UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

HELENA CRISTINA FERRER CARNEIRO

MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO DE LINHAÇA POR *SPRAY DRYING:* INFLUÊNCIA DA UTILIZAÇÃO DE DIFERENTES COMBINAÇÕES DE MATERIAIS DE PAREDE

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

MIRIAM DUPAS HUBINGER / RENATA VALERIANO TONON

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida por Helena Cristina Ferrer Carneiro, aprovada pela comissão julgadora em 15/08/2011 e orientada pela Profa. Dra. Miriam Dupas Hubinger.

_____

Assinatura do Orientador

CAMPINAS, 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
LUCIANA P. MILLA – CRB8/8129 - BIBLIOTECA DA FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS – UNICAMP

C215m

Carneiro, Helena Cristina Ferrer, 1984-
Microencapsulação de óleo de linhaça por spray drying: influência da utilização de diferentes combinações de materiais de parede / Helena Cristina Ferrer Carneiro. – Campinas, SP: [s.n], 2011.

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

1. Microencapsulação. 2. Spray drying. 3. Óleo de linhaça. 4. Eficiência de encapsulação. 5. Oxidação lipídica. I. Hubinger, Miriam Dupas. II. Tonon, Renata Valeriano. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Microencapsulation of flaxseed oil by spray drying: influence on utilization of different wall material combinations
Palavras-chave em inglês (Keywords):
Microencapsulation
Spray drying
Flaxseed oil
Encapsulation efficiency
Lipid oxidation
Área de concentração: Engenharia de Alimentos
Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos
Banca examinadora:
Miriam Dupas Hubinger [Orientador]
Renata Valeriano Tonon
Ana Silvia Prata Soares
Rosiane Lopes da Cunha
Data da defesa: 15/08/2011
Programa de Pós Graduação: Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Miriam Dupas Hubinger

Orientadora

Profa. Dra. Ana Silvia Prata Soares

Membro Titular – FEA/UNICAMP

Profa. Dra. Rosiane Lopes da Cunha

Membro Titular – FEA/UNICAMP

Profa. Dra**.** Carmen Sílvia Favaro Trindade

Membro Suplente– FAZEA/USP

Dra. Vanessa Martins da Silva

Membro Suplente – FEA/UNICAMP

“Tua caminhada ainda não terminou.
A realidade te acolhe dizendo que pela frente
o horizonte da vida necessita de tuas palavras e do teu silêncio.
Se amanhã sentires saudades, lembra-te da fantasia
e sonha com tua próxima vitória.
Vitória que todas as armas do mundo jamais conseguirão obter,
porque é uma vitória que surge da paz e não do ressentimento.
É certo que irás encontrar situações tempestuosas novamente,
mas haverá de ver sempre o lado bom da chuva que cai,
e não a faceta do raio que destrói.
Se não consegues entender que o céu deve estar dentro de ti,
é inútil buscá-lo acima das nuvens e ao lado das estrelas.
Por mais que tenhas errado e que erres,
para ti haverá sempre esperança,
enquanto te envergonhares de teus erros.
Tu és jovem.
Atender a quem te chama é belo.
Lutar por quem te rejeita é quase chegar à perfeição.
A juventude precisa de sonhos e se nutrir de lembranças,
assim como o leito dos rios precisa da água que rola
e o coração necessita de afeto.
Não faças do amanhã o sinônimo de nunca,
nem o ontem te seja o mesmo que nunca mais.
Teus passos ficaram.
Olhes para trás...
Mas vá em frente, pois há muitos que precisam que chegues,
para poderem seguir-te.”

(Charles Chaplin)

“A ciência não consegue decifrar o
mistério da natureza porque nós
somos parte dele.”

(Max Planck)

Dedico este trabalho aos meus pais,
Délcia e Paulo, a quem devo tudo o que sou.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus, que sempre esteve presente iluminando meu caminho e permitindo que eu chegasse até aqui.

Aos meus pais, Paulo e Délcia, que pelo exemplo, dedicação e amor garantiram a minha realização.

Às minhas irmãs, Ana Paula e Carmen Lúcia, pela amizade, apoio e companheirismo sempre.

