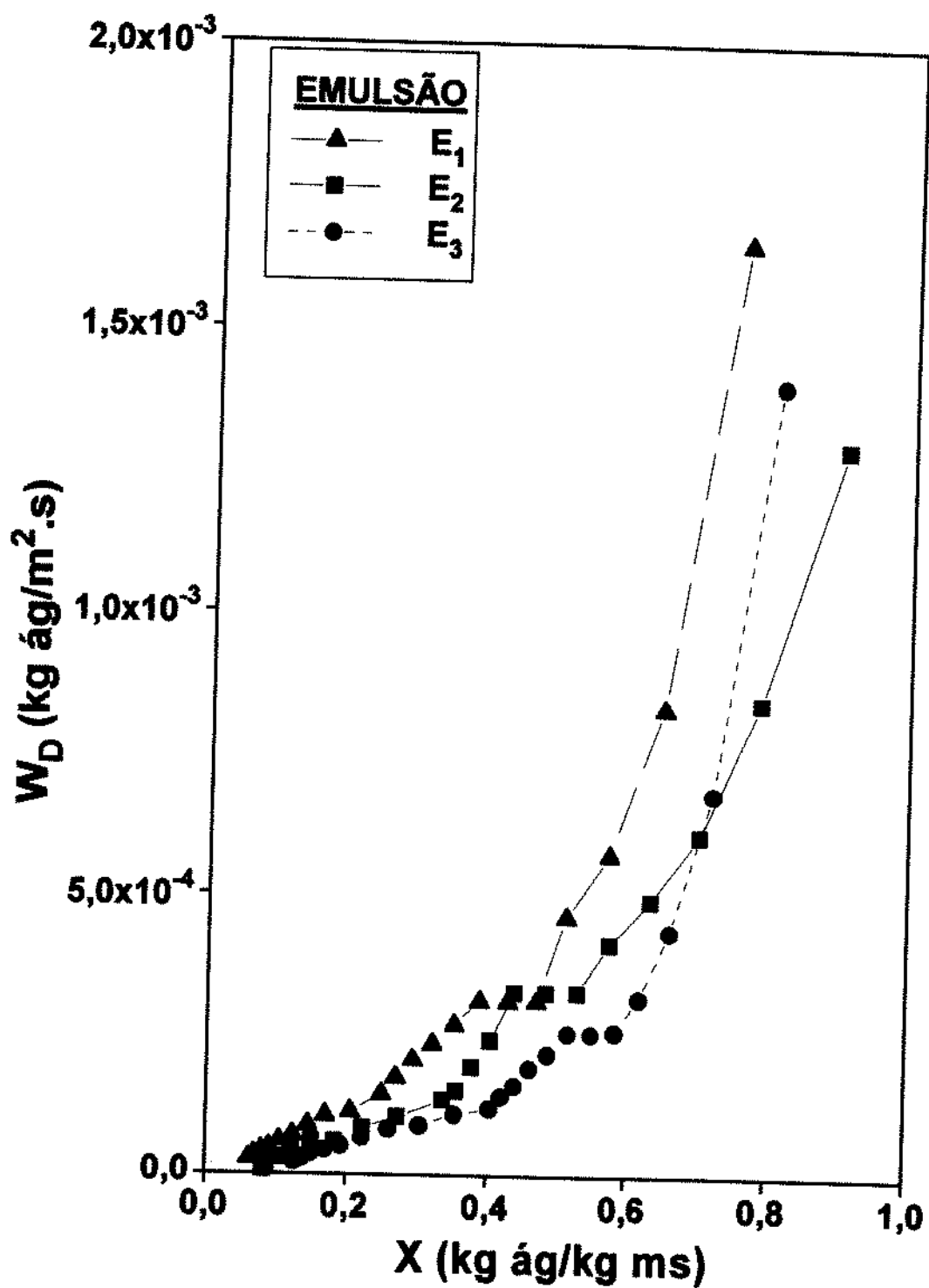


FIGURA 10 - Curvas de secagem das emulsões de óleo essencial de laranja (E_1 , E_2 e E_3) obtidas através da secagem com lâmpada infravermelha.

Analizando as curvas da Figura 10 constata-se o mesmo comportamento na diminuição da taxa de secagem das diferentes emulsões estudadas. Estas curvas apresentam três períodos característicos de secagem: inicial, constante (PTCS) e decrescente (PTDS).

Durante o período inicial de secagem, correspondente a fase da estabilidade do equilíbrio termodinâmico do material às condições de secagem, observa-se queda acentuada na taxa de secagem até atingir um patamar com valores de umidade de 0,469 , 0,529 e 0,584 kg ág/kg ms para as emulsões E₁, E₂ e E₃, respectivamente.

O patamar representa o PTCS o que foi verificado através da ANOVA (Tabela VI.1 do Anexo VI) aplicada para 25, 30 e 35 minutos de secagem das emulsões E₁ e E₃ e para 30, 35 e 40 minutos de secagem da emulsão E₂, intervalos de tempo nos quais a diferença na variação da taxa de secagem não foi significativa, segundo o teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade (Tabela 18).

O valor médio do PTCS das emulsões analisadas encontra-se descrito na Tabela 18 e graficado nas Figuras 11 a 13, para as emulsões E₁, E₂ e E₃, respectivamente. Estes valores médios diferem entre si segundo o teste de Tukey ao nível de 1% de significância estatística, cuja ANOVA é apresentada na Tabela VI.2 do ANEXO VI. O valor médio do PTCS da emulsão E₃ difere 18% e 22% dos valores desta mesma variável das emulsões E₁ e E₂, respectivamente, e o valor médio do PTCS da Emulsão E₁ só difere em 5% do valor médio da emulsão E₂.

Por outro lado, comparando estes valores médios com os da literatura pode-se observar que somente o valor médio de PTCS da emulsão contendo os componentes de material de parede goma arábica e maltodextrina (E₂) encontra-se dentro da faixa e extremo mínimo dos valores do PTCS (3,75-3,25 kg ág./m².s) obtidos por BANG & REINECCIUS (1990); no entanto, as emulsões contendo capsul

na sua composição (E_1 e E_3) apresentaram valores médios do PTCS abaixo dos obtidos por estes autores. Este fato implica que os valores de PTCS das emulsões tendem a diminuir com o aumento da concentração de capsul e, por sua vez, com a diminuição da goma arábica, como componentes do material de parede.

TABELA 18 - Umidade (X) e do período da taxa constante de secagem (PTCS) das emulsões E_1 , E_2 e E_3 durante a secagem com lâmpada infravermelha.

Tempo de secagem (min.)	X (kg ág/kg ms)			PTCS (kg ág/m ² .s)		
	E_1	E_2	E_3	E_1^*	E_2^*	E_3^*
25	0,4692	—	0,6530	$3,103 \times 10^{-4}$ a	—	$2,561 \times 10^{-4}$ a
30	0,4281	0,5285	0,6165	$3,093 \times 10^{-4}$ a	$3,260 \times 10^{-4}$ a	$2,530 \times 10^{-4}$ a
35	0,3868	0,4828	0,5808	$3,111 \times 10^{-4}$ a	$3,258 \times 10^{-4}$ a	$2,540 \times 10^{-4}$ a
40	—	0,4371	—	—	$3,259 \times 10^{-4}$ a	—
PTCS**						
Médio	—	—	—	$3,102 \times 10^{-4}$ B	$3,259 \times 10^{-4}$ C	$2,543 \times 10^{-4}$ A

* Médias seguidas por letras minúsculas iguais nas colunas não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

** Médias seguidas por letras maiúsculas distintas na linha diferem entre si ao nível de 1% pelo teste de Tukey.

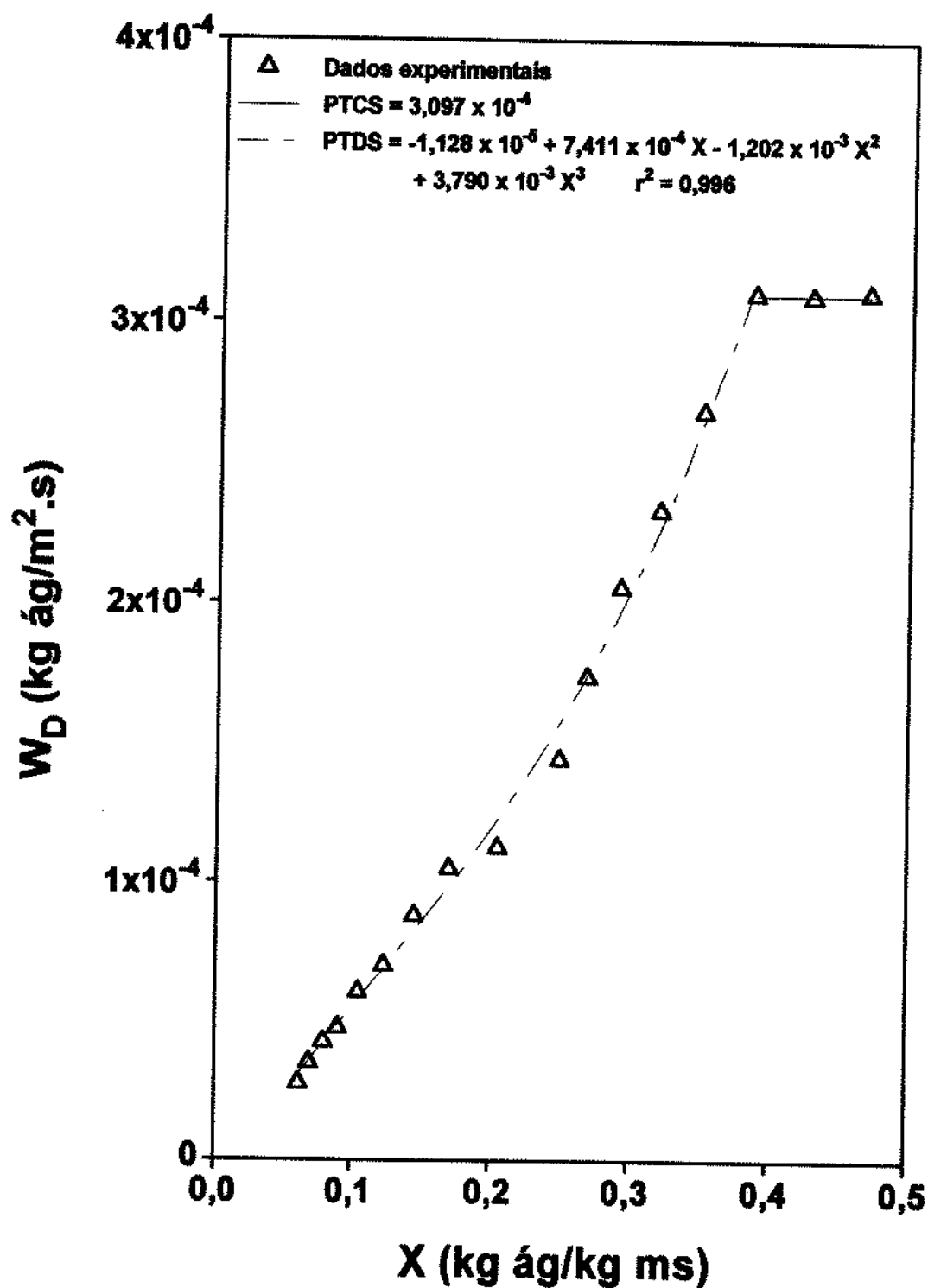


FIGURA 11 - Período da taxa constante de secagem (PTCS) e curva de regressão polinomial do período de taxa decrescente de secagem (PTDS) da emulsão E₁.

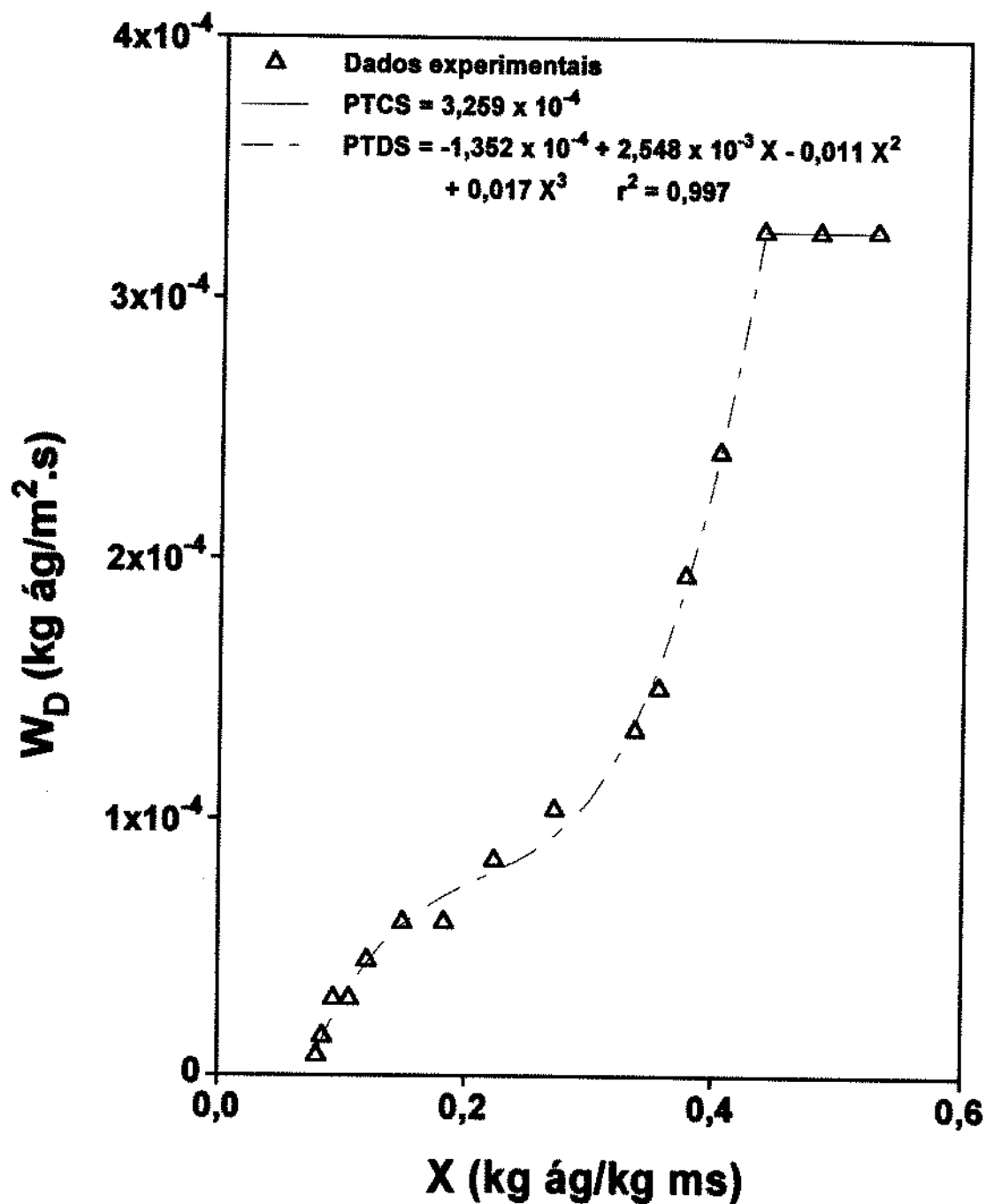


FIGURA 12 - Período da taxa constante de secagem (PTCS) e curva de regressão polinomial do período de taxa decrescente de secagem (PTDS) da emulsão E₂.

