

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

**MICROENCAPSULAÇÃO DE ÁCIDO ASCORBICO E AVALIAÇÃO DE
SUA FUNCIONALIDADE NA ESTABILIDADE DA COR EM
PRODUTOS CÁRNEOS CURADOS**

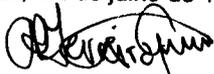
MARCO ANTONIO TRINDADE
Engenheiro de Alimentos

Orientação: Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Marco Antonio Trindade aprovada pela Comissão Julgadora em 02 de julho de 1998.

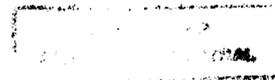
Campinas, 02 de julho de 1998.



Prof. Dr. CARLOS R.F. GROSSO
Presidente da Banca

Tese apresentada para
obtenção do grau de Mestre
em Ciências da Nutrição.

Campinas, São Paulo
Junho de 1998



UNIDADE	BC
N.º ORÇAMADA:	
V. Ex.	
T. IMPR. B3/	35091
PRCO.	395,98
C <input type="checkbox"/>	D <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	16/09/98
N.º CPD	

CM-00116015-S

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

T736m

Trindade, Marco Antonio

Microencapsulação de ácido ascórbico e avaliação de sua funcionalidade na estabilidade da cor em produtos cárneos curados / Marco Antonio Trindade. – Campinas, SP: [s.n.], 1998.

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

1.Microencapsulação. 2. Vitamina C. 3.Estabilidade.
4.Cor. I.Grosso, Carlos Raimundo Ferreira. II.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. Título.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso
(Orientador)



Profa. Dra. Débora Queiroz Tavares



Prof. Dr. Pedro Eduardo de Felício

Profa. Dra. Enny Therezinha Martucci

Aprovada em 02 / 07 / 98

À Carmen e ao Pedro.

Aos meus pais, Manoel e Rosaly,
minhas irmãs, Denise e Claudia
e meu irmão Marcel.

Agradeço:

Ao Prof. Dr. Carlos Grosso pela inestimável orientação, apoio e total disponibilidade em todas as etapas da realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Pedro E. Felício pela ajuda e pelas sugestões na parte de produtos cárneos.

À Frigobrás Cia Brasileira de Frigoríficos (SADIA) pela realização dos testes preliminares e pela concessão de matérias-primas para a produção do bolo de carne de peru e em especial aos Engenheiros de Alimentos Getúlio Takahashi, Marco Antonio Neves e Priscila Jeine C. Carmo.

À Prof^a. Dra. Débora Q. Tavares e à Yara pela contribuição nas análises microscópicas.

À Prof^a. Adilma pelo uso do *spray-dryer* e à Cristina e Carla pela ajuda no laboratório (DCA).

À Beth pela ajuda constante e pelo rádio.

À todos os técnicos e funcionários da FEA que colaboraram na realização deste trabalho: Aracilda, Liana, Chico, D. Esmeralda, D. Iná, Zé Roberto, Aauto, Rosely, etc.

Às colegas Neuralúcia, Andréia e Alessandra pelo apoio e pelas alegrias.

Ao DTA pelo uso dos equipamentos e instalações.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

À FAEP pelo auxílio-ponte.

À ACIL Equipamentos Científicos LTDA e à CILAS - Compagnie Industrielle des Lasers pelas facilidades oferecidas para as análises de distribuição de tamanho de partículas dos encapsulados.

À todos, que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

ABREVIÇÕES

AA = ácido ascórbico

1) Abreviações referentes aos materiais encapsulados:

AA Branco = ácido ascórbico puro cristalino, não encapsulado

Goma + AA 30% = microcápsulas produzidas com goma arábica e 30% de ácido ascórbico

Am + Gel 1% + AA 8% = microcápsulas de amido de arroz com 1% de gelatina como agente ligante e 8% de ácido ascórbico

Am + Gel 1% + AA 10% = microcápsulas de amido de arroz com 1% de gelatina como agente ligante e 10% de ácido ascórbico

Am + Gel 2% + AA 8% = microcápsulas de amido de arroz com 2% de gelatina como agente ligante e 8% de ácido ascórbico

Am + Gel 2% + AA 10% = microcápsulas de amido de arroz com 2% de gelatina como agente ligante e 10% de ácido ascórbico

Am + Pec 1% + AA 8% = microcápsulas de amido de arroz com 1% de pectina como agente ligante e 8% de ácido ascórbico

Am + Pec 1% + AA 10% = microcápsulas de amido de arroz com 1% de pectina como agente ligante e 10% de ácido ascórbico

Am + Pec 2% + AA 8% = microcápsulas de amido de arroz com 2% de pectina como agente ligante e 8% de ácido ascórbico

Am + Pec 2% + AA 10% = microcápsulas de amido de arroz com 2% de pectina como agente ligante e 10% de ácido ascórbico

Recoberto = microcápsulas de amido de arroz com 1% de gelatina como agente ligante e 10% de ácido ascórbico, recobertas com pectato de cálcio (soluções de pectina 3% e cloreto de cálcio 10%)

Nota: as porcentagens de ácido ascórbico citadas se referem à proporção de ácido em relação aos sólidos totais do material.

2) Abreviações referentes aos produtos cárneos que utilizaram diferentes materiais encapsulados:

AA Puro = produto cárneo produzido com ácido ascórbico puro cristalino, não encapsulado

AA Goma = produto cárneo produzido com microcápsulas de goma arábica com 30% de ácido ascórbico

AA Amido = produto cárneo produzido com microcápsulas de amido de arroz com 1% de gelatina como agente ligante e 10% de ácido ascórbico

AA Recob = produto cárneo produzido com microcápsulas de amido de arroz com 1% de gelatina como agente ligante e 10% de ácido ascórbico, recobertas com pectato de cálcio (soluções de pectina 3% e cloreto de cálcio 10%)

AA Goma 50% = produto cárneo no qual se utilizou 50% do ácido ascórbico na forma de microcápsulas de goma arábica com 30% de ácido ascórbico e 50% na forma pura cristalina

AA Amido 50% = produto cárneo no qual se utilizou 50% do ácido ascórbico na forma de microcápsulas de amido de arroz com 1% de gelatina como agente ligante e 10% de ácido ascórbico e 50% na forma pura cristalina

AA Recob 50% = produto cárneo no qual se utilizou 50% do ácido ascórbico na forma de microcápsulas de amido de arroz com 1% de gelatina como agente ligante e 10% de ácido ascórbico, recobertas com pectato de cálcio (soluções de pectina 3% e cloreto de cálcio 10%) e 50% na forma pura cristalina.

ÍNDICE

	página
RESUMO GERAL	i
SUMMARY	ii
CAPÍTULO 1 - MICROENCAPSULAÇÃO E ÁCIDO ASCÓRBICO	1
RESUMO	1
SUMMARY	1
1 -REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
1.1 - MICROENCAPSULAÇÃO.....	2
1.2 - MATERIAIS DE PAREDE.....	7
1.2.1 - Microcápsulas porosas de grânulos de amido.....	7
1.2.2 - Goma arábica.....	7
1.3 - ÁCIDO ASCÓRBICO.....	8
1.3.1 - Química da cor em carnes.....	8
1.3.2 - A cura e o desenvolvimento da cor característica de produtos curados....	9
1.3.3 - Ácido ascórbico e carnes curadas.....	9
1.3.4 - Estabilidade da cor.....	10
1.3.5 - Outras aplicações.....	11
2 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	12
CAPÍTULO 2 - MICROENCAPSULAÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO EM AGLOMERADOS POROSOS DE GRÂNULOS DE AMIDO DE ARROZ E EM GOMA ARÁBICA	15
RESUMO	15
SUMMARY	16
1 - INTRODUÇÃO	16
2 - MATERIAIS E MÉTODOS	18
2.1 - MATERIAIS.....	18
2.2 - MÉTODOS.....	18
2.2.1 - Purificação do amido de arroz.....	18
2.2.2 - Microencapsulação em aglomerados porosos de grânulos de amido	18

2.2.3 - Aglomerados de grânulos recobertos com pectato de cálcio.....	19
2.2.4 - Microencapsulação utilizando goma arábica.....	20
2.2.5 - Morfologia das micracápsulas.....	20
2.2.5.1 - Microscopia óptica.....	20
2.2.5.2 - Microscopia eletrônica de varredura	21
2.2.6 - Distribuição de tamanho das partículas.....	21
2.2.7 - Avaliação da estabilidade do ácido ascórbico microencapsulado	21
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
3.1 - COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DO AMIDO DE ARROZ.....	22
3.2 - MORFOLOGIA DAS MICRACÁPSULAS.....	22
3.2.1 - Microscopia óptica.....	22
3.2.2 - Microscopia eletrônica de varredura	23
3.3 - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS.....	25
3.4 - DETERMINAÇÃO DO ÁCIDO ASCÓRBICO PRESENTE NAS MICROCÁPSULAS.....	31
4 - CONCLUSÕES.....	35
5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	35
CAPÍTULO 3 - ESTUDO DA CORRELAÇÃO ENTRE MEDIDAS OBJETIVAS E SUBJETIVAS NA ANÁLISE DA ESTABILIDADE DA COR EM PRESUNTO DE PERU UTILIZANDO ÁCIDO ASCÓRBICO MICROENCAPSULADO.....	38
RESUMO.....	38
SUMMARY.....	38
1 - INTRODUÇÃO.....	39
2 - MATERIAL E MÉTODOS.....	40
2.1 - MATERIAL.....	40
2.2 - PROCESSO DE MICROENCAPSULAÇÃO DO ÁCIDO ASCÓRBICO.....	40
2.3 - PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO PRESUNTO DE PERU.....	41
2.4 - AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DA COR NO PRODUTO CÁRNEO.....	41
2.4.1 - Medida subjetiva - análise sensorial.....	41
2.4.2 - Medidas objetivas: colorimetria.....	43

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
3.1 - MEDIDAS SUBJETIVAS - ANÁLISE SENSORIAL.....	43
3.2 - MEDIDAS OBJETIVAS.....	44
3.3 - CORRELAÇÃO ENTRE AS MEDIDAS OBJETIVAS E SUBJETIVAS.....	45
4 - CONCLUSÃO.....	46
5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46
CAPÍTULO 4 - AVALIAÇÃO DA FUNCIONALIDADE DE ÁCIDO ASCÓRBICO MICROENCAPSULADO NA ESTABILIDADE DA COR EM UM PRODUTO CÁRNEO CURADO.....	48
RESUMO.....	48
SUMMARY.....	48
1 - INTRODUÇÃO.....	49
2 - MATERIAL E MÉTODOS.....	50
2.1 - FORMULAÇÃO.....	50
2.2 - PROCESSO DE MICROENCAPSULAÇÃO DO ÁCIDO ASCÓRBICO.....	52
2.3 - PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO BOLO DE CARNE DE PERU.....	52
2.4 - AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DA COR.....	53
2.5 - DETERMINAÇÃO DO ÁCIDO ASCÓRBICO RESIDUAL.....	55
2.6 - ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	55
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
3.1 - ESTABILIDADE DA COR NO SISTEMA MODELO.....	56
3.2 - DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE ÁC. ASCÓRBICO RESIDUAL....	59
4 - CONCLUSÕES.....	63
5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

RESUMO GERAL

Neste trabalho foi realizada a microencapsulação de ácido ascórbico através da secagem por atomização em *spray-dryer*. Os materiais de cobertura utilizados foram goma arábica e aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz. Este último material utilizou gelatina ou pectina como agentes ligantes, sendo que os aglomerados porosos obtidos no processo com 1% de gelatina como agente ligante, foram recobertos com pectato de cálcio (soluções a 3% de pectina e 10% de cloreto de cálcio).

O ácido ascórbico microencapsulado em goma arábica apresentou-se tão estável (com relação à degradação para compostos sem poder redutor, como ácido dehidroascórbico e ácido dicetogulônico) quanto o ácido ascórbico na forma cristalina, quando ambos foram estocados em temperatura e umidade relativa controladas. Já o material encapsulado em amido de arroz, teve a estabilidade, nos mesmos parâmetros citados anteriormente, inferior à da forma cristalina. O recobrimento com pectato de cálcio melhorou sensivelmente a estabilidade do ácido ascórbico microencapsulado com amido de arroz.

As microcápsulas obtidas com goma arábica e com amido de arroz (com e sem cobertura de pectato de cálcio), foram aplicadas em presunto de peru e em bolo de carne de peru, para avaliação do efeito do ácido ascórbico microencapsulado na estabilidade da cor característica de produtos cárneos curados.

Os produtos cárneos processados com ácido ascórbico microencapsulado em diferentes materiais de cobertura, não apresentaram diferença significativa na estabilidade da cor curada, em relação ao produto com ácido ascórbico não encapsulado, quando estes produtos foram expostos em condições similares (luz e temperatura) às encontradas comercialmente.

SUMMARY

In this project the microencapsulation of ascorbic acid was done through the use of spray-dryer. The covering materials used were arabic gum and porous agglomerates of rice starch granules. The last material mentioned used gelatin or pectin as binding agents. The rice starch that used 1% of gelatin as a binding agent was later covered with calcium pectate (3% of pectin and 10% calcium chloride solutions).

The materials covered with rice starch was not nearly as stable as the materials which was covered in arabic gum, that showed itself as stable as the crystalline form of ascorbic acid. The covering of the material microencapsulated with rice starch with calcium pectate sensibly improved the stability of the acid.

The microcapsules obtained with rice starch (with and without calcium pectate covering) and arabic gum were used in turkey ham and in turkey meatloaf so the effect of the ascorbic acid microencapsulated could be observed in the level of stability of the characteristic color of cured meat products.

The difference between the materials processed with microencapsulated ascorbic acid and the materials processed with non encapsulated ascorbic acid was not observed when the products were exposed to similar conditions (light and temperature) as the ones found commercially.

CAPÍTULO 1

MICROENCAPSULAÇÃO E ÁCIDO ASCÓRBICO

RESUMO

A microencapsulação é uma tecnologia relativamente nova, porém que apresenta um grande potencial de desenvolvimento. A maior parte de todo material encapsulado atualmente consiste de óleos essenciais, processados em *spray-dryer*, com goma arábica como material de cobertura. Porém, as possibilidades de materiais e tecnologias a serem utilizados são muito grandes. O ácido ascórbico é amplamente utilizado, tanto por suas funções vitamínicas, quanto por funções tecnológicas, como antioxidante ou acelerador/estabilizador da cor em produtos cárneos curados. Porém, o ácido ascórbico é muito reativo, perdendo sua atividade vitamínica e seu poder redutor durante o processamento e armazenamento dos produtos onde está contido. A microencapsulação poderia ser aplicada para reduzir estas perdas e também para prolongar a ação do ácido ascórbico como estabilizador da cor em produtos cárneos curados.

Palavras-chaves: microencapsulação, ácido ascórbico, produtos cárneos curados, estabilidade, goma arábica, amido de arroz.

SUMMARY

The microencapsulation is a relatively new technology, even so that presents a great development potential. Most of the material now encapsulated, consists of essential oils, processed in *spray-dryer*, with arabic gum as wall material. However, the possibilities of materials and technologies that can be used are very big. The ascorbic acid is thoroughly used, so much for its vitamin function, as for technological functions, as antioxidant or accelerator/stabilizer of the color in cured

meat products. But the ascorbic acid are very reactive, losing its vitamin activity and reducing power during the process and storage of the products. The microencapsulation could be applied to reduce those losses and for maintenance of the stabilizing action of the ascorbic acid in the cured color of meat products.

Key words: microencapsulation, ascorbic acid, cured meat products, stability, arabic gum, rice starch.

1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 - MICROENCAPSULAÇÃO

A microencapsulação é um processo de formação de partículas onde um ingrediente ativo é recoberto por uma fina camada de outro material. O material de parede ou encapsulante deve formar um filme ininterrupto para proteger o ingrediente (HEGENBART, 1993). A microencapsulação é usada para prover as seguintes características a um ingrediente:

- Liberação controlada: o encapsulante libera o núcleo sobre condições específicas como, mudança de pH, aplicação de calor ou mastigação;
- Proteção contra luz, calor, água e oxidação, permitindo usar menor quantidade de um ingrediente lábil que seja degradado sob utilização normal.
- Manuseio e estocagem: é possível encapsular um ingrediente líquido transformando-o em pó.

O tamanho das microcápsulas pode variar desde alguns micrômetros até vários milímetros, e possuir formas variadas dependendo dos materiais e processos usados no preparo. Na Tabela 1 são apresentados vários métodos de encapsulação, as faixas de tamanho das partículas produzidas e o estado físico dos materiais a serem encapsulados (SOUTHWEST RESEARCH INSTITUTE, 1991).

Os mecanismos de liberação dos ingredientes contidos nas microcápsulas podem variar, sendo os principais:

Tabela 1 - Métodos de Encapsulação e Tamanho das Partículas

Métodos de Encapsulação	Estado físico do ingrediente	Faixa de tamanho (μm)
Métodos Físicos		
Extrusão estacionária	Líquido/Sólido/Gás	1.000 - 6.000
Bocal submerso	Líquido/Sólido/Gás	700 - 6.000
Extrusão centrífuga	Líquido/Sólido/Gás	125 - 3.000
Bocal vibrante	Líquido/Sólido/Gás	500 - 2.000
"Spray drying"	Líquido/Sólido	5 - 150
Disco rotativo	Líquido/Sólido	5 - 1.000
Suspensão por ar	Sólido	50 - 10.000
Métodos Químicos		
Coacervação	Líquido/Sólido	1 - 500
Polimerização interfacial	Líquido/Sólido	1 - 500
Evaporação do solvente	Líquido/Sólido	1 - 5.000
Polimerização "in situ"	Líquido/Sólido	1 - 500

Fonte: Southwest Research Institute, 1991.