Ao meu amigo Eduardo, que esteve presente nos momentos de dúvidas e aflições me dando suporte durante toda esta caminhada.

Ao meu companheiro e amigo Rao, que acompanhou de perto a finalização de todo o trabalho e, mais que isso, segurou a barra me dando seu ombro nos momentos de maiores lamentações.

À Profa. Miriam Dupas Hubinger pela orientação, compreensão e generosidade nos momentos de maior necessidade.

À Dra. Renata Valeriano Tonon por ter sido uma excelente co-orientadora me auxiliando em dúvidas e dando sugestões para o enriquecimento deste trabalho. Além, claro, da amizade, carinho e disposição com que sempre me atendeu.

Ao Prof. Carlos Grosso pela boa vontade na concessão de seus equipamentos para realização de algumas etapas do trabalho e à Yara pelo auxílio nas análises no DEPAN.

À CAPES pela bolsa de mestrado. À FAPESP e CNPq pelo suporte financeiro.

Ao departamento de Engenharia de Alimentos pela oportunidade concedida e pela confiança depositada para que fosse possível a realização deste projeto.

A todos os funcionários, técnicos e alunos dos laboratórios pelo auxílio prestado. Em especial à Marcela, Vanessinha, Gláucia e Júlio companheiros de laboratório.

Às queridas amigas Mariana, Mari (Viçosa), Luana e Aline que sempre estiveram por perto nos momentos difíceis e também para comemorar os momentos de alegria.

Às amigas Jussara e Ludmila, pelo carinho e amizade que sempre me fortaleceram.

E, finalmente, a todos que contribuíram para este trabalho com sugestões ou críticas, especialmente, à Profa. Ana Silvia Prata, Profa. Rosiane Lopes, Vanessa Martins e Profa. Carmen Trindade pelas correções, sugestões e por aceitarem participar da minha banca.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS ..... **xv**

LISTA DE TABELAS ..... **xvii**

RESUMO ..... **xix**

ABSTRACT ..... **xxi**

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA **1**

2. OBJETIVOS **5**

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **7**

3.1. Óleo de Linhaça e suas propriedades **7**

3.2. Microencapsulação por Spray Drying **8**

3.3. Emulsões **10**

3.4. Parâmetros importantes no processo de spray drying **11**

3.4.1. Propriedades da emulsão **11**

3.4.2. Propriedades das Partículas **13**

3.5. Material de Parede **14**

3.6. Oxidação **20**

4. MATERIAL E MÉTODOS **21**

4.1. Material **21**

4.1.1. Matéria prima **21**

4.1.2. Materiais de parede 22

4.2. Métodos 23

4.2.1. Caracterização do óleo de linhaça 24

4.2.2. Formação das emulsões 24

4.2.3. Caracterização das emulsões 25

4.2.4. Microencapsulação por spray drying 26

4.2.5. Caracterização do pó 27

4.3. Análise estatística 32

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 33

5.1. Caracterização da matéria-prima 33

5.2. Emulsões 34

5.2.1. Estabilidade 34

5.2.2. Reologia 35

5.2.3. Diâmetro e distribuição de tamanho das gotas das emulsões 40

5.3. Microencapsulação do óleo de linhaça por spray drying 43

5.3.1. Atividade de água e Umidade 43

5.3.2. Densidade aparente 45

5.3.3. Eficiência de encapsulação 47

5.3.4. Distribuição do tamanho das partículas 51

5.4. Seleção das melhores combinações 54

5.4.1. Morfologia das microesferas 55

5.4.2. Densidade real (ou absoluta), densidade aparente e porosidade 64

5.4.3. Microestrutura das emulsões 65

5.4.4. Estabilidade oxidativa 67

6. CONCLUSÃO 77

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....79

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 81

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Ilustração da planta do linho (à esquerda), suas sementes e o óleo extraído das mesmas (à direita). 7

Figura 3.2 - Estrutura das micropartículas (adaptado de JAFARI et al., 2008). 10

Figura 4.1 - Diagrama de fluxo das etapas de execução deste trabalho..... 23

Figura 4.2 - *Spray dryer* utilizado nos ensaios de secagem. 27

Figura 5.2 - Curvas de viscosidade versus a taxa de deformação das diferentes emulsões avaliadas. 39

