UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia de Alimentos
Departamento de Planejamento Alimentar e Nutrição

Dissertação para Obtenção do Título de Mestre

Produção de Microencapsulados de Amido com Recobrimento em Leito Fluidizado

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Flávio de Souza Neves Cardoso
Engenheiro de Alimentos

Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso
Orientador

Prof. Dr. Alfredo Vitali
Co-orientador

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Flávio de Souza Neves Cardoso, aprovada pela Comissão Julgadora em 15 de agosto de 2000.

Campinas, 15 de agosto de 2000.

Prof. Dr. Carlos R. F. Grosso
Presidente da Banca

200016362

2000

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE BC
N.º CHAMADA:
T/Unicamp
C179p
V. Ex.
TOMBO BC/42935
PROC. 16-278/00
C [ ] D [x]
PREÇO R$ 11,00
DATA 25/10/00
N.º CPD

CM-00147046-7

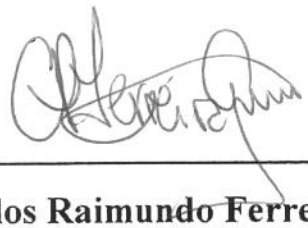
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

Cardoso, Flávio de Souza Neves
C179p Produção de microencapsulados de amido com recobrimento em leito fluidizado / Flávio de Souza Neves Cardoso. – Campinas, SP: [s.n.], 2000.

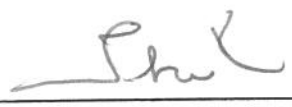
Orientador: Carlos Raimundo Ferreira Grosso
Co-orientador: Alfredo Vitali
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Microencapsulação. 2.Amido. 3.Leito fluidizado. 4.Estabilidade. I.Grosso, Carlos Raimundo Ferreira. II.Vitali, Alfredo. III.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV.Título.

Banca Examinadora



Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso
Orientador



Prof. Dr. Theo G. Kieckbusch
Examinador

Profa. Dra. Flávia Maria Netto
Examinadora

Profa. Dra. Hilary C. de Menezes
Examinadora

Maravilhar-se é o primeiro passo para um descobrimento.
Louis Pasteur
1822 – 1895

Dedicatória

Dedico este trabalho a ***Biba*** por todo amor, carinho e atenção em todos os momentos

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Carlos Grosso pela orientação, confiança e ajuda durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Alfredo Vitali pelas orientações e sugestões durante o trabalho.

Ao Prof. Dr. Ranulfo M. Alegre pela utilização, orientação técnica e ajuda no processamento com *Spray Dryer*.

Ao Prof. Dr. Daniel B. Arellano pelas orientações técnicas.

Ao Eng. Rodrigo Chateaubriant da Cargill Ltda. pelo fornecimento de limoneno.

A Daniela da R.P. Scherer do Brasil Encapsulações Ltda. pelo fornecimento de Óleo de Peixe utilizado como material de recheio.

Aos funcionários João, Nilo e Valdeci pelo apoio técnico na construção do equipamento.

Ao funcionário Nilson pelo apoio técnico na soldagem dos elementos do equipamento.

Ao funcionário Douglas pela fabricação dos artefatos de madeira.

Ao técnico eletrônico Edinho pelo apoio técnico nas instalações elétricas do equipamento.

Ao técnico do Laboratório Geral Chico pela ajuda nas análises de cromatografia gasosa entre outras.

Às técnicas do Laboratório de Bioquímica Nutricional Liana, Rose e Beth pela ajuda e por tornar o trabalho no laboratório tão agradável.

À técnica do Laboratório de Óleos e Gorduras Camila pela ajuda nas análises.

A meus pais Lucy e Armando e aos meus irmãos Marcos e Luciana pelo apoio e confiança.

Aos amigos Marcos, Carmem, Vera, Sônia, Wânia, Neuralúcia, Rose, Espiga, Andréa, Quinho, Beny, Alessandra Campos, Rex, Ricardo, Samarone, Alencar pelo apoio durante o desenvolvimento do trabalho.

A Alessandra pelas opiniões e por compartilhar sua experiência.

A Andréia pelos conselhos, pela ajuda e amizade.

A Antônio e Ana pela ajuda e amizade.

A Ezequias e Ana pelas orientações, companherismo e momentos de descontração.

Índice

1. **RESUMO** 1

2. **SUMMARY** 3

3. **INTRODUÇÃO** 4

4. **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** 7

4.1 INTRODUÇÃO 7

4.2 MATERIAL DE PAREDE 9

4.2.1 Matriz de Suporte 9

4.3 MATERIAL DE RECHEIO 10

4.3.1 Óleo de Peixe 10

4.3.2 Oxidação de Lipídios 11

4.4 PROCESSO DE ENCAPSULAÇÃO 14

4.4.1 Secagem por Atomização 14

4.4.2 Cobertura de Partículas em Leito Fluidizado 16

4.5 PROPRIEDADE DOS MICROENCAPSULADOS 20

4.5.1 Estabilidade 20

4.5.2 Retenção 21

4.5.3 Tamanho 23

4.5.4 Difusibilidade 24

4.5.5 Cinética de Liberação 25

5. **MATERIAIS E MÉTODOS** 27

5.1 MATERIAL 27

5.1.1 Amido 27

5.1.2 Gelatina 27

5.1.3 Pectina 27

5.1.4 Óleo de Peixe 27

5.1.5 Reagentes 27

5.2 METODOLOGIA 28

5.2.1 Formação das Microcápsulas 28

5.2.2 Adição de Óleo por Adsorção 28

5.2.3 Cobertura das Microcápsulas em leito Fluidizado 28

5.2.4 Curva de Secagem 29
5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura 29
5.2.6 Distribuição de tamanho das partículas 30
5.2.7 Determinação da porcentagem de óleo retido 30
5.2.8 Determinação da estabilidade do produto 30
5.2.9 Determinação de umidade 31
5.2.10 Cromatografia Gasosa 31
5.2.11 Análise Estatística 31

6. RESULTADO E DISCUSSÃO **32**

6.1 DESENVOLVIMENTO DO EQUIPAMENTO E AJUSTES PRELIMINARES 32
6.1.1 Curva de Secagem 37
6.2 MORFOLOGIA DAS CÁPSULAS 38
6.3 TAMANHO DE PARTÍCULA 41
6.4 RETENÇÃO 48
6.5 ESTABILIDADE 49

7. CONCLUSÕES **54**

8. BIBLIOGRAFIA **56**

9. APÊNDICE **62**

10. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS **65**

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema da reação de autoxidação (R: radical; A: antioxidante). **12**
Figura 2. Diagrama de comportamento de partículas durante a fluidização **18**
Figura 3. Morfologia encontrada nas cápsulas. **24**
Figura 4. Vista lateral do recobridor em leito fluidizado. **33**
Figura 5. Vista posterior do recobridor em leito fluidizado **33**
Figura 6. Aspersor de Gelatina e Pectina **34**
Figura 7. Aspersor de $CaCl_2$ **34**

Figura 8. Peneira em detalhe 35
Figura 9. Curva de secagem do recobridor de partículas em leito fluidizado..... 38
Figura 10. Microcápsula de amido sem recobrimento. 39
Figura 11. Microcápsula de amido sem recobrimento. 39
Figura 12. Microcápsula de amido sem recobrimento. Aberta. 39
Figura 13. Microcápsula de amido recoberta com gelatina. 40
Figura 14. Microcápsula de amido recoberta com gelatina. Aberta. 40
Figura 15. Microcápsula de amido recoberta com gelatina. 40
Figura 16. Microcápsula de amido recoberta com pectato de cálcio 0,4% (p/p). 42
Figura 17. Microcápsula de amido recoberta com pectato de cálcio 0,4% (p/p). 42
Figura 18. Microcápsula de amido recoberta com pectato de cálcio 0,4% (p/p). 42
Figura 19. Microcápsula de amido recoberta com pectato de cálcio 0,4% (p/p). 43
Figura 20. Microcápsula de amido recoberta com pectato de cálcio 0,8% (p/p). 43
Figura 21. Microcápsula de amido recoberta com pectato de cálcio 0,8% (p/p). 43
Figura 22. Microcápsula de amido recoberta com pectato de cálcio 0,8% (p/p). 44
Figura 23. Histograma de distribuição de partículas das microcápsulas que não receberam cobertura. 46
Figura 24. Histograma de distribuição de partículas das microcápsulas recobertas com gelatina. 47
Figura 25. Histograma de distribuição de partículas das microcápsulas recobertas com pectato de cálcio 0,4% em relação ao peso do produto seco. 47
Figura 26. Histograma de distribuição de partículas das microcápsulas recobertas com pectato de cálcio 0,8% em relação ao peso do produto seco. 48
Figura 27. Índice de Peróxido apresentado pelas amostras. 51

Índice de Tabelas

Tabela 1. Faixa de tamanho de partícula em relação ao métodos de encapsulação utilizado..... 23

Tabela 2. Formulação e condições de operação. 37

Tabela 3. Distribuição do tamanho e tamanho médio das partículas com seus respectivos desvios padrão. 45

Tabela 4. Concentração final e retenção de óleo durante processamento no recobridor em leito fluidizado..... 48

Tabela 5. Umidade das amostras e seus desvios padrões (base seca)..... 52

Tabela 6. Estabilidade do óleo de peixe encontrado nas amostras submetidas ao teste de vida de prateleira 52

Tabela 7. Composição de ácidos graxos do óleo de peixe não encapsulado submetido a teste de vida-de-prateleira. 53

1. Resumo

Finas camadas poliméricas quando aplicadas a microcápsulas podem aumentar o grau de proteção e controlar a liberação de seu conteúdo. Microcápsulas de amido, contendo gelatina como material ligante, obtidas por processo de *spray dryer* foram preenchidas por adsorção com óleo de peixe comercial e posteriormente recobertas com gelatina e pectina de baixo teor de esterificação e cloreto de cálcio visando a formação de um filme de pectato de cálcio ou de gelatina em um sistema de leito fluidizado desenvolvido com a finalidade de controlar as espessuras das coberturas. Os produtos obtidos foram submetidos a um estudo de vida-de-prateleira em estufa a 45°C com retiradas a cada dois dias durante um período de 10 dias. Após a extração foi quantificado o índice de peróxido das amostras. A caracterização morfológica das cápsulas formadas foi acompanhada pela determinação de tamanho médio, distribuição do tamanho de partículas e por observação através da microscopia eletrônica de varredura. O rendimento da encapsulação foi determinado após o processo de secagem. Comparando o tamanho médio das partículas, o processo de cobertura mostrou um acréscimo na espessura da parede das partículas recobertas em relação às partículas sem recobrimento qualquer que apresentaram um tamanho médio de 59,30μm. O processo de cobertura com gelatina aumentou o tamanho médio para 88,4μm enquanto as coberturas com 0,4% e 0,8% de pectato de cálcio em relação ao peso do produto seco apresentaram tamanho médio de 94,17 e 120,43μm, respectivamente. A morfologia das cápsulas recobertas indicou que o recobrimento não foi homogêneo, podendo-se observar um acúmulo de grânulos durante o processo. Entretanto foi observado que os interstícios entre os grânulos foi preenchido com material de cobertura. O rendimento de encapsulação apresentado foi de 88,87% nas partículas recobertas com gelatina e de 83,81% e 85,92% nas partículas recobertas com 0,4% e 0,8% de pectato de cálcio, respectivamente. A quantificação de peróxidos das amostras analisadas indicou uma rápida deterioração do material de recheio de todas as amostras recobertas. A alta sensibilidade a oxidação do óleo de peixe e a exposição a

intensa a corrente de ar durante o processo de recobrimento podem ter sido responsáveis pela aceleração do processo de autoxidação.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

2. Summary

Thin polymeric layers, when applied to microcapsules, can increase the degree of protection and control the release of the contents. Starch microcapsules containing gelatin as binding material, obtained by spray drying, were filled with commercial fish oil by adsorption, and subsequently encapsulated, aimed at forming a film either with gelatin or with a mixture of calcium chloride and pectin with a low degree of esterification, the encapsulation process being conducted in a fluidized bed system, specifically developed to control the thickness of the wall material. The products obtained were submitted to a shelf life study in an incubator at 45°C, removing samples every two days for a period of 10 days. After extraction, the peroxide value of the samples was quantified. The morphological characterization of the capsules was accompanied by a determination of the average size, particle size distribution and by observation under a scanning electron microscope. The encapsulation yield was determined after drying. A comparison of the average size of the encapsulated particles with that of the non encapsulated ones, which presented an average size of 59.30μm, showed an increase in size of the encapsulated particles. Encapsulation with gelatin increased the average size to 88.4μm, whilst encapsulation with 0.4 and 0.8% calcium pectate (% in relation to the dry weight of the product), presented an average size of 94.17 and 120.43μm respectively. The morphology of the encapsulated particles indicated that the wall was not homogeneous, an accumulation of granules during the process being observed. However, the interstices between the granules were shown to be filled with wall material. The encapsulation yield was 88.87% for the particles encapsulated with gelatin, and 83.81 and 85.92% for those encapsulated in 0.4 and 0.8% calcium pectate respectively. Quantification of the peroxides in the samples analyzed, indicated a rapid deterioration of the core material for all the encapsulated samples. The great susceptibility of fish oil to oxidation and the intense exposure to an air current during the encapsulation process, could have been responsible for the acceleration of the auto-oxidation process.

3. Introdução

Uma das recentes alternativas para proteger, prolongar a funcionalidade e controlar a liberação de um ingrediente na indústria de alimentos é o uso da microencapsulação. A microencapsulação oferece garantia contra perda nutricional, a possibilidade da utilização de ingredientes sensíveis, permite incorporar mecanismos de liberação controlados, ajuda a mascarar ou preservar aromas além de facilitar o manuseio transformando ingredientes líquidos em sólidos (SHAHIDI e HAN, 1993).

A microencapsulação pode ser definida como um processo no qual uma membrana envolve pequenas partículas de sólido, líquido ou gás com o objetivo de proteger o material das condições adversas do meio como luz, umidade, oxigênio e interações com outros compostos, estabilizando o produto, aumentando a vida útil e promovendo a liberação controlada do encapsulado em condições pré-estabelecidas (SHAHIDI e HAN, 1993).

Muitas técnicas podem ser utilizadas para microencapsulação de ingredientes na indústria de alimentos. As mais utilizadas incluem *spray drying, spray chilling, spray cooling*, leito fluidizado, extrusão, extrusão centrífuga com múltiplos orifícios, co-cristalização, liofilização, inclusão molecular, polimerização interfacial, coacervação, separação por fase orgânica e envolvimento lipossômico (JACKSON e LEE, 1991).

O primeiro passo no processo de encapsulação é a seleção de um material de parede adequado. Os materiais de parede utilizados na microencapsulação representam uma variedade de compostos naturais ou sintéticos de grau alimentício que incluem carboidratos (gomas, amido, dextrina, açúcar, xarope de milho, celuloses etc.), lipídios e proteínas (SHAHIDI e HAN, 1993).

Grânulos de amido de pequeno tamanho quando submetidos à secagem em *spray dryer* com pequenas quantidades de agentes ligantes, como proteínas ou polissacarídeos hidrossolúveis, apresentam a capacidade de formar esferas porosas com diâmetros entre 10 e 40μm. Estes agregados esféricos formados possuem espaços vazios na forma de cavidades interconectadas que conferem grande porosidade podendo ser preenchidos e

utilizados para microencapsular o material desejado. Os recobrimentos destas esferas conferem proteção ao conteúdo e reduzem as perdas por esmagamento das esferas (ZHAO e WHISTLER, 1994).

O processo de cobertura de partículas em leito fluidizado é realizado através da suspensão de partículas sólidas por meio de um fluxo de gás ascendente, que pode ser aquecido ou resfriado. A cobertura é dispersa através de um atomizador dentro de uma câmara e deposita-se como uma fina camada na superfície das partículas em movimento ascendente e descendente (SHAHIDI e HAN, 1993). A fluidez das partículas no processo de cobertura em leito fluidizado é essencial para obtenção de um produto final homogêneo e depende do tamanho e da densidade das microcápsulas.

Segundo THIES (1995), as principais propriedades das microcápsulas que devem ser consideradas são estrutura geral, externa e interna (microscopia ótica e eletrônica); estrutura fina (raio-X e análise térmica); tamanho e distribuição de tamanho (microscopia e analisador de tamanho de partículas); composição da casca e recheio (análise térmica, cromatografia e espectroscopia); comportamento de liberação (mudança de peso, cromatografia e espectroscopia); propriedades físicas (compressão estática, resistência ao cizalhamento, mobilidade eletroforética); estabilidade .

Óleos de peixe possuem em sua composição uma grande quantidade de ácidos graxos, como o eicosapentanóico [EPA (20n:5n-3)] e o docosahexanóico [DHA (22:6n-3)], que são recomendados para prevenção de doenças cardíacas, diabetes e pressão alta, além de estarem presentes nas estruturas de tecidos nervosos e cerebrais (WANASUNDARA, 1996; FANTONI *et al.*, 1996). Entretanto, estes compostos são muito suscetíveis à autoxidação (FRANKEL, 1984) e a sua ingestão sob a forma oxidada pode exercer um papel importante na geração de câncer, na inibição da síntese de prostaciclinas, aterosclerose, derrame cerebral, inflamações e no processo de envelhecimento (FRANKEL, 1984; LIN *et al.*, 1995; FANTONI *et al.*, 1996). A microencapsulação deste material é uma das alternativas para se retardar o processo de oxidação e aumentar a vida-de-prateleira do produto.

Este trabalho visou viabilizar a produção de microcápsulas de amido de tamanho controlado. Para isso microcápsulas de amido de arroz contendo óleo de peixe foram

recobertas em leito fluidizado utilizando como material de cobertura gelatina e pectato de cálcio. Os objetivos específicos foram:

- avaliação das condições de operação do processo de produção de óleo de peixe microencapsulado;
- determinação da morfologia, tamanho médio e da distribuição do tamanho das partículas;
- determinação da retenção de óleo de peixe;
- determinação da estabilidade do produto final.

4. Revisão Bibliográfica

4.1 Introdução

Microencapsulação é a tecnologia de empacotamento com finas coberturas poliméricas aplicáveis em sólidos, gotículas de líquido ou material gasoso, formando pequenas partículas denominadas microcápsulas, que podem liberar seu conteúdo sob velocidade e condições específicas (SPARKS, 1981).

As mais freqüentes aplicações da microencapsulação na indústria de alimentos são para reter compostos voláteis para liberação sob condições pré-definidas; proteger contra transferência do conteúdo das microcápsulas ao meio externo ou a condições adversas (p.ex. luz, oxigênio, umidade e ingredientes reativos); promover uma fácil manipulação do conteúdo das microcápsulas através da redução da higroscopicidade para prevenir aglomerados e posicionar o conteúdo das microcápsulas mais uniformemente numa mistura em função também de seu tamanho, quando usado em pequenas quantidades; transformar líquido em sólidos para uso em sistemas secos; controlar a velocidade de liberação do conteúdo das microcápsulas a fim de efetuar o proposto retardamento até o estímulo correto; mascarar o sabor e o odor do conteúdo das microcápsulas (SHAHIDI e HAN, 1993).