- Fratura: a mastigação é o meio de liberação mecânica mais utilizado, sendo o tempo de liberação de ingredientes por fratura relativamente menor do que por outros mecanismos.

- Difusão: a maioria das microcápsulas possuem paredes finas e podem funcionar como membranas semipermeáveis.

- Dissolução ou fusão: a integridade da parede das microcápsulas pode ser destruída por dissolução em solventes apropriados ou por meios térmicos.

- Biodegradação: é o caso, por exemplo, de cápsulas lipídicas degradadas pela ação de lipases.

A composição da cobertura é o principal determinante das propriedades funcionais das microcápsulas, sendo que o encapsulante ideal deve possuir as seguintes características (SHAHIDI & HAN, 1993):

- Boas propriedades reológicas em concentrações elevadas e fácil manipulação durante o processo.

- Habilidade em dispersar ou emulsificar o ingrediente ativo e estabilizar a dispersão ou emulsão produzida.

- Não ser reativo com o material a ser encapsulado, tanto durante o processo, quanto sob estocagem prolongada.
- Habilidade em selar e segurar o material ativo dentro da estrutura durante o processamento e estocagem.
- Liberação completa do solvente ou outros materiais utilizados durante o processo de encapsulação.
- Proporcionar máxima proteção ao material ativo contra condições adversas (calor, luz, umidade e oxigênio).
- Solubilidade em solventes comumente utilizados na indústria de alimentos (água, álcool).
- Ser econômico.

Devido ao fato de nenhum material possuir todas estas propriedades, na prática eles são usados em combinações com outros encapsulantes e/ou modificadores, como antioxidantes, quelantes e surfactantes. Os encapsulantes mais comuns são hidrocolóides de gomas vegetais, gelatina, amido modificado, dextrinas, lipídeos e emulsificantes (DZIEZAK, 1988). A Tabela 2 mostra alguns sistemas encapsulantes (SOUTHWEST RESEARCH INSTITUTE, 1991), agrupados quanto à solubilidade em água e seus prováveis mecanismos de liberação.

Dentre as principais técnicas de microencapsulação utilizadas, o método por “spray dryer” é o mais comum na indústria de alimentos, tendo sido utilizado na década de 30 para preparar o primeiro aroma encapsulado com goma arábica (SHAHIDI & HAN, 1993). Outros métodos conhecidos são: *spray cooling*, cobertura em leite fluidizado, extrusão, extrusão centrifuga, secagem pelo frio, coacervação, cocristalização, inclusão molecular e outros (DZIEZAK, 1988).

Existem centenas de tipos de microcápsulas sendo usadas como aditivos em alimentos. Alguns ingredientes viáveis na forma microencapsulada são descritos a seguir:

Tabela 2 - Sistemas Encapsulantes e Prováveis Mecanismos de Liberação

Sistema Encapsulantes	Mecânico	Térmico	Dissolução	Químico
Sistemas Encapsulantes Solúveis em Água				
Alginato	•		•	
Carragena	•		•	
Caseinato	•		•	
Celulose modificada	•		•	
Quitosana	•			
Gelatina	•		•	
Goma xantana	•	•		
Goma arábica	•	•		
Látex	•		•	
Poliétileno-glicol	•	•	•	
Óxido de polietileno	•	•	•	
Polipectato	•		•	
Polivinil-álcool	•		•	
Amido	•		•	
Açúcar modificado	•	•	•	•
Sistemas Encapsulantes Insolúveis em Água				
Etilcelulose	•			
Polímero de etileno-vinil acetato	•	•		
Ácidos-graxos	•	•		•
Resinas de hidrocarbonetos	•	•		
Mono-diglicérides, triglicérides	•	•		
Parafina, ceras naturais	•	•		
Polianidridos	•		•	•
Polibuteno	•	•		
Polietileno	•	•		
Ésters de polimetacrilato	•		•	•
Poliortoésteres	•		•	•
Fitalato de polivinil-acetato	•			•
Cloreto de vinilideno/acrilonitrila	•			
Zeína	•			

Fonte: SOUTHWEST RESEARCH INSTITUTE, 1991.

1. Acidulantes: os ácidos podem causar problemas quando conjugados com outros ingredientes em alimentos, como degradação da cor, diminuição do aroma, alteração prematura do pH, hidrólise de amido e separação de ingredientes, que podem ser resolvidos com a microencapsulação (WERNER, 1980; ANDRES, 1979). Os ácidos microencapsulados serão liberados no tempo adequado pelo

aquecimento do material de cobertura ou pelo contato com água. Os encapsulantes utilizados neste caso são principalmente óleos vegetais parcialmente hidrogenados, além de maltodextrinas e emulsificantes.

O ácido ascórbico foi encapsulado com eficiência em lipossomos por KIRBY *et al.* (1991), aumentando desta forma sua estabilidade em solução.

Segundo BIELSKI, citado por DZIEZAK (1988), produtos cárneos curados secos e semi-secos como salames e pepperoni são produzidos usando bactérias lácticas para desenvolvimento de sabor e abaixamento do pH, sendo que estes produtos apresentam grandes variações entre bateladas. Ácido láctico ou cítrico não recobertos não deveriam ser utilizados diretamente, pois reagiriam imediatamente com a carne, tornando inviáveis os demais processos. Entretanto, um ácido encapsulado, formulado para ser liberado somente na temperatura de estufa, poderia ser usado como uma alternativa para as culturas lácticas.

2. Flavorizantes: alguns exemplos de aromas encapsulados mais comumente usados são: óleos essenciais de frutas cítricas, de menta, de cebola e alho, oleoresinas de condimentos e condimentos integrais (REINECCIUS, 1989).

3. Corantes: podem ser encapsulados visando melhorar a solubilidade, facilitar o manuseio e aumentar a estabilidade contra oxidação (KINNINSON, 1972).

4. Vitaminas e minerais: a encapsulação pode reduzir sabores e aromas indesejáveis de certas vitaminas e minerais e permite liberação controlada de nutrientes, aumentando a estabilidade de vitaminas e reduzindo a reatividade de nutrientes com outros ingredientes dos alimentos (SHAHIDI & HAN, 1993).

5. Enzimas: podem ser isoladas do substrato pelo uso de uma cápsula que só libere a enzima mediante estímulo adequado, quando então começará a agir. A microencapsulação de enzimas também serve para melhorar sua estabilidade (ISO *et al.*, 1989).

Para que a microencapsulação de um ingrediente ofereça os benefícios acima, é necessário que se faça a escolha adequada do material de parede e da técnica de encapsulação, além do entendimento de como o material está organizado e protegido pelas microcápsulas. Também é importante o entendimento

dos efeitos das condições ambientais na estrutura e comportamento do sistema microencapsulado (ROSENBERG *et al.*, 1985).

1.2 - MATERIAIS DE PAREDE

1.2.1 - Microcápsulas porosas de grânulos de amido

Pequenos grânulos de amido formam agregados esféricos porosos quando secos em *spray-dryer* com pequenas quantidades de agentes ligantes, como proteínas ou vários polissacarídeos. Este fenômeno foi observado primeiramente com amido de “amaranth”, mas esferas similares foram produzidas com amido de trigo e de arroz (ZHAO & WHISTLER, 1994). As esferas foram produzidas a partir da dispersão dos grânulos de amido em água contendo 1% do agente ligante e 30% de sólidos. Esta dispersão foi seca em *spray-dryer* com a temperatura do ar de secagem ajustada de forma a não gelatinizar o amido. Muitos agentes ligantes foram testados, entre eles, carboximetilcelulose, goma guar, goma locusta, pectina e alginato, sendo que os que produziram agregados mais estáveis foram alginato e pectina de baixo teor de metoxilação. Os agregados esféricos possuem espaços vazios na forma de cavidades interconectadas que proporcionam grande porosidade, podendo ser preenchidas com algum material desejado, provavelmente por polaridade e/ou capilaridade. Para aumentar a retenção, as esferas podem ser recobertas com agentes ligantes. Esta cobertura protege o conteúdo contra evaporação e reduz as perdas por esmagamento das esferas.

1.2.2 - Goma arábica

A goma arábica tem sido a goma mais utilizada para microencapsulação por *spray drying* (ROSENBERG *et al.*, 1990) principalmente por duas propriedades: ser um bom agente emulsificante devido ao fato de possuir aproximadamente 5% de proteínas em sua cadeia polissacarídica e assim possuir características hidrofóbicas e hidrofílicas e apresentar baixa viscosidade em soluções aquosas, o que facilita a atomização de emulsões feitas com goma arábica. Vários autores tem estudado

microencapsulação com a goma arábica como material de parede, tanto isoladamente, como em combinação com outros materiais, entre estes, maltodextrinas, gelatina e amidos modificados (BEATUS *et al.*, 1985; ROSENBERG *et al.*, 1990; BHANDARI, 1992; CHUMPITAZ, 1995).

1.3 - ÁCIDO ASCÓRBICO

O uso do ácido ascórbico em produtos cárneos data do descobrimento de sua eficácia em 1949 e da permissão para seu uso como acelerador de cura pelo USDA em 1955. As razões para o uso são tecnológicas e restritas à qualidade do produto, especialmente na formação e estabilidade da cor e diminuição dos riscos de formação de nitrosaminas. Do ponto de vista nutricional, nos níveis de adição recomendados, a contribuição da vitamina C em produtos cárneos para a dieta de um indivíduo é irrelevante, sendo as formas mais utilizadas na indústria da carne o ascorbato e o eritorbato de sódio. WIRTH (1986) relatou que a ação do ácido ascórbico é mais rápida que a dos ascorbatos e que do ponto de vista sensorial, produtos com ácido ascórbico são considerados melhores que aqueles com ascorbato.

1.3.1 - Química da cor em carnes

Os maiores responsáveis pela cor das carnes frescas são os pigmentos naturais da carne, que consistem principalmente de duas proteínas: hemoglobina e mioglobina. Em uma carne adequadamente sangrada, a mioglobina contribui para 80-90% do pigmento total. A mioglobina é constituída pela fração protéica globina e pelo grupamento prostético heme. A porção heme é importante porque a cor da carne depende do estado de oxidação do átomo de ferro ligado ao anel heme (JUDGE, 1985). A mioglobina reduzida pode ser tanto oxidada quanto oxigenada, dependendo da presença de oxigênio. Em baixa pressão de oxigênio, o pigmento se encontra na forma oxidada, metamioglobina, que possui cor vermelho-amarronzada indesejável, típica da superfície de carnes expostas por muito tempo. Na forma reduzida, ou seja, na ausência de oxigênio, a mioglobina possui cor vermelho-

escura (carne recém-fatiada), sendo que em alta pressão de oxigênio, se encontra na forma oxigenada, oximioglobina, e possui cor vermelho-brilhante altamente desejável pelo consumidor (PEARSON & TAUBER, 1984).

1.3.2 - A cura e o desenvolvimento da cor característica de produtos curados

O processo de cura, refere-se a uma série de transformações que ocorrem na carne em virtude da ação dos aditivos. O nitrito de sódio é o aditivo básico e o efeito mais notável da cura é o desenvolvimento da cor vermelha, que resulta da reação do óxido nítrico com a mioglobina (RODRIGUES, 1978). A redução do nitrito para óxido nítrico (NO) é afetada pelo pH (ótimo entre 5,4 e 6,0) e temperatura. O limite de temperatura é dado pela desnaturação da mioglobina que ocorre próximo a 63°C. O NO combina-se com a mioglobina para produzir a cor vermelha característica de produto curado cru, sendo o pigmento resultante a nitrosomioglobina (NOMb). Quando aquecida, a NOMb é convertida a nitroso-hemocromo, que possui a cor rósea característica de produtos curados e cozidos (TAKAHASHI, 1978).

O pigmento nitroso-hemocromo é sensível à luz e à oxidação, podendo oxidar-se à metamioglobina (cor castanha). A adição de um agente redutor tende a deslocar a reação para manter a coloração desejada, conforme é possível observar no diagrama clássico das transformações dos pigmentos da carne durante a cura (Figura 1), segundo BARD & TOWNSEND (1971).

1.3.3 - Ácido ascórbico e carnes curadas

Os ascorbatos auxiliam no desenvolvimento da cor curada de diversas maneiras (RANKEN, 1981):

- Nas reações de redução, é esperado que agentes fortemente redutores, como é o caso dos ascorbatos, acelerem as reações de formação de cor.
- A presença de oxigênio inibe o desenvolvimento da cor em embutidos e a ação seqüestrante ao oxigênio dos ascorbatos reduz este problema.
- O ascorbato reduz em até 1/3 a necessidade de nitrito para formação de igual quantidade de óxido nítrico (NO).

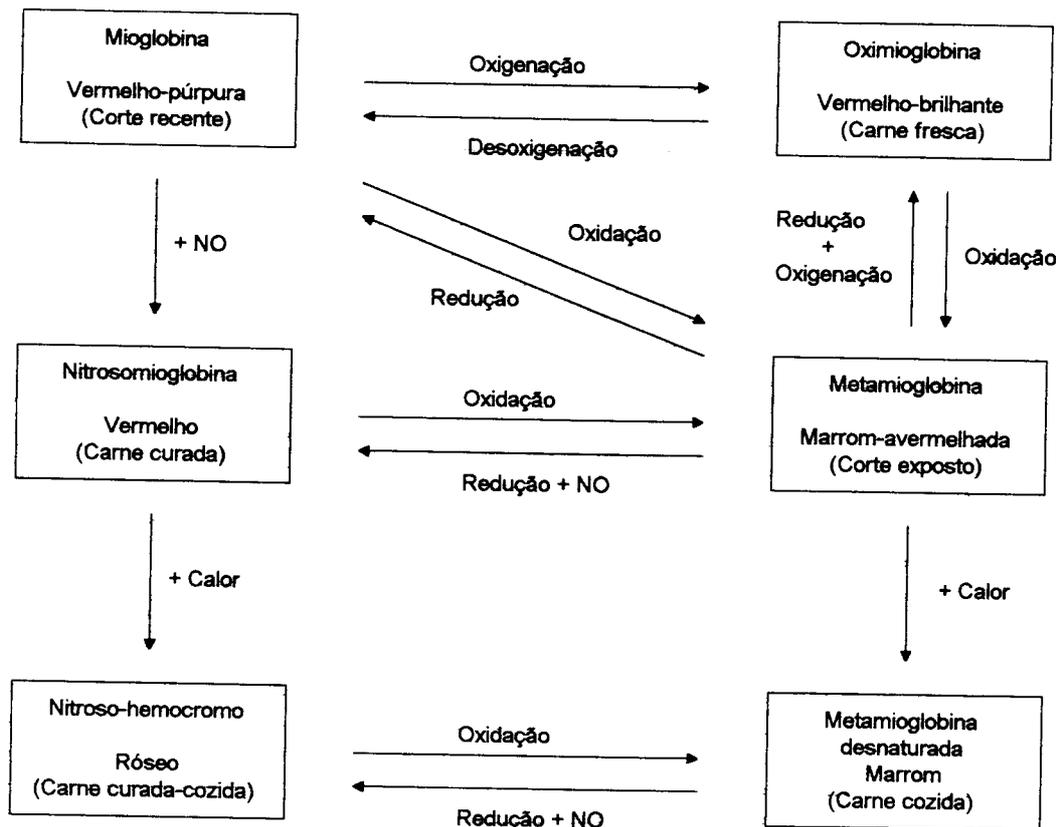


Figura 1 - Transformações dos pigmentos da carne durante as reações de cura

REITH & SZAKALY (1967a) trabalhando com modelos em soluções aquosas contendo 200ppm de ascorbato observaram que a razão 1mol Mb para 1mol NO_2 produziu a formação ótima de NOMB.

Para confirmar os resultados obtidos em sistema modelo, REITH & SZAKALY (1981b) trabalharam com carne de porco enlatada e processada a 100°C , observando que a quantidade de nitrito necessária para a formação ótima de nitrosohemocromo foi 5mol NO_2 por mol de Mb, sendo que na presença de 200 mol de ascorbato, esta razão caiu para 3mol NO_2 por 1mol Mb.

1.3.4 - Estabilidade da cor

Para RANKEN (1981), os ascorbatos estabilizam a cor formada em produtos curados quando ocorrem as seguintes condições:

- A quebra dos pigmentos curados começa com a dissociação do NO da molécula de NOMB. Por equilíbrio de massa, pode-se prever que esta dissociação

será inibida pelo excesso de NO produzido pela reação entre o ascorbato e o nitrito residual.

- A dissociação é favorecida pela presença de peróxidos provenientes de gordura. O ascorbato age sinergicamente com antioxidantes naturalmente presentes na carne (tocoferóis), melhorando a ação destes.

- A estabilidade da cor é melhor na ausência de oxigênio. Sendo assim, é melhorada devido a ação seqüestradora de O₂ do ascorbato.

Para que o ascorbato possa atuar na estabilização da cor em função da transformação do NO₂ em NO, é necessário que exista quantidade suficiente de NO₂ residual no produto. MANNING citado por RANKEN (1981), encontrou que o tempo para o esmaecimento da cor de um produto não cozido, exposto à luz, embalado à vácuo, foi aumentado em 30% pela adição de 200ppm de ascorbato, sendo o nitrito inicial de 100ppm. Com 10 ou 30ppm de NO₂ inicial e 3-15ppm no produto final, o esmaecimento foi mais rápido e não houve benefício pela adição de 200ppm de ascorbato.