Figura 5.4 – Densidade aparente das partículas comparando as três proporções de cada material de parede. Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$)..... 47

Figura 5.5 – Eficiência de encapsulação para as diferentes proporções dos materiais de paredes. 48

Figura 5.6 – Eficiência de encapsulação das diferentes combinações de materiais de parede. ... 49

Figura 5.7 – Distribuição do tamanho de partículas das microesferas obtidas por diferentes combinações de materiais de parede: (a) = HiCap/MD, (b) = WPC/MD, (c) = GA/MD e (d) = Capsul/MD. 52

Figura 5.8a – Microestrutura da combinação HiCap/MD na proporção 75/25..... 57

Figura 5.8b – Microestrutura da combinação WPC/MD na proporção 75/25. 58

Figura 5.8c – Microestrutura da combinação GA/MD na proporção 75/25. 59

Figura 5.8d – Microestrutura da combinação Capsul/MD na proporção 75/25..... 60

Figura 5.9a – Microestrutura interna das partículas formadas a partir de HiCap/MD. 61

Figura 5.9b - Microestrutura interna das partículas formadas a partir de WPC/MD. 62

Figura 5.9c - Microestrutura interna das partículas formadas a partir de GA/MD. 63

Figura 5.9d - Microestrutura interna das partículas formadas a partir de Capsul/MD. 63

Figura 5.10 – Eficiência de encapsulação das combinações de materiais de parede na proporção 75/25..... 64

Figura 5.11 – Microscopia ótica das emulsões obtidas por diferentes combinações de materiais de parede. (a) = HiCap/MD, (b) = WPC/MD, (c) = GA/MD e (d) = Capsul/MD..... 66

Figura 5.13 – Mecanismo químico de oxidação dos ácidos graxos. (Adaptado de SMITH et al., 2007). 70

Figura 5.14 – Produção de propanal e hexanal nas quatro semanas de armazenamento das amostras, a 45 ^{o}C. Sendo: LD = Limite detectável e LQ = Limite quantificável desses aldeídos pelo cromatógrafo tipo Headspace CombiPal. 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. - Informações nutricionais do óleo de linhaça Lino Oil. 21

Tabela 4.2 – Relação dos ensaios e combinações de materiais de parede. 22

Tabela 5.1. Composição do óleo de linhaça em ácidos graxos. 33

Tabela 5.2 – Resultado do estudo da estabilidade das emulsões 24 horas após preparo. 35

Tabela 5.3 - Parâmetros de ajuste do modelo Newtoniano e da Lei da Potência aos dados experimentais das emulsões preparadas. 36

Tabela 5.4 – Diâmetro médio ($D_{[3,2]}$ - μm) superficial das gotas das emulsões. 40

Tabela 5.5 – Resultados de umidade e atividade de água das partículas obtidas por spray drying. 44

Tabela 5.6 – Diâmetro médio ($D_{[4,3]}$ - μm) das partículas produzidas a partir de diferentes combinações de materiais de parede. 53

Tabela 5.7 – Densidade real, densidade aparente e porosidade das partículas obtidas por diferentes combinações de materiais de parede. 65