Microcápsulas são pequenos envoltórios compostos externamente por um material de parede e internamente por um material ativo (JACKSON e LEE, 1991). Além dos parâmetros inerentes ao processo de encapsulação, a retenção do agente ativo nas cápsulas é governada por fatores relacionados à natureza química do recheio, incluindo o peso molecular, a funcionalidade química, a polaridade e a volatilidade relativa (CHANG et al., 1988). No caso da cobertura das cápsulas, a capacidade de retenção está associada principalmente ao estado físico do encapsulante, e às suas características físico-químicas como o peso molecular, conformação molecular e funcionalidade química (WHORTON e REINECCIUS, 1995; WHORTON, 1995). O material de parede deve ser capaz de formar um filme coesivo, quimicamente compatível e não reativo com o material interno. As microcápsulas podem apresentar diferenças no formato e no tamanho, dependendo do

material de parede e do processo utilizado para prepará-las. (SALIB, 1977). Para alguns tipos de material de recheio, o tamanho da cápsula pode ter grande influência no rendimento e estabilidade das microcápsulas. No caso de produtos voláteis, vários trabalhos observaram que partículas de tamanho maiores resultaram em melhor retenção do *flavor* (RULKES e THIJSSEN, 1972), efeito não observado por REINECCIUS e COULTER (1969). CHANG et al. (1988) trabalhando com óleo essencial de laranja encapsulado em amido, observaram que o total de óleo retido era maior para cápsulas do tamanho intermediário em relação às partículas de maior ou menor tamanho. A justificativa dos autores foi de que o aumento de tamanho melhorava a relação área de superfície/volume da cápsula, o que contribuía para o aumento da retenção.

A liberação do conteúdo das microcápsulas ocorre através de vários mecanismos: ruptura mecânica ou dissolução, temperatura, pH, solubilidade no meio, biodegradação e por difusão (WHORTON, 1995). A difusão, por sua vez, é regida por um gradiente de concentração e de forças atrativas intermoleculares (SHAHIDI e HAN, 1993), controlada pela solubilidade do componente encapsulado na matriz e pela sua permeabilidade através da matriz (REINECCIUS, 1995).

Visando o aumento da vida útil, o recheio deve ser protegido da oxidação. Considerações devem ser feitas sobre a presença de antioxidantes naturais, traços de metais, ar de secagem e as propriedades de barreira ao oxigênio na partícula microencapsulada. Provavelmente o principal determinante na vida útil de compostos sensíveis ao oxigênio é a porosidade da cápsula ao mesmo (REINECCIUS, 1988).

Muitas técnicas podem ser utilizadas para microencapsulação de ingredientes na indústria de alimentos. A seleção do método depende da aplicação do ingrediente, mecanismos de liberação, sensibilidade do conteúdo das microcápsulas, tamanho desejado da microcápsula, e das propriedades físico-químicas tanto do conteúdo das microcápsulas como do material de parede. As técnicas de microencapsulação podem ser divididas em 3 grupos que incluem: métodos físicos: *spray drying, spray chilling, spray cooling*, leito fluidizado, extrusão, extrusão centrífuga com múltiplos orifícios, co-cristalização, liofilização; métodos químicos: inclusão molecular, polimerização

interfacial; métodos físicos-químicos: coacervação, separação por fase orgânica, envolvimento lipossômico (JACKSON e LEE, 1991).

4.2 Material de Parede

O primeiro passo no processo de encapsulação é a seleção de um material de parede adequado. Este deve ter boas propriedades emulsificantes, ser um bom formador de filmes, ter baixa viscosidade mesmo em soluções com alto teor de sólidos, apresentar baixa higroscopicidade, baixo custo, não possuir sabor desagradável, ser estável e oferecer boa proteção ao ingrediente encapsulado. O material de parede pode ser selecionado de uma ampla variedade de polímeros naturais ou sintéticos dependendo do material a ser encapsulado e das características desejadas no produto (SHAHIDI e HAN, 1993).

Os materiais de parede são uma variedade de filmes naturais ou sintéticos de grau alimentício. A escolha do material de parede depende de propriedades químicas e físicas do conteúdo das microcápsulas, do processo utilizado para formar a microcápsula e das propriedades finais desejáveis das mesmas (NORI, 1996). Polímeros lipossolúveis são usados para microencapsular um conteúdo hidrossolúvel, e vice-versa. Os materiais mais utilizados como agentes encapsulantes incluem (SHAHIDI e HAN, 1993): *gomas*: goma arábica, alginato de sódio, carragena; *carboidratos*: amido, dextrina, açúcar, xarope de milho; *celuloses*: carboxi-metil-celulose, etil-celulose, metil-celulose, acetilcelulose, nitrocelulose; *lipídios*: cera, parafina, triestearina, ácido esteárico, monoglicerídeos e diglicerídeos, óleos, gorduras e óleos hidrogenados; *proteínas*: glúten, caseína, gelatina e albumina.

4.2.1 Matriz de Suporte

ZHAO e WHISTLER (1994) observaram que pequenos grânulos de amido quando submetidos à secagem em *spray dryer* com pequenas quantidades de agentes ligantes, como proteínas ou polissacarídeos hidrossolúveis, apresentava a capacidade de

formar esferas porosas. Este fenômeno foi observado primeiramente com amido de quinoa e posteriormente com amido de trigo e arroz. Estas esferas foram produzidas a partir de uma dispersão de grânulos de amido a 30% de sólidos em água contendo 1% de agente ligante. A dispersão foi, então, submetida à secagem em *spray dryer* a uma temperatura de entrada de 120°C e produziu esferas com diâmetros entre 10 e 40μm, sendo requisito para a formação da microcápsula o uso de condições de processo que não causem a gelatinização do amido.

Os agregados esféricos formados possuem espaços vazios na forma de cavidades interconectadas que conferem grande porosidade podendo ser preenchidos e utilizados para microencapsular algum material desejado. Estes podem ser recobertos para proteger o conteúdo contra a evaporação e reduzir as perdas por esmagamento das esferas. O efeito da espessura da cobertura sobre as propriedades físicas e sobre o grau de proteção contra oxidação ainda não foi investigado.

4.3 Material de recheio

4.3.1 Óleo de Peixe

Óleo de peixe tem sido muito estudado ultimamente devido ao seu possível efeito antiaterosclerótico e hipogliceridemico (SHUKLA e PERKINS, 1991). Lipídeos ricos em ácidos graxos poliinsaturados exercem um importante papel no que se diz respeito à saúde e nutrição humana. Óleos de peixe possuem em sua composição uma grande quantidade de ácidos graxos, como o eicosapentanóico [EPA (20n:5n-3)] e o docosahexanóico [DHA (22:6n-3)], que não são sintetizados pelo organismo humano. A ingestão destes compostos é recomendada para prevenção ou possíveis tratamentos de doenças cardíacas, diabetes e pressão alta; além de estarem presentes nas estruturas de tecidos nervosos e cerebrais (WANASUNDARA, 1996; FANTONI *et al.*, 1996). Entretanto estes compostos são muito suscetíveis a autoxidação (FRANKEL, 1984). Estudos recentes têm sugerido que a ingestão de óleo de peixe oxidado pode levar o indivíduo à exposição a produtos de peroxidação de ácido graxos (n-3) potencialmente

tóxicos, que podem exercer um papel importante na geração de câncer, na inibição da síntese de prostaciclinas, aterosclerose, derrame cerebral, inflamações e no processo de envelhecimento (FRANKEL, 1984; LIN *et al.*, 1995; FANTONI *et al.*, 1996). Por este motivo FANTONI *et al.* (1996) investigaram a estabilidade oxidativa em óleo de peixe encapsulado comercial. Os índices de peróxidos das amostras variaram de 2,1 a 20,3meq/kq. Estes valores foram considerados altos.

LIN *et al.* (1995) investigaram a estabilidade térmica e oxidativa de óleo de lula encapsulado e não encapsulado. Cápsulas com material de parede contendo gelatina, caseinato e maltodextrina proporcionaram proteção ótima contra a oxidação. Quando adicionados lecitina e carboximetilcelulose de sódio ao material de parede das cápsulas, houve uma melhora considerável na estabilidade do óleo. Os autores atribuem este fato ao efeito sinergístico da lecitina e o α-tocoferol presente naturalmente no óleo, além da estrutura compacta das microcápsulas.

SHUKLA e PERKINS (1991) investigando a presença de produtos poliméricos resultantes da oxidação em óleo de peixe encapsulado detectaram a presença de, mono-, di- e triacilgliceróis nas amostras analisadas. Segundo os autores, a presença de ácidos graxos livres, mono- e diacilgliceróis pode ter sido resultado da ação de enzimas sobre o óleo anterior à encapsulação. Produtos de alto peso molecular resultante da oxidação podem ter sido formados durante o tratamento térmico do óleo, na desodorização ou resultante da autoxidação anterior ao processo de encapsulação. Por outro lado, produtos de oxidação de alto peso molecular podem ser encontrados em óleo após a encapsulação. Cápsulas de gelatina são parcialmente permeáveis a oxigênio, dependendo da plasticidade do material das condições de estocagem. Os autores afirmaram que pode ter ocorrido autoxidação do óleo dentro da cápsula considerando à alta susceptibilidade do óleo de peixe à oxidação.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

4.3.2 Oxidação de Lipídios

A reação de oxigênio com lipídios insaturados envolve três etapas: inicial, propagação e terminação. Este mecanismo se inicia com a formação de radicais livres que devido a sua alta energia de ativação (em torno de 146kJ/mol) necessita ser catalisada

com aquecimento, exposição à luz, radiação, presença de íons metálicos etc. Depois desta fase de iniciação a oxidação é propagada pela remoção de átomos de hidrogênio nas posições α a ligações duplas de ácidos graxos produzindo radicais livres. A adição de oxigênio então ocorre nestas posições, resultando na formação de radicais peróxidos. Este abstrai hidrogênio dos grupos α-metileno de outras moléculas para formar hidroperóxidos e um novo radical livre. Este reage com oxigênio e o mecanismo se repete até radicais se combinarem para formar produtos que não alimentem a reação de propagação como mostra a Figura 1 (FRANKEL, 1984;NAWAR, 1996).

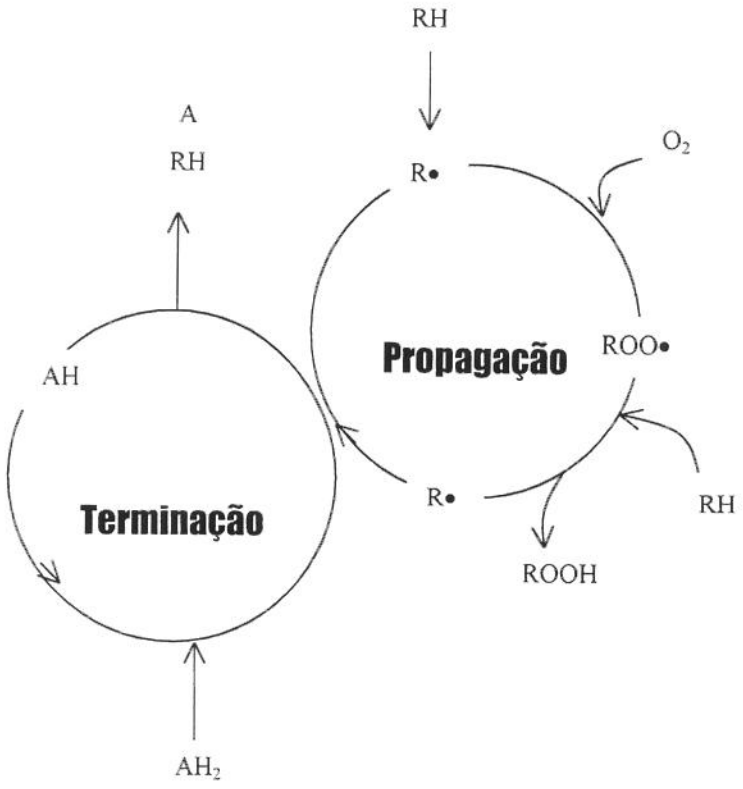


Figura 1. Esquema da reação de autoxidação (R: radical; A: antioxidante).

A formação dos primeiros radicais livres necessários para iniciar o processo de autoxidação ainda não está absolutamente esclarecida. Uma das hipóteses consideradas mais viáveis para a formação desses é através do ataque do oxigênio *singlet* à dupla

ligação de lipídios insaturados. Através da energia transmitida por um fotocatalisador ao oxigênio, poderá ocorrer uma inversão do *spin* de um dos elétrons não ligantes deste oxigênio *triplet*, deixando-o com dois elétrons paralelos e um orbital vazio (NAWAR, 1996). O oxigênio *singlet* ($^1O_2$) formado é mais eletrofílico que o *triplet* ($^3O_2$). Assim, reage rapidamente com as duplas ligações de alta densidade eletrônica formando hidroperóxidos (FRANKEL, 1984; NAWAR, 1996).

As taxas de oxidação de lipídeos são influenciadas por vários fatores. A temperatura do ambiente é uma variável importante. A presença de oxigênio nas vizinhanças do alimento leva a um acréscimo na taxa de oxidação. Da mesma forma a oxidação ocorre a maiores velocidades conforme o teor de água se torna muito baixo (SINGH *et al.*, 1976).

Por conter uma alta porcentagem de ácidos graxos poliinsaturados de cadeia longa como o ácido eicosapentanóico [EPA (20n:5n-3)] e o docosahexanóico [DHA (22:6n-3)], os óleos de peixe são muito suscetíveis à autooxidação (FRANKEL, 1984).

Entre os métodos utilizados para acompanhar o processo de oxidação de lipídeos, o valor de peróxido é aplicável para observar a sua formação nos primeiros estágios do processo de oxidação sendo, entretanto, empírico, de acuracidade questionável e variável em função dos procedimentos utilizados incluindo-se a temperatura na qual o teste é realizado (NAWAR, 1996).

Cinética química envolve o estudo das velocidades e mecanismos através dos quais uma espécie química se converte a outra. A velocidade da reação química é determinada pela massa de produto produzida ou pelo consumo de um reagente ao longo do tempo. O mecanismo de reação por outro lado é mais difícil de ser determinado já que envolve um seqüência de passos que produzem sobreposição de resultados. Os mecanismos de reação são determinados somente em sistemas simples (SINGH, 1994).

4.4 Processo de Encapsulação

4.4.1 Secagem por Atomização

A secagem por atomização é a mais comumente empregada em métodos de encapsulação na indústria de alimentos. Atomização é uma técnica de secagem convectiva utilizada para tranformar líquido ou semifluidos em partículas secas. As principais variáveis do processo são temperaturas do ar de entrada e saída, padrão do fluxo de ar, distribuição de temperatura e umidade, tempo de residência e geometria da câmara. O fluido é atomizado utilizando um bico aspersor ou um atomizador centrífugo. As gotículas formadas entram em contato com o fluxo de ar quente e então passam do estado líquido para o sólido em um curto espaço de tempo devido a grande superfície de contato do material atomizado, com uma variação muito rápida de temperatura e atividade de água. A rápida evaporação mantém a temperatura das gotículas relativamente baixa, podendo-se assim, aplicar altas temperaturas no ar de secagem sem afetar o produto final (FILKOVÁ e MUJUMDAR, 1995, DUMOULIN e BIMBENET, 1985).

A estrutura física do produto final pode ser vítrea, amorfa ou cristalina, ou uma combinação de várias fases. Se o polímero possui uma considerável solubilidade no solvente, formará um filme contínuo e a temperatura de transição vítrea do polímero seco não terá um efeito significativo sobre o processo de formação do filme. Em dispersões coloidais de polímeros, a formação do filme se dá através do mecanismo de coalescência por interdifusão das cadeias poliméricas entre partículas adjacentes. Este processo é regido pela temperatura das partículas em relação a temperatura de transição vítrea efetiva na zona de contato, Tg^*. Se a temperatura das partículas for muito menor do que Tg^*, as partículas não irão se aglomerar para formar um filme contínuo e coeso. Em contrapartida, se a temperatura das partículas for muito maior do que Tg^* há a formação do filme. (TSAUR e ARONSON, 1993)

As principais vantagens da secagem por atomização são: as propriedades e a qualidade do produto são mais eficientemente controladas; alimentos sensíveis ao calor, produtos biológicos e farmacêuticos podem ser secos a pressão atmosférica e baixas

temperaturas; a secagem por atomização permite grandes produções em operação contínua com equipamento relativamente simples; a secagem por atomização produz partículas relativamente uniformes e esféricas com aproximadamente a mesma proporção de compostos não voláteis do produto inicial; a eficiência é comparável a outros tipos de secadores diretos; baixo custo de processo. As principais desvantagens são: não é flexível, isto é, uma unidade designada para atomização fina em geral não é capaz de gerar produto de granulometria mais grosseira e vice-versa; a restrição da escolha do material de parede àqueles que possuam baixa viscosidade a alta concentração; a formação de mistura azeotrópicas do material ativo com o solvente, geralmente água, sendo evaporado das gotas aspergidas, tendendo a remover frações de baixo ponto de ebulição do material ativo; o investimento inicial é maior do que em outros secadores contínuos; a recuperação do produto e a coleta do pó aumentam o custo da secagem

A secagem por atomização pode ser divida em três etapas: atomização do produto líquido; mistura ar-gotas aspergida e evaporação da água, separação do produto seco do ar de saída (FILKOVÁ e MUJUMDAR, 1995).

A atomização é a operação mais importante no processo de secagem por atomização. O tipo de atomizador determina não somente a energia necessária para formar o *spray* como o tamanho e distribuição de tamanho das gotículas, além de trajetória e velocidade que determinam a morfologia final do produto. O tamanho da gota estabelece a superfície de transferência de calor disponível e assim a taxa de secagem. Os atomizadores mais comumente utilizados são os centrífugos, os aspersores de fluido simples e aspersores de fluido duplo (FILKOVÁ e MUJUMDAR., 1995). Com estes atomizadores, soluções de baixa viscosidade (em torno de 2000cP) podem ser quebradas em gotículas de até 2μ. Devido a este aumento da superfície de contato, a secagem em um secador por atomização pode ser realizada em frações de segundos. Segundo KIECKBUSCH e KING (1980), a retenção de voláteis varia consideravelmente com os diferentes modelos de aspersores a uma dada distância axial.

A secagem por atomização produz partículas esféricas devido a suspensão livre das gotículas líquidas no meio gasoso. As partículas formadas podem ser sólidas ou

porosas dependendo das características do material utilizado e das condições de secagem (BALASSA, 1971).

As propriedades físicas, composição e a qualidade das cápsulas estão sujeitas a variações consideráveis dependendo da direção do fluxo e temperatura do gás de entrada, uniformidade da atomização e concentração de sólidos, temperatura e grau de aeração do líquido de entrada.