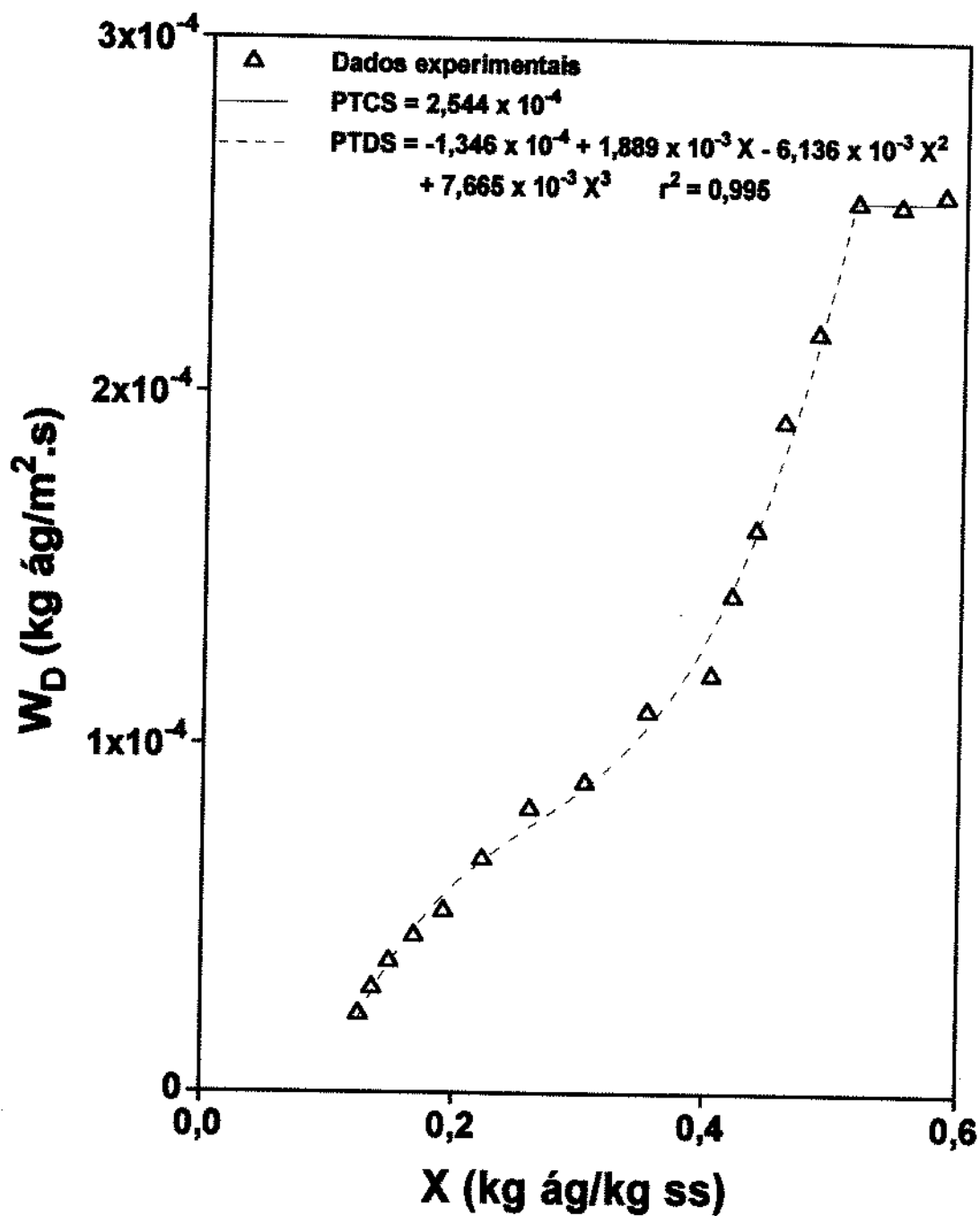


FIGURA 13 - Período da taxa constante de secagem (PTCS) e curva de regressão polinomial do período de taxa decrescente de secagem (PTDS) da emulsão E₃.

Segundo MENTING & HOOGSTAD (1967), neste primeiro período de secagem ocorrem perdas pronunciadas dos componentes voláteis e é mister reduzir a diferença entre a umidade inicial e a umidade crítica (X_c) deste período para aumentar a capacidade do material de parede na microencapsulação do material ativo; quanto menor a diferença destas umidades maior a capacidade do material de parede na retenção do material ativo.

Através da suposição de MENTING & HOOGSTAD (1967) e pela Tabela 18 observa-se que as diferenças de umidade entre os tempos de 25 e 35 minutos de secagem das emulsões E₁ e E₃ e 30 e 40 minutos de secagem da emulsão E₂ diferem entre si segundo o teste de Tukey ao nível de 1% de probabilidade, cuja ANOVA encontra-se na Tabela VI.1 do Anexo VII. A diferença de umidade do PTCS da emulsão E₃ foi 25% menor do que da emulsão E₂ e 17% menor do que da emulsão E₁, e o comprimento do PTCS da emulsão E₁ foi 10% menor do que da emulsão E₂. Estes resultados também mostraram que aumentando a concentração de capsul e diminuindo a concentração de goma arábica na composição do material de parede aumenta a capacidade de microencapsulação do óleo essencial de laranja. Também, comprova-se isto devido ao fato que durante a secagem da emulsão E₃, a constituição do material de parede apresentou maior retenção de umidade durante o primeiro período de secagem, umidade correspondente ao ponto crítico (X_c) da curva de secagem (Tabela 18 e Figura 10).

A umidade crítica das curvas de secagem da Figura 10 foi aproximadamente de 0,387 kg ág./kg m.s. para E₁, 0,437 kg ág./kg m.s. para E₂ e 0,515 kg ág./kg m.s. para E₃, segundo a Tabela 18. Após este ponto crítico percebe-se queda na taxa de secagem dando lugar ao PTDS cuja equação e curva de regressão entre X e o PTDS encontra-se representada na Figura 11 a 13 para as emulsões E₁, E₂ e E₃, respectivamente. Este segundo período apresentou regressão polinomial de terceiro grau com a variação de X. Estas curvas de regressão

apresentaram coeficiente de determinação de 0,996 , 0,997 e 0,995 para a emulsão E₁, E₂ e E₃, respectivamente.

Pela Tabela 17 observa-se que após 4 horas de secagem as emulsões E₁, E₂ e E₃ tiveram diminuído seu conteúdo de umidade de 93,67%, 95,22% e 87,31%, comprovando-se uma vez mais que a emulsão E₃ tem maior capacidade de retenção de umidade e em consequência poderá ter maior capacidade de retenção de material ativo durante o microencapsulação.

4.4. Isotermas de adsorção

4.4.1. Características de adsorção de água

As Tabelas 19 a 21 mostram os valores experimentais e respectivos DP de X_a, em várias temperaturas (30 °C, 40 °C e 50 °C) e valores de atividade de água (a_w), das microcápsulas de óleo essencial de laranja (M₁, M₂ e M₃, respectivamente), produzidas através da secagem por atomização das emulsões E₁, E₂ e E₃, respectivamente. Estes resultados também estão representadas graficamente na Figura 14 (a, b e c) com as curvas dos dados ajustados pela equação de GAB com o intuito de facilitar a análise das isotermas de adsorção de água dos materiais estudados.

Pela Figura 14 (a, b e c) observa-se que todas as isotermas de adsorção de água têm forma sigmoidal correspondente ao tipo II segundo a classificação de B.E.T. (BRUNAUER et alii, 1938). Este tipo de isoterma é característico de superfícies hidrofílicas tais como frutas secas (MAROULIS et alii 1988; SAMANIEGO-ESGUERRA et alii, 1991), maltodextrinas e suas frações (RADOSTA et alii, 1989), batata doce (DIAMANTE & MUNRO, 1990), farinha de mandioca (CHUZEL & ZAKHIA, 1991), chips de mandioca, (CERVANTES et alii, 1994), etc.

TABELA 19 - Umidade de equilíbrio (X_e) e desvio padrão (DP), em várias temperaturas e valores de atividade de água (a_w), das microcápsulas de óleo essencial de laranja (M_1) obtidas pela secagem por atomização da emulsão E_1^* .

Temperatura (°C)					
30		40		50	
a_w	$X_e \pm DP$	a_w	$X_e \pm DP$	a_w	$X_e \pm DP$
0,324	$3,161 \pm 0,368$	0,318	$2,990 \pm 0,675$	0,312	$2,532 \pm 0,521$
0,432	$4,214 \pm 0,461$	0,432	$3,590 \pm 0,703$	0,433	$3,120 \pm 0,625$
0,514	$5,306 \pm 0,699$	0,485	$3,890 \pm 0,721$	0,456	$3,201 \pm 0,733$
0,635	$7,450 \pm 0,761$	0,616	$6,690 \pm 0,797$	0,597	$5,180 \pm 0,803$
0,679	$8,120 \pm 0,830$	0,661	$7,590 \pm 0,875$	0,645	$6,870 \pm 0,825$
0,750	$12,660 \pm 0,870$	0,748	$12,160 \pm 0,879$	0,746	$12,830 \pm 0,855$
0,806	$15,200 \pm 0,920$	0,799	$17,620 \pm 0,925$	0,792	$20,421 \pm 0,875$
0,834	$19,840 \pm 0,930$	0,818	$21,460 \pm 0,978$	0,802	$23,243 \pm 0,923$

* Valores médios de três repetições.

X_e = (% base seca).

Nestas isotermas vê-se que para valores constantes de a_w , menores do que 0,72, a hidratação isotérmica das microcápsulas M_1 , M_2 e M_3 é consistente com a teoria de adsorção física, isto é, para um valor constante de a_w o valor de X_e diminui significativamente quando a temperatura aumenta de 30 a 50 °C. Esta tendência pode ser explicada pela termodinâmica de sorção (IGLESIAS & CHIRIFE, 1982) mostrando que o aumento da temperatura resulta em condições desfavoráveis para a adsorção de água.

TABELA 20 - Umidade de equilíbrio (X_e) e desvio padrão (DP), em várias temperaturas e valores de atividade de água (a_w), das amostras das microcápsulas de óleo essencial de laranja (M_2) obtidas pela secagem por atomização da emulsão E_2^* .

Temperatura (°C)					
30		40		50	
a_w	$X_e \pm DP$	a_w	$X_e \pm DP$	a_w	$X_e \pm DP$
0,324	4,320 $\pm$ 0,278	0,318	3,930 $\pm$ 0,321	0,312	3,300 $\pm$ 0,385
0,432	5,250 $\pm$ 0,295	0,432	4,450 $\pm$ 0,614	0,433	4,080 $\pm$ 0,396
0,514	6,690 $\pm$ 0,379	0,485	5,150 $\pm$ 0,702	0,456	4,200 $\pm$ 0,487
0,635	8,560 $\pm$ 0,392	0,616	8,060 $\pm$ 0,752	0,597	6,700 $\pm$ 0,511
0,679	11,020 $\pm$ 0,406	0,661	9,500 $\pm$ 0,785	0,645	8,400 $\pm$ 0,554
0,750	14,340 $\pm$ 0,456	0,748	14,820 $\pm$ 0,854	0,746	15,344 $\pm$ 0,645
0,806	19,030 $\pm$ 0,531	0,799	20,710 $\pm$ 0,889	0,792	23,050 $\pm$ 0,736
0,834	23,420 $\pm$ 0,551	0,818	24,770 $\pm$ 0,945	0,802	25,870 $\pm$ 0,778

* Valores médios de três repetições; X_e = (% base seca).

No entanto, para valores de a_w acima de 0,72 observa-se interseção (inversão) entre as isotermas da Fig. 14 (a, b e c), sendo que para as de maior temperatura são maiores os valores de X_e (Tabela 13 a 15). Este fato é uma exceção da termodinâmica de sorção mostrada para determinados açúcares e outros constituintes alimentícios de baixo peso molecular (ROMAN et alii, 1982). A presença de açúcares ou constituintes de baixo peso molecular responsáveis pela

TABELA 21 - Umidade de equilíbrio (X_e) e desvio padrão (DP), em várias temperaturas e valores de atividade de água (a_w), das amostras das microcápsulas de óleo essencial de laranja (M_3) obtidas pela secagem por atomização da emulsão E_3^* .

TEMPERATURA (°C)					
30		40		50	
a_w	$X_e \pm DP$	a_w	$X_e \pm DP$	a_w	$X_e \pm DP$
0,324	$3,526 \pm 0,335$	0,318	$3,080 \pm 0,456$	0,312	$2,380 \pm 0,578$
0,432	$4,477 \pm 0,406$	0,432	$3,697 \pm 0,487$	0,433	$3,140 \pm 0,670$
0,514	$5,457 \pm 0,463$	0,485	$4,160 \pm 0,456$	0,456	$3,400 \pm 0,729$
0,635	$7,822 \pm 0,531$	0,616	$6,910 \pm 0,525$	0,597	$5,970 \pm 0,807$
0,679	$9,327 \pm 0,755$	0,661	$8,190 \pm 0,598$	0,645	$7,470 \pm 0,880$
0,750	$13,151 \pm 0,820$	0,748	$12,740 \pm 0,754$	0,746	$13,200 \pm 0,885$
0,806	$17,479 \pm 0,835$	0,799	$18,800 \pm 0,813$	0,792	$20,270 \pm 0,903$
0,834	$21,157 \pm 0,928$	0,818	$22,089 \pm 0,889$	0,802	$22,987 \pm 0,971$

* Valores médios de três repetições; X_e = (% base seca).

maior quantidade de água adsorvida em elevados valores de a_w nas amostras das microcápsulas é comprovado através da análise dos desvios padrão das Tabelas 19 a 2,1 onde observa-se aumento do valor dos desvios enquanto aumenta o valor da a_w , sugerindo que a determinação do valor de X_e foi dificultada em presença de elevados valores de a_w , devido à dissolução endotérmica dos açúcares contido nas amostras (MAROULIS et alii, 1988; SAMANIEGO-ESGUERRA et alii, 1991).

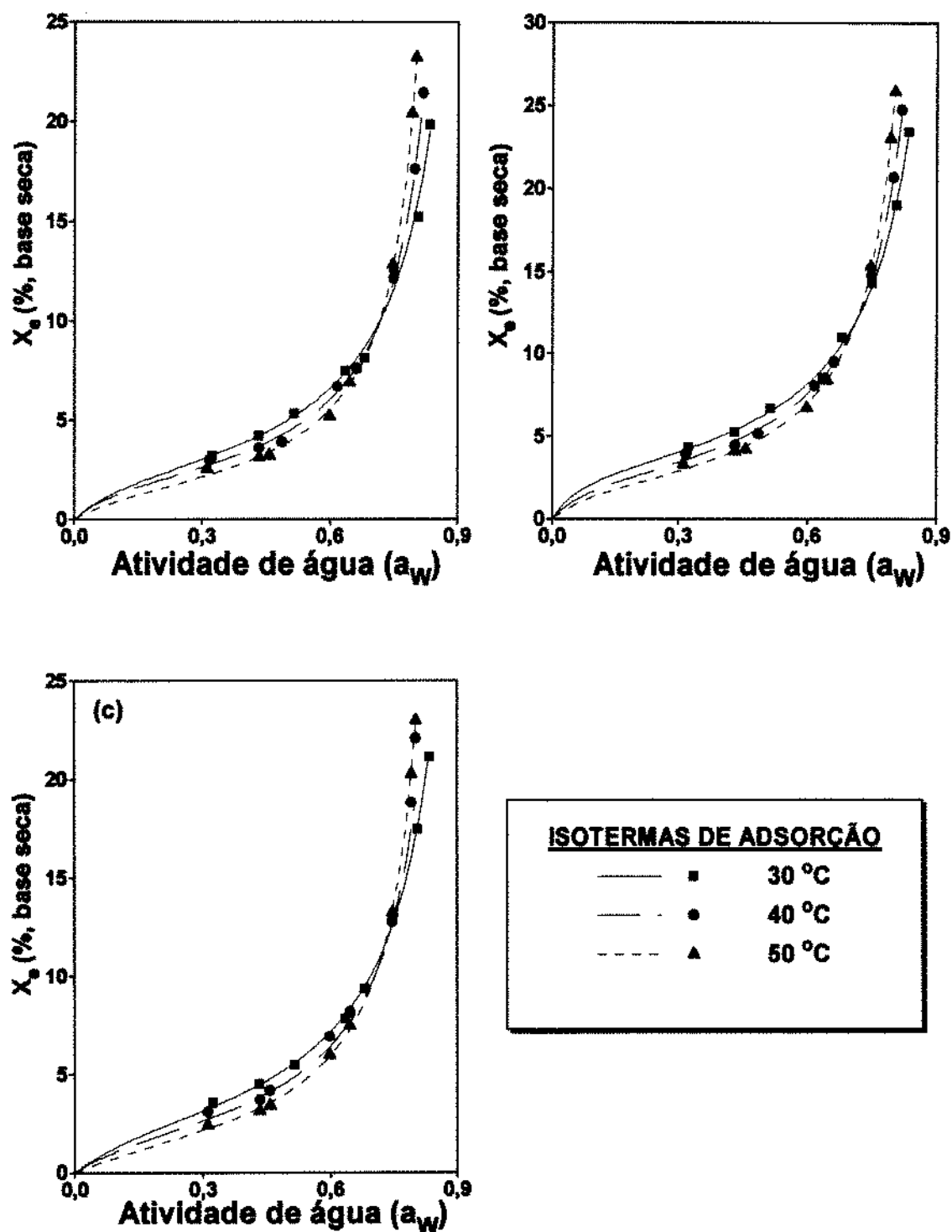


FIGURA 14 - Isotermas de adsorção de água das amostras das microcápsulas de óleo essencial de laranja. (a) M_1 , (b) M_2 e (c) M_3 , calculadas com a equação de GAB.

O fenômeno de inversão nestas isotermas era esperado, pois, as diferentes emulsões utilizadas para a produção das microcápsulas M_1 , M_2 e M_3 contém na sua composição material de parede solúvel em água fria, principalmente os representados por carboidratos (maltodextrina e capsul). Também, acredita-se que a elevada temperatura utilizada durante o processo de secagem por atomização das diferentes emulsões, causou quebra nas ligações H-H dos carboidratos constituintes do material de parede, liberando sítios ativos (unidades de glicose) e em consequência tornando as microcápsulas mais solúveis com valores de a_w maiores do que 0,72.

O valor mínimo de atividade de água e umidade de equilíbrio no ponto de inversão corresponde as microcápsulas M_1 nas isotermas 40 e 50 °C ($X_e = 9,353$ e $a_w = 0,704$) e o valor máximo corresponde as microcápsulas M_3 nas mesmas isotermas ($X_e = 12,325$ e $a_w = 0,743$).