RESUMO

O óleo de linhaça é um óleo rico em ácidos graxos poliinsaturados bastante susceptível à oxidação lipídica, que pode ocorrer durante o processamento, manipulação e estocagem, provocando o aparecimento de aromas desagradáveis e a redução de sua vida de prateleira. Nesse contexto, a microencapsulação por *spray drying* representa uma alternativa no sentido de proteger o óleo contra a oxidação, diminuir as reações do mesmo com o ambiente externo e facilitar seu manuseio. A maltodextrina é um amido hidrolisado muito utilizado como material de parede e possui vantagens como baixo custo, boa disponibilidade e eficiência na proteção contra oxidação; porém é deficiente em relação à capacidade emulsificante. Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da combinação de maltodextrina com diferentes materiais de parede (goma arábica, concentrado protéico de soro e dois tipos de amidos modificados), em diferentes concentrações, na microencapsulação do óleo de linhaça por *spray drying*, visando-se maximizar a eficiência de encapsulação e minimizar a oxidação lipídica. As propriedades da emulsão a partir da qual as partículas foram produzidas influenciaram o processo de microencapsulação por *spray drying*. O aumento da concentração de maltodextrina levou a uma diminuição da viscosidade das emulsões. Em relação às propriedades das partículas, todos os pós apresentaram baixo conteúdo de umidade e atividade de água e uma distribuição de tamanho com comportamento bimodal. As combinações de HiCap/maltodextrina e goma arábica/maltodextrina apresentaram maiores eficiências de encapsulação na proporção de 75/25, sendo que a primeira apresentou a maior eficiência entre todas as combinações estudadas. Dessa forma, a proporção 75/25 (material de parede/maltodextrina) foi selecionada e as partículas produzidas nessas condições, assim como o óleo não encapsulado foram submetidos a um estudo de estabilidade sendo que a combinação de concentrado protéico de soro/maltodextrina foi considerada a melhor na proteção do óleo de linhaça contra oxidação.

PALAVRAS CHAVE: microencapsulação, *spray drying*, óleo de linhaça, eficiência de encapsulação, oxidação lipídica.

ABSTRACT

Flaxseed oil is rich in polyunsaturated fatty acids highly susceptible to lipid oxidation, which can occur during processing, handling and storage, causing the appearance of unpleasant aromas and reducing its shelf life. In this context, the microencapsulation by spray drying is an alternative way to protect the oil against oxidation, reducing the reactions of this product with the external environment and to facilitate its handling. Maltodextrin is a hydrolyzed starch that has been used as wall material. It has advantages such as low cost, good availability and good efficiency in protection against oxidation, but it lacks in relation to emulsifying capacity. This study aimed to evaluate the effect of combinations of maltodextrin with different wall materials (gum arabic, whey protein concentrate and two types of modified starch) at different concentrations, in the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying, in order to maximize the encapsulation efficiency and minimize lipid oxidation. Emulsion properties from which the particles were produced influenced the microencapsulation process by spray drying. The increase in maltodextrin concentration led to a decrease in emulsion viscosity. About particles properties, all powders showed low moisture content and low water activity. Particles size distribution had a bimodal behavior. The HiCap/maltodextrin and gum arabic/maltodextrin combinations had higher encapsulation efficiencies in the 75/25 proportion and the first one was the most efficient of all. Thus, this proportion was selected and the particles produced under these conditions, as well as the oil not encapsulated, were subjected to a stability study where the whey protein concentrate/maltodextrin combination was considered the best in protection of the active material against oxidation.

KEY WORDS: Microencapsulation, spray drying, flaxseed oil, encapsulation efficiency, lipid oxidation.

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A crescente procura por alimentos mais nutritivos e saudáveis que desempenhem funções terapêuticas (alimentos funcionais) tem levado a indústria alimentícia a concentrar suas pesquisas na busca de produtos desta natureza.

A linhaça é uma semente oleaginosa, proveniente da planta do linho (*Linum usitatissimim*), de onde é extraído o óleo. As suas características nutricionais lhe permitem a atribuição de alimento funcional, ou seja, além das funções nutricionais, o seu consumo pode produzir efeitos benéficos à saúde. O óleo de linhaça é um óleo poliinsaturado e rico em ácido α-linolênico (ALA), o ácido graxo essencial Omega (ω)-3 que constitui em torno de 57% do total dos ácidos graxos presentes no linho (VAISEY-GENSER; MORRIS, 2003). Essas características apontam a linhaça como um potencial diminuidor dos riscos de doenças cardiovasculares.

Dentro do contexto dos alimentos funcionais, os produtos suplementados com ácidos graxos poliinsaturados, como o Ômega-3, têm sido considerados bastante benéficos à saúde humana. No entanto, durante o processamento, distribuição ou o preparo final dos alimentos, os óleos podem sofrer oxidação provocando a formação de aromas desagradáveis (ranço) e, conseqüentemente, a redução da vida útil do produto. Além disso, com a oxidação pode haver geração de radicais livres que podem ter efeitos fisiológicos negativos ao organismo humano (AHN et al., 2008).