1.3.5 - Outras aplicações

O ácido ascórbico também é extensivamente utilizado em vários tipos de alimentos com diferentes propósitos, por exemplo, como suplemento vitamínico para reforçar a ingestão diária de vitamina C e como antioxidante, para proteger as qualidades nutritivas e sensoriais dos alimentos (KIRBY *et al.*, 1991).

A função vitamínica é prejudicada por sua alta reatividade e baixa estabilidade em solução, o que resulta em altas perdas durante o processamento de alimentos. O ácido ascórbico pode ser degradado nos alimentos por diferentes mecanismos. Na presença de oxigênio, radicais-livres promovem processos oxidativos, produzindo uma série de compostos reativos. Os processos são fortemente catalisados por íons metálicos, como ferro e cobre, levando à destruição do ascorbato. A oxidação é acelerada em pH neutro ou básico. A destruição enzimática também pode ocorrer, sendo causada por uma variedade de enzimas presentes em vegetais.

Como visto acima, o ácido ascórbico é muito reativo, perdendo seu poder redutor durante o processamento e armazenamento dos produtos. Assim, a microencapsulação poderia ser aplicada para proteger suplementos nutricionais de vitamina C em alimentos nos quais esta seria rapidamente degradada. Ainda, o ácido ascórbico encapsulado poderia manter sua atividade antioxidante por mais tempo e em produtos cárneos curados, aumentar a estabilidade da cor rosada.

2 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRES, C. Time release encapsulated acids permit wider usage applications. **Food Processing**, Chicago, V.48, N.576, p.34-35, 1979.
- BARD, J.; TOWNSEND, W. E. in: PRICE, J. F.; SCHWEIGERT, B. S. **The science of meat and meat products**, San Francisco: W. H. Freeman and Company, cap.10, 1971, 660p.
- BEATUS, Y.; RAZIEL, A.; ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I. J. Spray-drying microencapsulation of paprika oleoresin. **Lebensm.-Wiss. u. -Technology**, Elmont, v.18, p.28-34, 1985.
- BHANDARI, B. H. Flavor encapsulation by spray drying: application to citral and linalyl acetate. **Journal of Food Science**, Chicago, v.57, n.1, p.217-221, 1992
- BIELSKI, W. in DZIEZAK, J. D. Microencapsulation and encapsulated ingredients. **Food Technology**, Chicago, v.42, n.4, p.136-148, 1988.
- CHUMPITAZ, L. D. A. **Microencapsulação do óleo essencial de laranja por atomização**. Campinas, 1995. 78p. Tese (mestrado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.

- DZIEZAK, J. D. Microencapsulation and encapsulated ingredients. **Food Technology**, Chicago, v.42, n.4, p.136-148, 1988.
- HEGENBART, S. Encapsulated ingredients keep problems covered. **Food Product Desing**, New York, v.3, n.1, p.28-34, 1993.
- ISO, M.; SHIRAHASE, T.; HANAMURA, S.; URUSHIYAMA, S.; OMI, S. Immobilization of enzyme by microencapsulation and application of the encapsulated enzyme in the catalysis. **J. Microencap.**, Basingstoke, v.6, n.2, p.165-176, 1989
- JUDGE, M. *et al.* **Principles of Meat Science**. 4th ed. Pergamon Press, Londres, 1985.
- KINNINSON, J. W.; CHAPMAN, R. S. Extrusion effects on colors and flavors. **Snack Food**, Cleveland, v.61, n.10, p.40-42, 1972
- KIRBY, C. J.; WHITTLE, C. J.; RIGBY, N.; COXON, D. T.; LAW, B. A. Stabilization of ascórbic acid by microencapsulation in lipossomes. **Internernational Journal of Food Science and Technology**, New York, v.26, p.437-449, 1991.
- PEARSON, A. M.; TAUBER, F. W. **Processed Meats**. Westport: AVI Publishing Company, 1984. Cap.9.
- RANKEN, M. D. in: COUNSELL, J. N.; HORNIG, D. H. **Vitamin C (Ascorbic Acid)**, England: Applied Science, 1981. Cap.7.
- REINECCIUS, G. A. Flavor encapsulation. **Food Rev. Int.**, New York v.5, n.2, p.147-176, 1989.
- REITH, J. F.; SZAKALY, M. Formation and stability of nitric oxide myoglobin. I. Studies with model systems. **Journal of Food Science**, Chicago, v.32, p.188-193, 1967.

- REITH, J. F.; SZAKALY, M. Formation and stability of nitric oxide myoglobin. II. Studies on meat. **Journal of Food Science**, Chicago, v.32, p.194-197, 1967.
- RODRIGUES, F. A. **Tecnologia dos Produtos Cárneos**. Campinas, ITAL, 1978, Cap.5.
- ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I. J.; TALMON, Y. A scanning electron microscopy study of microencapsulation. **Journal of Food Science**, Chicago, v.50, p.139-144, 1985.
- ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I. J.; TALMON, Y. Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials. **J. Agric. Food Chem.**, Santa Monica, v.38, p.1288-1294, 1990.
- SHAHIDI, F.; HAN, X. Q. Encapsulation of food ingredients. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v.33, n.6, p.501-547, 1993.
- SOUTHWEST RESEARCH INSTITUTE **A capability statement for microencapsulation**. San Antonio, 1991. 31p.
- TAKAHASHI, G. in: CORTE, O. O. **Curso internacional sobre tecnologia da carne**, Campinas: CTC, ITAL, cap.15, 1978.
- WERNER, L. E. Encapsulated food acids. **Cereal Foods World**, St. Paul, v.25, n.3, p.102-103, 1980.
- WIRTH, F. Formación y conservación del color en embutidos escaldados. **Fleischwirtsch**, Frankfurt, n.2, p.16-27, 1986.
- ZHAO, J.; WHISTLER, R. L. Spherical aggregates of starch granules as flavor carriers. **Food Technology**, Chicago, v.48, n.7, p.104-105, 1994.

CAPÍTULO 2

MICROENCAPSULAÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO EM AGLOMERADOS POROSOS DE GRÂNULOS DE AMIDO DE ARROZ E EM GOMA ARÁBICA

RESUMO

Ácido ascórbico foi microencapsulado em *spray-dryer*, utilizando os seguintes materiais de cobertura: goma arábica e aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz. O processo foi realizado com o ácido ascórbico previamente dissolvido nas soluções de materiais de parede. O amido de arroz utilizou gelatina ou pectina como agentes ligantes, sendo que os aglomerados porosos obtidos no processo com 1% de gelatina como agente ligante, foram recobertos com pectato de cálcio.

A morfologia dos materiais foi analisada por microscopia ótica, permitindo observar a formação das microcápsulas, e por microscopia eletrônica de varredura, quando foi possível observar o tamanho e as características estruturais das microcápsulas formadas pelos diferentes materiais de cobertura empregados. A distribuição de tamanho das partículas apresentou comportamento multi-modal para todas as amostras analisadas, porém sempre com uma distribuição principal em uma faixa intermediária de diâmetros (10 - 30 μ m).

A estabilidade dos materiais encapsulados foi estudada, com esses estocados nas temperaturas ambiente e 45°C, com e sem umidade relativa controlada. O ácido ascórbico microencapsulado em goma arábica apresentou-se tão estável quanto o ácido ascórbico na forma cristalina. O material encapsulado em amido de arroz, teve estabilidade inferior à da forma cristalina. O recobrimento com pectato de cálcio melhorou sensivelmente a estabilidade do ácido ascórbico microencapsulado com amido de arroz.

Palavras-chaves: microencapsulação, ácido ascórbico, estabilidade, goma arábica, grânulos de amido.

SUMMARY

Ascorbic acid microencapsulation was done through the use of spray-dryer using the following covering materials: arabic gum and porous agglomerates of rice starch granules. The process was done with ascorbic acid previously dissolved in the wall materials solutions. The rice starch used gelatin or pectin as binding agents. The rice starch that used 1% of gelatin as a binding agent was later covered with calcium pectate.

The morphology of the materials was analysed by optical microscopy, which allows an easy and fast observation of the microcapsules formation. The scanning electron microscopy showed the size and the common aspects of the capsules made by different wall materials. The particle size analyses show a multi-modal particle size distribution for all samples, but with a main mode in intermediate diameters range (10 - 30 μ m).

The stability of the encapsulated materials was studied, with these stored on ambient and 45°C temperatures, with and without controlled relative humidity. The microencapsulated ascorbic acid covered with arabic gum presented the same level of stability as the crystalline form. But the material encapsulated in rice starch had inferior stability to the one in the crystalline form. The covering of the ascorbic acid microencapsulated with rice starch with calcium pectate improved sensibly its stability.

Key words: microencapsulation, ascorbic acid, stability, arabic gum, starch granules.

1 – INTRODUÇÃO

A microencapsulação é um processo de formação de partículas onde um ingrediente ativo é recoberto por uma fina camada de outro material, o que proporciona ao ingrediente proteção, liberação controlada e conveniência (HEGENBART, 1993). A composição da cobertura é o principal determinante das propriedades funcionais das microcápsulas, sendo que o encapsulante ideal deve

possuir características adequadas quanto à reologia, ausência de reatividade, solubilidade, dispersão e/ou emulsificação. Devido ao fato de nenhum material possuir todas estas propriedades, na prática eles são usados em combinações com outros encapsulantes e/ou modificadores, como antioxidantes, quelantes e surfactantes (CHUMPITAZ, 1995; SHAHIDI & HAN, 1993). Os encapsulantes mais comuns são hidrocolóides de gomas vegetais, gelatina, amidos modificados, dextrinas, lipídeos e emulsificantes. Os principais métodos de microencapsulação conhecidos são *spray-dryer*, *spray cooling*, cobertura em leite fluidizado, extrusão, extrusão centrífuga, coacervação, cocristalização e inclusão molecular (DZIEZAK, 1988).

Os ácidos podem causar muitos problemas quando conjugados com outros ingredientes em alimentos, como degradação da cor, diminuição do "flavor", odores indesejados e alteração prematura do pH, os quais podem ser resolvidos com o uso de ácidos microencapsulados. Estes podem ser liberados no tempo certo durante o processamento de alimentos, por aquecimento do material de cobertura ou por contato com água. Os encapsulantes usados para cobrir produtos ácidos consistem principalmente de óleos vegetais parcialmente hidrogenados, além de maltodextrinas e emulsificantes (ANDRES, 1979; WERNER, 1980).

O ácido ascórbico é extensivamente utilizado em vários tipos de alimentos com diferentes propósitos, como suplemento vitamínico e como antioxidante. Segundo KIRBY *et al.* (1991), as propriedades vitamínicas e funcionais desse ácido são prejudicadas por sua alta reatividade e baixa estabilidade em solução, o que resulta em perdas significativas durante o processamento e armazenamento de alimentos na presença de oxigênio e íons metálicos como ferro e cobre. A microencapsulação do ácido ascórbico poderia gerar um aumento da sua estabilidade em alimentos. Poderia também manter por maior tempo seu poder redutor em produtos cárneos curados, aumentando assim a estabilidade da cor rosada característica desses produtos.

Os objetivos deste trabalho foram verificar a viabilidade da microencapsulação de ácido ascórbico em aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz e em goma arábica e analisar a estabilidade do ácido ascórbico microencapsulado nestes materiais, caracterizando as microcápsulas microscopicamente e através da distribuição de tamanho das mesmas.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - MATERIAIS

- Ácido Ascórbico - marca Synth; Goma Arábica - marca Synth (lote 28162); Farinha de Arroz - marca Colombo; Gelatina - marca Leiner-Davis (GAP 5, mesh 30, bloom 221); Pectina de baixo teor de metoxilação amidada - marca Braspectina, tipo 8002 (lote 6031).

2.2 - MÉTODOS

2.2.1 - Purificação do amido de arroz

Amido de arroz foi purificado a partir de farinha de arroz, através de lavagens sucessivas com NaOH (0,25% p/p) sob vigorosa agitação e posteriormente com água destilada por 3 ou 4 vezes, até o sobrenadante tornar-se límpido. Ao final da purificação o material foi seco a 50°C em estufa com circulação forçada de ar. Após a secagem, o amido foi moído para voltar à forma de pó, e peneirado em peneira com abertura de 0,35 mm. No amido seco e moído foram realizadas análises de proteína - método 928.08 (A.O.A.C., 1995), gordura - método 991.36 (A.O.A.C., 1995) e umidade - método 950.46 (A.O.A.C., 1995).

2.2.2 - Microencapsulação em aglomerados porosos de grânulos de amido

A microencapsulação do ácido ascórbico em grânulos de amido foi feita com base em procedimento modificado a partir do método descrito por ZHAO & WHISTLER (1994). O ácido ascórbico foi previamente dissolvido na suspensão de amido contendo agente ligante antes da secagem em *spray-dryer*. Foram utilizados dois tipos de agentes ligantes, gelatina e pectina, em soluções a 1 e 2% em água destilada. A gelatina foi dissolvida em água destilada aquecida até 60°C e a pectina, levemente umedecida em etanol, foi dissolvida em água à temperatura ambiente com agitação durante 60 minutos. Foram utilizadas razões de 8 e 10% de ácido ascórbico em relação aos sólidos totais. Durante toda a secagem, a solução alimentadora foi mantida sob agitação à temperatura ambiente. O *spray-dryer* utilizado foi o modelo SD-04 da marca LabPlant (Leeds, England) e as condições de operação estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições de operação do *spray-dryer* nos processos de microencapsulação:

	Goma arábica	Amido de arroz
Temperatura de entrada	150°C	120°C
Temperatura de saída	aprox. 88°C	aprox. 92°C
Vazão de líquido	15 ml / min	7 ml / min
Pressão do ar	5 kgf / cm ²	5 kgf / cm ²
Diâmetro do bico atomiz.	1 mm	1 mm

2.2.3 - Aglomerados porosos recobertos com pectato de cálcio

Após a secagem em *spray-dryer*, o material produzido com amido de arroz, 1% de gelatina como agente ligante e 10% de ácido ascórbico, foi recoberto. O procedimento utilizado para o recobrimento foi baseado no descrito por ZHAO & WHISTLER (1994). O material foi espalhado em bandeja e aspergido com uma solução de pectina (3%) seguida por solução de cloreto de cálcio (10%), sendo então seco em estufa a 50°C. O procedimento foi repetido varias vezes para garantir

um recobrimento completo. Foram utilizados 200 ml de cada solução para 150 g de amostra.

2.2.4 - Microencapsulação utilizando goma arábica

Foi feita pela secagem em *spray-dryer* de soluções aquosas contendo goma arábica e ácido ascórbico de acordo com procedimento descrito por ROSENBERG *et al.* (1990). A concentração de ácido ascórbico em relação ao total de sólidos foi 30%. A solução foi mantida sob agitação a temperatura ambiente até o final da secagem.

Todos os materiais encapsulados analisados foram obtidos a partir de três processamentos independentes, mantidas as mesmas condições descritas na Tabela 1. A ordem de processamento foi aleatorizada. Os produtos resultantes foram misturados, homogeneizados e estocados, em frascos escuros, para uso posterior.

2.2.5 - Morfologia das microcápsulas

A morfologia das microcápsulas foi observada por microscopia ótica e eletrônica de varredura.

2.2.5.1 - Microscopia ótica

Foram feitas observações da morfologia das microcápsulas utilizando um microscópio ótico modelo Jenaval, marca Zeiss. As fotografias foram feitas em objetivas de 25 e 40 vezes ou em objetiva de imersão de 100 vezes, sempre com optovar de aumento 1,25 vezes, fator de câmera 3,2 vezes e filmes de 35mm. As lâminas foram preparadas com óleo de silicone como agente dispersante, pois este material não danificava a estrutura das partículas. As amostras à base de amido foram analisadas sob luz comum e polarizada.

2.2.5.2 - Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia das microcápsulas foi observada em microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol, modelo JSM - T300 segundo metodologia descrita por ROSENBERG & YOUNG (1993). A aceleração de voltagem utilizada foi 15 Kw. As partículas de pó foram fixadas diretamente em fita adesiva metálica colada a suportes cilíndricos metálicos com diâmetro de 10 mm, sendo em seguida recobertas com fina camada de ouro em evaporador da marca Balzers, modelo SCD 050, pelo tempo de 75 segundos e corrente de 40 mA.

2.2.6 - Distribuição de tamanho das partículas

Foram utilizados dois equipamentos, Cilas 920 LD e Cilas 1064 LD (CILAS - Compagnie Industrielle des Lasers, França), e em ambos as medidas foram realizadas no modo úmido, com as partículas suspensas em etanol. Antes das medidas, as amostras em suspensão foram submetidas a ultrasom durante 20 segundos e as análises foram realizadas com agitação constante.