4.4.2 Cobertura de Partículas em Leito Fluidizado

O processo de cobertura de partículas em leito fluidizado é realizado através da suspensão de partículas sólidas por meio de um fluxo de gás ascendente, que pode ser aquecido ou resfriado. O material de cobertura pode estar no estado liquefeito ou dissolvido em solvente que será posteriormente evaporado. A cobertura é dispersa através de um atomizador dentro de uma câmara e deposita-se como uma fina camada na superfície das partículas em movimento ascendente e descendente. A cada passagem sucessiva, a orientação aleatória das partículas garante uma cobertura uniforme. O processo de cobertura de partículas em leito fluidizado pode ser usado para cobrir partículas com tamanho de 50 a 5000μm (SHAHIDI e HAN, 1993).

A taxa de secagem é constante até que se atinja o ponto crítico ou ponto de transição. Quando se alcança baixos teores de umidade, a secagem é controlada pela taxa de difusão da água dentro das partículas e a taxa de secagem decresce consideravelmente. Quando é desejado um produto com teor de umidade muito baixo, pode ser necessário um tempo de secagem de várias horas. A temperatura do produto irá, depois de um período durante o qual a evaporação da umidade ocorre a temperaturas baixas, aumentar para próximo da temperatura do gás de secagem. Entretanto, para materiais com baixa ou moderada resistência à transferência de massa, o tempo necessário para alcançar um dado teor de umidade em uma secagem por batelada é proporcional ao peso do leito por unidade de área e inversamente proporcional a velocidade do gás. A temperatura máxima do ar de secagem será determinada pela sensibilidade ao calor e a pela termoplasticidade do produto (HOVMAND, 1995).

A fluidez das partículas é um fator decisivo no desenho de um secador em leito fluidizado. A coesão entre as partículas pode dificultar a fluidização. Para que se obtenha uma fluidização apropriada é preciso que o tamanho médio das partículas deva estar entre 20μm e 10mm (partículas muito finas tendem a aglomerar dificultando a fluidização); a variação do tamanho de partícula deve ser o menor possível para que se possa selecionar uma vazão de ar que permita uma fluidização efetiva sem que haja um arraste excessivo de partículas finas; as partículas deverão ter formato razoavelmente regular, principalmente quando o tamanho médio das partículas for grande; "grumos" formados na alimentação do líquido deverão ser fragmentados, pois caso contrário ficarão retidos na entrada de ar de secagem comprometendo a fluidização das partículas; as partículas devem ser resistentes o suficiente para suportar o atrito produzido pelo contato com outras partículas fluidizadas.

Com o aumento da velocidade do gás de fluidização, a pressão aplicada à camada de partículas aumenta até que atinja o equivalente à razão entre o peso das partículas e a área do leito. A partir deste ponto, todas as partículas são suspensas em um fluxo ascendente e as forças friccionais entre as partículas e o gás são contrabalanceadas com o peso das partículas. A camada de partículas está incipientemente fluidizada, e embora se comporte como um líquido, o movimento das partículas é ainda moderado. Quando a velocidade do gás é aumentada ainda mais, o fluxo excedente de gás atravessará a camada de partículas na forma de bolhas. Estas bolhas formam-se pequenas próximo ao distribuidor do fluxo de gás, todavia, coalescem rapidamente e aumentam através da camada de partículas, causando movimento vigoroso nas partículas fluidizadas. Quando submetidas à velocidades superiores, algumas partículas começam a ser arrastadas do leito fluidizado pelo fluxo de gás. As partículas mais finas são carregadas mais facilmente e a quantidade de material arrastado depende da maneira com que as bolhas eclodem na superfície da camada fluidizada (HOVMAND, 1995).

Diferentes tipos de partículas podem comportar-se diferentemente quando fluidizadas. GELDART (1972) propôs uma categorização de partículas de acordo com o seu comportamento durante a fluidização. Levando em consideração o tamanho médio e a densidade das partículas, construiu um diagrama mostrado na **Figura 2**. GELDART

(1972) se baseou em observações visuais de fluidizações realizadas com ar em condições ambientais.

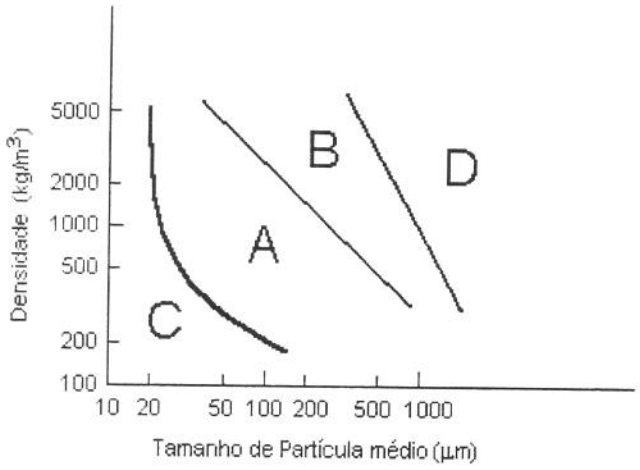


Figura 2. Diagrama de comportamento de partículas durante a fluidização

As quatro categorias de partículas mostradas no diagrama são definidas como:

Categoria A: o tamanho das partículas desta categoria varia de 20 a 200μm e possuem uma densidade inferior a aproximadamente 1400kg/m^3. O leito se expande consideravelmente com o aumento da velocidade de fluidização depois de alcançada a velocidade mínima de fluidização. A expansão procede até que se alcance duas ou três vezes a velocidade mínima. Velocidades superiores colapsam esta expansão retornando a magnitude de expansão correspondente a velocidade mínima de fluidização. O fluxo de gás em excesso irá atravessar o leito na forma de bolhas sendo a velocidade do gás ao qual o leito colapsa chamada de velocidade mínima de borbulhamento.

Categoria B: o tamanho de partícula desta categoria varia de 40 a 500μm e a densidade de 1400 a 1450kg/m^3. O leito formado por estas partículas apresenta uma expansão muito menos estável que o formado pela categoria A. As bolhas de gás ocorrem quando é alcaçada a velocidade mínima de fluidização.

Categoria C: as partículas desta categoria têm um tamanho médio inferior a 30μm e/ou baixa densidade. Devido a coesão entre as partículas, a fluidização desta categoria se torna extremamente difícil. O gás de fluidização tende a abrir canais (que oferecem baixa resistência) através do leito tornando a distribuição muito desuniforme. Agitação mecânica na região próxima ao distribuidor pode melhorar a uniformidade da distribuição do gás.

Categoria D: as partículas desta categoria possuem um tamanho médio superior a 600μm e/ou densidade maior do que a das outras categorias. Para que haja fluidização do leito é necessário que a velocidade do gás seja superior a das outras categorias. Isto faz com que o regime do fluxo de gás seja turbulento e não laminar. O processo de formação de poucas mas grandes bolhas também é diferentes das categorias A e B. Isto faz com que as partículas não se movimentem tão bem na condição de borbulhamento quanto às categorias A e B (HOWARD, 1989; YATES, 1983).

Um dos aspectos fundamentais no processo de cobertura em leito fluidizado é a colisão entre a gotícula de líquido e a partícula. A capacidade de uma gota vir ao contato de uma partícula é determinada pela eficiência do choque, ε. Depois do contato inicial, a interação entre a gota e a superfície da partícula determina se a gota é capturada ou toca na superfície e muda de direção. Esta segunda etapa necessária para a deposição da gota é chamada de probabilidade de adesão, h. Assim, a eficiência do recobrimento pode ser determinada pela expressão: $\varphi = \varepsilon \cdot h$. A probabilidade de adesão, ε, só pode ser determinada experimentalmente, já que não é dada somente em função da quantidade de movimento da gota e das propriedades físicas do líquido, mas também em função das características da superfície da gota e da partícula no momento da colisão. O aumento da velocidade do ar do bico aspersor e o conseqüente aumento da velocidade das gotículas, aumenta ε devido a melhora na captura pela inércia. Porém velocidades muito altas diminuem a probabilidade de adesão devido a reflexão e espalhamento das partículas. Portanto para uma melhor eficiência de recobrimento existe uma velocidade máxima do ar do bico aspersor. Além disso, a velocidade de impacto pode influenciar a estrutura macroscópica da partícula (LINK e SCHLÜNDER, 1997).

4.5 Propriedade dos microencapsulados

4.5.1 Estabilidade

A encapsulação protege os componentes do óleo menos estáveis contra a degradação oxidativa e fotoquímica. A estabilidade do óleo encapsulado depende de seus constituintes, do material de parede e do processo de encapsulação. A escolha de um material de parede com propriedade de barreira adequada resulta em um produto mais estável.

TAGUSHI *et al.* (1992) estudaram a estabilidade oxidativa de óleo de sardinha encapsulado em clara de ovo por atomização em *spray-dryer* e por liofilização. Como padrão de referência foi utilizado óleo de sardinha misturado a amido (9:1). Não houve um aumento considerável nos valores de índice de peróxido das amostras secas em *spray-dryer* e liofilizadas durante o período de incubação. Através dos resultados obtidos por cromatografia gasosa, observou-se que a concentração de ácido eicosapentanóico (EPA) e docosahexanóico (DHA) permaneceu intacta durante a secagem por atomização em *spray-dryer* e decresceu nas amostras liofilizadas.

Os resultados mostraram que a estabilidade do óleo de sardinha encapsulado depende do método de secagem aplicado. É esperado que óleo de sardinha misturado a clara de ovo em pó tenha uma estabilidade oxidativa menor do que as produzidas por secagem pois a estrutura formada durante o processo de secagem deixa o óleo menos suscetível ao contato com o oxigênio.

Entre os dois métodos de secagem, a atomização por *spray-dryer* se mostrou mais efetiva no que se refere a estabilidade. TAGUSHI *et al.* (1992) sugerem que as finas gotas de óleo são encapsuladas na proteína durante a evaporação da água. No caso da liofilização, as gotículas de óleo podem ter sido aprisionadas insatisfatoriamente nas partículas de proteína devido a porosidade resultante da degaseificação, ou a superfície das cápsulas podem ter sido parcialmente quebradas durante a pulverização dos flocos secos.

ANANDARAMAN e REINECCIUS (1986) investigaram a estabilidade de óleo de laranja utilizando maltodextrinas de vários graus de hidrólise como cobertura do

encapsulado. A decisão unânime sobre o sabor oxidado na avaliação sensorial utilizada, foi escolhida como critério para definir o término da vida de prateleira. Carvona e 1,2-epoxi-limoneno foram escolhidos como indicadores da oxidação de óleo de casca de laranja. Com o aumento do grau de hidrólise, observou-se que maltodextrina apresentou um acréscimo na proteção do óleo essencial de laranja, possivelmente, em virtude da melhora das propriedades de barreira ao oxigênio.

SHIMADA *et al.* (1991), investigando os fatores que levam a oxidação de linoleato de metila encapsulada em matriz de lactose-gelatina afirmou que o principal mecanismo de oxidação do lipídio encapsulado foi a exposição do óleo encapsulado ao oxigênio com a cristalização da lactose. A cristalização de açúcares amorfos ocorre em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea. Segundo SHIMADA *et al.* (1991), é possível que em temperaturas próximas à de transição vítrea, a difusão do oxigênio através da matriz amorfa pode levar a oxidação do óleo encapsulado antes que este seja liberado. No modelo estudado, o tempo necessário para a difusão do oxigênio parece ser substancialmente mais longo do que o tempo de cristalização quando submetido a temperaturas bem superiores à de transição vítrea.

BOLTON e REINECCIUS (1992) estudaram a estabilidade oxidativa de limoneno adsorvido sobre diversos tipos de sílicas utilizadas como suporte observando que diferenças na área média de superfície, volume do poro, diâmetro do poro e a presença de impurezas nas sílicas poderiam acarretar diferentes taxas de oxidação.

4.5.2 Retenção

Pesquisas mostram que o teor de sólidos da solução a ser seca, é o fator mais importante na retenção de óleo essencial durante a secagem (REINECCIUS, 1989). Trabalhos recentes mostram que existe uma faixa de teor de sólidos ótima na retenção de óleos essenciais. Quando se atinge 10% de umidade na superfície da gotícula durante a secagem, as moléculas formadoras do óleo essencial não se difundem através desta, o que não acontece com as moléculas de água que são perdidas durante a secagem. Um aumento no teor de sólidos leva a formação mais rápida de uma membrana semipermeável, favorecendo, assim, a retenção de óleo essencial. Sólidos insolúveis não

oferecem barreiras à difusão de moléculas do aroma e assim não melhoram a retenção de aroma durante à secagem. Com alto conteúdo de umidade, a taxa de perda de um componente de uma solução que está sendo seca, depende principalmente da sua volatilidade, enquanto que em baixo conteúdo de umidade, o coeficiente de difusão do componente é o fator determinante (THIJSSEN *et al.*, 1970).

RISCH e REINECCIUS (1988) mostraram que há uma relação direta entre o grau de homogeneização e a retenção de óleo de casca de laranja durante a secagem.

A influência da temperatura de alimentação na retenção de aromas durante a secagem pode ser considerada de duas maneiras diferentes. SIVETZ e FOOTE (1963) afirmaram que o resfriamento na alimentação resultou em melhora na retenção de óleo essencial. Esta melhora foi atribuída a um aumento de viscosidade que reduz as correntes de circulação dentro da gotícula durante a secagem. Correntes de circulação reduzidas tem mostrado um aumento na retenção de aromas. THIJSSEN (1979) afirma que o aquecimento na alimentação aumenta a retenção e propôs que altas temperaturas de alimentação permitem um aumento no teor de sólidos e conseqüentemente na retenção, uma vez que a parede da cápsula é formada mais rapidamente.

A desumidificação do ar na entrada do secador tem um efeito benéfico na retenção de voláteis. O ar mais seco garante uma secagem mais rápida, o que diminui o período disponível para a perda de compostos voláteis.

KIECKBUSCH e KING (1980) ao estudarem as perdas de voláteis e as taxas de evaporação na região próxima à aspersão durante a secagem por atomização, afirmaram que em distâncias pequenas em relação aos aspersores, há uma perda muito grande de voláteis enquanto a quantidade de água evaporada é ainda pequena. O aumento da temperatura do líquido de alimentação resultou em um aumento de perda de voláteis na região do atomizador. Segundo os mesmos autores, isto se deve a um aumento na constante da lei de Henry e no coeficiente de difusão do líquido. A variação da pressão de entrada dos aspersores resultou numa grande diferença de retenção de voláteis em relação à distância do aspersor. O aumento do fluxo de ar aparentemente não teve efeito sobre a retenção de voláteis.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

4.5.3 Tamanho

O tamanho das microcápsulas pode variar de décimos de mícron até alguns milímetros dependendo dos materiais e métodos utilizados no seu processamento. As faixas de tamanho típicas para as microcápsulas dependendo do processo de obtenção utilizado são apresentadas na **Tabela 1**.

A influência da distribuição do tamanho de partícula na estabilidade de óleo essencial encapsulado ainda não está claramente estabelecida na literatura (CHANG *et al.*, 1988). REINECCIUS e COULTER (1969) não encontraram nenhum efeito do tamanho de partícula na retenção de óleo essencial. BONBEN *et al.* (1973) afirmaram que o tamanho de partícula é insignificante se a alimentação, durante a secagem, for feita com alto teor de sólidos. CHANG *et al.* (1988), por outro lado, mostraram haver um tamanho de partícula ótimo para retenção e estabilidade de óleo essencial. A estabilidade aumentou conforme o tamanho até um ponto ótimo a partir do qual o aumento do tamanho implicava em perda de retenção e estabilidade refletindo provavelmente o maior grau de imperfeição da superfície das cápsulas.

Tabela 1. Faixa de tamanho de partícula em relação ao métodos de encapsulação utilizado.

Métodos de Encapsulação	Aplicação dos materiais	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
Pan coating	Sólido	>500
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.

As cápsulas formadas podem ser encontradas, geralmente, na forma de uma membrana contínua contendo somente uma câmara ou contendo múltiplas câmaras com membrana contínua ou descontínua, conforme pode ser observado na **Figura 3**.

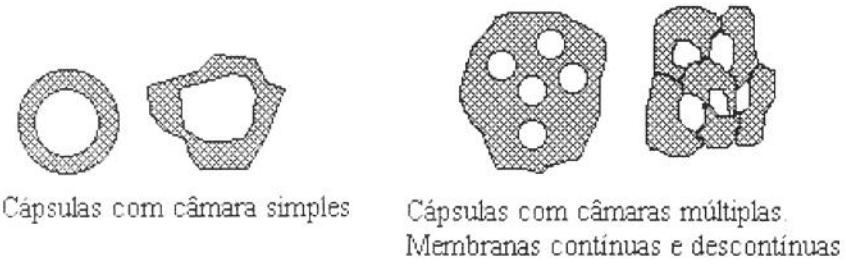


Figura 3. Morfologia encontrada nas cápsulas.

4.5.4 Difusibilidade

A difusão é um processo de permeação determinado pelo gradiente de concentração ou por forças atrativas intermoleculares. Permeação é a transmissão de um material penetrante através de um material resistente (MELLENHEIM e PASSY, 1985).

O material penetrante dissolve-se na matriz do filme na face de alta concentração, difunde-se através do filme movido por um gradiente de concentração e evapora da outra superfície. A dissolução e a evaporação são influenciadas pela solubilidade do penetrante no filme. (SHAHIDI e HAN, 1993).

A difusão é controlada pela solubilidade do componente na matriz e pela permeabilidade deste componente através da mesma, porém a pressão de vapor das substâncias voláteis dos dois lados da membrana é muito mais expressiva (REINECCIUS, 1995).

O processo de difusão depende do tamanho, forma e polaridade da molécula "penetrante", bem como das interações com as cadeias poliméricas do filme como pontes de hidrogênio, forças de van der Waals, número de ligações cruzadas e grau de cristalinidade do suporte (KUMINS, 1965).

No processo de secagem, a presença de açúcares e polímeros no sistema de encapsulação reduz o teor de água. Matrizes com estrutura amorfa vítrea são consideradas

quase totalmente impermeáveis enquanto matrizes no estado "gomoso" são mais suscetíveis à difusão de solutos (SHAHIDI e HAN, 1993).

Áreas cristalinas em polímeros representam barreiras à difusão enquanto regiões amorfas podem permitir a difusão (PEPPAS, 1992; LEE, 1992). Em alimentos, a cristalização pode ser um fenômeno progressivo, o qual inicialmente cria barreira a difusão e posteriormente a grande extensão das regiões cristalinas leva a uma rápida liberação do conteúdo das microcápsulas (REINECCIUS, 1995).

Outro fator que influenciará a difusão de um soluto é o grau de entumescimento. O entumescimento pode ser causado pela adsorção de água ou outro solvente provocando o aumento dos poros e dos espaços livres, o que facilita a difusão (KAREL e BUERA, 1994; KARMAS e KAREL, 1994).