4.4.2. Comparação entre as equações de sorção

Nas Tabelas 22 a 24 são mostrados os valores dos coeficientes estimados, a média percentual dos módulos dos erros (P) e o coeficiente de determinação (r^2) das equações de GAB, BET modificada, OSWIN e HALSEY; equações utilizadas para ajustar os dados experimentais de X_e , nas temperaturas e valores de a_w estudadas, das amostras das microcápsulas M_1 , M_2 e M_3 , respectivamente, e nas Figuras 15 a 17 encontram-se graficadas as respectivas curvas de adsorção ajustadas. A equação de GAB e de BET modificada não diferem entre si apresentando valores baixos de P (menores do que 2 %) e maiores valores de r^2 (próximos à unidade), em todas as isotermas. LOMAURO et alii (1985) admitem que as equações com baixos valores de P ($P < 5\%$) descrevem melhor as curvas de sorção de água de produtos alimentícios, portanto, pelas Tabelas 22 a 24, as equações de três coeficientes (GAB e BET modificada) ajustaram melhor os dados experimentais de X_e do que as de dois coeficientes (OSWIN e HALSEY) na

TABELA 22 - Valores dos parâmetros, da média percentual dos módulos dos erros (P) e do coeficiente de determinação (r^2) das equações de sorção, em várias temperaturas, para a amostra das microcápsulas M₁.

Temperatura (°C)	Equação	Coeficiente					P(%)	r^2
		A	B	C	k	X _m		
30	GAB			7,262	1,036	2,718	0,175	0,992
	BET mod.			7,522	1,036	2,718	0,175	0,992
	OSWIN	4,764	0,858				0,937	0,986
	HALSEY	3,117	0,899				0,246	0,989
40	GAB			8,053	1,098	2,206	0,221	0,999
	BET mod.			8,845	1,098	2,206	0,221	0,999
	OSWIN	3,946	1,099				2,950	0,987
	HALSEY	2,238	0,582				4,131	0,957
50	GAB			5,702	1,148	1,872	0,289	0,999
	BET mod.			6,548	1,148	1,872	0,289	0,999
	OSWIN	3,116	1,409				6,648	0,986
	HALSEY	1,634	1,634				21,787	0,893

TABELA 23 - Valores dos parâmetros, da média percentual dos módulos dos erros (P) e do coeficiente de determinação (r^2) das equações de sorção, em várias temperaturas, para a amostra das microcápsulas M₂.

Temperatura (°C)	Equação	Coeficiente					P(%)	r^2
		A	B	C	k	X _m		
30	GAB			13,073	1,034	3,260	0,095	0,998
	BET mod.			13,513	1,034	3,260	0,095	0,998
	OSWIN	6,021	0,822				1,024	0,990
	HALSEY	4,122	0,985				0,412	0,996
40	GAB			9,811	1,086	2,795	0,183	0,999
	BET mod.			10,652	1,086	2,795	0,183	0,999
	OSWIN	5,156	1,019				2,341	0,988
	HALSEY	2,954	0,648				2,036	0,973
50	GAB			8,064	1,134	2,374	0,159	0,999
	BET mod.			9,146	1,134	2,374	0,159	0,999
	OSWIN	4,320	1,253				4,677	0,986
	HALSEY	2,166	0,437				11,028	0,924

TABELA 24 - Valores dos parâmetros, da média percentual dos módulos dos erros (P) e do coeficiente de determinação (r^2) das equações de sorção, em várias temperaturas, para a amostra das microcápsulas M₃.

Temperatura (°C)	EQUAÇÃO	Coeficiente						r ²
		A	B	C	k	X _m	P(%)	
30	GAB			5,403	1,032	3,052	0,061	0,999
	BET mod.			5,574	1,032	3,052	0,061	0,999
	OSWIN	5,116	0,868				0,888	0,995
	HALSEY	3,468	0,920				0,127	0,998
40	GAB			5,232	1,090	2,461	0,213	0,999
	BET mod.			5,692	1,090	2,461	0,213	0,999
	OSWIN	4,203	1,086				2,507	0,989
	HALSEY	2,429	0,604				3,821	0,962
50	GAB			3,603	1,132	2,168	0,123	0,999
	BET mod.			4,079	1,132	2,168	0,123	0,999
	OSWIN	3,570	1,303				3,709	0,989
	HALSEY	1,855	0,427				18,233	0,915

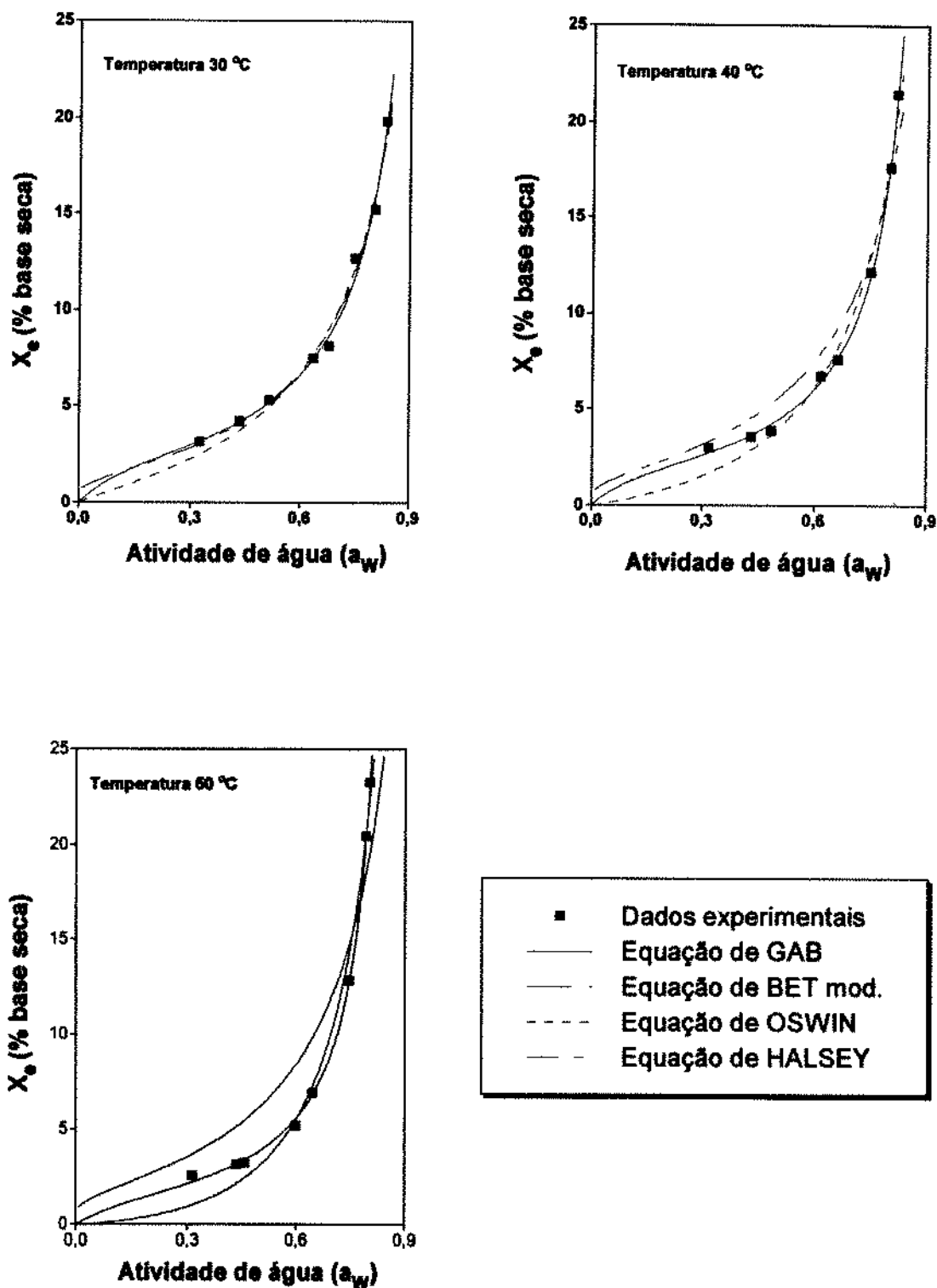


FIGURA 15 - Isotermas de adsorção das microcápsulas da amostra M_1 .

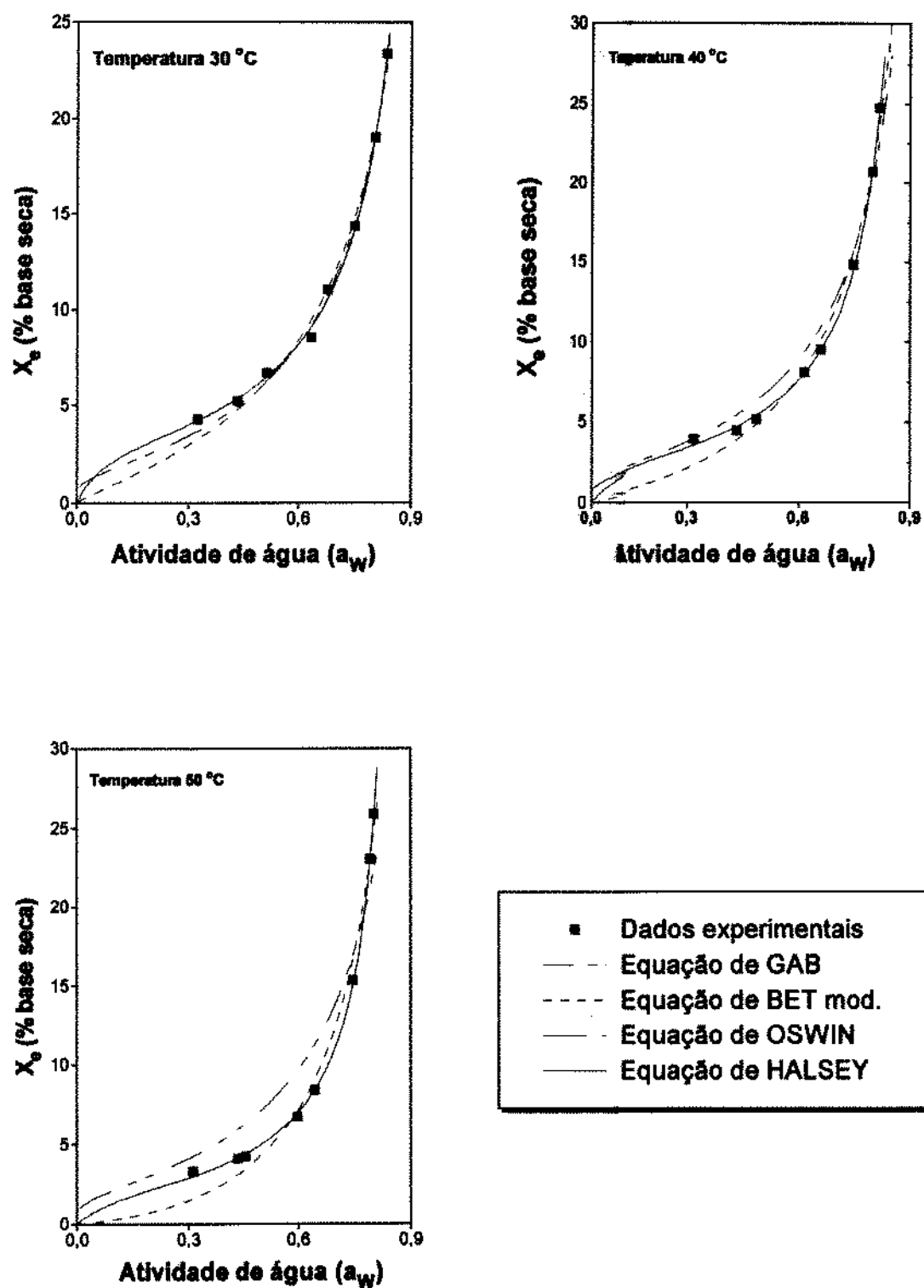


FIGURA 16 - Isotermas de adsorção das microcápsulas da amostra M_2 .

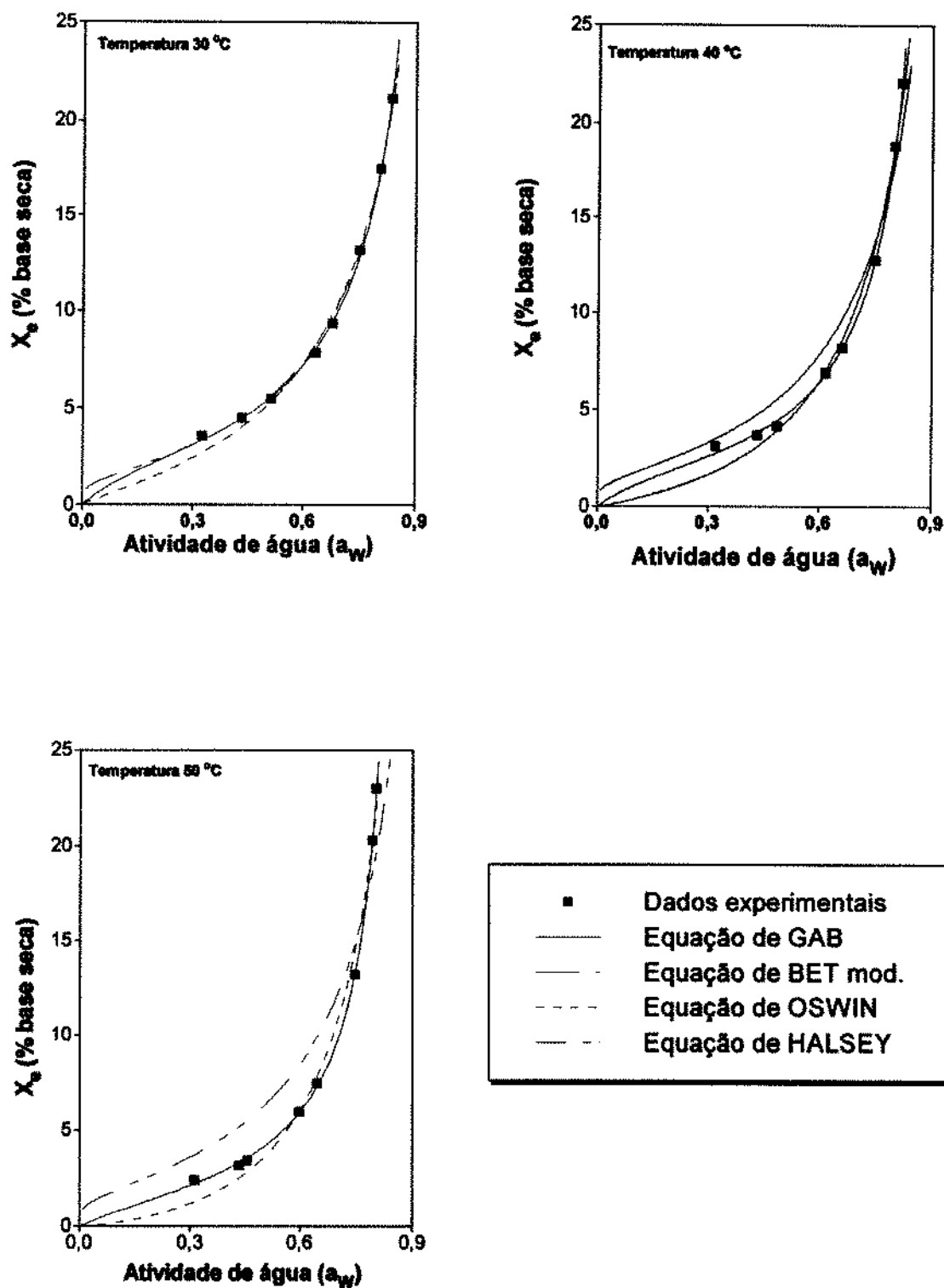


FIGURA 17 - Isotermas de adsorção das microcápsulas da amostra M_3 .

faixa de valores de a_w e temperaturas pesquisadas e, como era esperado, as equações de GAB e BET modificada só diferiram no valor das constantes C e C_1 , encontrado-se em proporção de $C = C_1/k$, como indicado por JAAFAR & MICHALOWSKI (1990).

Por outro lado, a equação de OSWIN apresentou menores valores de P do que a equação de HALSEY, sendo menores do que 5% embora o valor de P para a isoterma de 50 °C das microcápsulas M_1 seja maior do que 5% (6,648%). Isto quer dizer que a equação de OSWIN também poderá ser utilizada para ajustar de modo satisfatório os dados experimentais de X_e o que é confirmado através dos valores de r^2 , apresentando um valor mínimo de 0,986 e um valor máximo de 0,990, valores considerados estatisticamente satisfatórios para ajuste das curvas de dados experimentais de X_e .