2.2.7 - Avaliação da estabilidade do ácido ascórbico microencapsulado

Os níveis de ácido ascórbico nas microcápsulas foram monitorados utilizando a metodologia padrão da A.O.A.C. (1984) modificada por BENASSI (1990). A extração do ácido ascórbico presente nas microcápsulas foi realizada em agitador magnético durante 10 minutos, tendo sido utilizados entre 0,5 a 1 g de amostra para 50 ml de solução de extração. As análises foram realizadas em triplicata nos tempos 0, 30, 60 e 90 dias após o processamento com os materiais estocados em potes plásticos tampados, protegidos da luz e a temperatura ambiente (20-22°C). Também foram realizadas análises de estabilidade à temperatura de 45°C em estufa fechada, sem controle de umidade e com umidade relativa controlada. Para o controle da umidade relativa foi utilizada uma solução supersaturada de cloreto de bário ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) a aproximadamente 90,7% de umidade relativa de equilíbrio (MULTON, 1984).

Foram realizadas análises de variância e teste de Tukey para determinar diferenças significativas entre amostras nos diferentes tempos e também entre amostras distintas sob o mesmo tempo de estocagem, utilizando o programa STATISTICA 6.0 (Microsoft®).

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Composição centesimal do amido de arroz

Após a purificação, o amido de arroz foi analisado e a composição centesimal resultante apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Composição centesimal do amido de arroz.

	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Média	DP
Proteína	1,02	1,22	1	1,08	0,12
Gordura	0,09	0,37	0,24	0,23	0,14
Umidade	8,24	8,21	8,19	8,21	0,03

A composição inicial da farinha de arroz, indicada pelo fabricante, continha 7,2% de proteínas e 0,6% de lipídios. A purificação reduziu o teor de proteína inicial; os valores de porcentagem de gordura após a purificação estão abaixo da sensibilidade do método, o que explica o desvio padrão encontrado.

3.2 - Morfologia das microcápsulas

3.2.1 - Microscopia ótica

Através do microscopia ótica foi possível observar se ocorria a formação de microcápsulas, tanto aquelas produzidas com amido de arroz quanto com goma arábica, como visto nas Figuras 1 e 2. Utilizando luz polarizada, pode-se observar

que os grânulos de amido ainda se encontravam no estado cristalino. De acordo com ZHAO & WHISTLER (1994) uma pré-condição para a formação dos aglomerados porosos é que os grânulos não sofram gelatinização durante o processo de secagem. A Figura 3 mostra grânulos do amido de arroz purificado antes do processamento em *spray-dryer* e a Figura 4 mostra os aglomerados porosos formados pela secagem em *spray-dryer*, onde permanecem as características de cristalinidade dos grânulos.

3.2.2 - Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 5 apresenta microcápsulas produzidas com goma arábica encapsulando ácido ascórbico. A morfologia típica obtida está de acordo com a anteriormente observada por outros autores (ROSENBERG *et al.*, 1985; ROSENBERG *et al.*, 1990). Pode-se observar variação de tamanho entre as partículas e todos os experimentos demonstram que as cápsulas tiveram uma distribuição de diâmetros entre 10 a 30 μ m. Quanto à forma das microcápsulas, estas são globosas, caracteristicamente quando produzidas com goma arábica e são poliédricas, com pouca transformação, quando produzidas com amido de arroz. Um aspecto importante (Figura 5) é a ausência de microcápsulas rompidas, o que é indicador de eficiência do processo, pois partículas intactas proporcionam proteção adequada para o material encapsulado.

As Figuras 6 e 7 apresentam microcápsulas de amido de arroz. Não foi possível observar diferenças conclusivas entre os vários experimentos, porém são demonstradas características importantes na morfologia das cápsulas. O fato mais relevante, é a formação dos aglomerados porosos, semelhantes aos apresentados por ZHAO & WHISTLER (1994), mesmo com modificação no processo de fabricação, que incluiu a adição do material a ser encapsulado junto com o material de cobertura, antes do processo de secagem. Estes aglomerados possuem interstícios claramente definidos, onde pode haver um acúmulo de material encapsulado. A Figura 7 demonstra fenestração na superfície da microcápsula que se comunica com cavidades internas do aglomerado.

Figura 1: Microcápsulas de amido de arroz produzidas por secagem em *spray-dryer*, utilizando 1% de gelatina como agente ligante e 8% de ácido ascórbico como material ativo. Objetiva de 25 vezes.

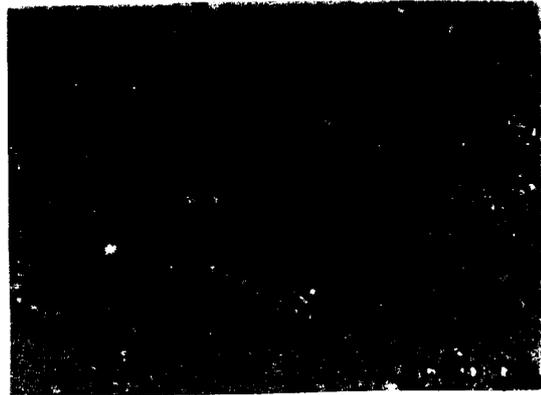


Figura 2: Microcápsulas de goma arábica produzidas por secagem em *spray-dryer*, com 30% de ácido ascórbico como material ativo. Objetiva de 25 vezes.



Figura 3: Amido purificado, sem tratamento em *spray-dryer*. Objetiva de 25 vezes. A luz polarizada demonstra conservação da estrutura cristalina do produto.

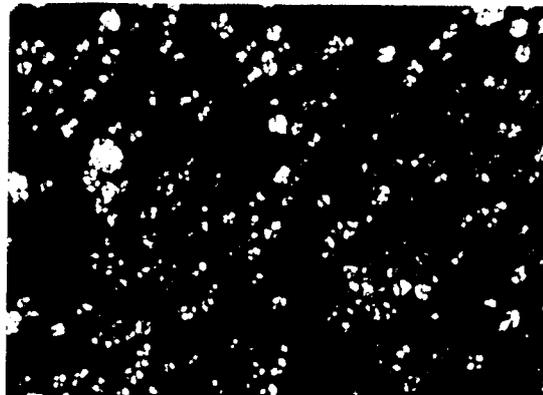


Figura 4: Microcápsulas de amido de arroz produzidas por secagem em *spray-dryer*, utilizando 2% de gelatina como agente ligante e 10% de ácido ascórbico como material ativo. Objetiva de 25 vezes. A luz polarizada indica que o amido manteve a cristalinidade.



Aglomerado poroso de amido recoberto com pectato de cálcio pode ser visto na Figura 8. Observa-se claramente o aumento de tamanho comparativamente aos aglomerados não recobertos. Este aumento pode ser devido a uma reaglomeração dos grânulos de amido durante o processo de recobrimento. A mistura de pectina com cloreto de cálcio gera o composto insolúvel pectato de cálcio. O propósito do recobrimento das microcápsulas é o de promover a insolubilização parcial dos aglomerados porosos visando retenção mais prolongada do ácido ascórbico, quando estas estiverem em contato com a umidade do ar ambiente ou aplicadas em produtos com grande atividade de água, prolongando assim a atividade vitamínica e o poder redutor do ácido ascórbico.

3.3 - Distribuição de tamanho das partículas (microcápsulas)

Os diâmetros encontrados (Tabela 3) demonstram que as microcápsulas de goma arábica são menores que as de amido. O Ácido Ascórbico (AA) encapsulado em goma arábica apresentou 90% de partículas com diâmetro menor ou igual a $27\mu\text{m}$. A menor amostra de AA encapsulado em amido (1% de gelatina e 8% de AA) apresentou $43\mu\text{m}$, chegando a $78\mu\text{m}$ de diâmetro (2% de pectina e 8% de AA), pelo equipamento Cilas 1064 LD. Estes diâmetros mostraram-se condizentes com as medidas observadas em microscópio eletrônico e também com medidas citadas na literatura para os materiais e processo utilizados (ZHAO & WHISTLER, 1994; ROSENBERG *et al.*, 1985; ROSENBERG *et al.*, 1990).

A análise das distribuições de tamanho dos materiais apresentaram distribuições multi-modais. A amostra de AA encapsulado em goma arábica apresentou partículas na faixa entre 0,3 a $90\mu\text{m}$ e uma distribuição multi-modal com modos pouco definidos (Figura 9), assim como a amostra de amido com 1% de gelatina e 8% de AA, cuja faixa de tamanho estendeu-se entre 0,3 a $112\mu\text{m}$.

A amostra de amido com 1% de gelatina e 10% de AA apresentou um pico de perfil baixo estendendo-se entre 0,3 a $3\mu\text{m}$ correspondendo a 6% da amostra; o modo principal foi encontrado na faixa entre 10 e $40\mu\text{m}$ e o diâmetro máximo foi $224\mu\text{m}$ (Figura 10).

Figura 5: Microcápsulas de goma arábica produzidas por secagem em *spray-dryer*, com 30% de ácido ascórbico como material ativo. Aumento 5000X.



Figura 6: Microcápsula de amido de arroz produzida por secagem em *spray-dryer*, utilizando 2% de gelatina como agente ligante e 10% de ác. ascórbico como material ativo. Aumento 5000X.



Figura 7: Microcápsula de amido de arroz produzida por secagem em *spray-dryer*, utilizando 2% de pectina como agente ligante e 10% de ác. ascórbico como material ativo. aumento 5000X.

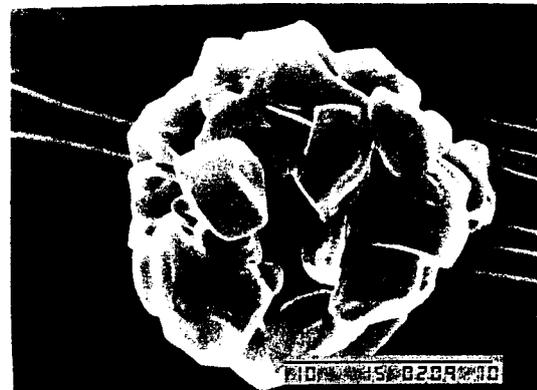


Figura 8. Microcápsula de amido de arroz produzida por secagem em *spray-dryer*, utilizando 1% de gelatina como agente ligante e 10% de ácido ascórbico como material ativo, recoberta com pectato de cálcio. Aumento 1000X.



Tabela 3: Distribuição de tamanho das microcápsulas.

Amostras	Diâmetro das partículas (d) em micrômetros (μm)	
	Cilas 920 LD	Cilas 1064 LD
Goma Arábica + AA 30%	d 10% = 1,61 d 50% = 7,60 d 90% = 29,50	d 10% = 1,33 d 50% = 8,00 d 90% = 27,00
Amido + Gel 1% + AA 8%	d 10% = 1,48 d 50% = 8,30 d 90% = 31,00	d 10% = 3,30 d 50% = 13,50 d 90% = 43,00
Amido + Gel 1% + AA 10%	d 10% = 7,40 d 50% = 21,20 d 90% = 71,00	d 10% = 7,90 d 50% = 20,50 d 90% = 57,00
Amido + Gel 2% + AA 8%	d 10% = 2,64 d 50% = 13,60 d 90% = 83,00	d 10% = 2,04 d 50% = 12,30 d 90% = 62,00
Amido + Gel 2% + AA 10%	d 10% = 6,00 d 50% = 17,90 d 90% = 72,50	d 10% = 6,80 d 50% = 17,70 d 90% = 55,00
Amido + Pec 1% + AA 8%	d 10% = 5,30 d 50% = 16,80 d 90% = 85,00	d 10% = 5,60 d 50% = 16,20 d 90% = 76,00
Amido + Pec 1% + AA 10%	d 10% = 8,20 d 50% = 23,40 d 90% = 109,00	d 10% = 8,60 d 50% = 23,00 d 90% = 92,00
Amido + Pec 2% + AA 8%	d 10% = 5,90 d 50% = 16,80 d 90% = 94,00	d 10% = 6,20 d 50% = 16,40 d 90% = 78,00
Amido + Pec 2% + AA 10%	d 10% = 6,00 d 50% = 16,70 d 90% = 89,00	d 10% = 6,00 d 50% = 16,10 d 90% = 74,10

A amostra de amido com 2% de gelatina e 10% de AA apresentou diâmetro entre 0,3 e 224 μm e um pico principal na faixa de 5 a 40 μm . Todas as demais amostras apresentaram diâmetros entre 0,3 e 280 μm e 3 picos claramente distintos nos respectivos histogramas e sempre um pico principal entre os diâmetros 5 e 35 μm (Figura 11).

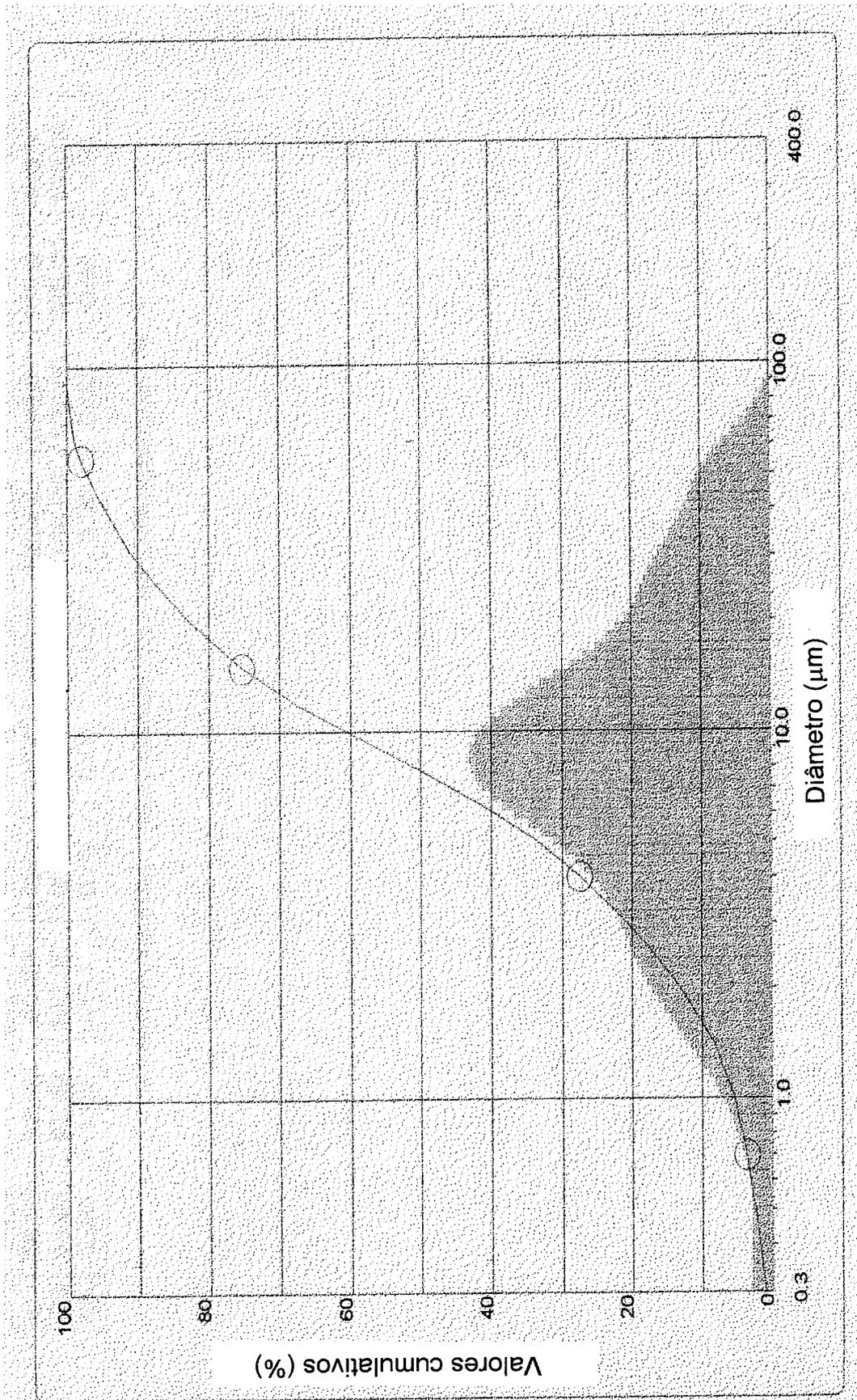


Figura 9 – Distribuição de tamanho das microcápsulas de goma arábica com 30% de ácido ascórbico