4.5.5 Cinética de Liberação

A liberação de um material de recheio de uma microcápsula pode ocorrer de diferentes formas. Não existe um único tipo de curva de liberação que satisfaça todas as necessidades. Além disso, os dados de liberação reais tendem a se desviar das curvas de liberação idealizadas. As curvas de liberação lineares ou de ordem zero são muito incomuns. As cápsulas desenvolvidas para liberação controlada tendem apresentar liberação de primeira ordem.

A cinética de liberação de substâncias ativas de uma população de micropartículas que, individualmente, liberam seus conteúdos a taxas constantes pode ter um perfil de ordem zero, primeira ordem, sigmóide ou bifásico. A equação de liberação depende da distribuição estatística dos parâmetros que determinam a liberação entre a população. Casos típicos são apresentados em termos da distribuição de dois parâmetros: a massa do recheio (m_∞) e o tempo para a total liberação do recheio (t_∞) que também definem uma constante da taxa de liberação (k). A heterogeneidade dos dois parâmetros geralmente leva a um comportamento de liberação de primeira ordem de uma população, enquanto que a heterogeneidade de um parâmetro somente pode levar a diferentes equações de liberação de uma população, isto é, ordem zero (m_∞ heterogêneo) ou primeira ordem (t_∞ heterogêneo). Uma distribuição bifásica pode levar a um aparente efeito de ruptura da

estrutura da microcápsula, com mudança da cinética. A presença de um terceiro parâmetro heterogêneo, fase lag, apresenta uma curva de liberação sigmóide (DONBROW, 1988).

Teoricamente, a liberação do recheio de microcápsulas com uma cobertura simples se manifesta à taxa constante na maioria dos casos. Liberação exponencial não é esperada já que implica em uma mudança no gradiente de concentração durante o processo (DONBROW, 1988). DAPPERT E THIES (1978) discutiram o comportamento de liberação de populações de microcápsulas. Uma população com cápsulas que individualmente liberavam seu conteúdo a taxas constantes diferentes entre si mas que se ajustavam ao log de uma distribuição normal, apresentou uma cinética de liberação de primeira ordem.

De acordo com THIES (1995), a liberação do material de recheio pode ocorrer de diferentes formas, podendo representar quatro modelos teóricos de curva de liberação. O primeiro considera a existência de um mecanismo de "disparo" que inicia a liberação. Geralmente a presença de uma força externa é responsável pelo início da liberação. Outros fatores, entretanto, podem ser responsáveis por este "disparo" tais como calor, luz, pH e degradações químicas da cápsula. O segundo mecanismo assume que a parede da cápsula atua como reservatório, supondo que a taxa de liberação é constante. O terceiro modelo pressupõe a migração através da parede, mas considera um efeito adicional de liberação ocasionado por pequenos rompimentos na estrutura da cápsula. O quarto modelo considera a parede como uma membrana semipermeável e seletiva a diferentes pesos moleculares.

5. Materiais e Métodos

5.1 Material

5.1.1 Amido

Amido foi extraído de farinha de arroz comercial e purificado com adição de hidróxido de sódio 0,25% a 25°C durante 1 hora e quatro lavagens com água. Após estas etapas o amido extraído foi seco em estufa de circulação forçada a 50°C e posteriormente peneirado (ZHAO e WHISTLER, 1994).

5.1.2 Gelatina

Como agente ligante e material de cobertura das microcápsulas de amido foi utilizada Gelatina Leiner-Davis Bloom 212.

5.1.3 Pectina

Como material de cobertura das microcápsulas de amido foi utilizada pectina não padronizada de baixo teor de metoxilação amidada - Braspectina (8002).

5.1.4 Óleo de Peixe

Foi utilizado óleo de peixe OMEGA-3 FISHOIL 18/12 (LIPRO AS).

5.1.5 Reagentes

Os demais reagentes utilizados nas análises posteriores foram de grau analítico.

5.2 Metodologia

5.2.1 Formação das Microcápsulas

Grânulos de amido purificado foram dispersos em água destilada a uma concentração de 30% de sólidos. Uma quantidade de gelatina equivalente a 2% em peso da dispersão foi dissolvida em água quente e adicionada ao amido. Esta dispersão foi homogeneizada a 13.500rpm por 15min em homogeneizador ULTRA TURRAX (IKA-WERK) e posteriormente seca em *spray-dryer* NIRO ATOMIZER Inc. Model. MINOR com atomizador centrífugo, temperatura de entrada de 120°C e temperatura de saída de 80°C a uma vazão de 3,5 l/h.

5.2.2 Adição de Óleo por Adsorção

Adicionou-se 20% de óleo de peixe em relação ao peso das cápsulas de amido. Em um béquer de 2000ml contendo 40g de óleo foi adicionado 160g da matriz de amido obtida no item 5.2.1 homogeneizando-se cuidadosamente com o auxílio de uma espátula afim de evitar-se a ruptura da estrutura. As matrizes contendo óleo adsorvido em sua estrutura foram sendo acondicionadas em uma embalagem plásticas e posteriormente homogeneizadas para evitar heterogeneidade do produto.

5.2.3 Cobertura das Microcápsulas em leito Fluidizado

A cobertura das matrizes contendo óleo foi realizada em recobridor em leito fluidizado desenvolvido durante a fase preliminar do trabalho.

Foram utilizados três tipos de recobrimento: recobrimento com gelatina 1% com uma quantidade equivalente a 0,8%, recobrimento com pectato de cálcio, aplicando-se alternadamente pectina 1% (15min) e cloreto de cálcio 2% (5min) com 0,4% do peso do produto final seco e com 0,8% do peso do produto final seco.

Para comparações com as amostras recobertas foi separada uma fração de matrizes sem recobrimento.

As amostras foram acondicionadas em embalagens plásticas escuras e mantidas a temperatura de 0°C para análises posteriores.

5.2.4 Curva de Secagem

Para a construção da curva de secagem foram utilizadas matrizes de amido não preenchidas com óleo e sem recobrimento. A estas matrizes foi adicionada água destilada com auxílio de um aspersor até uma umidade final de aproximadamente 30% (base seca). Este valor foi utilizado como referência por ser a umidade máxima na qual as matrizes formadas não apresentavam grumos.

A quantidade inicial de amostra e as condições de operação do leito fluidizado foram as mesmas utilizadas durante os processamentos, ou seja, 400g de amostra, temperatura do ar de secagem de aproximadamente 25°C e o uso do fluxo de ar auxiliar para melhor fluidez das partículas.

A secagem foi realizada em um período de 5h retirando-se periodicamente alíquotas de aproximadamente 2g e determinando-se posteriormente a umidade em estufa. Foram retiradas amostras a cada 15min na primeira hora, 20min nas 2h seguintes e 40min até o final da secagem. O procedimento de retirada de alíquotas foi realizado no tempo mais curto possível para evitar interferência no processo. Estas foram transferidas para uma placa de *Petri*, previamente secas e taradas, e imediatamente pesadas e levadas à estufa. A umidade foi determinada conforme procedimento descrito no item 5.2.9. A curva de secagem foi realizada em triplicata.

5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das microcápsulas foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura que se dividiu em duas etapas: preparação da amostra e observação em microscópio eletrônico.

As amostras foram fixadas em cilindros metálicos, de 1cm de altura e 1cm de diâmetro, com fita metálica adesiva de dupla face. Este material foi transferido para um evaporador BALZER mod. SCD50 para ser recoberto com uma camada de ouro. Foi aplicada uma corrente de 40mA por 75s formando um filme de ouro com espessura de aproximadamente 19nm, conforme KIM & MORR (1986).

Este material foi armazenado à vácuo em um dessecador para posterior análise em um microscópio eletrônico de varredura JEOL mod. JSM-T300.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

5.2.6 Distribuição de tamanho das partículas

Para a determinação da distribuição de tamanho das partículas foi utilizado um equipamento Lumosed Photo-Sedimentometer ANTON PAAR modelo A-8054.

Adicionou-se 500mg de amostra em uma cubeta de quartzo contendo isobutanol. Foi indicado pelo fabricante do equipamento o uso de isobutanol como meio de sedimentação devido ao fato da amostra ser totalmente inerte neste composto. Através de três sensores que medem a transmitância de feixes de laser que atravessam a cubeta, determinou-se o perfil de sedimentação em relação ao tempo e assim se pôde calcular a distribuição de tamanho de partícula. A quantidade de amostra utilizada foi de 500mg e o tempo de análise de cada amostra foi de 20min. Para a determinação da quantidade de amostra e do tempo foram realizados testes preliminares. Partindo-se de 30mg foi-se adicionando amostra a cubeta até a sedimentação ser detectada pelos três sensores do equipamento. O tempo de análise também foi aumentado, à partir de 10min, até a detecção de todas as faixas de tamanho desejadas. Para os cálculos foram utilizados como dados:

Densidade do solvente (isobutanol): 803kg/m^3;

Viscosidade do solvente: 0,00286Pa·sec;

Densidade da amostra encapsulada: 500kg/m^3 (determinada pela razão da massa conhecida pelo volume deslocado);

A análise foi realizada em triplicata.

5.2.7 Determinação da porcentagem de óleo retido

Para a determinação da porcentagem de óleo retido nas amostras que foram submetidas ao processo de cobertura e amostras que não foram submetidas ao processo foi utilizado o método de BLIGH e DYER (1959). As análises foram realizadas em triplicata.

5.2.8 Determinação da estabilidade do produto

Amostras contendo 8g foram adicionadas a um béquer aberto de 250ml e levadas para estufa a 45°C. Além das amostras recobertas e sem cobertura foram levadas à estufa

amostras de óleo de peixe para serem utilizadas como referência. Para que estas amostras fossem submetidas às mesmas condições usadas nas amostras encapsuladas, foi adicionada ao béquer de 250ml, uma quantidade de óleo que mantivesse a mesma altura alcançada pelas cápsulas. O óleo foi extraído de amostras mantidas em estufa a 45°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 dias pelo método de *Bligh Dyer* (BLIGH e DYER, 1959). A fração inferior de cada amostra contendo óleo e clorofórmio foi separada em rotaevaporador BÜCHI a 30°C por 5min e a estabilidade das amostras foi determinada através da análise de Índice de Peróxidos (A.O.C.S. Cd 8-53, 1977). A análise foi realizada em duplicata.

5.2.9 Determinação de umidade

A determinação da umidade das amostras foi realizada em triplicata segundo A.O.A.C. 930.15 (1997).

5.2.10 Cromatografia Gasosa

As amostras de óleo não encapsuladas submetidas ao teste de vida-de prateleira descrito no item 5.2.8, foram analisadas através de cromatografia gasosa para avaliação da oxidação de ácidos graxos poliinsaturados. Primeiramente as amostras foram esterificadas conforme JOSEPH e ACKMAN (1992). A quantificação destas amostras foi realizada em cromatógrafo VARIAN 3600 equipado com coluna capilar DB-WAX 30m x 0,25mm recoberta com filme de polietilenoglicol com espessura de 0,25µm. As condições utilizadas foram: Detetor de Ionização de Chama a 250°C, gás hélio como fase móvel, vazão de 1,0ml/min, razão de *split* 1:30, injetor a 200°C, pressão utilizada na coluna de 7,0psi, aquecimento de 170 a 225°C a uma taxa de 1°C/min. As análises foram realisadas em duplicata.

5.2.11 Análise Estatística

Para se verificar a existência de diferença significativa entre os valores obtidos foi utilizado análise de diferença de médias de acordo com Teste de Tukey com auxílio do *software* STATISTICA for Windows 5.0.

6. Resultado e Discussão

6.1 Desenvolvimento do Equipamento e Ajustes Preliminares

A primeira parte do trabalho consistiu na concepção e ajuste das condições de operação do recobridor de partículas em leito fluidizado.

Como pode ser observado na **Figura 4** e na **Figura 5**, o recobridor é composto basicamente por um soprador cuja vazão é controlada pela abertura da entrada de ar, um aquecedor onde o controle da temperatura é feito por variadores de voltagem, um leito de aproximadamente 10mm de altura com esferas de 5mm de diâmetro para homogeneização do fluxo de ar, uma peneira Mesh 400 para a sustentação das amostras, um aparato que fornece um fluxo de ar auxiliar perpendicular ao fluxo principal para melhora da fluidez das partículas (**Figura 8**), uma câmara de secagem cilíndrica, um aspersor de vidro acoplado a um erlenmeyer (**Figura 6**) e um aspersor SPRAY SYSTEM CO. modelo 1/8JJAU (EUA) (**Figura 7**).

Primeiramente utilizou-se uma peneira de Mesh 400 na parte superior da câmara para a passagem de ar e para a contenção das partículas. Porém a perda de carga se mostrou muito grande tornando o fluxo de ar inapropriado para a secagem das partículas. O problema foi resolvido acoplando ao recobridor um ciclone de 385mm de altura e 120mm de diâmetro para separação do ar de secagem das partículas secas (**Figura 5**). Durante o processo de recobrimento as partículas mais finas ficaram retidas no ciclone. Para uma melhor homogeneização do produto final, a cada 15 min de processamento estas partículas foram colocadas de volta na câmara de secagem. Apesar do aumento do fluxo de ar, a fluidez das partículas ainda não estava apropriada para homogeneização e secagem das partículas. Foi colocado junto a peneira de sustentação das partículas um aparato que fornece um fluxo de ar auxiliar perpendicular ao fluxo principal, o que melhorou consideravelmente a fluidez das partículas e cujo desenho está apresentado em detalhes na **Figura 8**.

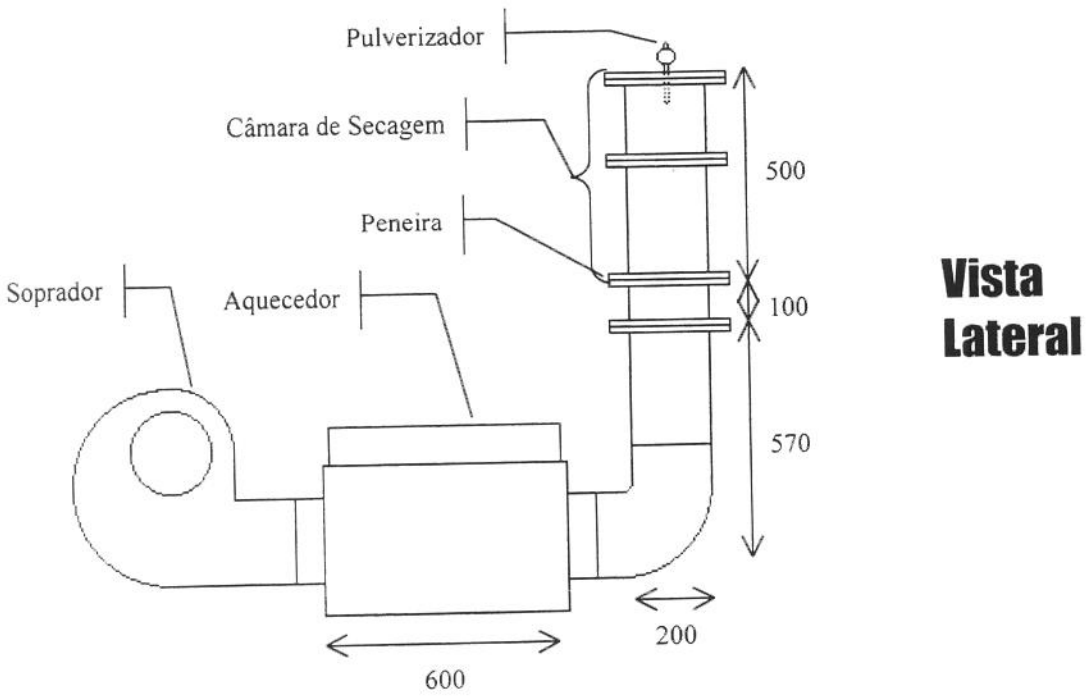


Figura 4. Vista lateral do recobridor em leito fluidizado. (unidade de medida: milímetro)

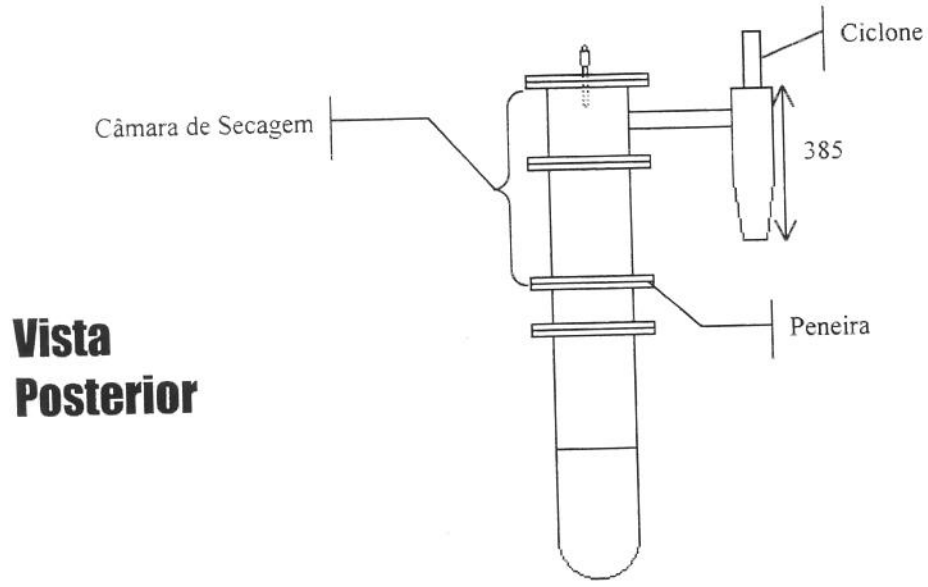


Figura 5. Vista posterior do recobridor em leito fluidizado (unidade de medida: milímetro)