Se pelas Tabelas 22 a 24 foram obtidos resultados satisfatórios com a equação de OSWIN, no ajuste dos dados experimentais, pelas Figuras 15 a 17 nota-se que as curvas ajustadas por esta equação afastam-se dos dados experimentais em valores menores de atividade de água ($a_w < 0,6$) e cujas curvas são do tipo III segundo a classificação de BET (BRUNAUER et alii, 1938), o que não concorda com a forma das isotermas de superfícies hidrofílicas, (MAROULIS et alii 1988; RADOSTA et alii, 1989; DIAMANTE & MUNRRO, 1990; CHUZEL & ZAKHIA, 1991; SAMANIEGO-ESGUERRA et alii, 1991; CERVANTES et alii, 1994 e outros). No entanto, isto era esperado, pois, segundo CHIRIFE & IGLESIAS (1978), esta equação serve para correlacionar dados experimentais de X_e com valores de a_w maiores do que 0,5.

Ainda nestas Tabelas 22 a 24 pode-se observar que para a equação de HALSEY a porcentagem dos valores de E aumenta e os valores de r^2 diminuem consideravelmente quando a temperatura de adsorção aumenta, sugerindo que flutuações na temperatura de adsorção afeta na estimativa de dados ajustados de X_e das amostras de microcápsulas M_1 , M_2 e M_3 por parte desta equação, obtendo-se

piores correlações em temperaturas mais elevadas do que as equações de GAB, BET modificada e OSWIN.

Estas comparações entre as equações utilizadas no presente estudo são concordantes com as comparações feitas por LOMAURO et alii (1985) com as equações de GAB, OSWIN e HALSEY, porém, em diferentes alimentos amiláceos incluindo pós obtidos através da secagem por atomização, onde encontraram que a equação de GAB ajustou todas as isotermas seguida pela equação de OSWIN que ajustou apenas 77% das isotermas, enquanto que a equação de HALSEY ajustou 65% das isotermas.

4.4.3. Estabilidade das microcápsulas

As pesquisas tem demonstrado que para muitos alimentos desidratados existe um valor do conteúdo de umidade onde as taxas de reações químicas são mínimas. Este conteúdo de umidade crítico corresponde a valores de adsorção de água na monocamada molecular (primeiro ponto de inflexão das isotermas), X_m (LABUZA, 1984; IGLESIAS & CHIRIFE, 1982). Valores de conteúdo de umidade acima do valor de X_m são suficientes para influenciar as propriedades dielétricas da água, a qual comportando-se como solvente para as espécies químicas, causa maior mobilidade e reações. Se o alimento contém óleos ou gorduras, como no caso das microcápsulas M_1 , M_2 e M_3 , este alimento é susceptível a reações de oxidação. Neste caso, a taxa de reação de oxidação aumenta quando o conteúdo de umidade decresce (LABUZA, 1984). Portanto, o conteúdo de umidade na monocamada molecular corresponde ao conteúdo de umidade onde as microcápsulas poderão ser mais estáveis. Esta informação é muito importante na indústria de alimentos para o acondicionamento e preservação do produto final com valores de umidade de equilíbrio correspondentes à monocamada molecular, o que permitirá maximizar a vida de prateleira das microcápsulas.

O valor de X_m das microcápsulas analisadas neste estudo foram determinadas pelas equações de GAB e estão nas Tabelas 22 a 24. Estes valores são particularmente importantes no armazenamento das microcápsulas de óleo essencial de laranja devido a seu conteúdo de óleo essencial, susceptível a reações de rancificação (ANANDARAMAN & REINECCIUS, 1986). Uma vez que todas as microcápsulas contém óleo essencial de laranja, o valor de X_m representa o único valor do conteúdo de umidade em que as microcápsulas poderão ser mais estáveis. Estes valores de X_m variam com a temperatura (Figura 18), seguindo uma equação do tipo Arrhenius:

$$X_m = X_{mo} \exp \left(-\frac{e_1}{T} \right) \quad (49)$$

onde X_{mo} é uma constante, e_1 é a energia de ativação e T , a temperatura absoluta. Na Tabela 25 são mostrados os valores destas constantes e o valor r^2 da equação.

TABELA 25 - Valores das constantes (X_{mo} e e_1) e do coeficiente de determinação (r^2) da equação tipo Arrhenius.

Microcápsulas	Coeficientes		r^2
	X_{mo}	e_1	
M_1	0,006	1847,848	0,998
M_2	0,020	1542,467	0,999
M_3	0,010	1722,276	0,985

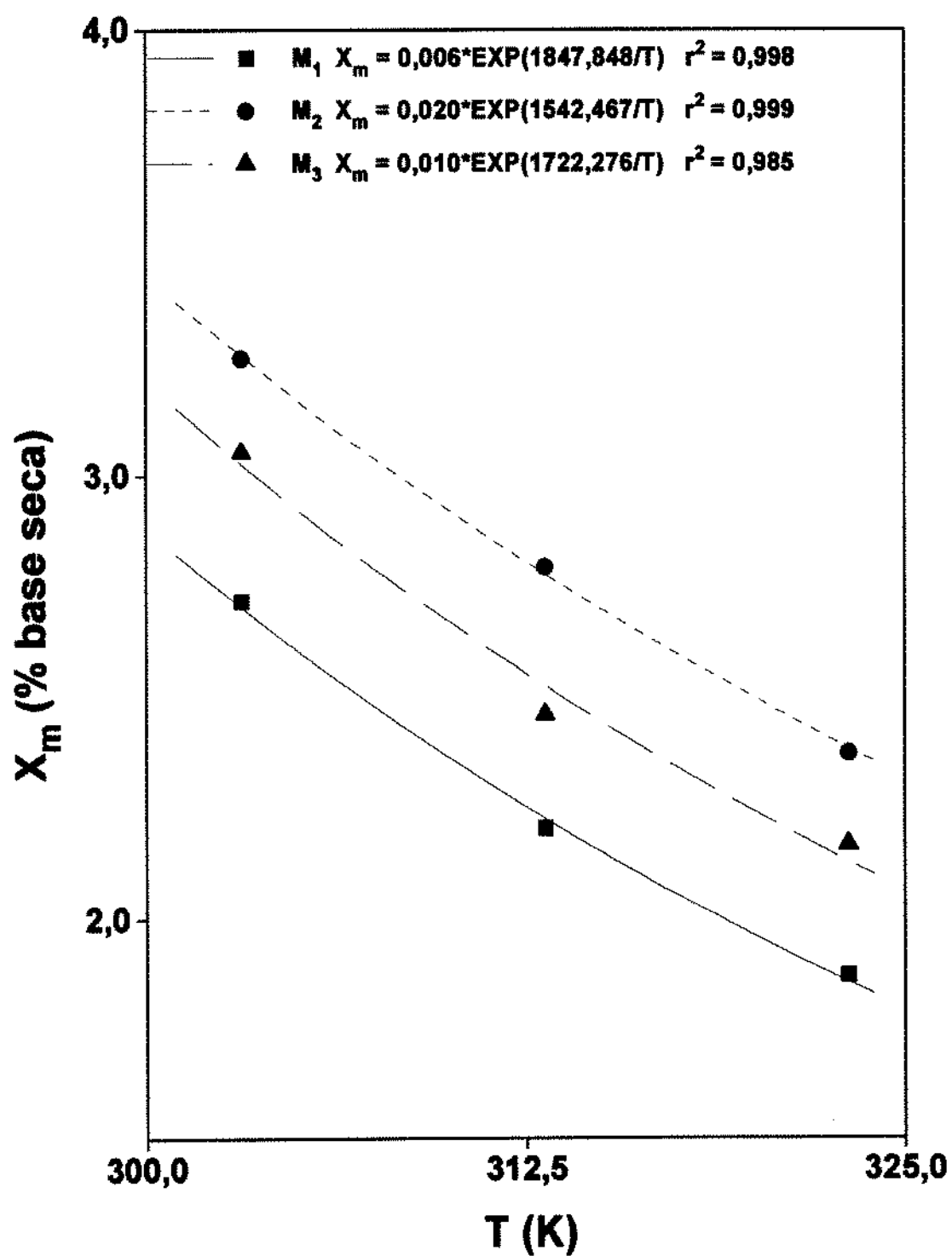


FIGURA 18 - Variação da umidade de equilíbrio com a temperatura na camada monomolecular.

A relação inversa entre X_m e a temperatura tem sido encontrada para outros materiais alimentícios em recentes trabalhos (SAMANIEGO-ESGUERRA et alii, 1991; CHUZEL & ZAKHIA, 1991; PALIPANE & DRISCOLL, 1992; KIM, 1994) mostrando que esta variação pode ser devido à redução do número total de sítios ativos devido as variações físicas e/ou químicas no produto seco induzidas pela temperatura. Também, com o aumento da temperatura as moléculas de água tornam-se mais ativas devido ao acréscimo do seu nível de energia, diminuindo a estabilidade e quebrando sítios de água estrutural do material adsorvente.

Se compararmos as amostras das diferentes microcápsulas em termos de moles de água adsorvida por moles de resíduos de glicose na camada molecular, pela Tabela 26, para a temperatura de 30 °C, vê-se que as microcápsulas da amostra M_1 adsorvem inicialmente 2 moléculas de água por 8 moléculas de resíduos de glicose, enquanto que as microcápsulas das amostras M_2 e M_3 adsorvem na camada molecular em média de 2 moléculas de água por 7 moléculas de resíduos de glicose. Estes valores sugerem que as microcápsulas M_1 são menos higroscópicas que as microcápsulas das amostras M_2 e M_3 e que poderão ter maior vida de prateleira quando estas forem armazenadas em condição semelhante a de sua camada monomolecular. As microcápsulas da amostras M_3 são menos higroscópicas que as microcápsulas da amostras M_2 . Isto é confirmado através da área superficial de adsorção na monocamada apresentada pelas microcápsulas (Tabela 26) onde se mostra claramente que a área de adsorção superficial de água na monocamada das microcápsulas M_2 é 7% maior do que M_3 e 21% maior do que M_1 e M_3 é 13% maior do que M_1 .

Após o primeiro ponto de inflexão das isotermas da Fig.14 (a, b e c) os valores de X_a aumentam lentamente com o aumento do valor de a_w até atingir o segundo ponto de inflexão correspondendo aproximadamente ao valor de $a_w = 0,40$, sugerindo que flutuações na temperatura de adsorção de água e baixos valores de a_w podem ter efeitos mínimos na estabilidade das microcápsulas durante o armazenamento. Por outro lado, com valores de a_w maior do que 0,40 a inclinação

TABELA 26 - Valores de conteúdo de umidade (MG) e área superficial (Ar) na camada monomolecular das microcápsulas de óleo essencial de laranja das amostras M₁, M₂ e M₃.

Temperatura (°C)	Amostra das microcápsulas					
	M ₁		M ₂		M ₃	
	MG	Ar	MG	Ar	MG	Ar
30	0,245	9,6 x 10 ⁵	0,293	11,6 x 10 ⁵	0,275	10,8 x 10 ⁵
40	0,199	7,8 x 10 ⁵	0,252	9,9 x 10 ⁵	0,221	8,7 x 10 ⁵
50	0,168	6,6 x 10 ⁵	0,214	8,4 x 10 ⁵	0,195	7,7 x 10 ⁵

das isotermas das Figuras 15 a 17 eleva-se muito, produzindo maior aumento no valor de X_e por unidade de acréscimo do valor de a_w , sugerindo que flutuações na temperatura e valores de a_w podem grandemente afetar a estabilidade de vida de prateleira das microcápsulas de óleo essencial de laranja. Na Tabela 27 encontram-se os valores correspondentes ao segundo ponto de inflexão ($a_w = 0,40$) das isotermas de todas as amostras analisadas. Por meio desta Tabela 27 vê-se que X_e diminui com o aumento da temperatura sendo que as microcápsulas da amostra M₁ adsorvem menos quantidade de água, seguidas pelas microcápsulas da amostra M₃, e posteriormente pelas microcápsulas da amostra M₂.

TABELA 27 - Umidade de equilíbrio (X_e) correspondentes ao segundo ponto de inflexão das isotermas de adsorção de água ($a_w = 0,40$), das microcápsulas de óleo essencial de laranja das amostras M_1 , M_2 e M_3 .

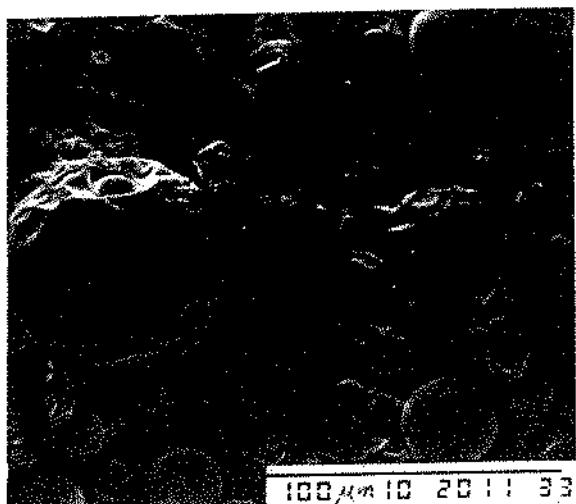
Temperatura (°C)	X_e (% base seca)		
	A mostras das microcápsulas		
	M_1	M_2	M_3
30	3,934	5,070	4,172
40	3,409	4,406	3,526
50	2,914	3,706	3,001

4.5. Estrutura superficial das microcápsulas

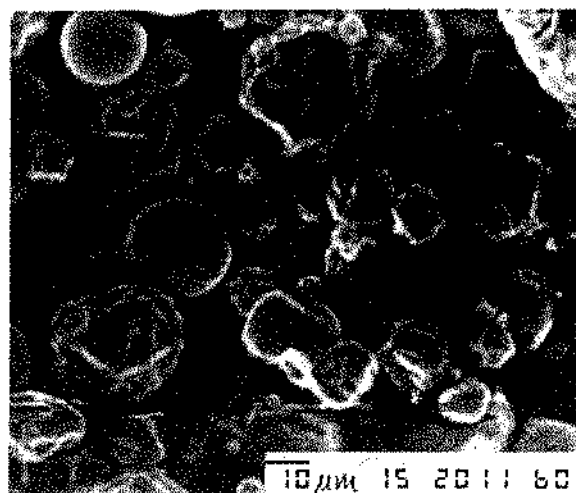
4.5.1. Estrutura superficial

As fotografias apresentadas na Figura 19(a,b,c) tiradas no microscópio eletrônico de varredura mostram as estruturas das microcápsulas das amostras M_1 , M_2 e M_3 , respectivamente.

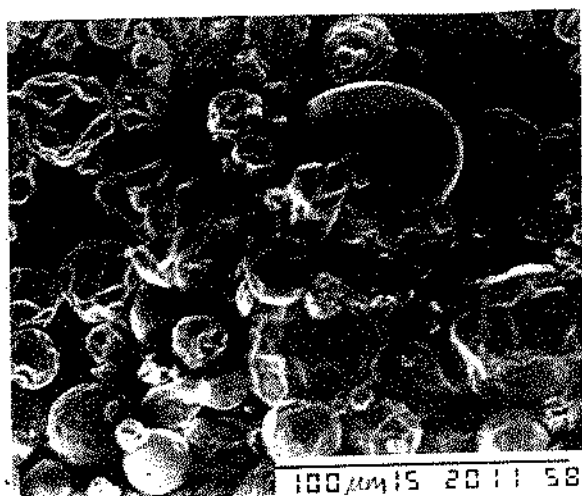
De modo geral, estas fotografias mostram microcápsulas de superfície irregular, apresentando dobras, possivelmente devido ao desenvolvimento interno de vacúolos e dentes, depressões e fissuras externas. As microcápsulas mostradas na Figura 19a apresentaram maior variação nos seus diâmetros e superfície



(a)



(b)



(c)

FIGURA 19 - Microcápsulas mostradas em microscópio eletrônico de varredura. a) Amostras M_1 , b) amostra M_2 e c) amostra M_3 .

predominantemente irregular, característica de gotículas (partículas) que sofrem entumescimento após o processo de secagem. Entretanto algumas destas microcápsulas, quando atingem conformação esférica, não apresentam depressões nem orifícios que caracterizem o inchamento da gotícula seguida de fissuras na crosta formada. Nas microcápsulas da Figura 19b observa-se a presença de entumescimentos, dobras superficiais e orifícios ou crateras, possivelmente resultantes da formação de bolhas de vapor no interior das microcápsulas, durante a secagem. Já, na Figura 19c observa-se microcápsulas entumescidas em menor grau e dobras mais leves na sua superfície, com formas mais definidas, globoides e compactas com a presença mínima de fissuras e orifícios.

4.5.2. Estimativa do parâmetro θ

A Figura 20 mostra a variação do parâmetro θ no decorrer da secagem. Devido aos cálculos de aproximação dos parâmetros das equações envolvidas nos diferentes modelos matemáticos utilizados, o resultado deste parâmetro é usado somente para analisar a tendência da formação de dobras superficiais nas microcápsulas e a correlação deste parâmetro frente à retenção do óleo essencial de laranja. No entanto, várias estimativas importantes também podem ser observadas através da morfologia das microcápsulas.