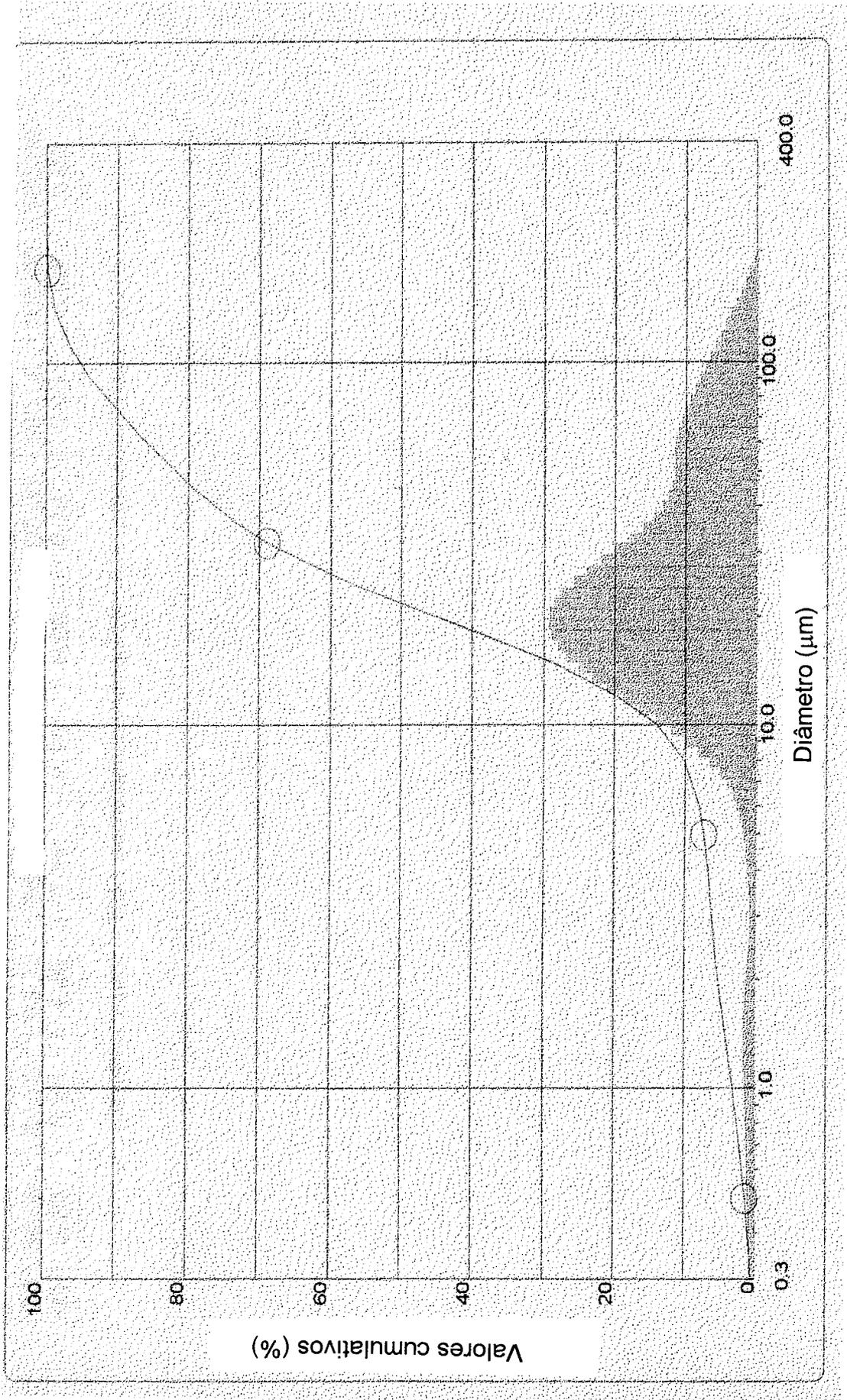


Figura 10 – Distribuição de tamanho das microcápsulas de amido de arroz com 1% de gelatina e 10% de ácido ascórbico

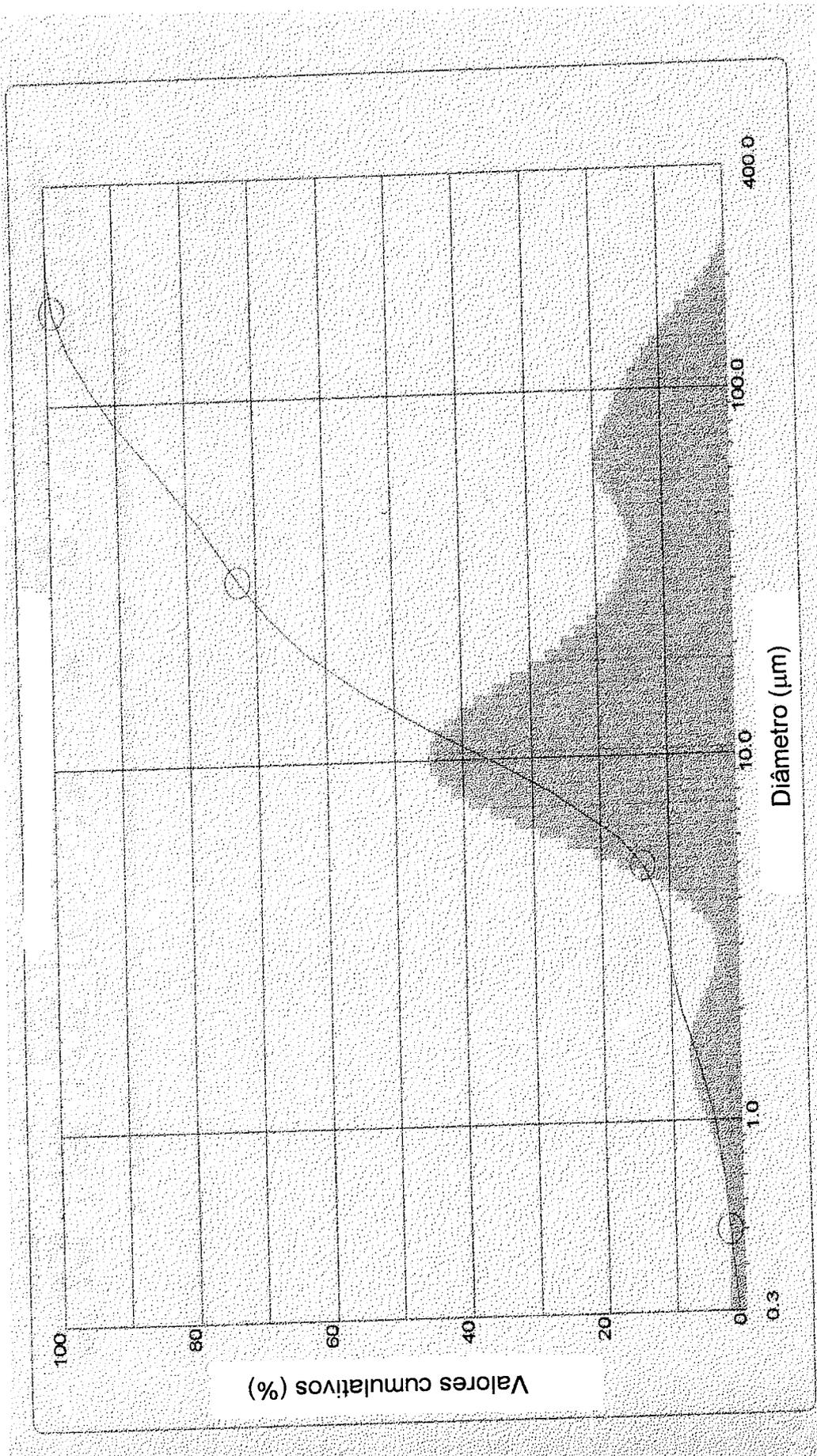


Figura 11 – Distribuição de tamanho das microcápsulas de amido de arroz com 2% de gelatina e 8% de ácido ascórbico

3.4 - Determinação do ácido ascórbico presente nas microcápsulas

As proporções de AA em relação aos sólidos totais, utilizadas nas soluções iniciais, foram similares às proporções de AA encontradas nas análises no tempo zero, ou seja, logo após o processamento em *spray-dryer*, para os diferentes materiais. Para o cálculo de estabilidade, a quantidade de AA encontrada logo após a secagem, foi considerada como sendo o AA com 100% de retenção.

A Tabela 4 apresenta os resultados das análises dos diferentes materiais estocados à temperatura ambiente, já transformados em porcentagem de retenção. As análises estatísticas, para cada amostra ao longo do tempo, mostraram que não houve perda significativa ($p=0,05$) de estabilidade durante o tempo de armazenamento para os produtos AA Branco, AA Goma e AA Recoberto. As microcápsulas de amido de arroz, sem cobertura, apresentaram perdas significativas a partir de 30 ou 60 dias, sendo que a amostra com 2% de gelatina e 10% de AA apresentou diferença significativa aos 90 dias. Comparando-se as diferentes amostras aos 90 dias de estocagem, percebe-se que a estabilidade final não foi significativamente diferente entre as amostras AA Branco e AA Goma, sendo que estas sugerem maior estabilidade. Também não houve diferença entre AA Branco, amido com 2% de gelatina e 10% de AA, amido com 2% de pectina e 10% de AA e AA Recoberto, os quais apresentaram boa estabilidade. Estes dados demonstram que entre as oito amostras produzidas com amido de arroz, ou seja, com 1 ou 2% de agente ligante e 8 ou 10% de AA, as mais estáveis foram aquelas produzida com 2% de agente ligante e 10% de AA. Porém, estas amostras não se mostraram tão estáveis quanto as microcápsulas produzidas com goma arábica. A menor estabilidade do AA encapsulado em amido em relação ao AA não encapsulado, na forma cristalina, pode ser devida ao AA dissolvido para o processamento em *spray-dryer*, durante a secagem, ter se distribuído em camadas ao redor dos grânulos de amido, estabelecendo assim uma área superficial maior que a do material sob forma de cristais e portanto mais susceptível à ação do oxigênio. Ainda, a menor estabilidade dos materiais com 8% de AA em relação aos materiais com 10%, pode ser devida à menor proporção de AA para uma mesma

área de exposição (mesma quantidade de grânulos de amido), gerando camadas de AA mais finas ao redor dos grânulos e mais susceptível à oxidação.

Os resultados das análises de estocagem a 45°C, sob condições controladas e não controladas de umidade relativa, estão apresentados na Tabela 5. O AA Branco foi o único produto que se manteve estável, não apresentando diferenças significativas na estabilidade durante todo o tempo do experimento. As perdas de estabilidade das amostras AA Goma e AA Recoberto seguiram o mesmo padrão até 23 dias, quando então, o AA Goma se estabilizou em torno de 84% e o AA Recoberto continuou caindo até 60% de retenção no final do experimento. A amostra de amido com 1% de gelatina e 10% de AA (Am+Gel1%+AA10%), sem cobertura, teve perda acentuada, chegando ao final do experimento com apenas 37% de retenção. A diferença de estabilidade entre as amostras AA Recoberto e Am+Gel1%+AA10% demonstram a validade do processo de recobrimento para o aumento da estabilidade do AA encapsulado em aglomerados porosos de grânulos de amido. Comparando-se as diferentes amostras, a análise estatística apresentou diferença significativa ($p=0,05$) entre as 4 amostras a partir do tempo 23 dias, quando foi feita a primeira medida após a implantação da umidade relativa de 90%, sendo que o AA Branco foi mais estável, seguida pelo AA Goma e depois pelo AA Recoberto, vindo por último o Am+Gel1%+AA10%.

Tabela 4 - Porcentagem de retenção do ácido ascórbico estocado à temperatura ambiente (*, **, ***).

	Tempo zero (%)	30 dias (%)	60 dias (%)	90 dias (%)
Ácido ascórbico puro	a 100,00 ^A	a 99,55 ^{A,C}	a 98,22 ^{A,B}	a 96,29 ^{A,B}
Goma + AA 30%	a 100,00 ^A	a 100,00 ^{A,C}	a 100,94 ^A	a 100,67 ^B
Am+Gel 1% + AA 8%	a 100,00 ^A	a,b 94,33 ^{B,C}	b,c 91,57 ^{B,C}	c 85,38 ^{C,E}
Am+Gel 1%+AA 10%	a 100,00 ^A	b 87,36 ^{B,D}	b 85,46 ^C	b 81,34 ^C
Am+Gel 2% +AA 8%	a 100,00 ^A	b 91,27 ^{B,C}	b 90,51 ^{B,C}	c 83,29 ^{C,E}
Am+Gel 2% +AA 10%	a 100,00 ^A	a,b 98,87 ^C	a,b 94,98 ^{A,B,C}	b 91,60 ^{A,D,E}
Am+Pec 1% +AA 8%	a 100,00 ^A	b 90,16 ^{B,C}	b,c 87,01 ^C	c 81,72 ^{C,F}
Am+Pec 1% +AA 10%	a 100,00 ^A	a,b 86,82 ^B	b 85,20 ^C	b 76,41 ^C
Am+Pec 2% +AA 8%	a 100,00 ^A	a 97,94 ^{C,D}	b 88,80 ^{B,C}	b 82,75 ^{C,D}
Am+Pec 2% +AA 10%	a 100,00 ^A	a 97,57 ^{B,C}	b 90,07 ^{B,C}	b 91,45 ^{A,D,F}
Recoberto	a 100,00 ^A	a 95,85 ^{B,C}	a 94,35 ^{A,B,C}	a 91,46 ^{A,D,E}

* Médias com letras maiúsculas diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa (p=0,05)

** Médias com letras minúsculas diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa (p=0,05)

*** UR ambiente (60-70%)

Tabela 5 - Percentagem de retenção do ácido ascórbico estocado à temperatura de 45°C, sem (*) e com umidade relativa controlada (**, ***).

	Tempo zero	04 dias	11 dias	18 dias	23d (90%UR)	30d (90%UR)	37d (90%UR)
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Goma + AA 30 %	a 100,00 ^A	a,b 94,84 ^A	a,b 95,14 ^A	b 92,63 ^A	c 84,63 ^A	c 83,62 ^A	c 83,99 ^A
Am+Gel1%+AA10%	a 100,00 ^A	b 92,48 ^A	c 85,33 ^B	d 80,02 ^B	e 61,90 ^B	f 45,01 ^B	g 37,11 ^B
Recoberto	a 100,00 ^A	a 99,62 ^B	a 96,36 ^A	b 91,33 ^A	c 78,14 ^C	d 70,10 ^C	e 59,92 ^C
AA puro	a 100,00 ^A	a 100,24 ^B	a 102,27 ^C	a 100,60 ^C	a 100,23 ^D	a 103,33 ^D	a 102,04 ^D

* UR ambiente (60-70%)

** Médias com letras maiúsculas diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa (p=0,05).

*** Médias com letras minúsculas diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa (p=0,05).

4 - CONCLUSÕES

- A microencapsulação do ácido ascórbico em goma arábica foi bem sucedida, produzindo microcápsulas características e intactas, cuja estabilidade foi igual à do ácido ascórbico puro, quando estocados à temperatura ambiente.
- Na microencapsulação de ácido ascórbico com amido de arroz, ocorreu a formação de aglomerados porosos de grânulos, mesmo com o ácido ascórbico dissolvido na suspensão de amido e agente ligante.
- A estabilidade do ácido ascórbico encapsulado em amido de arroz foi inferior à do ácido puro, principalmente com temperatura e umidade relativa elevadas.
- A cobertura dos aglomerados porosos de amido de arroz com pectato de cálcio melhorou sensivelmente a estabilidade do ácido ascórbico encapsulado, quando comparada com a estabilidade nos aglomerados não recobertos.
- Quanto ao tamanho das partículas, as microcápsulas produzidas com goma arábica apresentaram o menor perfil de diâmetros, sendo o diâmetro máximo de 90 μm . Entre as amostras produzidas com grânulos de amido de arroz, o diâmetro máximo variou entre 112 a 280 μm , sendo que a utilização de pectina como agente ligante, determinou a ocorrência de diâmetros maiores.
- A microscopia eletrônica de varredura permitiu analisar o grau de transformação do material encapsulante. A microscopia ótica, entretanto, demonstrou-se suficiente para verificar o grau de transformação ocorrido com a matéria-prima e também foi suficiente para estimar a formação efetiva de microcápsulas.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRES, C. Time release encapsulated acids permit wider usage applications. **Food Processing**, Chicago, v.48, n.576, p.34-35, 1979.

AOAC **Official methods of analysis of AOAC International**. 16.ed. Arlington, 1995. v.2, chap. 39, p.1, 3-5.

BENASSI, M. T. **Análise dos efeitos de diferentes parâmetros na estabilidade de vitamina C em vegetais processados**. Campinas, 1990. 159p. Tese (mestrado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.

CHUMPITAZ, L. D. A. **Microencapsulação do óleo essencial de laranja por atomização**. Campinas, 1995. 78p. Tese (mestrado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.

DZIEZAK, J. D. **Microencapsulation and encapsulated ingredients**. **Food Technology**, Chicago, v.42, n.4, p.136-148, 1988.

HEGENBART, S. **Encapsulated ingredients keep problems covered**. **Food Product Desing**, New York, v.3, n.1, p.28-34, 1993.

KIRBY, C. J.; WHITTLE, C. J.; RIGBY, N.; COXON, D. T.; LAW, B. A. **Stabilization of ascórbic acid by microencapsulation in lipossomes**. **Internernational Journal of Food Science and Technology**, New York, v.26, p.437-449, 1991.

MULTON, J. L. **Conclusions provisoires des travaux de la comission "Aliments à humidité intermédiaire" du C.N.E.R.N.A**. **Industries Alimentaires et Agricoles**, Paris, v.101, n.11, p.1125-1141, 1984.

ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I. J.; TALMON, Y. **A scanning electron microscopy study of microencapsulation**. **Journal of Food Science**, Chicago, v.50, p.139-144, 1985.

ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I. J.; TALMON, Y. **Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials**. **J. Agric. Food Chem.**, Santa Monica, v.38, p.1288-1294, 1990.

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

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

WERNER, L. E. Encapsulated food acids. **Cereal Foods World**, St. Paul, v.25, n.3, p.102-103, 1980.

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

CAPÍTULO 3

ESTUDO DA CORRELAÇÃO ENTRE MEDIDAS OBJETIVAS E SUBJETIVAS NA ANÁLISE DA ESTABILIDADE DA COR EM PRESUNTO DE PERU UTILIZANDO ÁCIDO ASCÓRBICO MICROENCAPSULADO

RESUMO

Ácido ascórbico puro cristalino e microencapsulado em *spray-dryer*, utilizando como materiais de cobertura goma arábica e aglomerados porosos de amido de arroz foram aplicados em presunto de peru. O produto foi exposto em condições similares (luz e temperatura) às encontradas comercialmente e a estabilidade da cor rósea característica de produtos curados foi medida de duas formas: subjetivamente, através de análise sensorial e objetivamente, através de colorímetro. Os resultados demonstraram altas correlações entre as medidas objetivas e sensoriais, o que possibilita, para trabalhos futuros, a realização apenas de medidas objetivas, que são mais rápidas e menos dispendiosas.