Aspersor de Gelatina e Pectina

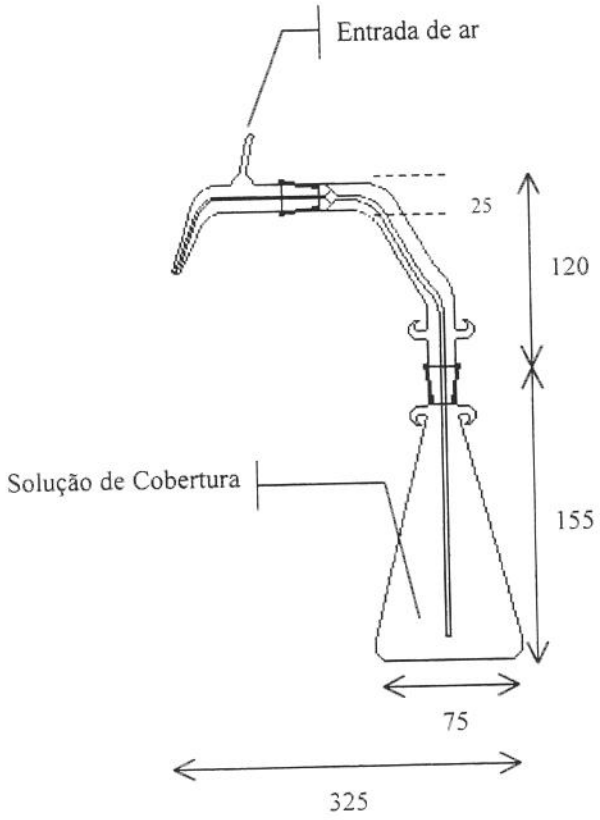
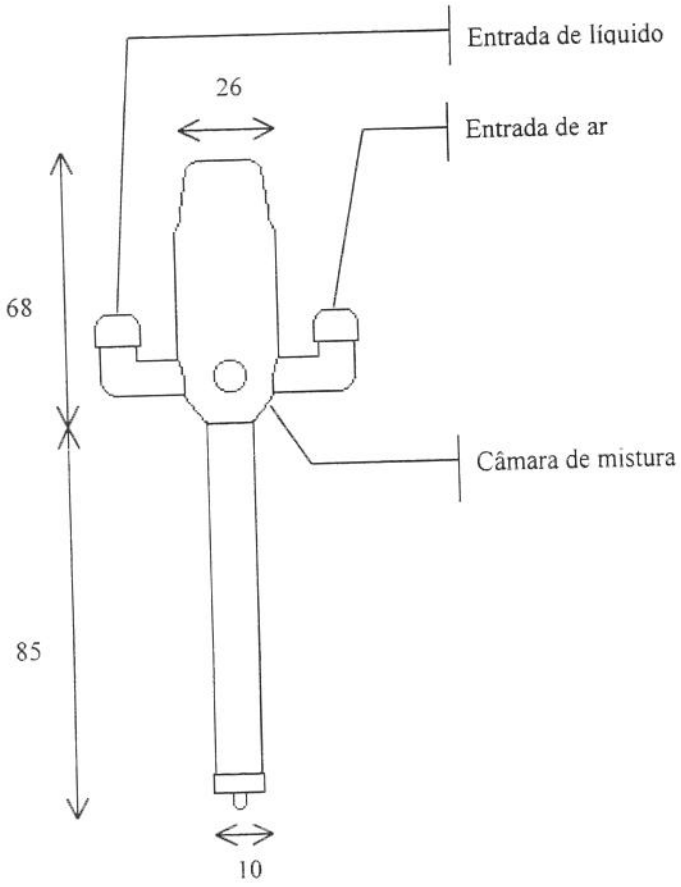


Figura 6. Aspersor de Gelatina e Pectina (unidade de medida: milímetro)



Aspersor de $CaCl_2$

Figura 7. Aspersor de $CaCl_2$ (unidade de medida: milímetro)

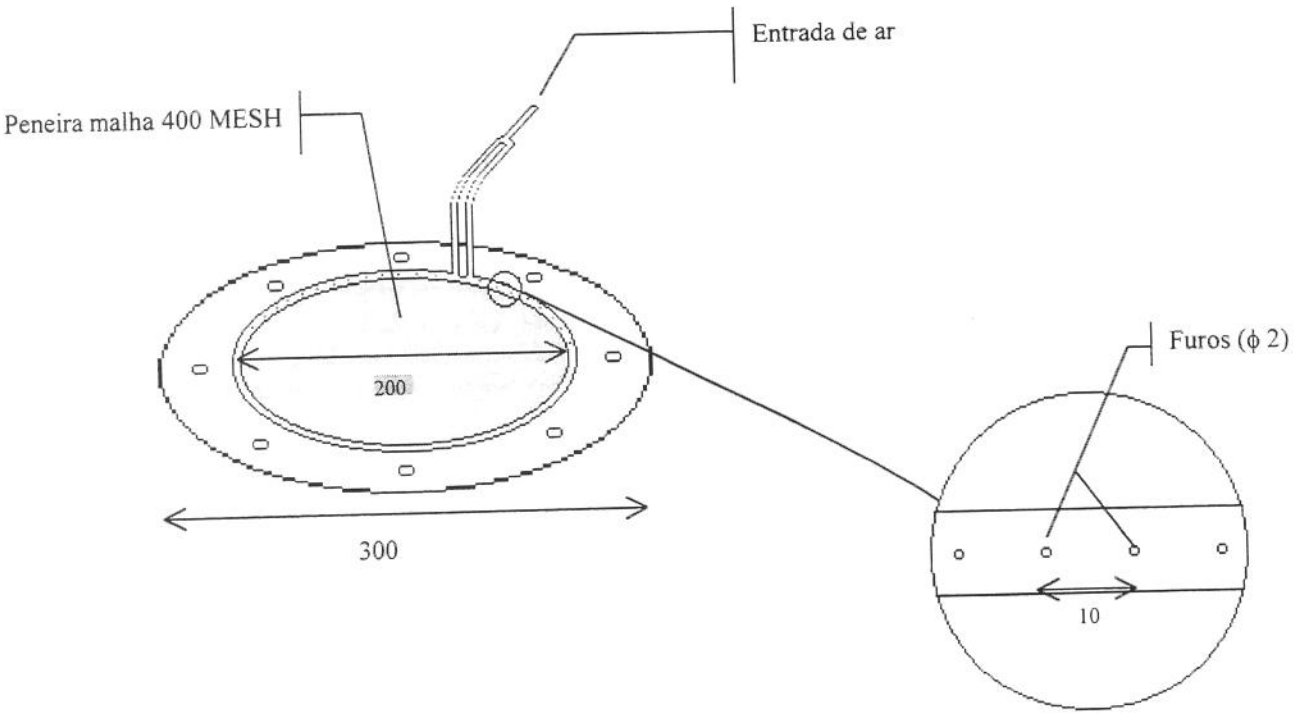


Figura 8. Peneira em datalhe (unidade de medida: milímetro)

Para o controle de vazão do ar de secagem, além da abertura de ar do soprador, foi conectado à câmara de secagem um manômetro constituindo em um tubo em U com água no qual uma das extremidades foi conectada à câmara. Com o auxílio de uma escala milimetrada foi possível controlar a vazão de ar através da diferença de altura entre as colunas.

O controle de vazão dos dois tipos de aspersores foi feito através de manômetros analógicos conectados à linha de ar dos aspersores. No caso do aspersor de gelatina e pectina (**Figura 6**) somente uma válvula controlava a entrada de ar. O bico aspersor foi conectado a um erlenmeyer através de um tubo de vidro e ao líquido através de um tubo de borracha. Para o controle da temperatura da solução de cobertura, o aspersor foi colocado sobre uma chapa de aquecimento com agitação magnética. A vazão do aspersor foi controlada através de três válvulas: entrada de ar para abertura da câmara de mistura líquido-ar, entrada de ar para a pulverização e entrada de líquido; que fazem parte do conjunto de pulverização modelo SUJ11 (**Figura 7**). Neste sistema o líquido é fornecido sob pressão e se mistura ao ar dentro do aspersor para produzir uma pulverização completamente atomizada. Este aspersor foi utilizado para aplicação de $CaCl_2$ a temperatura ambiente.

A escolha da vazão a ser utilizada durante o processo de recobrimento é de grande importância na qualidade do produto final. Uma vazão excessiva resulta em uma aglomeração das matrizes de amido podendo até destruir sua estrutura devido ao alto teor de umidade. Uma vazão muito baixa leva a um tempo de secagem muito grande expondo demasiadamente o óleo à oxidação. Para se determinar as vazões que resultariam em um recobrimento homogêneo foi adicionado um corante (anilina) às soluções de cobertura. Para auxiliar a observação da distância alcançada e o perfil do jato produzido pelos aspersores foi utilizada uma folha de papel de filtro. Além disso, a observação da distribuição da cor no produto final auxiliou a determinação das vazões a serem utilizadas durante o processo. No caso do recobrimento com pectina no qual é aplicado conjuntamente $CaCl_2$ como agente gelificante utilizou-se anilina de cores diferentes para as duas soluções.

Para a secagem foi utilizada temperatura de 25°C. Depois de completada a adição do material de cobertura, as amostras permaneceram no equipamento por mais 20min para secagem final do produto.

A formulação e as condições de operação usadas nas diferentes amostras é descrita na **Tabela 2**.

Tabela 2. Formulação e condições de operação.

	Gelatina	Pect. 0,4%*		Pect. 0,8%*	
Quant. de amostra	400g	400g		400g	
Conc. da solução de cobertura	1%	Pectina 1%	CaCl2 2%	Pectina 1%	CaCl2 2%
Quant. de sol. Aplicada	320g	120g	40g	240g	80g
Vazão de sol. Cobertura	132g/h	132g/h	132g/h	132g/h	132g/h
Tempo de processo**	2,7h	1,5h		2,7h	

*Porcentagem em relação ao peso do produto seco inicial.
**Descontado o tempo de reposição de material do ciclone e da troca de aspersor durante o recobrimento com pectato de cálcio.

6.1.1 Curva de Secagem

Para se avaliar a eficiência do secador foi determinada a curva de secagem conforme item 5.2.4. Como pode ser observado na Figura 9, as partículas atingiram a umidade de equilíbrio após três horas de secagem aproximadamente. O aumento da temperatura do ar de secagem poderia levar a uma melhor eficiência do secador. Porém devido a sensibilidade do produto encapsulado optou-se por trabalhar com o ar do soprador a temperatura ambiente.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

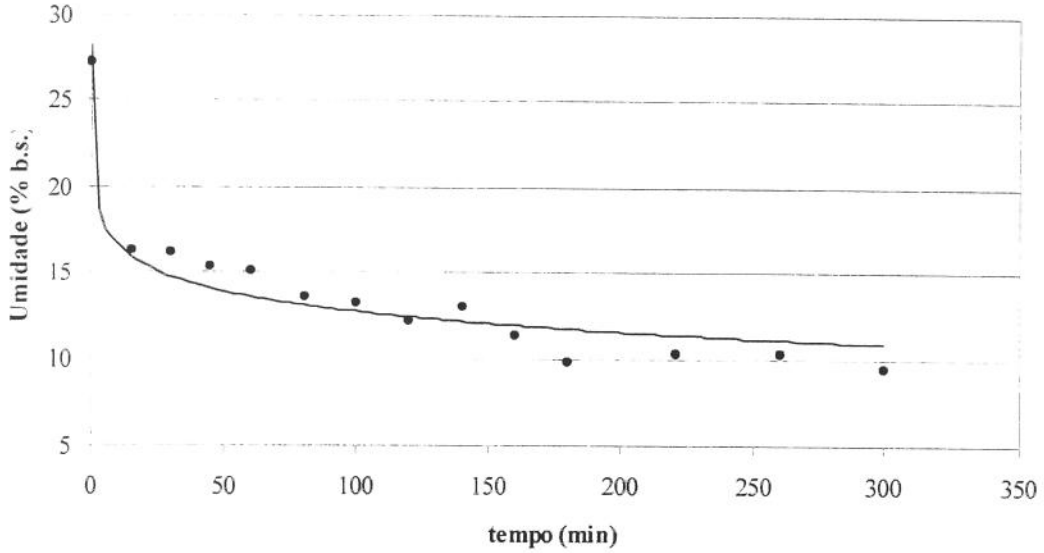


Figura 9. Curva de secagem do recobridor de partículas em leito fluidizado. (Temp. 25°C)

6.2 Morfologia das cápsulas

A formação de matrizes de amido capazes de absorver material de recheio em seus interstícios conforme procedimento descrito no item 5.2.1 foi bem sucedida. Como pode ser observado na Figura 10 e na Figura 11, os grânulos de amido se aglomeram formando esferas com cavidades vazias onde é absorvido o material de recheio. A Figura 12 ilustra uma esfera fragmentada onde é possível visualizar o interior da matriz e suas cavidades internas.

Conforme pode ser observado na Figura 13, as cavidades da esfera recoberta com gelatina 0,8% foram preenchidas proporcionando uma espécie de "vedação" a mesma. É possível notar que a superfície se tornou mais regular e a cápsula por sua vez mais esférica. Na Figura 14 e na Figura 15 aparece um fragmento de uma esfera que recebeu recobrimento de gelatina onde é possível observar o interior irregular da cápsula mostrando que o recobrimento foi superficial.

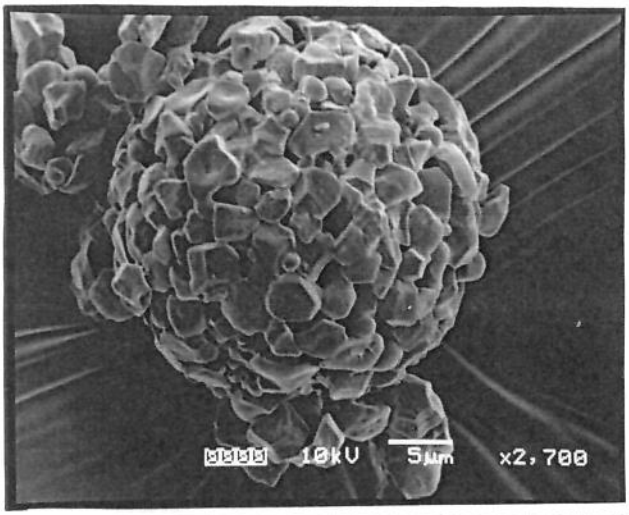


Figura 10. Microcápsula de amido sem recobrimento. Aumento: 2700x.

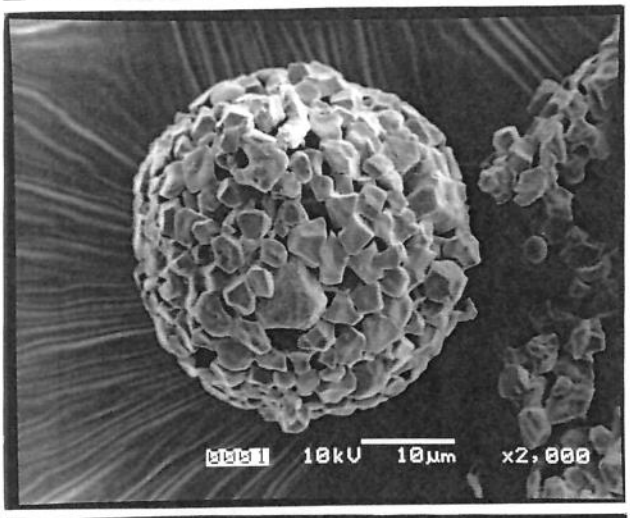


Figura 11. Microcápsula de amido sem recobrimento. Aumento: 2000x.

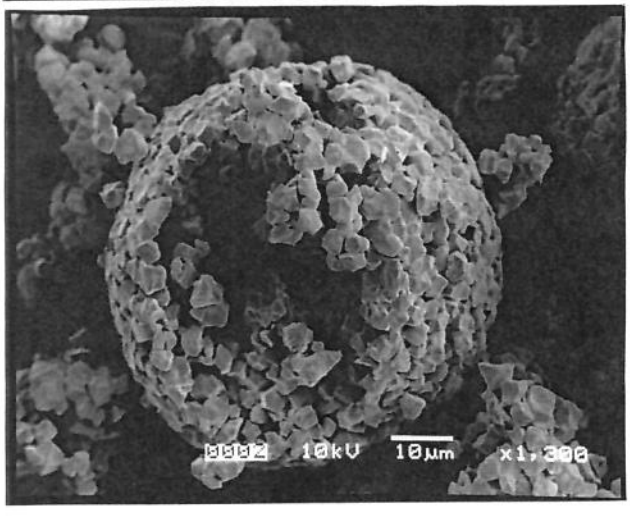


Figura 12. Microcápsula de amido sem recobrimento. Aberta. Aumento: 1300x.

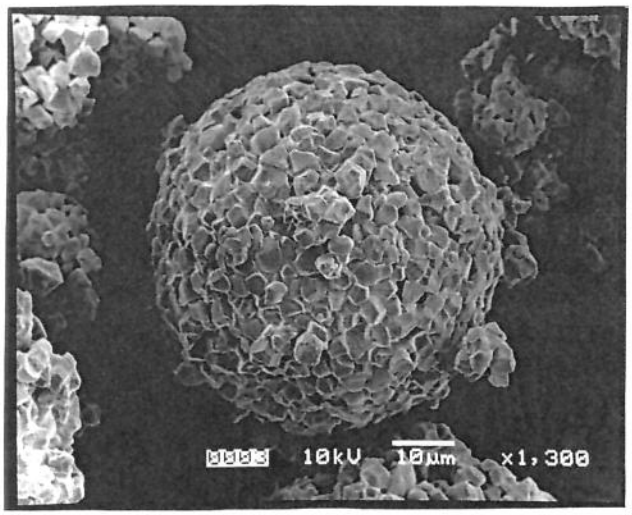


Figura 13. Microcápsula de amido recoberta com gelatina. Aumento: 1300x.

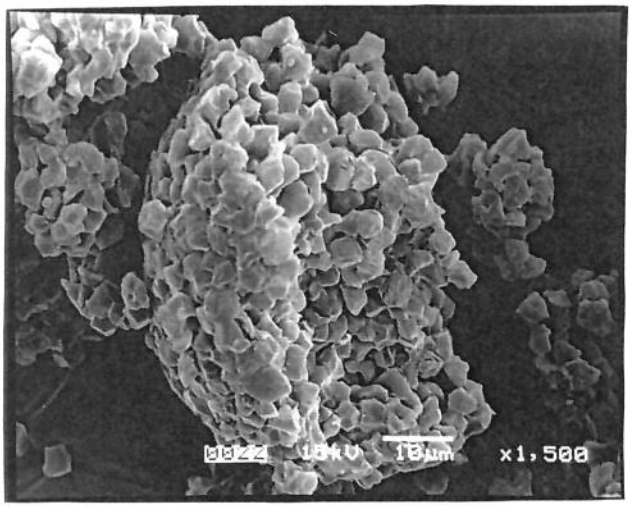


Figura 14. Microcápsula de amido recoberta com gelatina. Aberta. Aumento: 1500x.

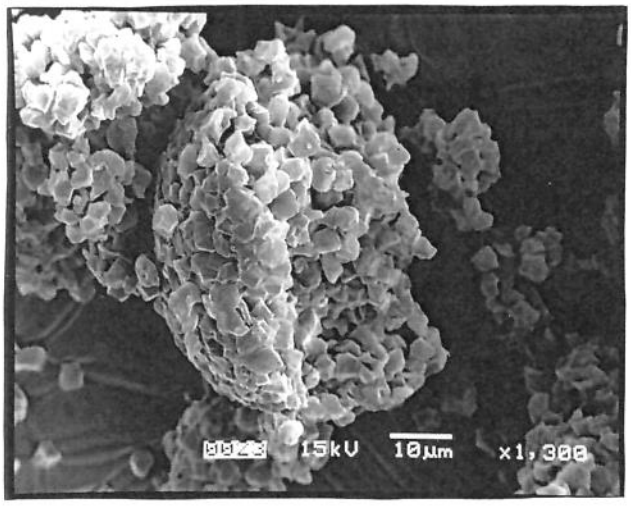


Figura 15. Microcápsula de amido recoberta com gelatina. Aumento: 1300x.