Primeiramente, θ aumenta no decorrer do processo de secagem, uma vez que a taxa de secagem (dX_g/dt) diminui muito mais do que o aumento no valor da viscosidade. Em segundo lugar, os valores de θ para M_2 , num determinado grau de secagem, são maiores do que dos valores para M_1 e M_3 . Isto sugere que para um determinado teor de umidade a baixa viscosidade da emulsão E_2 resultante da presença de solutos de baixo peso molecular impediu a rápida formação de crosta na superfície das microcápsulas formadas (Figura 19b). De fato, valores de θ para M_1 e M_3 representam uma certa resistência à formação de dobras pela alta viscosidade que apresentam suas respectivas emulsões com polímeros de alto peso

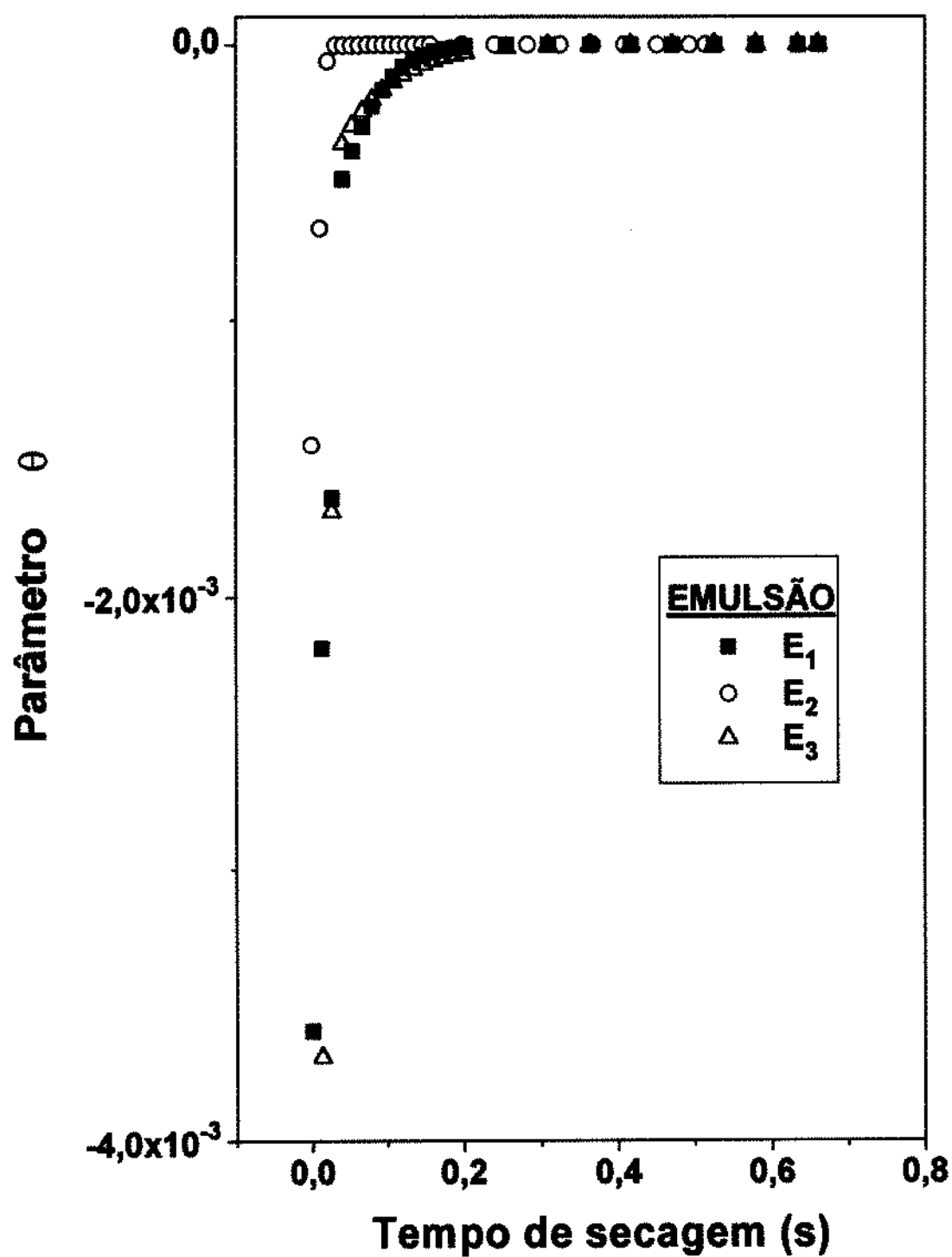


FIGURA 20 - Parâmetro θ frente ao tempo de secagem das diferentes emulsões estudadas (E_1 , E_2 e E_3).

molecular, resultando uma certa esfericidade nas microcápsulas. Finalmente, a Figura 20 mostra que os valores de θ , para todas as emulsões, no início de secagem, são muito menores que a unidade mostrando desta maneira que as gotículas formadas durante a atomização são perfeitamente esféricas, e posteriormente, durante a desidratação das mesmas, vão perdendo a esfericidade. As gotículas da emulsão E₂ rapidamente perdem a sua esfericidade em comparação das da E₁ e E₃, sugerindo que a presença de alta concentração da goma arábica, como constituinte do material de parede, aumenta a tendência de formação de dobras na superfície das microcápsulas.

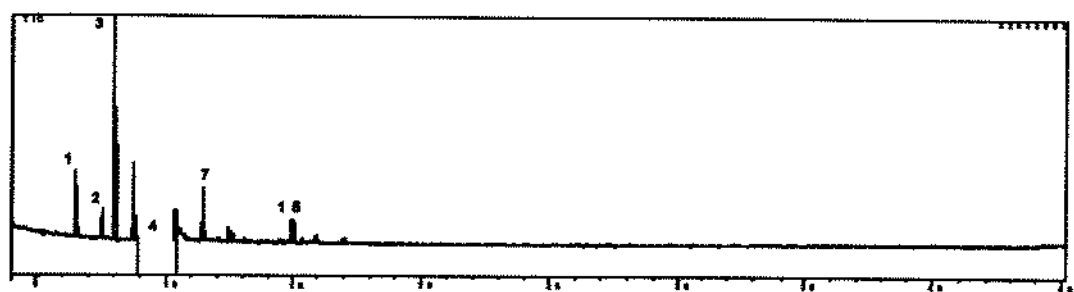
4.5.3. Retenção do material ativo

Os cromatogramas típicos dos componentes voláteis são mostrados na Figura 21(a,b,c,d) para a matéria-prima e dos retidos nas microcápsulas das amostras M₁, M₂ e M₃, respectivamente.

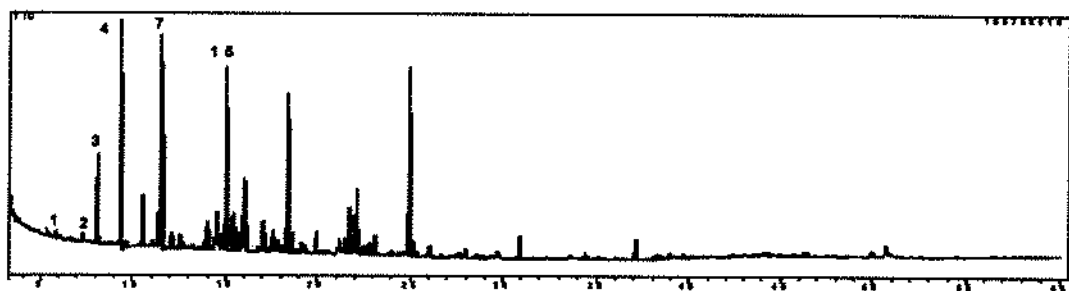
Em cada cromatograma foram detectados 33 componentes voláteis, entre estes foram identificados α - pineno, β - pineno, Octanal + Mirceno, Limoneno, Linalol e Decanal, nos picos 1, 2, 3, 4, 7 e 15, respectivamente. Os outros picos mostraram substâncias com estrutura não definida, sendo consideradas como indeterminados.

Na Tabela 28 apresenta-se a percentagem relativa destes componentes voláteis confirmando a perda do óleo essencial de laranja durante o processo de secagem por atomização.

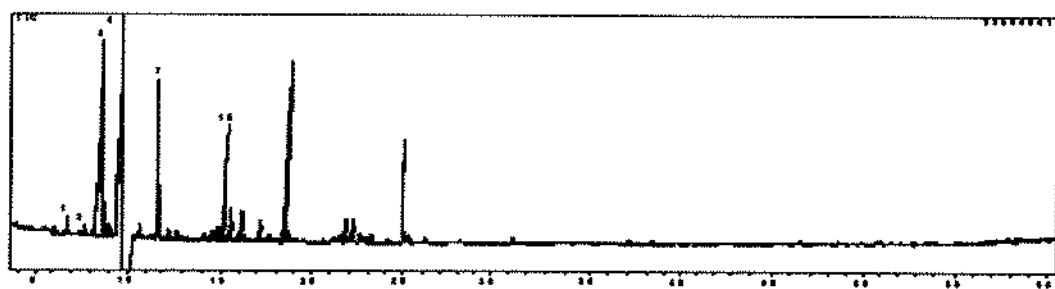
O percentual desta perda pode ser observado na Tabela 29. Estes valores foram calculados com base nos valores percentuais relativos dos componentes voláteis da amostra padrão. O limoneno foi o principal componente volátil que apresentou menor valor percentual de perda durante a secagem das três



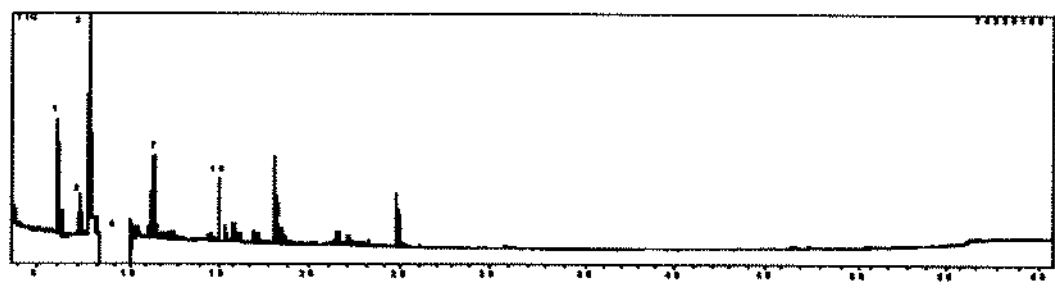
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 21 - Perfil da cromatografia gasosa do óleo essencial de laranja. a) Matéria-prima, b) microcápsula M₁, c) microcápsula M₂ e d) microcápsula M₃.

TABELA 28 - Porcentagem relativa dos principais componentes aromatizantes do óleo essencial de laranja retidos nas microcápsulas das amostras M₁, M₂ e M₃.

Pico N ^o	Componente volátil	Porcentagem relativa (%)			
		Padrão	M ₁	M ₂	M ₃
1	α - pineno	0,622	0,308	0,114	0,524
2	β - pineno	0,180	0,123	0,097	0,151
3	Octanal + Mirceno	2,020	1,683	1,534	1,748
4	Limoneno	94,509	93,667	88,418	94,396
7	Linalol	0,527	0,299	0,221	0,235
15	Decanal	0,248	0,240	0,148	0,196

TABELA 29 - Valor percentual de perda dos principais componentes do material ativo após a secagem por atomização das emulsões E₁, E₂ e E₃.

Pico N ^o	Componente volátil	Valor da perda (%)		
		E ₁	E ₂	E ₃
1	α - pineno	50,48	81,67	15,76
2	β - pineno	31,67	46,12	16,12
3	Octanal + Mirceno	16,68	24,06	13,47
4	Limoneno	0,89	6,45	0,12
7	Linalol	43,26	58,06	55,44
15	Decanal	3,23	40,32	20,97

amostras (E_1 , E_2 e E_3). As percentagens de perda deste componente para as amostras E_1 e E_3 foram de 0,89 e 0,12 %, respectivamente, menor que 1%, enquanto que para a emulsão E_2 foi de 6,45%. O segundo componente volátil com menor valor percentual de perda foi o Octanal + Mirceno ocorrendo maior perda na emulsão E_2 (24,06%) seguida da emulsão E_1 e E_3 , com 16,68 e 13,47%, respectivamente, ambos componentes são citados como os principais contribuintes do sabor do óleo essencial de laranja, enquanto que o limoneno tem sido citado como um dos principais precursores de compostos indesejáveis durante a deterioração do óleo essencial de laranja (PINO, 1994). A preservação destes componentes indica a qualidade do óleo essencial de laranja microencapsulado.

Com respeito aos outros componentes voláteis identificados, pode-se dizer, de forma geral, que o valor percentual de perda foi maior durante a formação das microcápsulas da amostra M_2 , seguido pela formação das microcápsulas da amostra M_1 e por último das microcápsulas da amostra M_3 .

Estes resultados de retenção de componentes voláteis durante a formação das diferentes microcápsulas evidenciam a eficácia de microencapsulação do material de parede utilizado, indicando que a formulação da emulsão E_3 tem maior eficácia na microencapsulação do óleo essencial de laranja, seguida da emulsão E_1 .

5. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos nos experimentos do presente trabalho conclui-se que:

1. Verificou-se três períodos de secagem típicos durante a secagem das emulsões de óleo essencial de laranja: período inicial, constante e decrescente.
2. Destaca-se o PTCS como o período responsável por perdas pronunciadas dos componentes voláteis, observando-se que as concentrações de capsul como componente de material de parede diminui o período da taxa constante de secagem mostrando maior retenção de umidade no produto final.
3. As isotermas de adsorção de água das microcápsulas de óleo essencial de laranja têm forma sigmoidal mostrando interseção em a_w maiores de 0,72. As equações de GAB e de BET modificada ajustam-se muito bem a estas isotermas, principalmente para valores de a_w superiores de 0,324; sendo assim, pode ser usada para prever teoricamente o comportamento higroscópico do produto, nas temperaturas de trabalho consideradas. O valor da umidade correspondente à camada monomolecular, diminui significativamente com o aumento da temperatura o que é atribuído à redução do número de sítios ativos como um resultado das mudanças físicas e ou químicas induzidas pela temperatura. Este valor é relativamente baixos ($X_m < 3,0$), evidenciando que o produto terá estabilidade máxima nas etapas de acondicionamento, armazenamento, distribuição e consumo, se estiver quase que totalmente desidratado. M_1 foi a microcápsula de óleo essencial de laranja que evidenciou ser menos higroscópica seguida da microcápsula M_3 .
4. O parâmetro θ mostrou que quanto maior a concentração de capsul e menor a concentração de goma arábica menor é a tendência de formação de dobras na

superfície e maior a retenção do óleo essencial de laranja nas microcápsulas. A emulsão E₃ formou microcápsulas com menor grau de entumescimento e dobras mais leves na sua superfície conseguindo maior eficácia na microencapsulação do óleo essencial de laranja.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEXANDER, K; KING, C. J. Factors governing surface morphology of spray-dried amorphous substances. Drying Technology, v. 3, n. 3, p. 321-348. 1985.
- AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS. Cereal Laboratory Methods. AACC, Saint Paul, 1962. v. 4.
- ANANDARAMAN, S.; REINECCIUS, G.A. Stability of encapsulated orange peel oil. Food Technology, v. 40, n. 11, p. 88-93, 1986.
- ASCHERI, D.P.R.; MARTUCCI, E.T. Microencapsulação de óleo essencial de laranja: Determinação das isotermas de adsorção. In: I Congresso Ibero-Americano de Engenharia de Alimentos, Campinas, 1995. Resumos... Brasil, FEA/UNICAMP - CYTED - SBCTA - ITAL, 5 a 9 de nov. de 1995.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis of the association of official analytical chemists. 4 ed. Virginia, 1984. 1094p.
- BAKAN, J.A. Microencapsulation of food and related products. Food Technol., v. 27, n. 11, p. 34-44. 1973.
- BANG, W.E.; REINECCIUS, G. A. Characterization of selected materials for lemon oil encapsulation by spray drying. J. Food Science, v. 55, n. 5, p. 1356-1358, Sept/Oct. 1990.
- BARROS, C.B. de; YABIKU, H.Y.; D'ANDREA PINTO, A.J. Óleos essenciais cítricos do Brasil. 2 ed. Fundação Cargill, Campinas, 1986.

- BHANDARI, B.R.; DUMOULIN, E.D.; RICHARD, H.M.J.; NOLEAU, I.; LEBERT A.M.
Flavor encapsulation by spray drying: application to citral and linalyl acetate. J. Food Science, v. 57, n. 1, p. 217-221. 1992.
- BICK, L.F. Os óleos essenciais e sua aplicação na indústria alimentícia. In:
PINTO, A. D'Andrea; YABIKU, H.Y.; DE BARROS, C.B. 1º Simpósio de óleos essenciais, 1, Campinas, 1985.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layer. J. Amer. Chem. Soc., v. 60, n. 1, p. 309-312. 1938.
- CADDEN, A.M. Moisture sorption characteristics of several food fibers. J. Food Sc., v. 53, p. 1150-5. 1988
- CERVANTES, M.S.; GARCÍA ALVARADO, M.A.; WALISZEWSKI KUBIAK, K.N.
Modelling of water activity and enthalpy of water sorption in cassava chips. Drying Technology, v. 12, n. 7, p. 1743-1752. 1994.
- CHANDRA, P.K.; SINGH, R.P. Applied numerical methods for food and agricultural engineers. CRC Press, Boca Raton. 1994. 491 p.
- CHANG, Y.I.; SCIRE, J.; JACOBS, B. Effect of particle size and microstructure properties on encapsulated orange oil. In: RISCH, Sara, J.; REINECCIUS, Gary A. Flavor encapsulation. ACS Symposium Series n. 370. American Chemical Society, Washington, DC. 1988.
- CHEN, C.S.; CLAYTON, J.T. The effect of temperature on sorption isotherms of biological materials. Transactions of the ASAE, v. 14, N. 5, p. 927-929, 1971.

CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H.A. Equations for fitting water sorption isotherms of food: Part 1 - a review. J. Food Technol., v. 13, n. 3, p. 159-174, Jun. 1978.

CHUMPITAZ, L.D.A. Microencapsulação de óleo essencial de laranja por atomização. Campinas, 1995. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

CHUZEL, G.; ZAKHIA, N. Adsorption isotherms of gari for estimation of packaged self-life. Int. J. Food Sc. Technol., v. 26, n. 6, p. 583-593. 1991.

DIAMANTE, L.M.; MUNRO, P.A. Water desorption isotherms of two varieties of sweet potato. Int. J. Food Sc. Technol., v. 25, n. 25, p. 140-147, April. 1990.

DZIEZAK, J.D. Microencapsulation and encapsulated ingredients. Food Technol., v. 42, n. 4, April, p. 136-151, 1988.

EL-SAYED, T.M.; WALLACK, D.A.; KING, C.J. Changes in particle morphology during drying of drops of carbohydrate solutions and food liquids. 1. Effects of composition and drying conditions. Ind. Eng. Chem. Res., v. 29, n. 12, p. 2346-2354. 1990.

FELLOWS, P. Food processing technology. Ellis Horwood, Chichester (England), 1988. 505p.

FERRARI, G.; MEERDINK, G.; WALSTRA, P. Drying kinetics for a single droplet of skim-milk. J. Food Eng., v. 10, n. 3, p. 215-230. 1989.

FICHER, G.L.; CHANG, D.P.Y.; BRUMMER, M. Fly ash collected from electrostatic precipitation: microcrystalline structures an mystery of the spheres. Science, v. 192, n. 4239, p. 553-555, May. 1976.

FREY, D.D.; KING, C.J. Experimental and theoretical investigation of foam-spray drying. 1. Mathematical model for the drying of foams in the constant-rate period. Ind. Eng. Chem. Fund., v. 25, n. 4, p. 723-730. 1986.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. J. Res. Nat. Bur. of standards, v. 81A, n. 1, p. 89-96. 1977.

GREENWALD , CG.; KING, C.J. The effects of design and operating conditions on particle morphology for spray-dried foods. J. Food Process Eng., v. 4, n. 3, p. 171-187. 1981.

HEATH, H. Spray dried flavors: ingredients of the future. Food, Flavorings, Ingredients, Packaging and Processing, v. 4, n. 10, p. 7-8, Oct. 1982.

HOLMAN, J.P. Transferência de Calor. Mc Graw-Hill, São Paulo, 1983.

IBARZ, A.; GONZÁLES C.; ESPLUGAS, S.; VICENTE, M. Rheology of clarified fruit juices. I: Peach juices. J. Food Eng., v. 15, p. 49-61. 1992a.

IBARZ, A.; PAGÁN, J.; MIGUELSANZ, R. Rheology of clarified fruit juices. II: Blackcurrant juices. J. Food Eng., v. 15, p. 63-73. 1992b.

IGLESIAS, H.A.; CHIRIFE, J. Equilibrium moisture contents of air dried beef. Dependence on drying temperature J. Food Technology, v. 11, n. 6, p. 565-573, Dec. 1976.

- IGLESIAS, H.A.; CHIRIFE, J. **Handbook of food isotherms**. Academia Press, New York. 1982.
- INSTITUTO DE ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas: métodos físicos e químicos para análise de alimentos**. 2da ed., São Paulo, v. 1, 1977. 371 p.
- INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. **Oil of sweet, obtained by expression**. ISO 3140, Switzerland. 1976.
- JAAFAR, F.; MICHALOWSKI, S. Modified BET equation for sorption/desorption isotherms. **Drying Technology**, v. 8, n. 4, p. 811-827. 1990.
- JOHNSON, J.; VORA, J. Natural citrus essences. **Food Technol.**, v. 37, p. 92-97. 1983.
- KAPSALIS, John G. Influences of hysteresis and temperature on moisture sorption isotherms. In: ROCKLAND, Louis B.; BEUCHAT, Larry R. **Water activity: theory and applications to food**. Marcel Dekker, New York. c. 9, p. 173-213. 1986.
- KENYON, M.M.; ANDERSON, R.J. Maltodextrins and low-dextrose-equivalence corn syrup solids: production and technology for the flavor industry. In: RISCH, Sara, J.; REINECCIUS, Gary A. **Flavor encapsulation**. ACS Symposium Series n. 370. American Chemical Society, Washington, DC. 1988.
- KIM, S.S.; BHOWMIK, S.R. Moisture sorption isotherms of concentrated yogurt and microwave vacuum dried yogurt power. **J. Food Eng.**, v. 21, n. 2, p. 157-175, 1994.

- KING, C. J. Spray drying retention of volatile compounds revisited. In: RUDOLPH, V.; KEEY, R.B. Drying 94, Serie Mujumdar, Proc. of the Int. Drying Symp, Australia. v. A, p. 15-26, Aug. 1-4. 1994.
- KING, W.; TRUBIANO, P.; PERRY, P. Modified starch encapsulating agents offer superior emulsification, film forming, and low surface oil. Food Product Developments, p. 54-57, Dec. 1976.
- KREITH, F. Princípios da transmissão de calor. 3 ed. Edgard Blucher, São Paulo. 1988.
- KUMAR, M. Water vapor adsorption on whole corn flour, degermed corn flour, and germ flour. J. Food Technol., v. 9, n. 4, p. 433-444, Dec. 1974.
- LABUZA, T.P. Moisture sorption: practical aspects of isotherms measurement and use. American Association of Cereal Chemists, Minnesota. 1984.
- LOMAURO, C.J.; BAKSHI, A.S.; LABUZA, T.P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part II: Milk, coffee, tea, nuts, oilseeds, spices and starchy foods. Lebensm.-Wiss.-u.-Technol., v. 18, n. 2, p. 118-124, Apr. 1985.
- MANNHEIM, C.H.; PASSY, N. Flow properties and water sorption of food powders I. Starches. Lebensm. - Wiss. U. - Technol., v.15, n.4, p. 216-221, Aug. 1982.
- MAROULIS, Z.B.; TSAMI, E.; MARINOS-KOURIS, D. Application of the GAB model to the moisture sorption isotherms for dried fruits. J. Food Engineering, v. 7, n. 1, p. 63-78. 1988.
- MASTERS, K. Spray drying. Hill Books, London. 1985. 668p.

- MENTING, L.C.; HOOGSTAD, B. Volatiles retention during the drying of aqueous carbohydrates solutions. J. Food Science, v.32, n. 1, p. 87-90. 1967.
- PALIPANE, K.B.; DRISCOLL, R.H. Moisture sorption characteristics of in-shell macadamia nuts. J. Food Eng., v. 18, n. 1, p. 63-76. 1992.
- PIMENTEL-GOMEZ, F.P. Curso de Estatística Experimental. 12^a ed. São Paulo, ESALQ/USP, 1987. 467p.
- PINO, J.A. Los constituyentes volátiles de los zumos cítricos II. Resultados cualitativos y sensoriales. Alimentária, v. 251, p. 33-43, abril. 1994.
- RADOSTA, S.; SCHIERBAUM, F.; REUTHER, F.; ANGER, H. Polymer-water interaction of maltodextrins. Part I: water vapour sorption and desorption of maltodextrin. Starch/starke, v. 41, n. 10, p. 395-401, Oct. 1989.
- RAO, M.A.; COOLEY, H.J.; VITALI, A.A. Flow properties of concentrated juices at low temperatures. Food Technol., v. 38, n. 3, p. 113-119. 1984
- REINECCIUS, G.A. Carbohydrates for flavor encapsulation. Food Technol., v. 45, n. 3, p. 144-146, March. 1991.
- REINECCIUS, G.A. Spray-drying of food flavors. In: RISCH, Sara, J.; REINECCIUS, Gary A. Flavor encapsulation. ACS Symposium Series n. 370. American Chemical Society, Washington, DC. 1988. P. 56-66.
- RISCH, S. J.; REINECCIUS, G. A. Spray-dried orange oil. In: RISCH, S. J.; REINECCIUS, G. A. Flavor encapsulation. ACS Symposium Series n. 370. American Chemical Society, Washington, DC. 1988. p. 67-77.

- ROMAN, G.N.; URBICAIN, M.J.; ROTSTEIN, E. Moisture equilibrium in apples at several temperatures: experimental data and theoretical considerations. J. Food Sc., v. 47, n. 5, p. 1484-1487, 1507, Sept./Oct. 1982.
- ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I.J.; TALMON, Y. Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials J. Agric. Food Chem., Chicago, v. 38, n. 5, p. 1288-1294. 1990.
- ROSENBERG, M.; YOUNG, S.L. Whey proteins as microencapsulating agents. Microencapsulation of anhydrous milkfat-structure evaluation. Food Structure, Chicago, v. 12, n. 1, p. 31-41, 1993.
- SAMANIEGO-ESGUERRA, C.M.; BOAG, I.F.; ROBERTSON, G.L. Comparison of regression methods for fitting the GAB model to the moisture isotherms of some dried fruit and vegetables. J. Food Eng., v. 13, n. 2, p. 115-133. 1991.
- SÁNCHEZ, R.; PINO, J. RONCAL, E.; ROGERT, E. Desterpenización de aceite esencial de naranja por extracción con etanol diluido. Alimentaria, v. 31, n. 249, p. 59-61, en/ feb. 1994.
- SCHOEBER, W.J.A.H.; THIJSEN, H.A.C. A short-cut method for calculation of drying rates for slabs with concentration-dependent diffusion coefficient. AIChE Symposium Series, v. 73, n. 163, p. 12-24. 1977.
- SNAHIDI, F.; HAN, X-Q. Encapsulation of food ingredients. Crit. Rev. Food Sc. Nutr., v. 33, n. 6, p. 501-547. 1993.
- SNEDECOR, G.W. ; COCHRAN, W.G. Statistical Methods. 6ª ed., Ames, Iowa State University, 1974. 593p.

STRUMILLO, C.; KUDRA, T. Drying : principles, application and design.

Gordon and Breach, New York. 1986. 448p.

SUNKEL, J.M.; KING, C.J. Influence of the development of particle morphology upon rates of loss of volatile solutes during drying of drops. Ind. Eng. Chem. Fund., v. 32, n. 10, p. 2357-2364, Oct. 1993.

SWEAT, V.E. Thermal properties of foods. In: RAO, M.A.; RIZVI, S.S.H. Engineering properties of foods. Marcel Dekker, New York, Cap. 4, p. 133-214. 1986. 398p.

THEVENET, T. Acacia gums: stabilizers for flavor encapsulation. In: RISCH, Sara, J.; REINECCIUS, Gary A. Flavor encapsulation. ACS Symposium Series n. 370. American Chemical Society. Washington, DC. 1988.

VITALI, A.A.; RAO, M.A. Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: effect of temperature and concentration. J. Food Science, v. 49, p. 882-888, 1984.

WALLACK, D.A.; EL-SAYED; KING, C.J. Changes in particle morphology during of drops of carbohydrate solutions and food liquids. 2. Effects on drying rate. Ind. Eng. Chem. Fund., v. 29, n. 12, p. 2354-2357. 1990.

ZAROR, C.A. ; PÉREZ-CORREA, J.R. Model based control of centrifugal atomizer spray drying. Food Control, v.2, n. 3, p. 170-175, Jul. 1991.

ZBICINSKI, I.; GRABOWSKI, S.; STRUMILLO, C.; KIRALY, L.; KRZANOWSKI, W. Mathematical modeling of spray drying. Matchem, v. 12, n. 2/3, p. 209-214, Feb./ Mar. 1988.

ANEXOS

ANEXO I

TABELA I1 - Umidade da emulsão E₁.

Repetição	Amostra (g)	Amostra seca (g)	Umidade (g)	U.b.s. (%)	U.b.u. (%)
1	1,0178	0,5131	0,5047	98,36	49,59
2	1,0333	0,5132	0,5201	101,34	50,33
3	1,0050	0,4949	0,5101	103,07	50,76
Média	1,0187	0,5071	0,5116	100,89	50,22
D.P.	± 0,0142	± 0,0105	± 0,0078	± 2,38	± 0,59

D.P. = desvio padrão.

TABELA I2 - Umidade da emulsão E₂.

Repetição	Amostra (g)	Amostra seca (g)	Umidade (g)	U.b.s. (%)	U.b.u. (%)
1	1,0149	0,4719	0,5430	115,07	53,50
2	1,0169	0,4747	0,5422	114,22	53,32
3	1,0264	0,4972	0,5292	106,44	51,56
Média	1,0194	0,4813	0,5381	111,91	52,79
D.P.	± 0,0061	± 0,0139	± 0,0078	± 4,76	± 1,07

D.P. = desvio padrão.

TABELA I3 - Umidade da emulsão E₃.

Repetição	Amostra (g)	Amostra seca (g)	Umidade (g)	U.b.s. (%)	U.b.u. (%)
1	1,0011	0,5024	0,4987	99,26	49,82
2	1,0142	0,5073	0,5069	99,92	49,98
3	0,9922	0,4979	0,4943	99,28	49,82
Média	1,0025	0,5025	0,5000	99,49	49,87
D.P.	± 0,0111	± 0,0047	± 0,0064	± 0,38	± 0,09

D.P. = desvio padrão.

ANEXO II

TABELA II.1 - Valores de perda de água da emulsão E₁ durante a secagem com lâmpada infravermelha.

Tempo de secagem (min.)	Repetições							Média (g)	Desvio padrão (±)
	1	2	3	4	5	6	7		
0	0,978	0,978	0,972	0,978	0,976	0,980	0,980	0,977	0,003
5	0,757	0,752	0,763	0,753	0,755	0,751	0,758	0,756	0,004
10	0,651	0,645	0,665	0,646	0,642	0,643	0,645	0,648	0,008
15	0,578	0,566	0,590	0,568	0,565	0,556	0,570	0,570	0,011
20	0,520	0,504	0,530	0,505	0,508	0,493	0,509	0,510	0,012
25	0,477	0,457	0,486	0,463	0,465	0,448	0,465	0,466	0,012
30	0,434	0,413	0,442	0,421	0,422	0,406	0,422	0,423	0,012
35	0,390	0,367	0,399	0,379	0,381	0,364	0,378	0,380	0,012
40	0,352	0,330	0,364	0,343	0,348	0,329	0,342	0,344	0,012
45	0,319	0,300	0,334	0,313	0,318	0,297	0,310	0,313	0,013
50	0,291	0,275	0,308	0,287	0,293	0,269	0,285	0,287	0,013
55	0,267	0,254	0,286	0,265	0,271	0,244	0,261	0,264	0,013
60	0,252	0,235	0,265	0,245	0,252	0,225	0,244	0,245	0,013
80	0,187	0,171	0,191	0,174	0,186	0,153	0,185	0,178	0,013
100	0,144	0,131	0,133	0,117	0,134	0,096	0,126	0,126	0,015
120	0,116	0,108	0,089	0,080	0,096	0,059	0,090	0,091	0,019
140	0,095	0,091	0,068	0,055	0,075	0,040	0,069	0,070	0,019
160	0,074	0,071	0,050	0,043	0,062	0,028	0,056	0,055	0,016
180	0,057	0,051	0,035	0,035	0,051	0,018	0,046	0,042	0,013
200	0,046	0,042	0,024	0,027	0,043	0,011	0,039	0,033	0,013
220	0,038	0,033	0,018	0,022	0,038	0,007	0,035	0,027	0,012
240	0,031	0,026	0,013	0,018	0,033	0,002	0,030	0,022	0,012

TABELA II.2 - Valores de perda de água da emulsão E₂ durante a secagem com lâmpada infravermelha.