Palavras-chaves: produtos cárneos curados; estabilidade da cor; colorimetria; análise sensorial.

SUMMARY

Ascorbic acid pure and encapsulated using spray-dryer covered with acacia gum and rice starch porous agglomerates was used in the manufacture of turkey ham. The food product was assayed over the same conditions of light and temperature as used in usual supermarket conditions.

The stability of the characteristic color of turkey ham was evaluated by instrumental and sensorial measurements. The results showed a high correlation between both approaches suggesting that only instrumental measurements could be used.

1 - INTRODUÇÃO

A microencapsulação pode ser definida como o processo de formação de uma cobertura fina e contínua ao redor dos encapsulados (sólidos, líquidos ou gases), sendo que o material encapsulado ou nuclear, deve estar totalmente contido dentro da parede da cápsula (KING in RISCH & REINECCIUS, 1995). A microencapsulação pode prover a um ingrediente liberação controlada sobre certas condições específicas como, mudança de pH, aplicação de calor ou mastigação e proteção, contra luz, calor, água, que podem degradar o ingrediente (SHAHIDI & HAN, 1993).

O ácido ascórbico auxilia no desenvolvimento da cor curada acelerando as reações de redução ocorridas durante a cura, além de reduzir em até 1/3 a necessidade de nitrito para formação de igual quantidade de óxido nítrico. Além de atuar na formação, os ascorbatos estabilizam a cor formada em produtos curados (RANKEN *et al.*, 1981):

A perda da cor rosada característica em produtos cárneos curados quando expostos à luz e ao oxigênio (CARBALLO *et al.*, 1995; PERLO *et al.*, 1995) é um problema bem conhecido pelos profissionais da área. A análise sensorial para observação da estabilidade da cor de produtos cárneos é uma ferramenta muito valiosa, em função de demonstrar a real sensação do consumidor com relação à cor do produto. Porém, também é uma análise mais dispendiosa e demorada, que requer um aparato muito maior para sua realização, por demandar a presença de uma equipe de provadores treinados e um local com cabines apropriadas. Já as

medidas objetivas, em colorímetro, são de mais fácil realização e apresentam alta repetibilidade.

O objetivo deste trabalho foi estudar a viabilidade de se utilizar apenas medidas objetivas para análises da estabilidade da cor rósea característica em presunto de peru, quando este produto é exposto à luz e ao oxigênio do ar em condições similares às encontradas em supermercados.

2 - MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - MATERIAL

As matérias-primas utilizadas na elaboração do presunto foram sobrecoxa e coxa desossadas de peru. Utilizou-se 1000 ppm de ácido ascórbico e 1000 ppm de nitrito de sódio. Os demais ingredientes: sal, açúcar, polifosfato de sódio, glutamato monossódico, condimentos e proteína de soja foram utilizados nas mesmas proporções nos três tratamentos. A quantidade de material microencapsulado adicionada em cada formulação foi calculada para manter a proporção de 1000 ppm de ácido ascórbico.

2.2 - PROCESSO DE MICROENCAPSULAÇÃO DO ÁCIDO ASCÓRBICO

A microencapsulação em goma arábica foi feita pela secagem em *spray-dryer* de soluções aquosas contendo goma arábica e ácido ascórbico de acordo com procedimento descrito por ROSENBERG *et al.* (1990). A formação das microcápsulas de grânulos de amido de arroz contendo ácido ascórbico em foi feita com base em procedimento descrito por ZHAO & WHISTLER (1994), modificado pela dissolução do ácido ascórbico, antes da secagem em *spray-dryer*, em suspensão de amido contendo agente ligante.

2.3 - PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO PRESUNTO DE PERU

Foram elaborados 3 lotes de produtos nas seguintes condições:

Tratamento 1: Presunto contendo ácido ascórbico não encapsulado (AA Puro)

Tratamento 2: Presunto contendo ácido ascórbico encapsulado em goma arábica (30% material ativo) (AA Goma)

Tratamento 3: Presunto contendo ácido ascórbico encapsulado em amido de arroz com 1% de gelatina como agente ligante (10% material ativo) (AA Amido)

O presunto foi fabricado no Centro de Pesquisas da SADIA - Frigobrás Cia Brasileira de Frigoríficos. Foram preparados lotes de 10 kg cada. A salmoura foi previamente preparada pela homogeneização de todos os ingredientes em água, exceto o ácido ascórbico e a massa misturada em misturadeira à vácuo por um tempo total de 40 minutos, sendo que o ácido ascórbico puro ou encapsulado foi sempre adicionado após 20 minutos de batimento. O embutimento foi feito em tripa plástica impermeável com 80 mm de diâmetro em peças de aproximadamente 2 kg. O processo de cozimento está descrito na Tabela 1. Após o preparo, o produto ficou estocado em câmara fria a 4°C durante 30 a 40 dias, até a realização das análises de estabilidade de cor, através de avaliação sensorial e colorimétrica.

Tabela 1 - Condições do cozimento e resfriamento do presunto de peru

Tempo (min.)	Temperatura (°C)
15	65
30	70
60	80
30*	85
30	chuveiro água fria

* Tempo aproximado até o produto atingir 72°C internamente.

2.4 - AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DA COR NO PRODUTO CÁRNEO

2.4.1 - Medida subjetiva - análise sensorial

Foi realizada análise sensorial para determinar a estabilidade da cor rósea característica do produto, simulando condições de exposição em supermercados. Para realização desta análise o presunto foi fatiado, embalado em bandejas de poliestireno expandido, cobertas com filme de PVC permeável ao oxigênio e expostas à luz de 4 lâmpadas fluorescentes de 9 watts, a uma distância de 20cm, em câmara à temperatura de 10°C. Foi utilizado o Método de Diferença do Controle, com equipe treinada de 7 provadores e escala estruturada de 9 pontos conforme o Quadro 1. O teste foi feito em cabines individuais, nas quais o provador marcava as respostas diretamente na tela de um computador. A pergunta feita aos provadores foi a seguinte: Por favor, pressione com a caneta ótica a caixinha que melhor explica a diferença de cor entre o padrão e os testes. O teste foi realizado em 6 sessões, nos tempos 0, 20, 40, 60, 80 e 100 minutos. Aos provadores foram entregues 3 bandejas, sendo que uma bandeja, definida como o padrão, continha o produto recém fatiado. As outras duas bandejas foram codificadas. Em uma das bandejas codificadas também foi colocado o presunto recém fatiado. A segunda bandeja codificada foi a mesma em todas as sessões de cada provador. Esta bandeja foi deixada na câmara iluminada nos 20 minutos de tempo entre uma sessão e outra e teve o código alterado antes de cada sessão. Os diferentes tratamentos foram avaliados de forma totalmente independente. A análise estatística dos resultados foi feita pelo programa Compusense five (Compusense Inc.).

Quadro 1: Escala utilizada para análise sensorial

0	Nenhuma diferença com o padrão
1	
2	Levemente diferente do padrão
3	
4	Moderadamente diferente do padrão
5	
6	Muito diferente do padrão
7	
8	Extremamente diferente do padrão

2.4.2 - Medidas objetivas: colorimetria

As medidas objetivas da estabilidade da cor foram feitas em colorímetro portátil MiniScan XE, HunterLab, no sistema CIE Lab (L^* , a^* , b^*), utilizando o iluminante C com abertura de 10° . Foram utilizados os mesmos parâmetros de exposição que na análise sensorial, sendo que foi preparada uma bandeja especificamente para a tomada das medidas objetivas. Em intervalos de 20 minutos foram tomadas 3 medidas em pontos aleatórios da amostra.

A análise da significância da correlação de a^* com o painel sensorial foi feita utilizando o programa Statistica 6.0 (Microsoft®).

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - MEDIDAS SUBJETIVAS - ANÁLISE SENSORIAL

Na Tabela 2 são mostradas as médias dos resultados apresentados por sessão na análise sensorial de estabilidade da cor. As amostras foram comparadas apenas com o controle respectivo e não entre os diferentes produtos, pois o que se pretendeu analisar foi a estabilidade da cor de cada produto em relação à sua cor quando recém fatiado. Partindo-se do observado, de que as 3 amostras apresentaram cores iniciais semelhantes, a amostra terá maior estabilidade quanto maior for o tempo para apresentar uma cor significativamente diferente do controle recém fatiado. As diferenças de estabilidade de cor entre os diferentes tratamentos não serão discutidas, uma vez que o objetivo deste trabalho foi apenas estabelecer a correlação entre as medidas objetivas e sensoriais da estabilidade da cor no produto.

Tabela 2 - Avaliação sensorial da estabilidade da cor em presunto de peru

		Início	20 min	40 min	60 min	80 min	100min
Controle AA puro	Média	0,29 ^a	0,29 ^a	0 ^a	0 ^a	0,33 ^a	0,33 ^a
	DP	0,41	0,49	0,00	0,00	0,52	0,52
Exposta AA puro	Média	0,14 ^a	0,57 ^a	1,86 ^b	2,00 ^b	3,00 ^b	3,33 ^b
	DP	1,41	0,79	0,90	0,63	1,10	1,03
Controle AA Amido	Média	0,57 ^a	0,29 ^a	0,43 ^a	0,29 ^a	1,71 ^a	0,43 ^a
	DP	1,13	0,49	1,13	0,76	2,06	0,79
Exposta AA Amido	Média	0,57 ^a	2,00 ^b	2,86 ^b	3,71 ^b	3,29 ^a	5,00 ^b
	DP	0,79	1,73	1,68	1,60	2,75	1,41
Controle AA Goma	Média	0,40 ^a	0,40 ^a	0,20 ^a	0,60 ^a	2,00 ^a	0,40 ^a
	DP	0,89	0,55	0,45	0,55	2,83	0,55
Exposta AA Goma	Média	0,40 ^a	2,60 ^b	3,40 ^b	4,60 ^b	4,00 ^a	7,00 ^b
	DP	0,55	1,34	1,67	1,82	2,55	1,41

Amostras iguais com letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes, em relação ao seu respectivo controle, ao nível de 95% de significância.

3.2 - MEDIDAS OBJETIVAS

Em alguns casos, a utilização de apenas uma dimensão específica de cor é suficiente para determinar a qualidade de um produto (MABON, 1993). Nesse sentido, os resultados das medidas objetivas só serão apresentados com relação aos valores de a^* (positivo). Isto porque este índice é a medida da intensidade da cor vermelha na amostra, que é a cor de interesse no trabalho. Também a análise de significância da correlação se restringiu aos valores de a^* , dado que os provadores foram treinados para observar diferenças na cor vermelha. Na Tabela 3 são apresentados os valores de a^* obtidos em colorímetro no teste de estabilidade de cor do presunto de peru.

Tabela 3 - Avaliação objetiva da estabilidade da cor em presunto de peru: perda de a^* com o tempo

		Início	20 min	40 min	60 min	80 min	100 min
AA Puro	Média	11,98	11,48	11,28	10,61	10,52	10,3
	DP	0,85	1,45	1,20	1,30	1,24	1,79
AA Amido	Média	12,2	11,09	10,24	9,85	9,98	9,23
	DP	0,37	0,73	0,08	0,38	1,2	0,88
AA goma	Média	12,4	11,98	11,04	10,97	10,89	10,42
	DP	0,73	1,37	0,82	1,50	1,11	1,66

3.3 - CORRELAÇÃO ENTRE AS MEDIDAS OBJETIVAS E SENSORIAIS

Fazendo-se a correlação dos valores obtidos em colorímetro com os dados obtidos por análise sensorial, encontrou-se os valores de r apresentados na Tabela 4. Como é possível observar, os valores de r obtidos pela correlação de a^* com a análise sensorial encontram-se todos acima de 0,90 e foram significativos para $p < 0,05$, ou seja, apresentaram alto índice de correlação.

Tabela 4: Correlação dos dados obtidos por análise sensorial e por medidas em colorímetro da estabilidade da cor curado em presunto de peru.

	AA Amido (r)	AA Goma (r)	AA Puro (r)
L X sensorial	0,261	0,962	0,554
a^* X sensorial	-0,985 ($p=0,000$)	-0,933 ($p=0,007$)	-0,945($p=0,005$)
b^* X sensorial	0,750	0,682	0,950

Número de observações pareadas: $N = 6$.

4 - CONCLUSÃO

Os dados de estabilidade da cor rósea característica em presunto de peru, obtidos por medidas colorimétricas dos valores de a^* e por análise sensorial, apresentaram altos índices de correlação. Uma vez que as medidas sensoriais são de difícil realização por demandar provadores treinados, local apropriado, maior quantidade de amostras e maior preparação, é importante poder-se utilizar as medidas objetivas isoladamente, que são mais simples de realizar, sem prejuízo para a determinação correta da estabilidade da cor, o que pode ser confirmado pelos índices de correlação encontrados.

5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CARBALLO, J.; MOTA, N.; BARRETO, G.; JIMÉNEZ COLMENERO, F. Binding properties and colour of bologna sausage made with varying fat levels, protein levels and cooking temperatures. **Meat Science**, Oxford, v.41, n. 3, p. 301-313, 1995.
- KING, A. H. in RISCH, S. J.; REINECCIUS, G. A. **Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients**, Washington, DC: American Chemical Society, 1995.
- MABON, T. J. Color measurement of food. **Cereal Foods World**, St. Paul, v.38, n.1, p.21-25, 1993.
- PERLO, F.; GAGO-GAGO, M.; ROSMINI, M.; CERVERA-PEREZ, R.; PEREZ-ALVAREZ, J.; PAGAN-MORENO, M.; LOPEZ-SANTOVENA, F.; ARANDA-CATALA, V. Modification of physico-chemical and colour parameters during the marketing of 'paté". **Meat Science**, Oxford, v.41, n.3, p.325-333, 1995.
- RANKEN, M. D. in: COUNSELL, J. N.; HORNIG, D. H. **Vitamin C (Ascorbic Acid)**, England: Applied Science, 1981. Cap.7.

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

CAPÍTULO 4

AVALIAÇÃO DA FUNCIONALIDADE DE ÁCIDO ASCÓRBICO MICROENCAPSULADO NA ESTABILIDADE DA COR EM UM PRODUTO CÁRNEO CURADO

RESUMO

Ácido ascórbico puro cristalino e microencapsulado em *spray-dryer*, utilizando como materiais de cobertura goma arábica e aglomerados porosos de amido de arroz (com e sem cobertura de pectato de cálcio), foram aplicados em bolo de carne de peru, para avaliação do efeito do ácido ascórbico microencapsulado na estabilidade da cor característica no produto cárneo.

Os produtos cárneos processados com ácido ascórbico microencapsulado em diferentes materiais de cobertura, não apresentaram melhora significativa na estabilidade da cor curada, em relação ao produto com ácido ascórbico não encapsulado, quando estes produtos foram expostos em condições similares (luz e temperatura) às encontradas comercialmente.

Palavras-chaves: ácido ascórbico, produtos cárneos curados, microencapsulação, estabilidade da cor.

SUMMARY

Ascorbic acid pure and cristaline, and microencapsulated by spray-dryer was covered with arabic gum and porous agglomerates of rice starch (with and without calcium pectate covering) were used in turkey meatloaf so the effect of ascorbic acid microencapsulated was evaluated on the stability of the characteristic color of meat product.

The cured meat products processed with ascorbic acid microencapsulated in different covering materials did not present great improvements on the cured color if compared to the products which contained non-encapsulated ascorbic acid when these products were exposed to similar conditions (light and temperature) to the ones found commercially.

Key words: ascorbic acid, cured meat products, microencapsulation, color stability.

1 - INTRODUÇÃO

A microencapsulação pode ser definida como o processo de formação de uma cobertura fina e contínua ao redor de um ingrediente (KING, 1995). Este processo proporciona ao ingrediente proteção, liberação controlada e conveniência (SHAHIDI & HAN, 1993).

Ácidos não encapsulados podem reagir com ingredientes dos alimentos produzindo muitos efeitos indesejáveis que podem ser minimizados com o uso de ácidos encapsulados (WERNER, 1980; ANDRES, 1979). Segundo BIELSKI, citado por DZIEZAK (1988), um ácido encapsulado, formulado para ser liberado somente sobre a temperatura de estufa, pode ser usado como alternativa para as culturas lácticas em produtos cárneos curados secos e semi-secos como salames e pepperoni, uma vez que ácido láctico ou cítrico não recobertos não podem ser utilizados diretamente, pois diminuem muito o pH da carne no início do processo, prejudicando a formação da emulsão. Um trabalho neste sentido foi realizado por NORI (1996), que encapsulou ácido cítrico em "spray chilling", utilizando como cobertura gorduras de diferentes pontos de fusão. O produto feito com ácido encapsulado apresentou cor, textura e aparência comparáveis em qualidade ao feito com culturas lácteas, sendo que o emprego de ácido cítrico não encapsulado resultou em um produto de baixa qualidade.