Na Figura 16 e na Figura 17, como no caso das cápsulas recobertas com gelatina, pode ser observado o preenchimento das cavidades e a formação de superfícies mais regulares nas cápsulas recobertas com pectato de cálcio 0,4%. O interior destas cápsulas fragmentadas, também como no caso anterior, não foi atingido pelo pectato de cálcio como pode ser notado na Figura 18 e na Figura 19.

As cápsulas formadas pelo recobrimento com pectato de cálcio 0,8% apresentaram uma superfície bem mais irregular do que as anteriores. Embora se note que há um preenchimento superficial das cavidades da cápsula, a esfericidade é bem inferior às cápsulas recobertas com gelatina e com pectato de cálcio 0,4%, como pode ser observado na Figura 20, Figura 21 e na Figura 22. Isto pode ser devido à um maior teor de umidade ao qual foram submetidas durante o processo de recobrimento causando deformação à estrutura da cápsula durante o processo de secagem.

Embora as cápsulas discutidas acima já estivessem preenchidas com óleo de peixe, não foi possível observar a sua presença nas cavidades das mesmas pelas imagens captadas pela microscopia eletrônica de varredura. Além disso devido à estrutura irregular da matriz não foi possível se estimar a espessura do recobrimento.

6.3 Tamanho de Partícula

Como pode ser observado na **Tabela 3**, o tamanho médio das partículas sem qualquer cobertura foi de 69,40μm estando dentro da faixa de tamanho de partículas produzida por *spray drying* conforme apresentado na **Tabela 1** (item 4.5.3) e observado por CHANG *et al.* (1988) e THIES (1995). De acordo com a **Figura 23**, o histograma das amostras sem cobertura, apresenta uma distribuição de tamanho de partículas unimodal conferindo uma produção homogênea de partículas pelo processo de *spray drying*.

Segundo CHANG *et al.* (1988) o aumento do tamanho das partículas resulta numa redução da área da superfície conferindo em uma melhora na retenção e estabilidade porém é acompanhado de um maior grau de imperfeição da superfície da partícula o que leva a uma redução da proteção quanto a oxidação.

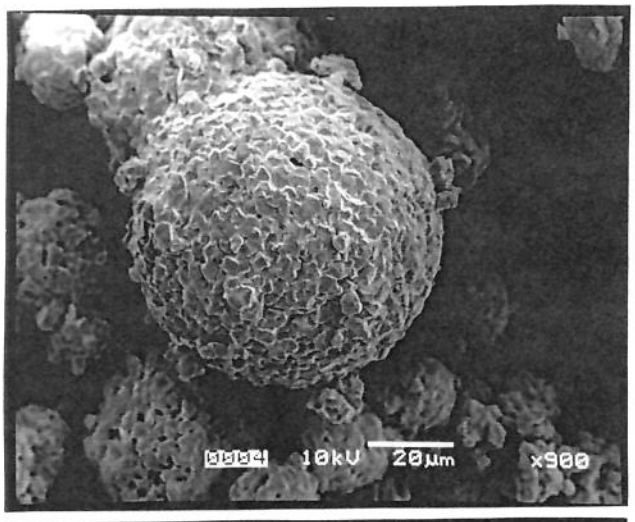


Figura 16. Microcápsula de amido recoberta com pectato de cálcio 0,4% (p/p). Aumento: 900x.

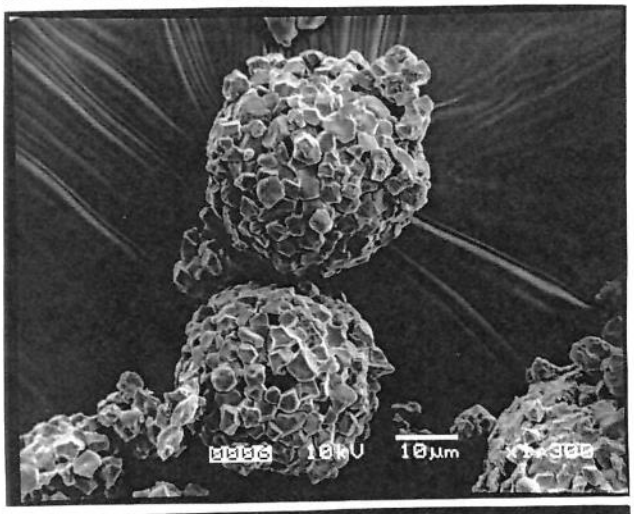


Figura 17. Microcápsula de amido recoberta com pectato de cálcio 0,4% (p/p). Aumento: 1300x.

Figura 18. Microcápsula de amido recoberta com pectato de cálcio 0,4% (p/p). Aberta. Aumento: 1100x.

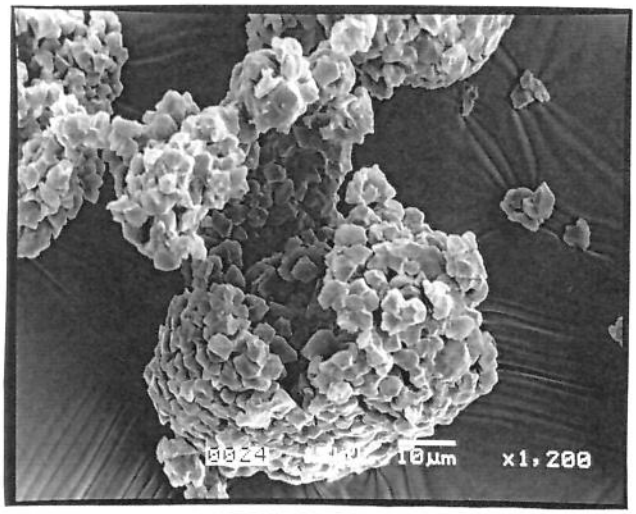


Figura 19. Microcápsula de amido recoberta com pectato de cálcio 0,4% (p/p). Aberta. Aumento: 1200x.

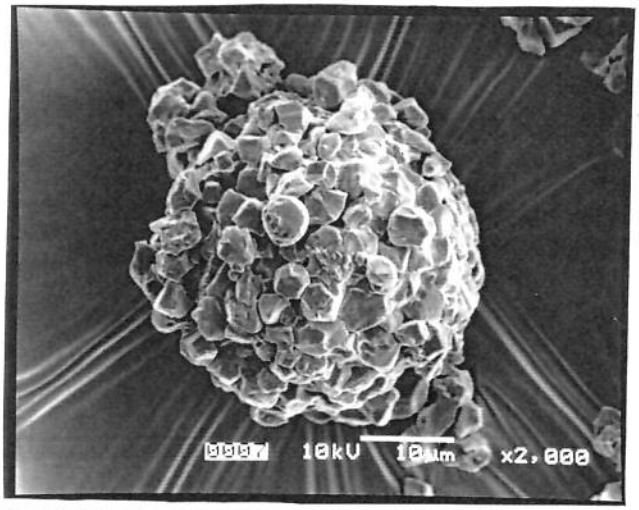


Figura 20. Microcápsula de amido recoberta com pectato de cálcio 0,8% (p/p). Aumento: 2000x.

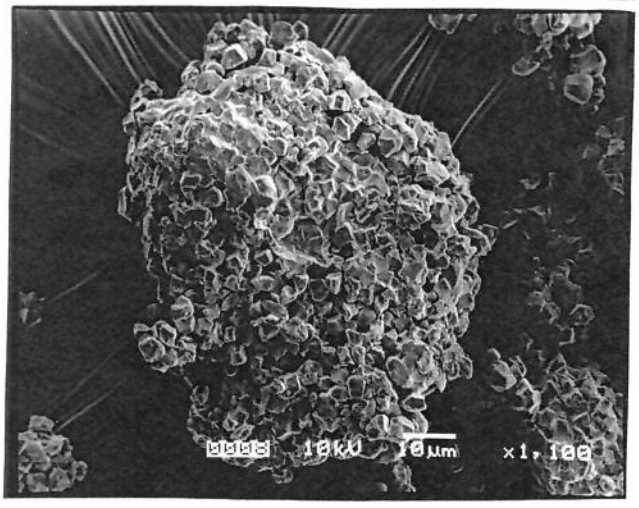


Figura 21. Microcápsula de amido recoberta com pectato de cálcio 0,8% (p/p). Aumento: 1100x.

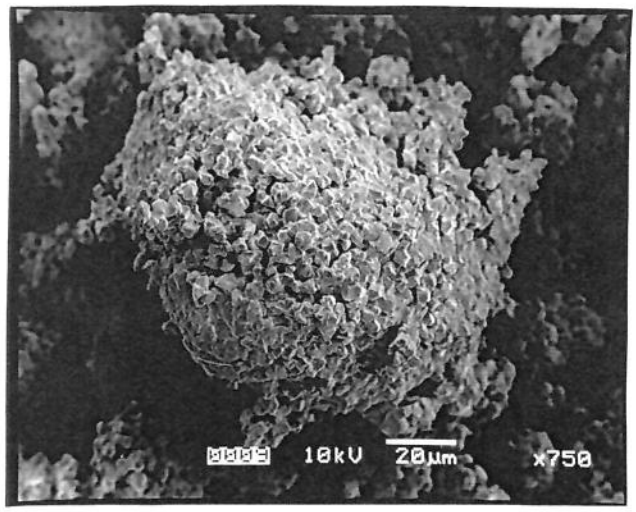


Figura 22. Microcápsula de amido recoberta com pectato de cálcio 0,8% (p/p). Aumento: 7500x.

A densidade muito baixa destas partículas conferiu um comportamento durante a fluidização característico de partículas de categoria C (item 4.4.2), segundo GELDART (1972), isto é, partículas que apresentam fluidização extremamente difícil com o gás tendendo a abrir canais através do leito, tornando a distribuição muito desuniforme. Para melhorar esta distribuição foi aplicada a estas partículas uma corrente de gás auxiliar perpendicular ao fluxo do gás de fluidização, que proporcionou uma maior agitação das partículas e consequentemente uma melhora considerável na fluidização.

Tabela 3. Distribuição do tamanho e tamanho médio das partículas com seus respectivos desvios padrão.

	Controle	Gelatina	Pect. 0,4%	Pect. 0,8%
(Q=10.00%) [μm]	$26,83^{a*}$ *0,42*	$30,00^{b}$ *1,21*	$36,50^{c}$ *1,81*	$36,20^{c}$ *0,60*
(Q=50.00%) [μm]	$59,30^{d}$ *1,06*	$88,40^{e}$ *3,04*	$94,17^{e}$ *1,29*	$120,43^{f}$ *8,90*
(Q=80.00%) [μm]	$96,77^{g}$ *1,90*	$202,50^{h}$ *3,18*	$191,80^{h}$ *6,46*	$223,10^{i}$ *8,87*
(Q=90.00%) [μm]	$129,13^{j}$ *1,66*	$240,77^{l}$ *3,97*	$233,80^{l}$ *9,37*	$257,13^{m}$ *4,46*
(Q=95.00%) [μm]	$159,60^{n}$ *4,40*	$262,37^{o}$ *4,94*	$258,43^{o,p}$ *9,05*	$276,80^{p}$ *3,56*
Xm [μm]	$69,40^{q}$ *1,22*	$115,13^{r}$ *2,57*	$115,15^{r}$ *3,61*	$135,07^{s}$ *5,86*

* Letras iguais na horizontal não diferem significativamente a um nível significância de 5% (Teste de Tukey)

O aumento significativo do tamanho em cada faixa de distribuição e do tamanho médio das partículas apresentado pelas amostras recobertas indica que houve recobrimento e/ou aglomeração destas partículas durante o processo de recobrimento em leito fluidizado, conforme pode ser observado na **Tabela 3** através da variação do tamanho médio (Q=50.00%). A análise estatística de diferenças de médias (Teste de Tuckey, 5% de significância) mostrou que somente o tamanho médio das amostras de gelatina e pectato de cálcio 0,4% não diferiu significativamente.

Conforme pode ser observado na **Figura 24**, a distribuição do tamanho das partículas que receberam cobertura de gelatina apresentou-se bimodal com acúmulo de partícula com tamanho de 60 e 200μm. Como a distribuição de tamanho de partículas

sem cobertura apresentou-se unimodal com acúmulo de partículas com tamanho de 60μm (**Figura 23**), é provável que parte das microcápsulas que passaram pelo processo de recobrimento com gelatina permaneceram sem cobertura.

Um perfil semelhante pode ser notado nos histogramas de distribuição de tamanho de partícula de amostras recobertas com pectato de cálcio 0,8% (**Figura 26**), porém neste caso o histograma apresenta um maior acúmulo em partículas com tamanho em torno de 200μm, conferindo a estas partículas uma maior quantidade de partículas recobertas ou uma maior aglomeração de partículas.

No histograma de distribuição de tamanho de partícula de amostras recobertas com pectato de cálcio 0,4% (**Figura 25**) podem ser observado até três tamanhos de partículas predominantes o que revela uma distribuição menos uniforme do produto final.

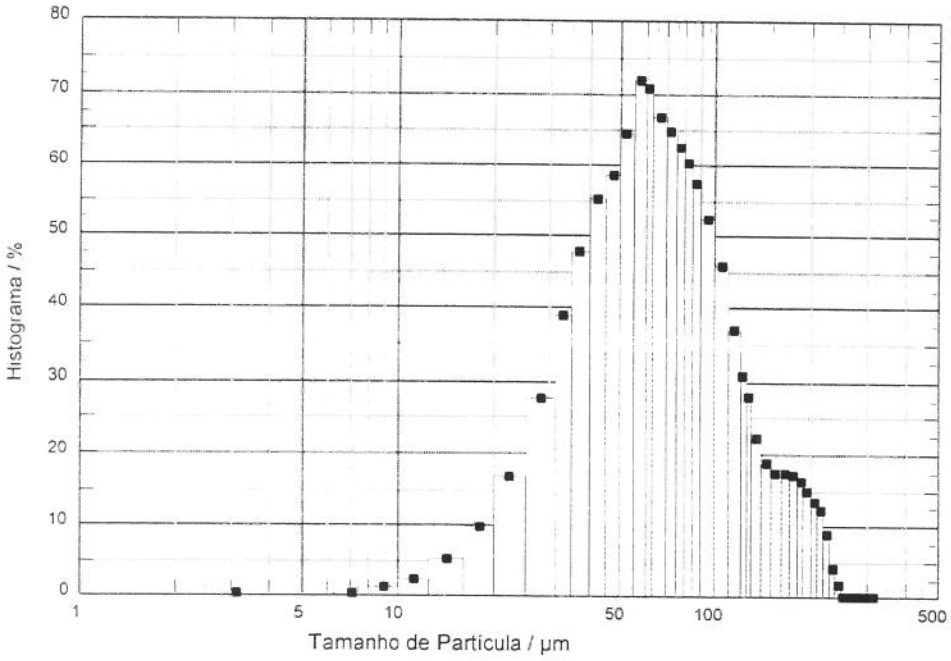


Figura 23. Histograma de distribuição de partículas das microcápsulas que não receberam cobertura.

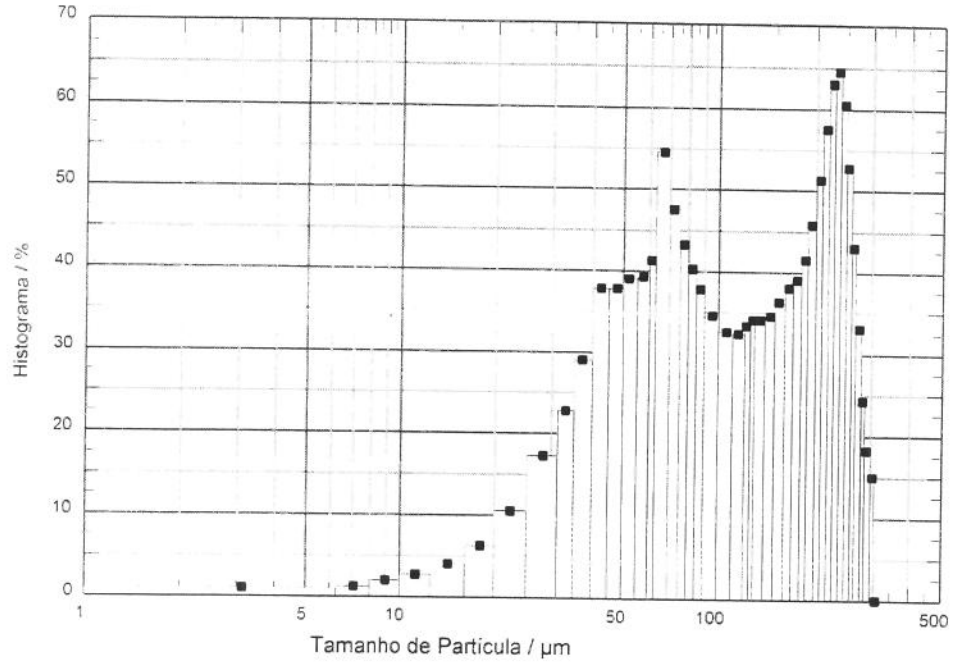


Figura 24. Histograma de distribuição de partículas das microcápsulas recobertas com gelatina.

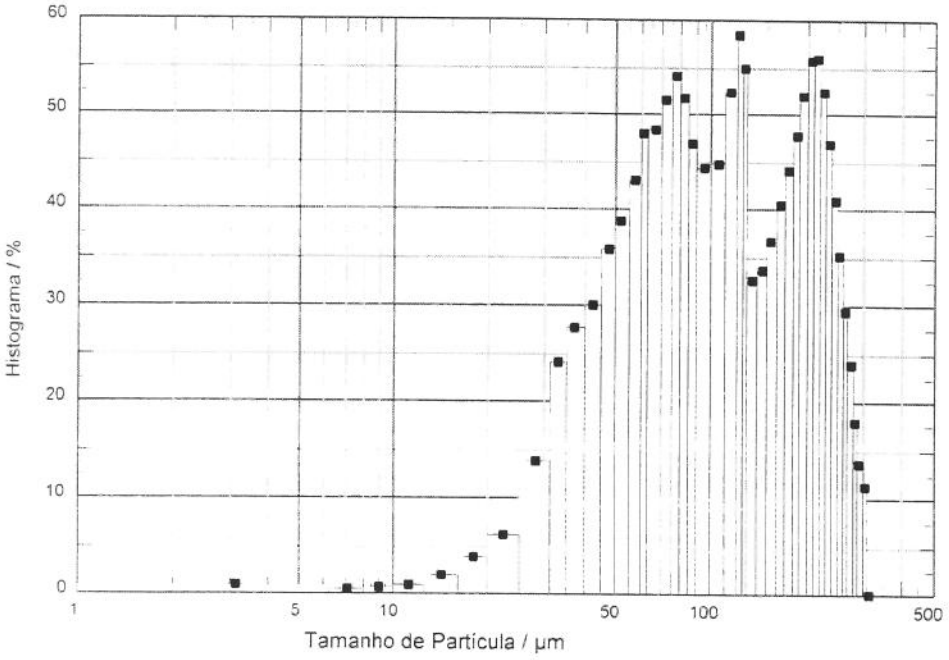


Figura 25. Histograma de distribuição de partículas das microcápsulas recobertas com pectato de cálcio 0,4% em relação ao peso do produto seco.