Tempo de secagem (min.)	Repetições							Média (g)	Desvio padrão (±)
	1	2	3	4	5	6	7		
0	1,084	1,099	1,078	1,084	1,084	1,084	1,084	1,085	0,006
5	0,883	0,915	0,891	0,881	0,882	0,884	0,883	0,888	0,012
10	0,764	0,815	0,787	0,760	0,762	0,764	0,769	0,774	0,020
15	0,675	0,736	0,708	0,672	0,673	0,676	0,680	0,688	0,024
20	0,623	0,681	0,650	0,620	0,621	0,618	0,627	0,634	0,023
25	0,581	0,628	0,600	0,579	0,580	0,578	0,581	0,589	0,019
30	0,542	0,583	0,556	0,539	0,540	0,538	0,540	0,548	0,016
35	0,505	0,544	0,520	0,500	0,499	0,502	0,504	0,511	0,016
40	0,476	0,515	0,491	0,470	0,468	0,473	0,474	0,481	0,017
45	0,448	0,487	0,463	0,441	0,438	0,446	0,446	0,453	0,017
50	0,419	0,457	0,434	0,411	0,409	0,417	0,417	0,423	0,017
55	0,395	0,431	0,408	0,388	0,386	0,393	0,394	0,399	0,016
60	0,377	0,411	0,387	0,368	0,367	0,374	0,375	0,380	0,015
80	0,326	0,349	0,316	0,313	0,316	0,323	0,322	0,324	0,012
100	0,271	0,304	0,256	0,260	0,261	0,268	0,267	0,269	0,016
120	0,231	0,271	0,204	0,217	0,221	0,229	0,227	0,229	0,021
140	0,199	0,251	0,165	0,184	0,189	0,197	0,195	0,197	0,026
160	0,172	0,238	0,136	0,156	0,162	0,170	0,168	0,172	0,032
180	0,154	0,226	0,113	0,133	0,144	0,152	0,150	0,153	0,035
200	0,144	0,212	0,096	0,121	0,132	0,142	0,140	0,141	0,036
220	0,131	0,203	0,077	0,108	0,120	0,129	0,128	0,128	0,038
240	0,125	0,195	0,061	0,100	0,112	0,123	0,122	0,120	0,040

TABELA II.3 - Valores de perda de água da emulsão E₃ durante a secagem com lâmpada infravermelha.

Tempo de secagem (min.)	Repetições							Média (g)	Desvio padrão (±)
	1	2	3	4	5	6	7		
0	0,996	1,010	0,990	0,996	1,010	0,996	0,990	0,998	0,008
5	0,815	0,830	0,823	0,823	0,832	0,823	0,825	0,824	0,005
10	0,743	0,709	0,717	0,710	0,710	0,712	0,717	0,717	0,012
15	0,639	0,622	0,641	0,629	0,623	0,632	0,639	0,632	0,008
20	0,567	0,553	0,579	0,562	0,555	0,568	0,574	0,565	0,010
25	0,535	0,501	0,526	0,503	0,503	0,509	0,519	0,514	0,013
30	0,465	0,455	0,478	0,455	0,459	0,460	0,472	0,463	0,009
35	0,412	0,413	0,434	0,408	0,416	0,420	0,428	0,419	0,009
40	0,378	0,371	0,388	0,366	0,371	0,380	0,380	0,376	0,007
45	0,334	0,335	0,362	0,332	0,336	0,347	0,350	0,342	0,011
50	0,297	0,307	0,337	0,307	0,306	0,323	0,324	0,315	0,014
55	0,282	0,289	0,317	0,287	0,284	0,305	0,302	0,295	0,013
60	0,262	0,269	0,295	0,270	0,266	0,288	0,284	0,276	0,013
80	0,222	0,204	0,238	0,217	0,201	0,239	0,227	0,221	0,015
100	0,185	0,157	0,190	0,168	0,154	0,191	0,179	0,175	0,015
120	0,155	0,133	0,155	0,131	0,130	0,159	0,144	0,144	0,012
140	0,128	0,120	0,142	0,111	0,114	0,141	0,126	0,126	0,012
160	0,113	0,110	0,121	0,094	0,104	0,125	0,105	0,110	0,011
180	0,099	0,092	0,107	0,077	0,088	0,110	0,091	0,095	0,011
200	0,085	0,075	0,095	0,068	0,071	0,101	0,078	0,082	0,012
220	0,074	0,056	0,076	0,056	0,055	0,089	0,059	0,066	0,013
240	0,068	0,046	0,064	0,050	0,045	0,083	0,047	0,058	0,014

ANEXO III

TABELA III.1 - Umidade relativa de soluções de sais saturadas em três temperaturas.

Sal	Temperatura (°C)		
	30	40	50
CH ₃ COOK	0,216	0,204	0,192
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,324	0,318	0,312
K ₂ CO ₃	0,432	0,432	0,433
NaNO ₂	0,635	0,616	0,597
KI	0,679	0,661	0,645
Na Cl	0,750	0,748	0,746
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,806	0,799	0,792
KCl	0,836	0,823	0,812

Fonte: GREENSPAN (1977) e PALIPANI & DRISCOLL (1992)

ANEXO IV

```
COMMON VELAR,DENAR,DENG,CD,DIAMG,VOLG,EME,VA,VG,KG,Y,XS,VRG,VAXG
COMMON MG,CPG,LAMBDA,CV,TAR,TARBU,HC,AG,CU,ETA,YSAT,XGOT,VGT,MGF
COMMON I,TEMPO1,DELT,DENAG,VAXGF,VGTF,VRGF,YF,XF,TGF,TARF,AGF,DENS
REAL MG,MG1,MGF,LAMBDA,KA,KG,NU,NUMGOT
EXTERNAL FVR,FVT,FVAX,FTG,FTA,FX,FY,FAG,FERE
CHARACTER *30,NOME,NOME1,SIM
```

```
C
WRITE(*,*)'DESEJA CONTINUAR A OPERACAO (S/N)?'
READ(*,15)SIM
IF ((SIM.EQ. 'N') .OR. (SIM.EQ. 'n')) THEN
    GOTO 20
ELSE
    WRITE(*,*)'Dar o nome do arquivo de dados'
    READ(*,15) NOME
    OPEN(10,FILE=NOME,STATUS='OLD')
C
    WRITE(*,*)'Dar o nome do arquivo de resultados'
    READ(*,15) NOME1
    OPEN(20,FILE=NOME1,STATUS='NEW')
C
    READ(10,*)YSAIDA,TAR,TARBU,XGOT,XCRIT,Y,PTDS1,PTDS2,PTDS3,PTDS4
    READ(10,*)PTCS,DENS,XPMICRO,DIAMG,VRGF,VGTF,VAXGF,VELAR
    READ(10,*)VASAO,DENEMUL,TEMPO1,XG
    READ(10,*)AA1,AA2,AA3,TENSUP,I,J,N
    READ(10,*)TARF,TGF,XF,YF,DIAMG1,DIAMAT,RPS
C
    T    = TAR + 273.15
    DENAG = 823.6695 + 1.413374 * T - 0.002806253 * T ** 2
    VG    = SQRT(VGTF ** 2 + VRGF ** 2 + VAXGF ** 2)
    XPGOT = XGOT / (1.0 + XGOT)
    DENG  = DENS * (1.0 - XPMICRO) + DENAG * XPGOT
    VOLG  = 0.5236 * DIAMG ** 3
    MG    = DENG * VOLG
    XS    = MG * (1.0 - XPGOT)
    MGF   = MG
    AG    = 3.1416 * DIAMG ** 2
    NUMGOT = VASAO / MG
    VA    = 1.36848 * (VG + VELAR) / NUMGOT
    CU    = 1005.8 + 1860.0 * Y
    LAMBDA = 3136017.57143 - 2345.71429 * T
    DENAR = 377.897 * T ** (-1.0114)
    CV = 13804.734 - 90.4304 * T + 0.2774 * T ** 2 -
    * 4.213E-4 * T ** 3 + 3.184E-7 * T ** 4 -
    * 9.5615E-11 * T ** 5
    DAB   = 5.28E-9 * T ** 1.5
    VISCAR = 1.942E-8 * SQRT(T) / (0.019 - 0.00013 * SQRT(T))
    CPAR  = 1050.0653 - 0.37360984 * T + 9.3383298E-4 * T ** 2
    * - 5.9666333E-7 * T ** 3 + 1.293361E-10 * T ** 4
    SC    = VISCAR / (DAB * DENAR)
    VELABS = ABS(VELAR - VG)
    RE    = DENAR * DIAMG * VELABS / VISCAR
C
    IF (RE .LT. 0.2) THEN
        CD = 24.0 / RE
```

```

ELSEIF ((RE .GE. 0.2) .OR. (RE .LT. 1000.0)) THEN
    CD = 0.4 + 40.0 / RE
ELSE
    CD = 0.44
ENDIF
C
SH = 2.0 + 0.9 * SQRT(RE) * SC ** (0.3333333)
KA = -5.8159769E-4 + 1.0140154E-4 * T - 4.5532885E-8 * T ** 2
*   + 1.3054127E-11 * T ** 3
PR = CPAR * VISCAR / KA
NU = 2.0 + 1.05 * SQRT(RE) * PR ** (0.3333333)
KG = DAB * SH / DIAMG
HC = KA * NU / DIAMG
CPG1 = 4.18 * (0.5 * XG + 0.3 * XS + XGOT)
CPAGUA = -39250.974 + 588.15397 * T - 3.1286839 * T ** 2
*   + 0.0081802875 * T ** 3 - 1.0537447E-5 * T ** 4
*   + 5.3772939E-9 * T ** 5
CPG = CPG1*(1.0-XPGOT) + CPAGUA * XPGOT
YSAT = (CU / LAMBDA) * (TAR - TARBU) + Y
C
IF (XGOT .GE. XCRIT) THEN
    ETA = 1.0
ELSE
    PTDS = PTDS1 + PTDS2 * XGOT + PTDS3 * XGOT ** 2
*   + PTDS4 * XGOT ** 3
    ETA = PTDS / PTCS
ENDIF
C  CALCULO DO TEMPO DE SECAGEM
C
RMAX = 2.195 * DIAMAT ** 0.21 * VASAO ** 0.2 / RPS ** 0.16
TEMPOFIN = 1500.0 * ((RMAX - DIAMAT / 4.0) ** 2.0
*   /(VG * SQRT(VASAO * DIAMAT / (6.283 * DENAR * DIAMG
*   * VELAR))))
DELT = TEMPOFIN/50000.0
C
VISCOSID = AA1 * EXP(AA2 / T - AA3 * XPGOT)
DXDT = FERE(TEMPO, RGOT)
TETA = -DXDT * VISCOSID / TENSUP
C
WRITE(20,*)'TEMPO TETA'
10 IF (I .LT. 50000) THEN
C
    VRG = VRGF
    VGT = VGTF
    VAXG = VAXGF
    TAR = TARF
    TARBU = TGF
    XGOT = XF
    Y = YF
    MG = MGF
    TEMPO = TEMPO1
C
    IF (I .NE. N) THEN
        GOTO 5
    ELSE
        WRITE(20,16)TEMPO,TETA
        N = 1000 * J
        J = J + 1

```

```

    ENDIF
C
5  CALL VGOT(VRG1,VGT1,VAXG1,VG1)
   CALL YARSEC(Y1)
   CALL GOTICULA(XGOT1)
   CALL MASSAGOT(MG1)
   CALL TARBUGOT(TARBU1)
   CALL TARSEC(TAR1)
C
   TEMPO1 = TEMPO1 + DELT
   VRGF = VRG1
   VGTF = VGT1
   VAXGF = VAXG1
   TGF = TARBU1
   TARF = TAR1
   XF = XGOT1
   YF = Y1
   MGF = MG1
   VG = VG1
C
   T = TAR1 + 273.15
   DENAG = 823.6695 + 1.413374 * T - 0.002806253 * T ** 2.0
   XPGOT = XGOT1/(1.0 + XGOT1)
   DENG = DENS * (1.0 - XPMICRO) + DENAG * XPGOT
   VOLG = MG1 / DENG
   DIAMG = (1.90986 * VOLG) ** 0.333333
   AG = 3.1416 * DIAMG ** 2.0
   XS = MG1 * (1.0 - XPGOT)
C
   GOTNUM = VASAO / MG1
   VA = 1.36848 * (VG1 + VELAR) / GOTNUM
   CU = 1005.8 + 1860.0 * Y1
   LAMBDA = 3136017.57143 - 2345.71429 * T
   DENAR = 377.897 * T ** (-1.0114)
   CV = 13604.734 - 90.4304 * T + 0.2774 * T ** 2.0 -
*   4.213E-4 * T ** 3.0 + 3.184E-7 * T ** 4.0 -
*   9.5615E-11 * T ** 5.0
   DAB = 5.28E-9 * T ** 1.5
   VISCAR = 1.942E-8 * SQRT(T) / (0.019 - 0.00013 * SQRT(T))
   CPAR = 1050.0653 - 0.37360984 * T + 9.3383298E-4 * T ** 2.0
*   1 - 5.966333E-7 * T ** 3.0 + 1.293361E-10 * T ** 4.0
   SC = VISCAR / (DAB * DENAR)
   VELABS = ABS(VELAR - VG1)
   RE = DENAR * DIAMG * VELABS / VISCAR

   IF (RE .LT. 0.2) THEN
       CD = 24.0 / RE
   ELSEIF ((RE .GE. 0.2) .OR. (RE .LT. 1000.0)) THEN
       CD = 0.4 + 40.0 / RE
   ELSE
       CD = 0.44
   ENDIF
C
   SH = 2.0 + 0.9 * SQRT(RE) * SC ** 0.33333
   KA = -5.8159769E-4 + 1.0140154E-4 * T - 4.5532885E-8 * T ** 2
*   + 1.3054127E-11 * T ** 3
   PR = CPAR * VISCAR / KA
   NU = 2.0 + 1.05 * SQRT(RE) * PR ** 0.333333

```

```

      KG = DAB * SH / DIAMG
      HC = KA * NU / DIAMG
      CPG1 = 4.18 * (0.5 * XG + 0.3 * XS + XGOT1)
      CPAGUA = -39250.974 + 588.15397 * T - 3.1286839 * T ** 2.0
      *      + 0.0081802875 * T ** 3.0 - 1.0537447E-5 * T ** 4.0
      *      + 5.3772939E-9 * T ** 5.0
      CPG = CPG1 * (1.0 - XPGOT) + CPAGUA * XPGOT
      YSAT = (CU / LAMBDA) * (TAR1-TARBU1) + Y1
C
      IF (XGOT1.GE. XCRIT) THEN
        ETA = 1.0
      ELSE
        PTDS = PTDS1 + PTDS2 * XGOT1 + PTDS3 * XGOT1 ** 2.0
        *      + PTDS4 * XGOT1 ** 3.0
        ETA = PTDS / PTCS
      ENDIF
C
      VISCOSID = AA1 * EXP(AA2 / T - AA3 * XPGOT)
      DXDT = FERE(TEMPO, RGOT)
      TETA = - DXDT * VISCOSID / TENSUP
C
      6  I = I + 1
        GOTO 10
      ENDIF
      15 FORMAT(A30)
      16 FORMAT(2(2X,E14.7))
C
      CLOSE(20,STATUS='KEEP')
      ENDIF
      GOTO 1
      20 STOP
      END
C
C  SUBROUTINA PARA CALCULAR OS COMPONENTES DA VELOCIDADE DA GOTICULA
C
C  SUBROUTINE VGOT(VRG1,VGT1,VAXG1,VG1)
C
COMMON VELAR,DENAR,DENG,CD,DIAMG,VOLG,EME,VA,VG,KG,Y,XS,VRG,VAXG
COMMON MG,CPG,LAMBDA,CV,TAR,TARBU,HC,AG,CU,ETA,YSAT,XGOT,VGT,MGF
COMMON I,TEMPO1,DELT,DENAG,VAXGF,VGTF,VRGF,YF,XF,TGF,TARF,AGF,DENS
REAL MG,MG1,MGF,LAMBDA,KA,KG,NU,NUMGOT,K11,K12,K21,K22,K13,K23
EXTERNAL FVR,FVT,FVAX,FTG,FTA,FX,FY,FAG
C
      K11 = DELT * FVR(TEMPO,VRG)
      K12 = DELT * FVT(TEMPO,VGT)
C
      TEMPO = TEMPO1 + 0.5 * DELT
      VRG = VRGF + 0.5 * K11
      VGT = VGTF + 0.5 * K12
C
      K21 = DELT * FVR(TEMPO,VRG)
      K22 = DELT * FVT(TEMPO,VGT)
C
      VRG1 = VRGF + K21
      VGT1 = VGTF + K22
C
      TEMPO = TEMPO1
C