O uso do ácido ascórbico em produtos cárneos data do descobrimento de sua eficácia em 1949 e da permissão para seu uso como acelerador de cura pelo USDA

em 1955. O processo de cura, se refere a uma série de transformações que ocorrem na carne em virtude da ação dos aditivos. O aditivo básico é o nitrito de sódio e o efeito mais notável da cura é o desenvolvimento da cor vermelha, que resulta da reação do óxido nítrico com a mioglobina (RODRIGUES, 1978). Os ascorbatos auxiliam na formação da cor curada acelerando as reações de redução, sequestrando oxigênio e reduzindo em até 1/3 a necessidade de nitrito para formação de igual quantidade de óxido nítrico. Além de atuar na formação, os ascorbatos também estabilizam a cor formada em produtos curados (Ranken, 1981). As formas mais utilizadas na indústria da carne são o ascorbato e o eritorbato de sódio, porém, WIRTH (1986) relatou que a ação do ácido ascórbico é mais rápida que a dos ascorbatos e que do ponto de vista sensorial, produtos com ácido ascórbico são considerados melhores que aqueles com ascorbato.

A perda da cor rosada em produtos cárneos curados quando expostos à luz e ao oxigênio (CARBALLO *et al.*, 1991; PERLO *ET AL.*, 1995) é um problema bem conhecido pelos profissionais da área. A utilização, nestes produtos, de ácido ascórbico microencapsulado poderia manter sua atividade antioxidante por mais tempo, ajudando a aumentar a estabilidade da cor rosada, além de evitar os problemas de abaixamento prematuro do pH nos produtos.

O objetivo deste trabalho foi estudar a funcionalidade do ácido ascórbico microencapsulado em diferentes materiais de cobertura, na manutenção da estabilidade da cor característica de um produto cárneo curado - bolo de carne de peru, quando este produto é exposto à luz e ao oxigênio do ar em condições similares às encontradas em supermercados.

2 - MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - FORMULAÇÃO

As carnes utilizadas foram cedidas pela SADIA - Frigobrás Cia Brasileira de Frigoríficos, sendo coxa desossada, sobrecoxa desossada e carne mecanicamente desossada de coxa, todas de peru. Para definição da formulação, as carnes foram analisadas para proteína, gordura e umidade. Optou-se por uma formulação com aproximadamente 14% de proteínas, 15 % gorduras e uma razão de umidade para proteína em torno 4,5:1, em vista de ser uma formulação que se aproxima dos padrões de produtos comerciais. A formulação básica esta descrita na Tabela 1.

Os ingredientes utilizados foram: ácido ascórbico e nitrito de sódio - Synth; polifosfato - Chemco; condimento - DiCarne, amido modificado FIRMTEX - National Starch, caseinato de sódio EM6 - DMV e gordura vegetal SAÚDE - Gessy Lever. A quantidade de material microencapsulado adicionada em cada formulação foi calculada para manter a proporção de 1000 ppm de ácido ascórbico.

Tabela 1 - Formulação do sistema modelo tipo bolo de carne de peru

	Quantidade		Umidade		Proteína		Gordura	
	(Kg)	(%)	(Kg)	(%)	(Kg)	(%)	(Kg)	(%)
Coxa	0,600	20,00	0,360	60,00	0,096	16,00	0,132	22,00
Sobre-coxa	0,700	23,33	0,518	74,00	0,133	19,00	0,035	5,00
CMS	0,700	23,33	0,476	68,00	0,112	16,00	0,098	14,00
Caseinato	0,090	3,00	0,000	0,00	0,080	90,00	0,000	0,00
Gordura veget.	0,200	6,67	0,010	5,00	0,000	0,00	0,190	95,00
Sal	0,039	1,30	-	-	-	-	-	-
Nitrito	1000 ppm		-	-	-	-	-	-
Ác. ascórbico	1000 ppm		-	-	-	-	-	-
Polifosfato	500 ppm		-	-	-	-	-	-
Condimento	0,024	0,80	-	-	-	-	-	-
Amido modif.	0,060	2,00	-	-	-	-	-	-
Água adicion.	0,640	21,33	0,640	100,00	-	-	-	-
Total final	3,000	100,00	2,004	66,88	0,421	14,07	0,455	15,17

Obs.: A água foi adicionada no processamento na forma de gelo.

Os diferentes materiais encapsulantes com as respectivas proporções de ácido ascórbico (AA) encapsulado utilizados neste experimento foram escolhidos com base no trabalho descrito no Capítulo 3. A utilização de 50% de AA puro e 50% de AA microencapsulado em alguns tratamentos visou o estudo de uma possível melhor formação da cor no produto em função de uma parte do AA estar disponível

para as reações logo no início do processo. Foram realizados sete experimentos, todos em triplicata, nas seguintes condições:

Tratamento 1: AA puro;

Tratamento 2: AA encapsulado em goma arábica com 30% de material ativo (AA Goma);

Tratamento 3: AA encapsulado em amido de arroz com 1% de gelatina e 10% de material ativo (AA Amido);

Tratamento 4: AA encapsulado em amido de arroz com 1% de gelatina e 10% de material ativo, recoberto com pectato de cálcio (AA Recob);

Tratamento 5: 50% de AA puro e 50% de AA Goma (AA Goma 50%);

Tratamento 6: 50% de AA puro e 50% de AA Amido (AA Amido 50%);

Tratamento 7: 50% de AA puro e 50% de AA Recob (AA Recob 50%).

2.2 - PROCESSO DE MICROENCAPSULAÇÃO DO ÁCIDO ASCÓRBICO

A microencapsulação em goma arábica foi feita pela secagem em *spray-dryer* de soluções aquosas contendo goma arábica e ácido ascórbico de acordo com procedimento descrito por ROSENBERG *et al.* (1990). A formação das microcápsulas de grânulos de amido de arroz contendo ácido ascórbico em foi feita com base em procedimento descrito por ZHAO & WHISTLER (1994), modificado pela dissolução do ácido ascórbico, antes da secagem em *spray-dryer*, em suspensão de amido contendo agente ligante.

2.3 - PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO BOLO DE CARNE DE PERU

O bolo de carne foi processado de acordo com a Figura 1. As carnes foram moídas em moedor Filizola com disco de orifícios de 4 mm de diâmetro. A cominuição foi realizada em máquina universal polivalente, tipo Stephan, Geiger, com camisa resfriada, até a temperatura da massa atingir 14°C (aproximadamente 4 minutos). Após o preparo, a massa foi dividida em três formas com aproximadamente 1 Kg cada. O cozimento foi feito em forno elétrico Imequi, de

4000w, à 175°C, com as formas em banho-maria até o produto atingir temperatura interna de 72°C (aproximadamente 90 minutos). Após o cozimento, o produto foi deixado esfriar em temperatura ambiente, sendo em seguida colocado em geladeira por aproximadamente 24 horas, quando foi desenformado e embalado à vácuo em seladora Selovac CV60 (Monovac). O produto ficou estocado em refrigerador doméstico a 4°C até a data das análises de estabilidade de cor.

2.4 - AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DA COR

Foram realizadas medidas objetivas da estabilidade da cor no bolo de carne e estas foram programadas de forma que todos os processamentos fossem analisados com o mesmo tempo de armazenamento, ou seja, 22 dias após o processamento. Foi analisada uma das três formas preparadas em cada replicação, de forma aleatória, sendo as duas restantes estocadas em freezer (-20°C) até o final do experimento. Após desenformado, o produto foi cortado longitudinalmente em 3 fatias grossas, descartando-se a primeira superior. As duas fatias restantes foram arrumadas em bandeja de poliestireno expandido, cobertas com filme de PVC permeável ao oxigênio e expostas à luz de 4 lâmpadas fluorescentes de 26 watts, a uma distância de 30cm, em câmara fria a 10°C (Figura 2). Foi tomada a média de 16 medidas de cor por tratamento, sendo 8 por fatia, a cada 30 min., durante 3 horas. As medidas foram feitas em colorímetro portátil MiniScan XE, no sistema CIE Lab, utilizando o iluminante C com abertura de 10°.

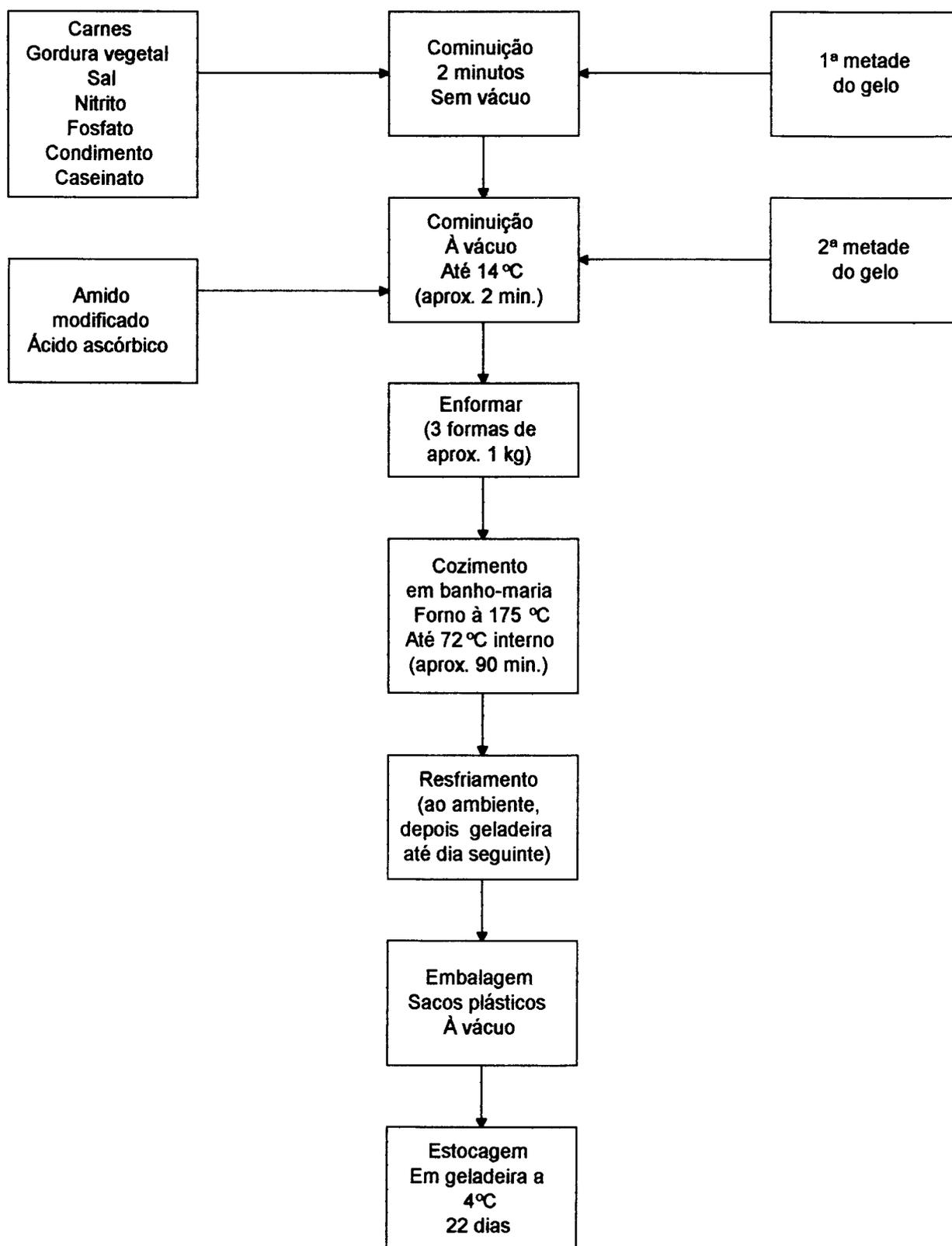


Figura 1- Fluxograma do processamento do bolo de carne de peru.



Figura 2: Sistema utilizado para exposição dos produtos à luz

2.5 - DETERMINAÇÃO DO ÁCIDO ASCÓRBICO RESIDUAL

O teor de ácido ascórbico residual presente em cada bolo de carne, no dia das medidas de estabilidade de cor, foi determinado por titulometria seguindo o método padrão da A.O.A.C. (1995) 967.21 modificado para este trabalho. Utilizou-se como solução de extração ácido metafosfórico a 5% (KUTNINK & OMAYE, 1987), em ácido acético a 8% e ainda água oxigenada 20 volumes (OLIVER *apud* BENASSI, 1990), na razão aproximada de 1:80:20, sendo 1 parte de amostra para 80 partes da solução de ácido metafosfórico com ácido acético e 20 partes de água oxigenada. As análises foram realizadas em triplicata para cada uma das três replicações dos diferentes tratamentos.

2.6 - ANÁLISE ESTATÍSTICA

Foram realizadas análises de variância e teste de Tukey para determinar se ocorreram diferenças significativas na estabilidade da cor, a nível de 5% significância, entre cada tratamento nos diferentes tempos de exposição e também entre os diferentes tratamentos em cada tempo de exposição, utilizando o programa STATISTICA 6.0 (Microsoft). A mesma análise foi realizada para determinar se ocorreram diferenças significativas na quantidade de ácido ascórbico residual presente nos produtos.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. - ESTABILIDADE DA COR NO SISTEMA MODELO

A Figura 3 mostra a variação da cor rósea característica com o tempo de exposição à luz quando comparados o produto recém-fatiado e o mesmo submetido ao efeito da luz por um período de 3 horas, em condições similares às utilizadas em supermercados.

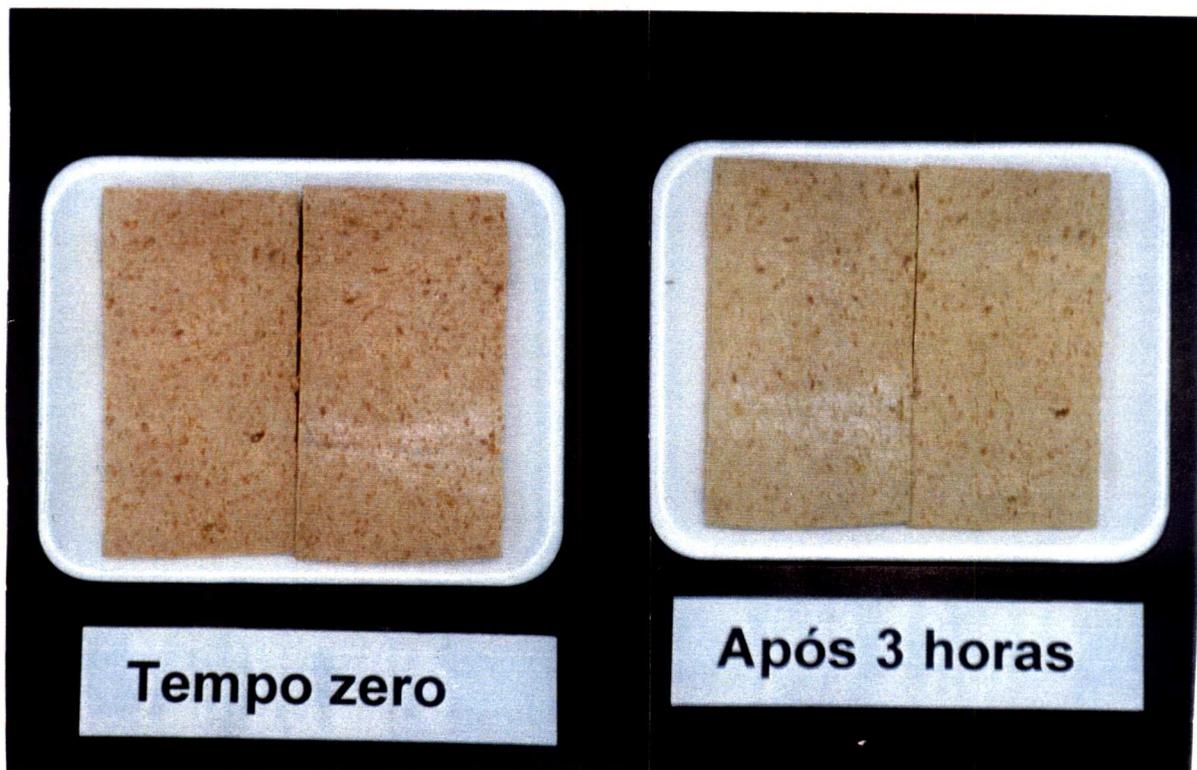


Figura 3 - Variação da cor rósea com exposição à luz do bolo de carne de peru.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados dos testes de estabilidade de cor. O valor de a^* em cada tempo representa a média das 3 replicações feitas para cada tratamento. Comparando-se os valores de a^* no tempo zero, entre os 3 tratamentos que utilizaram 50% do material encapsulado e 50% de ácido ascórbico puro com os respectivos tratamentos que utilizaram 100% de material encapsulado, observa-se que os valores de a^* são muito similares. Ou seja, a cor inicial do tratamento AA Goma foi muito semelhante à do tratamento AA Goma 50% e assim sucessivamente. Com isto, não ocorreu o esperado, que era uma melhor formação da cor inicial em função de 50% do AA estar disponível para as reações logo no início do processamento.