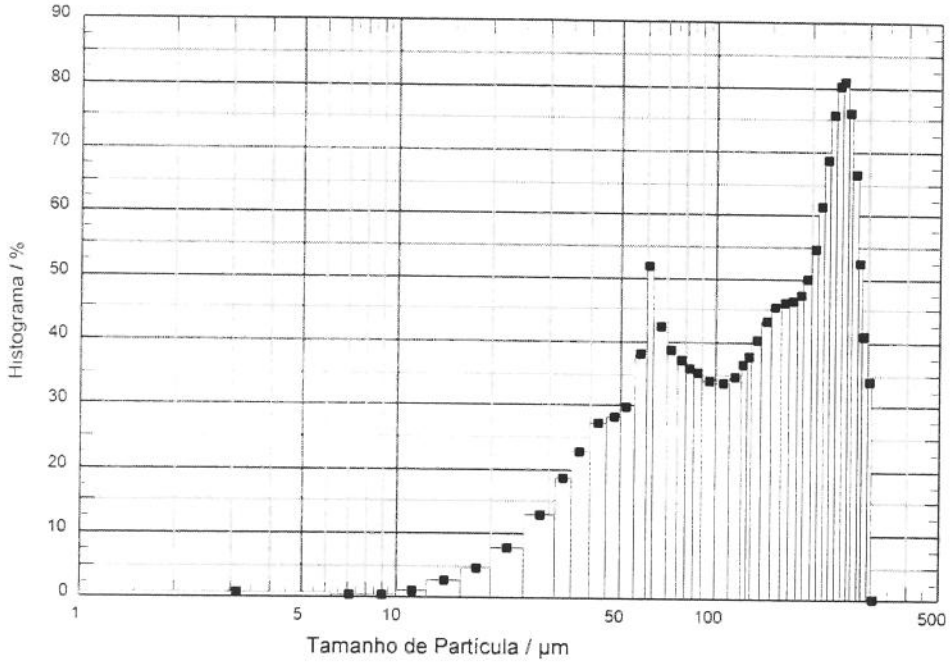


Figura 26. Histograma de distribuição de partículas das microcápsulas recobertas com pectato de cálcio 0,8% em relação ao peso do produto seco.

6.4 Retenção

Conforme pode ser observado na **Tabela 4**, a adição de óleo por adsorção às matrizes de amido (item 5.2.2) foi bem sucedida, apresentando uma retenção de óleo após o processo de recobrimento superior a 80%. As perdas de óleo se devem, provavelmente, ao arraste deste composto pelo ar de secagem durante o processo de recobrimento.

Tabela 4. Concentração final e retenção de óleo durante processamento no recobridor em leito fluidizado.

	Óleo (%)*	σ	Retenção (%)**	σ
Controle	19,10	0,17	-	-
Gelatina	16,97	0,25	$88,87^{a***}$	0,52
Pect.0,4%	16,01	0,21	$83,81^{b}$	0,36
Pect.0,8%	16,41	0,30	$85,92^{b}$	0,80

* Percentagem de óleo em relação ao peso da amostra.
** Retenção de óleo após o recobrimento.
*** Letras iguais não diferem significativamente a um nível significância de 5% (Teste de Tukey)

A análise estatística de diferenças de médias (Teste de Tukey, 5% de significância) indicou que as amostras recobertas com gelatina apresentaram uma retenção significativamente superior às amostras recobertas com pectato de cálcio. O processo de recobrimento das amostras de pectato de cálcio mais longo devido às paradas periódicas para a substituição dos aspersores de pectina e de $CaCl_2$ levou a uma formação mais lenta da cápsula em relação às recobertas com gelatina e pode ter sido responsável por esta diferença significativa.

6.5 Estabilidade

A estabilidade do óleo de peixe encapsulado foi avaliada através do Índice de Peróxido apresentado pelas amostras durante o ensaio de vida útil com armazenamento em estufa. Como pode ser observado na **Figura 27**, depois de um aumento inicial, o teor de Peróxido do óleo atinge um valor máximo e, então declina. Este comportamento foi observado anteriormente por NAWAR (1996).

Segundo HUDSON e GORDON (1994) embora os peróxidos e os hidroperóxidos formados nos óleos e gordura não tenham sabor, sua presença é um indicador seguro da inevitável alteração de aroma e sabor que irá se perceber. Como são muito instáveis se quebrarão a temperatura ambiente para produzir uma variedade de moléculas de cadeias menores, especialmente compostos carbonila, que alteram o aroma e gosto característico do óleo. HUDSON e GORDON (1994) afirmam que o Índice de Peróxido é um indicador muito sensível dos primeiros estágios da deterioração oxidativa. Porém a temperaturas suficientemente elevadas enquanto o oxigênio está sendo absorvido, os peróxidos estão sendo decompostos mais rapidamente do que sendo gerados. Assim, óleos podem ter alteração de sabor, curtos períodos de indução mas possuir baixos Índices de Peróxidos.

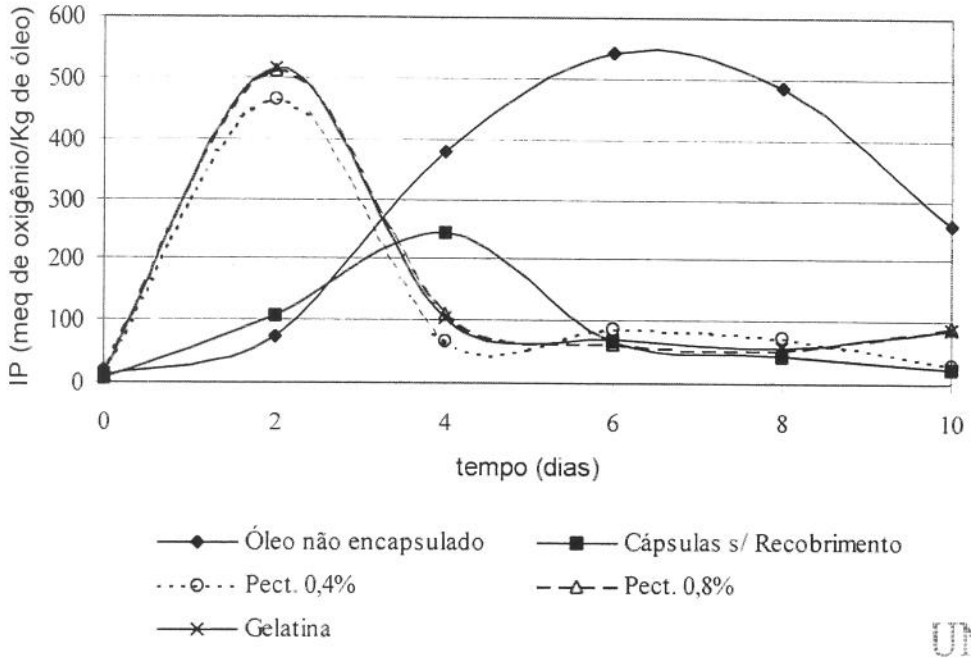
ROSSELL (1994) afirma que assim como em muitos outros métodos, a determinação do Índice de Peróxido é altamente empírica e qualquer variação no procedimento pode levar a resultados imprecisos. A determinação do Índice de Peróxido não tem sido aconselhada para avaliação da qualidade de óleos altamente insaturados.

Isto, provavelmente, devido ao fato dos peróxidos inicialmente formados serem altamente insaturados e instáveis, fazendo com que reajam rapidamente e formem produtos secundários da oxidação.

Os perfis das curvas de peróxido obtidas (**Figura 27**) foram semelhantes aos obtidos por SHIMADA, ROOS e KAREL (1991) trabalhando com sistemas encapsulados a base de lactose e gelatina, utilizando metil linoleato como recheio e acompanhando a formação de peróxidos em diferentes condições de temperatura.

As cápsulas apresentaram uma baixa estabilidade à oxidação. As amostras de óleo não encapsuladas apresentaram uma estabilidade superior às encapsuladas, atingindo uma taxa máxima de oxidação no sexto dia, como pode ser observado na **Figura 27**. Esta superioridade se deve, provavelmente, ao aumento da superfície de contato do óleo nas amostras encapsuladas. Efeito semelhante foi observado por BOLTON e REINECCIUS (1992) em estudo de *shelf-life* (limoneno) através do acompanhamento dos produtos de oxidação formados, observando tempos de vida útil muito menores quando o *flavor* foi espalhado finamente sobre o carregador comparado às taxas observadas para o limoneno livre, justificando a ocorrência também pelo aumento da superfície de contato e conseqüentemente maior exposição ao oxigênio.

A análise estatística de diferenças de médias (Teste de Tukey, 5% de significância) indicou que, as amostras recobertas apresentaram uma taxa de oxidação superior às amostras sem cobertura antes de serem levadas à estufa (dia 0), conforme pode ser observado na **Tabela 6**. Este fato pode ter sido provocado pela exposição dessas microcápsulas a um fluxo de ar intenso durante o processo de cobertura.



UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Figura 27. Índice de Peróxido apresentado pelas amostras.

As amostras recobertas atingiram o valor máximo de oxidação no segundo dia enquanto as amostras sem cobertura só atingiram o valor máximo no quarto dia. Conforme explicado anteriormente, a alta carga de oxigênio a que foram expostas essas cápsulas durante o processo de recobrimento levou a uma aceleração no processo de oxidação do óleo fazendo com que em dois dias estivesse praticamente totalmente oxidado. Já as amostras não recobertas apresentaram uma taxa de oxidação mais lenta devido a concentração mais baixa de oxigênio no óleo contido nas cápsulas, apesar da grande superfície de contato a que este óleo foi exposto. Além disso, outro fator que pode ter levado a uma estabilidade inferior nas amostras recobertas foi o teor de umidade apresentado depois do processo de recobrimento como pode ser observado na **Tabela 5**. As amostras recobertas apresentaram um teor de umidade bem superior ao das amostras não recobertas, o que pode ter contribuído para um aumento na taxa de oxidação obtido por essas amostras.

Tabela 5. Umidade das amostras e seus desvios padrões (base seca)

	Umidade (% b.s.)	σ
Controle	$6,40^{a}$	0,14
Gelatina	$12,81^{b}$	2,35
Pect. 0,4%	$12,30^{b}$	0,59
Pect. 0,8%	$12,51^{b}$	0,08

* Letras iguais não diferem significativamente a um nivel significância de 5% (Teste de Tukey)

As amostras de pectato de cálcio 0,4% apresentaram uma estabilidade ligeiramente mais alta que as demais amostras recobertas. Isto se deve, provavelmente, a menor exposição ao oxigênio durante o processo de cobertura das cápsulas.

Tabela 6. Estabilidade do óleo de peixe encontrado nas amostras submetidas ao teste de vida de prateleira expressa em miliequivalente de oxigênio por 1000g de amostra.

	Tempo (dia)					
	0	**2**	**4**	**6**	**8**	**10**
Branco*	9,9	72,3	377,7	544,1	487,7	257,4
Controle	6,8	106,9	243,0	66,7	44,6	24,5
Gelatina	12,4	516,5	102,3	71,9	58,2	85,9
Pectina 0,4%	16,2	466,1	68,0	87,6	72,1	29,1
Pectina 0,8%	21,0	512,4	111,9	64,7	55,2	89,2

*Amostras de óleo sem encapsulamento.

Através da análise cromatográfica realizada não foi possível detectar diferenças significativas na composição do óleo de peixe durante o tempo em que as amostras não encapsuladas foram submetidas ao teste de vida-de-útil conforme pode ser observado na **Tabela 7**.

Tabela 7. Composição de ácidos graxos do óleo de peixe não encapsulado submetido a teste de vida-de-prateleira.

	Tempo (dia)				
	0	**2**	**4**	**6**	**8**
C-14	6,0551	6,4602	6,7756	6,6108	7,6062
C-16	16,4521	16,9084	17,1668	16,8715	16,6243
C-16.1	8,9231	9,0461	8,9318	9,7263	9,7077
C-18	3,1664	3,4930	3,5178	3,0877	1,3546
C-18.1	13,4744	14,3968	14,0260	12,7360	13,0758
C-18.2	1,0766	1,0990	1,0880	1,1463	1,0884
C18.3	0,6299	0,4691	0,5498	0,2694	0,6245
C18.4n-3	2,1560	1,9703	2,0393	2,3095	2,0987
C-20	0,3821	0,4340	0,4400	0,3399	0,4088
C-20.1n-9	1,5449	1,6230	1,5863	1,6345	1,5926
C-20.2n-6	0,1776	0,1756	0,1657	0,1878	0,1556
C-20.3n-6	0,1394	0,1504	0,1498	0,1598	0,1581
C-20.4n-6	0,9797	1,0085	1,0180	0,9656	1,0067
C-20.3n-3	0,3042	0,5267	0,3697	0,3100	0,2429
C-20.4n-3	0,4222	-*	-	-	-
C-22.1	1,4372	1,8223	1,6299	-	-
C-21.5n-3	0,6650	0,6623	0,6601	0,6780	0,5884
C-22.5n-6	0,3294	0,3147	0,3053	0,2909	0,2679
C-22.5n-3	2,2587	2,2205	2,2642	0,4423	2,0497
C-22.6n-3	12,6418	11,9900	12,2362	12,0631	11,0195
C-20.5n-3	16,8635	15,9651	16,3987	16,9264	15,5704

*Composto não detectado durante análise cromatográfica.

Segundo PRIOR e LÖLIGER (1994) a determinação da composição por cromatografia gasosa de ácidos graxos assim como seus derivados metil esteres, é uma técnica comumente usada no estudo de lipídios. Como os ácidos graxos são substratos básicos da oxidação de lipídios seria lógico esperar que seu consumo correspondesse ao progresso da oxidação. Entretanto esta técnica não é muito sensível: lipídios podem tornar-se rançosos a níveis muito baixos de oxidação (<0,00002%) e é analiticamente extremamente difícil medir tais diferenças em grandes quantidades.

7. Conclusões

- Apesar da dificuldade de fluidização das partículas que se encontram na faixa de tamanho estudada, a construção do equipamento fluidizador/secador foi bem sucedida. A partir de partículas de suporte com tamanho médio de 60μm foi possível obter um aumento no tamanho médio das partículas após o recobrimento com todos os tipos de cobertura

- Após o término do processo de pulverização e secagem, os rendimentos em termos da porcentagem de óleo retido foram altos, com variação entre 83,8 e 88,9%. Maiores rendimentos foram obtidos para cobertura com gelatina, provavelmente devido à utilização de somente um sistema de aspersão.

- A esperada proteção ao material de recheio com aumento da espessura de parede não foi observada considerando o sistema modelo utilizado. Independente das coberturas e do tempo de pulverização, o aparecimento de peróxidos foi sempre maior em relação ao suporte não recoberto. Todos os tratamentos estudados apresentaram alto teor de peróxidos devido provavelmente à exposição das partículas ainda sem cobertura ao fluxo de ar intenso durante o processo de recobrimento.

- A observação da morfologia das cápsulas de amido mostrou o preenchimento dos interstícios com material de cobertura e a não formação de uma parede contínua. A observação das cápsulas quebradas indicou que a morfologia do suporte se aproximava mais de um aglomerado do que uma matriz com espessura de parede definida.

- O experimento indicou que a escolha de recheios altamente suscetíveis à oxidação não é adequada para o suporte considerado. No entanto, dada à possibilidade de

controlar a espessura de parede, este tipo de suporte poderá ser otimizado para outros recheios menos suscetíveis a presença de oxigênio.

8. Bibliografia

ANANDARAMAN, S., REINECCIUS, G.A. Stability of Encapsulated Orange Peel Oil. **Food Technology.** Chicago. n.11, p.88-93. 1986.

BALASSA, L.L., FANGER, G.O. Microencapsulation in Food Industry. **CRC Critical Reviews in Food Technology**. v.2. n.2. p.245-265. 1971.

BLIGH, E.G., DYER, W.J. A Rapid Method of Total Lipid Extration and Purification. **Can. Journ. Biochem. Physiol.** Ottawa. v.37. p.911-917. 1959.

BOLTON, T.A., REINECCIUS, G.A. The Oxidative Stability and Retention of Limonene Based Model Flavor Plated an Amorphous Silica and Other Selected Carriers. **Perfumer & Flavorist**. v.17. n.2. p.1-20. 1992.

BONBEN, J.L., BRUIN, S., THIJSSEN, H.A.C., MERSON, R.L. Aroma Recovery and Retention in Concentration and Drying of Foods. **Advan. Food Research**. New York. v.20. n.1. 1973.

CHANG, Y.I., SCIRE, J., JACOBS, B. Effect of Particle Size and Microstructure Properties on Encapsulated Orange Oil, in **Flavor Encapsulation**,. Reineccius G.A., Risch, S.J, eds. ACS Symposium Series No 370. American Chemical Society, Washigton, DC, 1988.

DAPPERT, T., THIES, C. Statistical Models for Controlled Release Microcapsules : Rationale and Theory. **Journal Membrane Sci**. v.4. n.99. 1978

DONBROW, M., HOFFMAN, A., BENITA, S. Variation of Population Release Kinetics in Polydisperse Multiparticulate Systems (Microcapsules, Microspheres, Droplets, Cells) with Heterogeneity of One, Two or Three Parameters in Population of Individuals. **Journal Pharm. Pharmacol**. v.40. p.93-96. 1988.

DUMOULIN, E., BIMBENET, J.J. Spray Drying and Quality Changes, in The Properties of Water in Foods.

DZIEZAK, J.D., Microencapsulation and Encapsulated Ingredients. **Food Technology**. Chicago. v.42. n.4. p. 136. 1988.

FANTONI, C.M.;CUCCIO, A.P.; BARRERA-ARELLANO, D. Brazilian Encapsulated Fish Oils: Oxidative Stability and Fatty Acid Composition. **Journal of the American Oil Chemists´ Society.** Champaign. v.73(2). p.251-253. 1996.

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

FRANKEL, E.N. Lipid Oxidation: Mechanism, Products and Biological Significance. **Journal of the American Oil Chemists´ Society.** Champaign. v.61. n.12. p.1908-1917. 1984.

GELDART, D. The Effect of Particle Size and Size Distribution on The Behavior of Gas-fluidized Beds. **Powder Technology**. v.6 p.201-215. 1972.

HOVMAND, S. **Fluidized Bed Drying** in Handbook of Industrial Drying. Arun S. Mujumdar. Marcel Dekker Inc. New York. 742p. 1995.

HOWARD, J.R. **Particles and Fluidization** in Fluidized Bed Technology: Principles and Applications. J.R.Howard. Adam Hilger. Bristol. 1989.