```

```

IF (I.EQ. 1) THEN
  VAXG1 = 9.80665 * (1 - (DENAR/DENAG)) * DELT
ELSE
  K13 = DELT * FVAX(TEMPO,VAXG)
  TEMPO = TEMPO1 + 0.5 * DELT
  VAXG = VAXGF + 0.5 * K13
  K23 = DELT * FVAX(TEMPO,VAXG)
  VAXG1 = VAXGF + K23
ENDIF
C
C VG1 = SQRT(VGT1**2+VRG1**2+VAXG1**2)
C
C RETURN
C END
C
C SUBROUTINA PARA CALCULAR A UMIDADE DO AR DE SECAGEM
C
C SUBROUTINE YARSEC(Y1)
C
C COMMON VELAR,DENAR,DENG,CD,DIAMG,VOLG,EME,VA,VG,KG,Y,XS,VRG,VAXG
COMMON MG,CPG,LAMBDA,CV,TAR,TARBU,HC,AG,CU,ETA,YSAT,XGOT,VGT,MGF
COMMON I,TEMPO1,DELT,DENAG,VAXGF,VGTF,VRGF,YF,XF,TGF,TARF,AGF,DENS
COMMON Y2
REAL MG1,MGF,LAMBDA,KA,KG,NU,NUMGOT,K14,K24,MG
EXTERNAL FVR,FVT,FVAX,FTG,FTA,FX,FY,FAG
C
C K14 = DELT * FY(TEMPO,Y)
C TEMPO = TEMPO1 + 0.5 * DELT
C Y = YF + 0.5 * K14
C K24 = DELT * FY(TEMPO,Y)
C Y1 = YF + K24
C
C RETURN
C END
C
C SUBROUTINA PARA CALCULAR A UMIDADE DA GOTICULA
C
C SUBROUTINE GOTICULA(XGOT1)
C
C COMMON VELAR,DENAR,DENG,CD,DIAMG,VOLG,EME,VA,VG,KG,Y,XS,VRG,VAXG
COMMON MG,CPG,LAMBDA,CV,TAR,TARBU,HC,AG,CU,ETA,YSAT,XGOT3,VGT,MGF
COMMON I,TEMPO1,DELT,DENAG,VAXGF,VGTF,VRGF,YF,XF,TGF,TARF,AGF,DENS
REAL MG,MG1,MGF,LAMBDA,KA,KG,NU,NUMGOT,K15,K25
EXTERNAL FVR,FVT,FVAX,FTG,FTA,FX,FY,FAG
C
C K15 = DELT * FX(TEMPO,XGOT)
C TEMPO = TEMPO1 + 0.5 * DELT
C XGOT = XF + 0.5 * K15
C K25 = DELT * FX(TEMPO,XGOT)
C XGOT1 = XF + K25
C RETURN
C END
C
C SUBROUTINA PARA CALCULAR A TEMPERATURA DA GOTICULA
C
C SUBROUTINE TARBUGOT(TARBU1)
C
C COMMON VELAR,DENAR,DENG,CD,DIAMG,VOLG,EME,VA,VG,KG,Y,XS,VRG,VAXG

```

```

COMMON MG,CPG,LAMBDA,CV,TAR,TARBU3,HC,AG,CU,ETA,YSAT,XGOT,VGT,MGF
COMMON I,TEMPO1,DELT,DENAG,VAXGF,VGTF,VRGF,YF,XF,TGF,TARF,AGF,DENS
REAL MG,MG1,MGF,LAMBDA,KA,KG,NU,NUMGOT,K16,K26
EXTERNAL FVR,FVT,FVAX,FTG,FTA,FX,FY,FAG

```

```

C
K16 = DELT * FTG(TEMPO,TARBU)
TEMPO = TEMPO1 + 0.5 * DELT
TARBU = TGF + 0.5 * K16
K26 = DELT * FTG(TEMPO,TARBU)
TARBU1 = TGF + K26

```

```

C
RETURN
END

```

```

C
C SUBROUTINA PARA CALCULAR A TEMPERATURA DO AR DE SECAGEM

```

```

C
SUBROUTINE TARSEC(TAR1)

```

```

C
COMMON VELAR,DENAR,DENG,CD,DIAMG,VOLG,EME,VA,VG,KG,Y,XS,VRG,VAXG
COMMON MG,CPG,LAMBDA,CV,TAR3,TARBU,HC,AG,CU,ETA,YSAT,XGOT,VGT,MGF
COMMON I,TEMPO1,DELT,DENAG,VAXGF,VGTF,VRGF,YF,XF,TGF,TARF,AGF,DENS
REAL MG,MG1,MGF,LAMBDA,KA,KG,NU,NUMGOT,K17,K27
EXTERNAL FVR,FVT,FVAX,FTG,FTA,FX,FY,FAG

```

```

C
K17 = DELT * FTA(TEMPO,TAR)
TEMPO = TEMPO1 + 0.5 * DELT
TAR = TARF + 0.5 * K17
K27 = DELT * FTA(TEMPO,TAR)
TAR1 = TARF + K27
RETURN
END

```

```

C
C SUBROUTINA PARA CALCULAR A MASSA DA GOTICULA

```

```

C
SUBROUTINE MASSAGOT(MG1)

```

```

C
COMMON VELAR,DENAR,DENG,CD,DIAMG,VOLG,EME,VA,VG,KG,Y,XS,VRG,VAXG
COMMON MG3,CPG,LAMBDA,CV,TAR,TARBU,HC,AG,CU,ETA,YSAT,XGOT,VGT,MGF
COMMON I,TEMPO1,DELT,DENAG,VAXGF,VGTF,VRGF,YF,XF,TGF,TARF,AGF,DENS
REAL MG,MG1,MGF,LAMBDA,KA,KG,NU,NUMGOT,K18,K28
EXTERNAL FVR,FVT,FVAX,FTG,FTA,FX,FY,FAG

```

```

C
K18 = DELT * FAG(TEMPO,MG)
TEMPO = TEMPO1 + 0.5 * DELT
MG = MGF + 0.5 * K18
K28 = DELT * FAG(TEMPO,MG)
MG1 = MGF + K28
RETURN
END

```

```

C
C *****

```

```

C
C FVR, função da velocidade radial da goticula

```

```

C
FUNCTION FVR(TEMPO,VRG)
COMMON VELAR,DENAR,DENG,CD,DIAMG,VOLG,EME,VA,VG,KG,Y,XS,VRG1,VAXG
COMMON MG,CPG,LAMBDA,CV,TAR,TARBU,HC,AG,CU,ETA,YSAT,XGOT,VGT,MGF
COMMON I,TEMPO1,DELT,DENAG,VAXGF,VGTF,VRGF,YF,XF,TGF,TARF,AGF,DENS

```

```

FVR = - 0.75 * CD * DENAR * VG * VRG / (DENG * DIAMG)
RETURN
END
C
C FVT, função da velocidade tangencial da gotícula
C
FUNCTION FVT(TEMPO,VGT)
COMMON VELAR,DENAR,DENG,CD,DIAMG,VOLG,EME,VA,VG,KG,Y,XS,VRG,VAXG
COMMON MG,CPG,LAMBDA,CV,TAR,TARBU,HC,AG,CU,ETA,YSAT,XGOT,VGT1,MGF
COMMON I,TEMPO1,DELT,DENAG,VAXGF,VGTF,VRGF,YF,XF,TGF,TARF,AGF,DENS
FVT = - 0.75 * CD * DENAR * VG * VGT / (DENG * DIAMG)
RETURN
END
C
C FVAX, função da velocidade axial da gotícula
C
FUNCTION FVAX(TEMPO,VAXG)
COMMON VELAR,DENAR,DENG,CD,DIAMG,VOLG,EME,VA,VG,KG,Y,XS,VRG,VAXG1
COMMON MG,CPG,LAMBDA,CV,TAR,TARBU,HC,AG,CU,ETA,YSAT,XGOT,VGT,MGF
COMMON I,TEMPO1,DELT,DENAG,VAXGF,VGTF,VRGF,YF,XF,TGF,TARF,AGF,DENS
FVAX = 9.80665 * (1.0 - DENAR/DENG) - 0.75 * CD * DENAR *
*   VG * (VAXG-VELAR)/(DENG*DIAMG)
RETURN
END
C
C
C FTG, função da temperatura da gotícula
C
FUNCTION FTG(TEMPO,TARBU)
COMMON VELAR,DENAR,DENG,CD,DIAMG,VOLG,EME,VA,VG,KG,Y,XS,VRG,VAXG
COMMON MG,CPG,LAMBDA,CV,TAR,TARBU1,HC,AG,CU,ETA,YSAT,XGOT,VGT,MGF
COMMON I,TEMPO1,DELT,DENAG,VAXGF,VGTF,VRGF,YF,XF,TGF,TARF,AGF,DENS
REAL MG,MG1,MGF,LAMBDA,KA,KG,NU,NUMGOT
FTG = ((HC*AG*(TAR-TARBU)+FAG(TEMPO,MG)*(LAMBDA+
*   CV*(TAR-TARBU)))/(MG*CPG))
RETURN
END
C
C FTA, função da temperatura do ar de secagem
C
FUNCTION FTA(TEMPO,TAR)
COMMON VELAR,DENAR,DENG,CD,DIAMG,VOLG,EME,VA,VG,KG,Y,XS,VRG,VAXG
COMMON MG,CPG,LAMBDA,CV,TAR1,TARBU,HC,AG,CU,ETA,YSAT,XGOT,VGT,MGF
COMMON I,TEMPO1,DELT,DENAG,VAXGF,VGTF,VRGF,YF,XF,TGF,TARF,AGF,DENS
REAL MG,MG1,MGF,LAMBDA,KA,KG,NU,NUMGOT
FTA=(-MG*CPG*FTG(TEMPO,TARBU) + FAG(TEMPO,MG)*(LAMBDA
*   +CV*(TAR-TARBU)))/(VA*CU*DENAR)
RETURN
END
C FX, função da umidade da gotícula
C
FUNCTION FX(TEMPO,XGOT)
COMMON VELAR,DENAR,DENG,CD,DIAMG,VOLG,EME,VA,VG,KG,Y,XS,VRG,VAXG
COMMON MG,CPG,LAMBDA,CV,TAR,TARBU,HC,AG,CU,ETA,YSAT,XGOT1,VGT,MGF
COMMON I,TEMPO1,DELT,DENAG,VAXGF,VGTF,VRGF,YF,XF,TGF,TARF,AGF,DENS
REAL MG,MG1,MGF,LAMBDA,KA,KG,NU,NUMGOT
FX = (FAG(TEMPO,MG) * (1.0 + XGOT) / (DENG * VOLG))
RETURN

```

```

END
C
C FY, função da umidade do ar de secagem
C
FUNCTION FY(TEMPO,Y)
C
COMMON VELAR,DENAR,DENG,CD,DIAMG,VOLG,EME,VA,VG,KG,Y1,XS,VRG,VAXG
COMMON MG,CPG,LAMBDA,CV,TAR,TARBU,HC,AG,CU,ETA,YSAT,XGOT,VGT,MGF
COMMON I,TEMPO1,DELT,DENAG,VAXGF,VGTF,VRGF,YF,XF,TGF,TARF,AGF,DENS
FY = -((VOLG*DENG)*FX(TEMPO,XGOT))/((1.0+XGOT)*VA*DENAR))
RETURN
END
C
C FAG, função da variação da massa
C
FUNCTION FAG(TEMPO,MG)
C
COMMON VELAR,DENAR,DENG,CD,DIAMG,VOLG,EME,VA,VG,KG,Y,XS,VRG,VAXG
COMMON MG1,CPG,LAMBDA,CV,TAR,TARBU,HC,AG,CU,ETA,YSAT,XGOT,VGT,MGF
COMMON I,TEMPO1,DELT,DENAG,VAXGF,VGTF,VRGF,YF,XF,TGF,TARF,AGF,DENS
REAL MG,MG1,MGF,LAMBDA,KA,KG,NU,NUMGOT
FAG = - ETA * AG * KG * DENAR * (YSAT-Y)
RETURN
END
C FERE, função da variação do raio da gotícula
C
FUNCTION FERE(TEMPO,RGOT)
C
COMMON VELAR,DENAR,DENG,CD,DIAMG,VOLG,EME,VA,VG,KG,Y,XS,VRG,VAXG
COMMON MG1,CPG,LAMBDA,CV,TAR,TARBU,HC,AG,CU,ETA,YSAT,XGOT,VGT,MGF
COMMON I,TEMPO1,DELT,DENAG,VAXGF,VGTF,VRGF,YF,XF,TGF,TARF,AGF,DENS
FERE = - 0.1667*DENS*DIAMG*(1.0 + DENS*XGOT/DENAG)**(-2.0/3.0)
*      * FX(TEMPO,XGOT)/DENAG
RETURN
END

```

ANEXO V

TABELA V1 - Dados do ar ambiente

Emulsão	Temperatura (°C)		Pressão de vapor (Pa)	U.R. (%)	Y (kg ág/kg ms)
	bs	bu			
E ₁	19,50	15,00	2266,83	69,00	0,010
E ₂	23,00	19,00	2808,20	71,00	0,013
E ₃	23,00	17,00	2808,20	55,00	0,010

TABELA V2 - Dados do ar de saída do secador

Emulsão	Ar de saída		U.R. (%)	Y (kg ág/kg ms)
	Tbs (°C)	Tbu (°C)		
E ₁	85	43	12,94	0,043
E ₂	80	43	13,89	0,047
E ₃	85	44	11,95	0,049

1. Balanço da massa de água inicial no ar de secagem (Y)

O balanço de massa de umidade no Figura 1 é dado por:

$$G_s \cdot Y_s = G_e \cdot [Y_e \cdot (m_{\text{evap}} / G)] \tag{1}$$

onde: G_e, G_s massa de ar seco de entrada e saída na câmara de secagem,
 Y_e, Y_s umidade absoluta do ar de entrada e saída na câmara,
 F_{ag}, F_s fração de água, e fração de sólidos, respectivamente,
 m_{evap} massa de água evaporada durante a secagem,
 G massa de ar seco usada durante a secagem.

Sabe-se que a massa de ar seco usado na secagem é constante na entrada e saída do secador, portanto, $G=G_e=G_s$. A taxa mássica do ar seco que entra na câmara é de 404,5 kg de ar seco por hora. O tempo de secagem das diferentes emulsões foi de 8 minutos, utilizando-se aproximadamente 53,933 kg de ar seco.

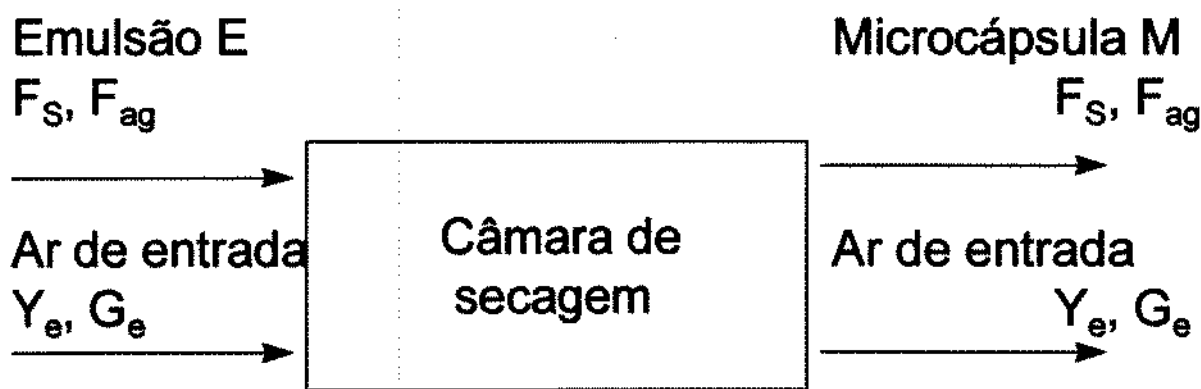


FIGURA 1 - Fluxograma da secagem por atomização.

Da eq. (45) temos:

$$Y_e = Y_s - m_{\text{evap}}/G \quad (2)$$

com m_{evap} = massa da emulsão - massa do produto seco.

A quantidade de emulsão submetida a secagem foi de 3,0 kg obtendo-se 1,71 , 1,74 e 1,72 kg de produto seco provenientes da emulsão E₁, E₂ e E₃, respectivamente.

O valor da umidade absoluta do ar de secagem na saída do atomizador foi de 0,043 , 0,047 e 0,049 kg ág/kg ms, com o que se obtém através da eq. (2) os valores de umidade absoluta do ar de entrada ao atomizador de 0,019 , 0,024 e 0,025 kg ág/kg ms para a secagem da emulsão E₁, E₂ e E₃, respectivamente.

ANEXO VI

TABELA VI.1 - Resumo das análises de variância na taxa constante de secagem (PTCS) das emulsões E₁, E₂ e E₃ durante a secagem em lâmpada infravermelha.

Fonte De Variação	Graus De Liberdade	Quadrados Médios		
		E ₁	E ₂	E ₃
Tempo	2	4,019E-11 n.s.	1,712E-9 *	1,979E-10 n.s.
Erro	18	1,190E-10	4,976E-9	4,495E-10
CV (%)	—	3,352	4,955	8,325

* Significativo ao nível de 5% de probabilidade.
n.s. Não significativo.

TABELA VI.2 - Resumo da ANOVA no valor médio da taxa constante de secagem (PTCS) entre as emulsões E₁, E₂ e E₃.

Fonte De Variação	Graus De Liberdade	Quadrado Médio
Emulsão	2	9,851 x 10 ⁻⁹ **
Erro	18	2,522 x 10 ⁻¹²
CV (%)	—	0,535

** Altamente significativo (P<1)

ANEXO VII

TABELA VII.1 - Resumo da ANOVA no valor do comprimento da taxa constante de secagem (PTCS) entre as emulsões E₁, E₂ e E₃.

Fonte De Variação	Graus De Liberdade	Quadrado Médio
Emulsão	2	$9,220 \times 10^{-4}$ **
Erro	18	$4,730 \times 10^{-7}$
CV (%)	---	0,851

** Altamente significativo ($P < 1$)