Tabela 2 - Estabilidade da cor no bolo de carne: perda de a^* com o tempo

		Zero	30min	60min	90min	120min	150min	180min
AA Puro	Média	8,26	7,01	6,46	6,04	5,72	5,51	5,23
	DP	0,28	0,25	0,24	0,25	0,14	0,13	0,11
AA Goma	Média	8,60	7,31	6,85	6,41	6,06	5,84	5,61
	DP	0,40	0,39	0,38	0,31	0,31	0,27	0,23
AA Amido	Média	8,49	7,29	6,78	6,34	6,01	5,75	5,53
	DP	0,66	0,55	0,54	0,51	0,50	0,47	0,46
AA Recob	Média	7,91	6,57	6,03	5,63	5,33	5,12	4,88
	DP	0,27	0,26	0,29	0,28	0,24	0,24	0,19
AA Goma50%	Média	8,61	7,45	6,80	6,31	5,96	5,74	5,54
	DP	0,46	0,50	0,43	0,42	0,37	0,34	0,35
AA Amido50%	Média	8,23	6,92	6,41	6,04	5,70	5,47	5,26
	DP	0,42	0,49	0,40	0,33	0,33	0,28	0,25
AA Recob50%	Média	7,96	6,67	6,08	5,70	5,38	5,11	4,96
	DP	0,33	0,31	0,20	0,21	0,17	0,17	0,17

Valores de a^* convertidos em valores percentuais (Tabela 3) permitiram uma melhor interpretação da cinética de perda do ácido ascórbico no experimento, também representada na Figura 4.

Analisando a perda de cor para um mesmo tratamento entre os diferentes intervalos de tempo (Tabela 3), observou-se que todos os tratamentos apresentaram perda significativa de cor entre quase todos os intervalos, porém, com uma certa tendência de estabilização a partir dos tempos 120 ou 150 minutos. Os tratamentos AA Puro e AA Amido 50% continuaram a apresentar perdas significativas até a última sessão (180 min.), o que não implica, porém, que estes foram menos estáveis com relação à perda de cor.

Pode-se observar pelas curvas (Figura 4) que as perdas para os diferentes tratamentos são muito similares, mostrando praticamente o mesmo perfil de estabilidade de cor para todos. Também é possível generalizar que todos os tratamentos apresentaram um maior percentual de perdas nos primeiros intervalos de tempo de exposição à luz e uma tendência de estabilização nos intervalos de tempo finais. No tempo final de análise, nota-se, pelas curvas, AA Goma e AA Amido como sendo os tratamentos mais estáveis e AA Recob e AA Recob 50% como as menos estáveis com respeito à estabilidade da cor curada.

Através da análise de variância entre os diferentes tratamentos em cada tempo (Tabela 8), observou-se que não ocorreram diferenças significativas na perda da cor entre os tratamentos até 30 minutos de exposição à luz. A partir de 60 minutos, começaram a ocorrer algumas diferenças, com os tratamentos AA Goma e AA Amido apresentando uma estabilidade significativamente maior que os tratamentos AA Recob e AA Recob 50%. Os tratamentos AA Puro, AA Goma 50% e AA Amido 50% não apresentaram diferenças significativas com todos os demais até a sessão 120 minutos.

Tomando-se a última sessão como referência para a maior ou menor estabilidade de cor entre os tratamentos, foi possível observar o tratamento AA Puro não apresentou diferença significativa com nenhum outro tratamento, ou seja, não ocorreu aumento significativo na estabilidade da cor com a utilização do ácido ascórbico microencapsulado em relação à utilização do ácido não encapsulado. Além disso, comparando-se os três tratamentos que utilizaram os três diferentes

materiais de cobertura (goma arábica, amido de arroz e amido recoberto), os tratamentos AA Goma e AA Amido apresentaram estabilidade da cor significativamente maior. Ainda, o tratamento AA Amido apresentou estabilidade de cor significativamente maior que os tratamentos AA Recob e AA Recob 50%. Provavelmente, a cobertura com pectato de cálcio insolubilizou o material de uma forma que impediu a difusão do AA para o meio. Por último, os 3 tratamentos que utilizaram 50% do material encapsulado e 50% de ácido ascórbico puro, não apresentaram diferenças significativas com os respectivos tratamentos que utilizaram 100% de ácido ascórbico microencapsulado. Ou seja, o tratamento AA Goma não diferiu significativamente do AA Goma 50% e assim sucessivamente.

3.2 - DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE ÁCIDO ASCÓRBICO RESIDUAL

Para verificar a precisão do método utilizado para as determinações de AA no bolo de carne, foram realizados ensaios de recuperação de AA adicionado na extração do AA presente no produto. Foram realizados testes sem adição e com aproximadamente 500 e 1000 ppm de AA adicionado. Os resultados apresentaram 98,47 e 95,84% de recuperação quando aproximadamente 500 e 1000 ppm foram adicionados, respectivamente.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados médios das análises de ácido ascórbico correspondentes ao AA presente nas amostras no dia das análises de estabilidade da cor.

A quantidade de AA residual encontrado nos diferentes tratamentos, que variou entre 300 e 400 ppm, com relação aos 1000 ppm iniciais, demonstra que grande parte do AA inicial foi utilizado nas reações de formação da cor e em outras reações de redução, durante o processamento do bolo de carne. A expectativa era de que a quantidade de AA residual nos produtos seria suficiente para favorecer a estabilidade da cor vermelha, o que parece não ter ocorrido de forma suficiente, devido à grande perda observada nas análises de estabilidade da cor.

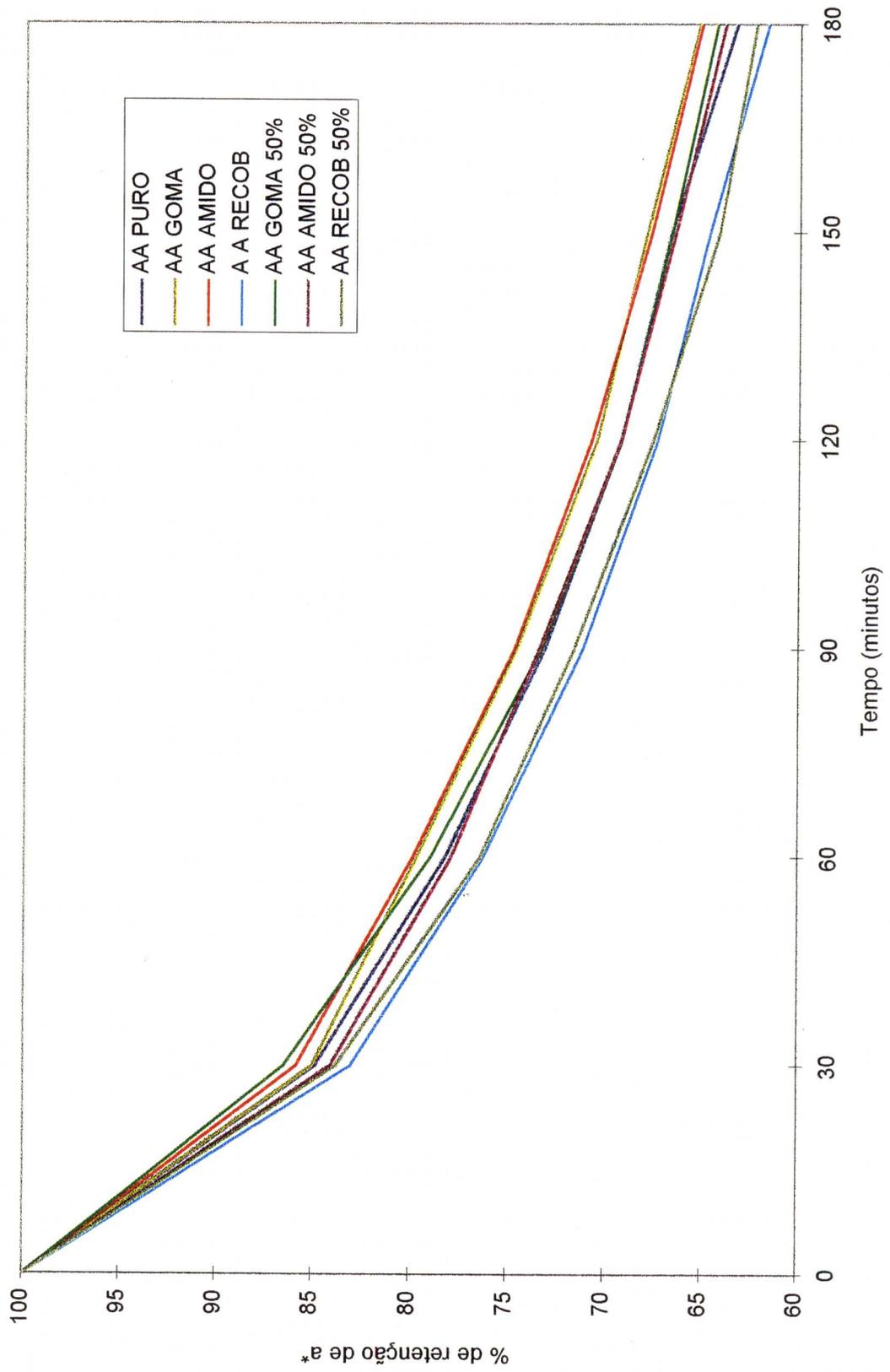
Tabela 3 - Porcentagem de retenção da cor rósea (a*) no bolo de carne (*, **)

	Início	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min
AA PURO	a 100 ^A	a 84,87 ^B	a,b 78,21 ^C	a,b 73,12 ^D	a,b 69,25 ^E	a,b 66,7 ^F	a,b,c 63,32 ^G
AA GOMA	a 100 ^A	a 85,00 ^B	a 79,65 ^C	a 74,53 ^D	a 70,47 ^E	a 67,91 ^{E,F}	a,b 65,23 ^F
AA AMIDO	a 100 ^A	a 85,87 ^B	a 79,86 ^C	a 74,68 ^D	a 70,79 ^E	a 67,73 ^F	a,b 65,14 ^F
AA RECOB	a 100 ^A	a 83,06 ^B	b 76,23 ^C	b 71,18 ^D	b 67,38 ^E	b,c 64,73 ^E	c 61,69 ^F
AA GOMA 50%	a 100 ^A	a 86,53 ^B	a,b 78,98 ^C	a,b 73,29 ^D	a,b 69,22 ^E	a,b,c 66,67 ^{E,F}	a,b,d 64,34 ^F
AA AMIDO 50%	a 100 ^A	a 84,08 ^B	a,b 77,89 ^C	a,b 73,39 ^D	a,b 69,26 ^E	a,b,c 66,46 ^F	a,b,c 63,91 ^G
AA RECOB 50%	a 100 ^A	a 83,79 ^B	b 76,38 ^C	b 71,61 ^D	b 67,59 ^E	c 64,20 ^F	c,d 62,3 ^F

* Letras maiúsculas diferentes na mesma linha representam diferenças significativas entre os diferentes tempos de exposição à luz para uma mesma amostra, ao nível de 95% de significância (p=0,05).

** Letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferenças significativas entre as diferentes amostras para um mesmo tempo de exposição à luz, ao nível de 95% de significância (p=0,05).

Figura 4 - Porcentagem de retenção da cor no bolo de carne



As análises estatísticas demonstraram que os tratamentos AA Goma, AA Goma 50%, AA Recob e AA Recob 50% apresentaram uma quantidade de ácido ascórbico residual significativamente maior que o tratamento AA Puro. Ou seja, o AA encapsulado em goma arábica e em amido recoberto com pectato de cálcio, manteve-se mais estável no produto, durante o processamento e armazenamento, que o AA não encapsulado. Isto deve ter ocorrido porque o AA ficou retido no interior das microcápsulas, não reagindo com o produto cárneo. Os tratamentos AA Amido e AA Amido 50%, não apresentaram diferenças significativas na quantidade de AA residual em relação ao tratamento AA Puro, demonstrando, com isto, uma baixa retenção do material encapsulado.

Tabela 4 - Quantidade de ácido ascórbico presente nas amostras do sistema modelo, no dia dos testes de estabilidade da cor (*)

	1ª Replic.	2ª Replic.	3ª Replic.	Média	Desv. Pad.
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	
AA PURO	292.37	325.32	333.53	317.07 ^{A,C}	21.78
AA GOMA	375.71	392.89	404.5	391.03 ^B	14.48
AA AMIDO	352.9	347.33	330.63	343.62 ^{A,D}	11.59
AA RECOB	367.65	393.05	383.56	381.42 ^{B,D}	12.83
AA GOMA 50%	365.98	371.62	357.99	365.20 ^{B,D}	6.85
AA AMIDO 50%	354.06	336.71	375.11	355.29 ^{B,C,D}	19.23
AA RECOB 50%	361.84	381.27	366.66	369.92 ^{B,D}	10.12

* Médias com letras maiúsculas diferentes representam diferenças significativas entre as amostras, ao nível de 95% de significância ($p=0,05$).

Era esperado que os produtos com maior quantidade de AA residual seriam também os com maior estabilidade da cor, hipótese não confirmada experimentalmente.

Os tratamentos AA Recob e AA Recob 50%, que apresentaram significativamente maior quantidade de AA residual que o tratamento AA Puro, não

apresentaram diferença significativa na estabilidade da cor em relação a este. É provável que o AA retido nas microcápsulas de amido recoberto não tenha tido uma liberação suficiente para atuar na estabilidade da cor do produto cárneo.

A estabilidade da cor dos tratamentos AA Recob e AA Recob 50% foi significativamente menor que a do tratamento AA Goma, sendo que estes três não apresentaram diferenças significativas na quantidade de AA residual. Possivelmente, a goma arábica, que apresentou uma proteção ao AA tão boa quanto o amido recoberto, tenha tido um mecanismo de liberação no produto mais adequado, em função de uma maior solubilidade, disponibilizando o AA para as reações necessárias à manutenção da cor.

Os tratamentos AA Amido e AA Amido 50% não apresentaram diferenças significativas em relação ao AA Puro, tanto na estabilidade da cor quanto na quantidade de AA residual. Ou seja, a encapsulação em aglomerados porosos de grânulos de amido não recobertos com pectato de cálcio, não modificou o comportamento do AA.

4 - CONCLUSÕES

- A utilização de ácido ascórbico microencapsulado em goma arábica e em aglomerados porosos de amido de arroz, com e sem cobertura de pectato de cálcio, no processamento de bolo de carne de peru, não representou melhora significativa da estabilidade da cor característica de produto curado, em relação ao ácido ascórbico não encapsulado, quando o produto foi exposto em condições similares às encontradas no comércio.
- As cinéticas de perda da cor, representadas pelas curvas de perdas percentuais, apresentaram o mesmo perfil para todos os tratamentos.
- Com relação aos diferentes materiais encapsulantes, pode-se concluir que o ácido ascórbico microencapsulado em goma arábica e em amido de arroz não recoberto conferiu uma melhor estabilidade de cor, para o sistema modelo

utilizado, do que o ácido encapsulado em amido de arroz recoberto com pectato de cálcio

- A retenção do ácido ascórbico no bolo de carne foi maior para o ácido microencapsulado em goma arábica e em aglomerados porosos de grânulos de amido recobertos com pectato de cálcio do que para o ácido ascórbico não encapsulado. Porém, não se detectou uma relação diretamente proporcional entre a estabilidade da cor e a quantidade de ácido ascórbico residual nos produtos.

5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRES, C. Time release encapsulated acids permit wider usage applications. **Food Processing**, Kent, V.48, N.576, p.34-35, 1979.

AOAC **Official methods of analysis of AOAC International**. 16.ed. Arlington, 1995. v.2, chap. 39, p.1, 3-5.

BIELSKI, W. in DZIEZAK, J. D. Microencapsulation and encapsulated ingredients. **Food Technology**, Chicago, v.42, n.4, p.136-148, 1988.

CARBALLO. J.; MOTA, N.; BARRETO, G.; JIMÉNEZ COLMENERO, F. Binding properties and colour of bologna sausage made with varying fat levels, protein levels and cooking temperatures. **Meat Science**, Oxford, v.41, n. 3, p. 301-313, 1995.

KING, A. H. in RISCH, S. J.; REINECCIUS, G. A. **Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients**, Washington, DC: American Chemical Society, 1995.

- KUTNIK, M. A.; OMAJE, S. T. Determination of ascorbic acid, eritorbic acid, and uric acid in cured meats by high performance liquid chromatograph. **Journal of Food Science**, Chicago, v.52, n.1, p.53-56, 1987.
- NORI, M. A. **Produção de microcápsulas de ácido cítrico para utilização em produtos cárneos**. São Paulo, 1996. 79p. Tese(mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, USP.
- OLLIVER, M in BENASSI, M. T. **Análise dos efeitos de diferentes parâmetros na estabilidade de vitamina C em vegetais processados**. Campinas, 1990. 159p. Tese (mestrado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.
- PERLO, F.; GAGO-GAGO, M.; ROSMINI, M.; CERVERA-PEREZ, R.; PEREZ-ALVAREZ, J.; PAGAN-MORENO, M.; LOPEZ-SANTOVENA, F.; ARANDA-CATALA, V. Modification of physico-chemical and colour parameters during the marketing of 'paté". **Meat Science**, Oxford, v.41, n.3, p.325-333, 1995.
- RANKEN, M. D. in: COUNSELL, J. N.; HORNIG, D. H. **Vitamin C (Ascorbic Acid)**, England: Applied Science, 1981. Cap.7.
- RODRIGUES, F. A. **Tecnologia dos Produtos Cárneos**. Campinas, ITAL, 1978, Cap.5.
- SHAHIDI, F.; HAN, X. Q. Encapsulation of food ingredients. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v.33, n.6, p.501-547, 1993.
- WERNER, L. E. Encapsulated food acids. **Cereal Foods World**, St Paul, v.25, n.3, p.102-103, 1980.
- WIRTH, F. Formación y conservación del color en embutidos escaldados. **Fleischwirtsch**, Frankfurt, n.2, p.16-27, 1986.