HUDSON, B.J.F., GORDON, M.H. **Evaluation of oxidative rancidity**. In: Rancidity in Foods. J.C. Allen e R.J. Hamilton. Blackie Academic & Professional. Glasgow. 3ed. 1994.

JACKSON, L.S., LEE,K. Microencapsulation and The Food Industry. **Lebensmittel-Wissenschaft Technologie**. Londres. v.24. n.4. p.289-297. 1991.

JOHNSON, J.D., VORA J.D. Natural Citrus Essences. **Food Technology.** Chicago n. 12. p. 92-97. 1983.

JOSEPH, J.D., ACKMAN, R.G. Capillary Column Gas Chromatographic Method for Analysis of Encapsulated Fish Oil Ethyl Ester: Collaborative Study. **Journal of AOAC International**. Arligton. V.75. n.3. 1992.

KAREL, M., LANGER, R.. Controlled Release of Food Ingredients, em **Flavor Encapsulation**,. Reineccius G.A., Risch, S.J, eds. ACS Symposium Series No 370. American Chemical Society, Washigton, DC, 1988.

KAREL, M., BUERA, M.P. Glass Transition and Its Potential Effects on Kinetics of Condensation Reactions and in Particular on non-enzymatic Browning. Em **The Maillard Reactions in Chemistry, Food and Health**; Labuza, T.P., Reineccius,

G.A., Monnier, V.M., O'Brien, J.M., Baynes, J.W., eds.; Royal Chemistry Society, Londres. 1994.

KARMAS, R., KAREL, M. The effect of Glass Transition on Maillard Browning in Food Models. In **The Maillard Reactions in Chemistry, Food and Health**; Labuza, T.P., Reineccius, G.A., Monnier, V.M., O'Brien, J.M., Baynes, J.W., eds.; Royal Chemistry Society, Londres. 1994.

KIECKBUSCH, T.G., KING, C.J. Volatiles Loss During Atomization in Spray Drying. **AlChE Journal.** New York. v.26. n.5. p.718-725. 1980.

KIM, Y.D.,MORR,C.V. Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: spray-dried orange oil emulsion particles. **Journal Agriculture Food Chemistry**. Easton. v.44. p.1324-1320. 1996.

KUMINS, C.A. Transport through polymer films. **J. Polymer Science C**. v.10 n.1. 1965.

LEE, P.I. Controlled Release of Volatile Multicomponent Active Agents: Physical Consideration.. Second Workshop on the **Controlled Delivery in Consumer Products**. Controlled Release Society. May, p.13-15. 1992.

LIN, C.C., LIN, S.Y., HWANG, L.S. Microencapsulation of Squid Oil with Hydrophilic Macromolecules of Oxidative and Thermal Stabilization. **Journal of Food Science**. Chicago. v.60 n.1. 1995.

LINK, K.C., SCHLÜNDER, E.U. Fluidized Bed Spray Granulation and Film Coating A New Method For The Investigation of The Coating Process on a Single Sphere. **Drying Technology**. v.15 (6-8). p.1827-1843. 1997.

MELLENHEIM, C., PASSY, N. Choice of Packages for Foods with Specific Consideration of Water Activity, em Properties of Water in Foods. Simatos, D., Multon, J.L., Eds, Martinus Nijhoff, Dordrecht, The Netherlands, 1985.

NAWAR, W.W. **Lipids** em Food Chemistry 3ª.ed. Owen R. Fennema. Ed. Marcel Dekker Inc. New York. 1069p. 1996.

NORI, M.A. Ingredientes e Aditivos Microencapsulados na Indústria de Alimentos. **Engenharia de Alimentos**. São Paulo. v.1. n.6. p.33-34. 1996.

PEPPAS, N. Diffusional Release from Polymeric Carriers. Second Workshop on the **Controlled Delivery in Consumer Products**. Controlled Release Society. May, p.13-15. 1992.

PRIOR, E., LÖLIGER, J. **Spectrophotometric and Chromatographic Assays**. . In: Rancidity in Foods. J.C. Allen e R.J. Hamilton. Blackie Academic & Professional. Glasgow. 3ed. 1994.

REINECCIUS, G.A., COULTER. G. Flavor Retention During Drying. **J. Dairy Science**. Champaign. v.52. n. 8. 1969.

REINECCIUS, G.A. Flavor Encapsulation. **Food Reviews International**. Saint Paul. v.5. n.2. p.147-176. 1989.

REINECCIUS, G.A. Carbohydrates for Food Encapsulation. **Food Technology.** Chicago. n.3. p.144-146. 1991.

REINECCIUS, G.A. Controlled Release Techniques in Food Industry, in **Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients**,. Reineccius G.A., Risch, S.J, eds. ACS Symposium Series No 590. American Chemical Society, Washigton, DC, 1995.

RISH, S.J., REINECCIUS, G.A. Effect of Particle Size and Microstructure Properties on Encapsulated Orange Oil, in **Flavor Encapsulation**,. Reineccius G.A., Risch, S.J, eds. ACS Symposium Series No 370. American Chemical Society, Washigton, DC, 1988.

ROSSEL. J.B. **Measurement of Rancidity**. In: Rancidity in Foods. J.C. Allen e R.J. Hamilton. Blackie Academic & Professional. Glasgow. 3ed. 1994.

SALIB,N. A Review of Microencapsulation. **Pharmaceutical Industry**. v.39. n.5. p.506-512. 1997.

SHAHIDI, F., HAN, X., Encapsulation of food ingredients. **Critical Review in Food Science and Nutrition**. Boca Raton. v.33.n.6.p.501-547.1993.

SHIMADA, Y., ROOS, Y., KAREL, M. Oxidation of Methyl Linoleate Encapsulated in Amorphous Lactose-Based Food Model. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Easton. v.39. n.4. p.637-641. 1991.

SHUKLA, V., PERKINS, E.G. The Presence of Oxidative Polimeric Materials in Encapsulated Fish Oils. **Lipids**. Champaign. v.26. n.1. p. 23-26. 1991.

SINGH, R.P., HELDMAN, D.R., KIRK, J.R. Kinetics of Quality Degradation: Ascorbic Acid Oxidation in Infant Formula During Storage. **Journal Food Science**. Chicago. v.41. p.304-308. 1976.

SINGH, R.P. Scientific Principles of Shelf Life Evaluation in Shelf Life Evaluation of Foods. C.M.O. Man e A.A. Jones. Ed. Blackie Academic & Professional. 1994.

SIVETZ, M., FOOTE, T. The Coffee Processing Technology. A VI Publ. Westport, CT, 1963.

SOUTHWEST Research Institute. **A capability statement for microencapsulation**. San Antonio, 31p.1991.

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

TAGUSHI, K., IWAMI, K., IBUKI, F., KAWABATA, M. Oxidative Stability of Sardine Oil Embedded in Spray-dried Egg White Powder and Its Use for n-3 Unsaturated Fatty Acid Fortification of Cookies. **Biosci. Biotech. Biochem.** Tóquio. v.56. n.4. p.560-563. 1992.

THIJSSEN, H.A.C., MENTING, L.C., HOOGSTAD, B. Aroma Retention During the Drying of Liquid Foods. **Journal of Food Technology**. Chicago. v.5. p. 127-139. 1970.

THIJSEN, H.A.C. Optimization of Process Condition During Drying with Regard to Quality Factors. **Lebensmittel-Wissenschaft Technologie.** Londres. v.12. n.6. 1979.

THIES,C. How to Make Microcapsules Lecture and Laboratory Manual. St. Louis. Missouri. 1995.

TSAUR, L., ARONSON, M. P. Spray Coating and Spray Drying encapsulation: Role of Glass Transition Temperature and Latex Polymer Composition. *In:* **Polymeric Delivery Systems.** ACS Symposium Series No. 520. Washington. 1993.

WANASUNDARA, U.N., SHAHIDI, F. Stabilization of Seal Blubber and Manhaden Oils with Green Tea Catechins. **Journal of the American Oil Chemists´ Society.** Champaign. v.73(9). p.1183-1190. 1996.

WHORTON, C., REINECCIUS, G.A. Evaluation of Mechanisms Associated with The Release of Encapsulated Flavor Materials from Maltodextrin Matrices. **ACS Symposium Series No. 590**. Washington. p.143-160. 1995.

WHORTON, C. Factors Influencing Volatile Release from Encapsulation Matrices. **ACS Symposium Series No. 590.** Washington. p.134-142. 1995.

YATES, J.G. **Fluidization Characteristics of Powders** in Fundamentals of Fluidized-Bed Chemical Processes. The Thetford Press Ltd. Thetford. 1983.

ZHAO, J., WHISTLER, R.L. Spherical Aggregates of Starch Granules as Flavor Carrier. **Food Technology**. Chicago. v.48. n.7. p.104-105. 1994.

9. Apêndice

Índice de Figuras

Figura 1. Distribuição acumulada do tamanho de partículas das microcápsulas sem recobrimento. 62
Figura 2. Distribuição acumulada do tamanho de partículas das microcápsulas recobertas com gelatina. 63
Figura 3. Distribuição acumulada do tamanho de partículas das microcápsulas recobertas com pectato de cálcio 0,4%. 63
Figura 4. Distribuição acumulada do tamanho de partículas das microcápsulas recobertas com pectato de cálcio 0,8%. 64

As amostras analisadas apresentaram as seguintes distribuições acumulada do tamanho de partículas.

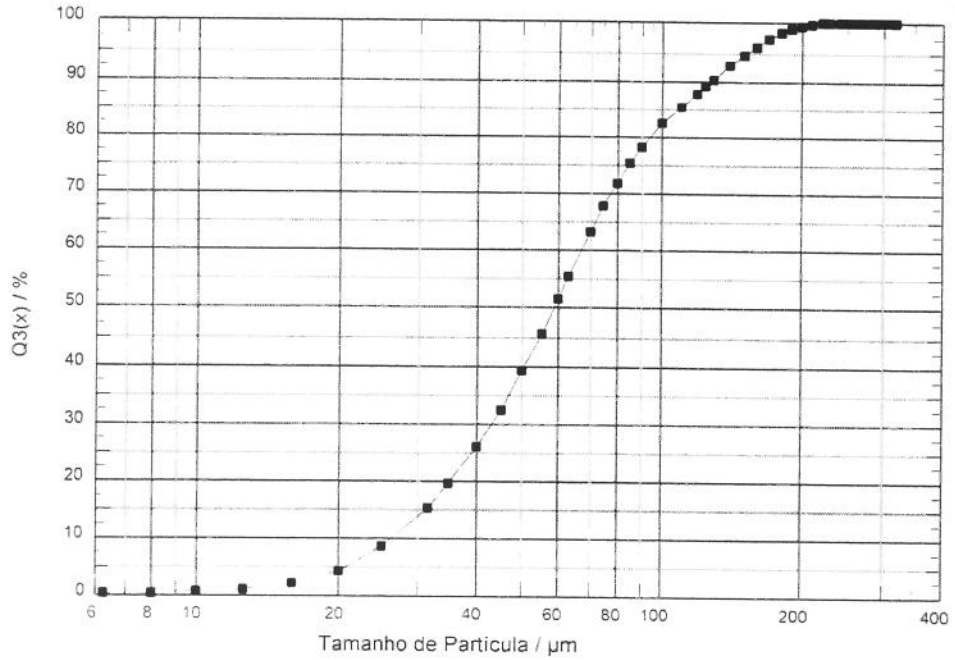


Figura 1. Distribuição acumulada do tamanho de partículas das microcápsulas sem recobrimento.

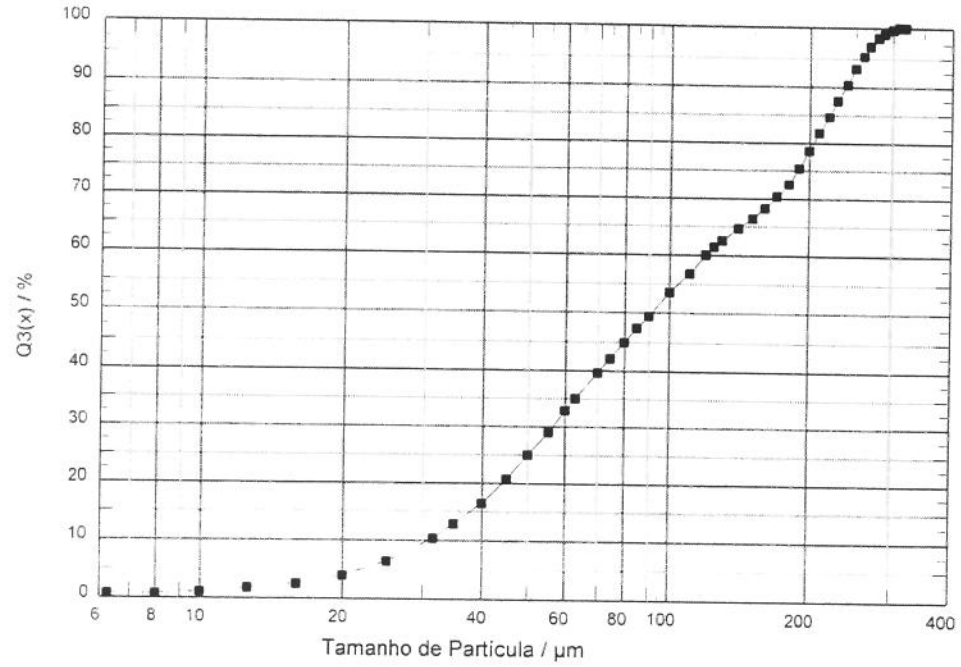


Figura 2. Distribuição acumulada do tamanho de partículas das microcápsulas recobertas com gelatina.

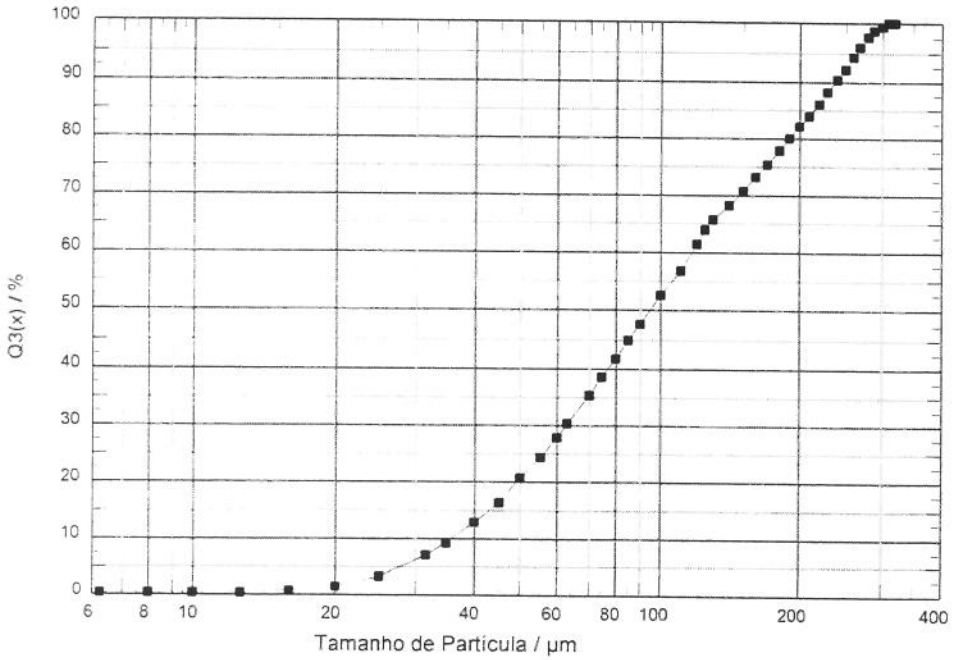


Figura 3. Distribuição acumulada do tamanho de partículas das microcápsulas recobertas com pectato de cálcio 0,4%.

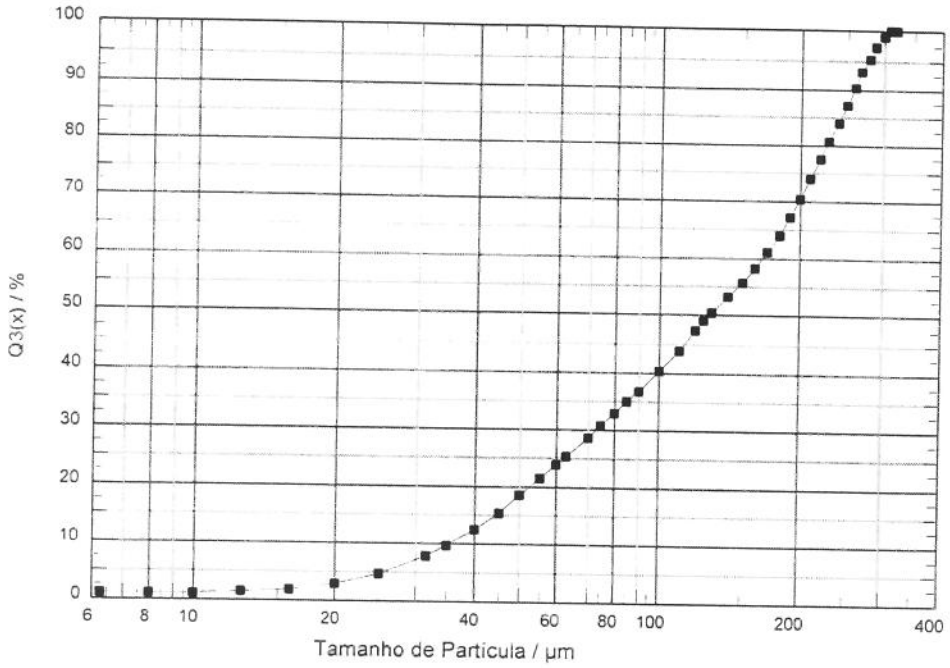


Figura 4. Distribuição acumulada do tamanho de partículas das microcápsulas recobertas com pectato de cálcio 0,8%.

10. Sugestões para Futuros Trabalhos

A avaliação do trabalho realizado indicou algumas futuras atividades a serem desenvolvidas, a saber:

- Para trabalhos na mesma faixa de granulometria será interessante o desenvolvimento de um sistema fechado a partir do cilclone para que as partículas mais finas possam retornar diretamente para o leito de fluidização;

- Utilização de outros tipos de matrizes iniciais a serem recobertas. É essencial para produtos sensíveis ao oxigênio a obtenção de matrizes contínuas em lugar das porosas utilizadas neste trabalho;

- Adaptação do sistema aspersor para pulverização concorrente (aspersor, fluxo de produto), de forma a comparar a eficiência do sistema em relação ao modo contracorrente utilizado;

- Utilização de nitrogênio como fluido de secagem; evitando assim a oxidação durante o processo de recobrimento;

- Testar o monitoramento da estabilidade das cápsulas com outros tipos de reações químicas;

- Testar o aparato para coberturas multicamadas de diferentes diâmetros e características de permeabilidade.