Com o desenvolvimento tecnológico, uma série de sistemas veiculadores de compostos ativos tem sido estudada nas últimas décadas. A microencapsulação por *spray drying* é um destes sistemas. Trata-se de uma técnica que teve início na década de 50 (DZIEZAK, 1988) e vem se desenvolvendo muito rapidamente, apresentando um grande potencial em diferentes áreas, que incluem as indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética. É um processo no qual pequenas partículas de um determinado material (partículas sólidas, gotas de líquidos ou compostos gasosos) são aprisionadas em um invólucro protetor (filmes finos ou coberturas poliméricas). O material a ser encapsulado é designado por núcleo, material ativo ou fase interna, enquanto o material que forma o revestimento é chamado de material de parede, carreador, membrana ou casca (GHARSALLAOUI et al., 2007).

Dessa forma, a microencapsulação representa uma alternativa de proteção contra a oxidação lipídica, uma vez que a matriz polimérica do material de parede forma uma barreira e limita o transporte de oxigênio e, conseqüentemente, as reações de oxidação. As partículas contendo o óleo encapsulado representam produtos mais estáveis, que podem ser usados na suplementação de vários alimentos com ácidos graxos mono, poliinsaturados e outros compostos funcionais, tornando-os assim mais ricos nutricionalmente. Isso é interessante para as indústrias de alimentos, levando-se em consideração a crescente preocupação dos consumidores na busca por alimentos mais saudáveis.

A seleção do material de parede é uma das etapas mais importantes no processo de microencapsulação, uma vez que o tipo de material utilizado irá influenciar tanto na estabilidade da emulsão antes da secagem, quanto na capacidade de proteção do produto em pó. O material de parede ideal deve ter propriedades emulsificantes; ser bom formador de filme na interface; ter baixa viscosidade em altas concentrações de sólidos; exibir baixa higroscopicidade; liberar o material encapsulado quando desejável no produto final; ter baixo custo; apresentar alta disponibilidade e, por fim, oferecer boa proteção ao ativo (REINECCIUS, 1989). Como quase nenhum material de parede possui todas essas propriedades listadas, na prática eles são utilizados em combinação.

A goma arábica é um dos materiais de parede mais tradicionais utilizado na microencapsulação de óleos e *flavors*. Trata-se de um excelente emulsificante natural, que apresenta a maioria das características de um bom material encapsulante citadas anteriormente. Porém, problemas como o alto custo deste produto e limitada disponibilidade levaram pesquisadores a buscarem materiais alternativos para serem utilizados em substituição à goma arábica (CHARVE; REINECCIUS, 2009). Dentre estes materiais, destacam-se a maltodextrina, os amidos modificados e as proteínas.

A maltodextrina é um amido hidrolisado muito utilizado na microencapsulação de ingredientes alimentícios. Os amidos hidrolisados oferecem vantagens como baixo custo relativo, aroma e sabor neutro e baixa viscosidade em altas concentrações de sólidos. Além disso, oferecem boa proteção contra oxidação. O maior problema da utilização desse material de parede, no entanto, é sua baixa capacidade emulsificante (REINECCIUS, 1989). Nesse contexto, é

comum a utilização de misturas de maltodextrinas com goma arábica, amidos modificados ou mesmo com proteínas, que são materiais que apresentam boa capacidade de emulsificação e podem, assim, suprir a falta dessa propriedade auxiliando na encapsulação do ingrediente.

Além do tipo de material de parede usado, outro fator que afeta o processo de microencapsulação de óleos e *flavors* é a estabilidade das emulsões utilizadas para a produção das microesferas. Normalmente, quanto mais estável a emulsão, maior a eficiência de encapsulação, ou seja, menor é a quantidade de material não encapsulado presente na superfície das partículas (BARBOSA; BORSARELLI; MERCADANTE, 2005). Alguns estudos vêm demonstrando também que a redução do tamanho das gotas da emulsão representa um aumento da estabilidade da emulsão e resulta em partículas com maior retenção de voláteis e menores concentrações de óleo não encapsulado na superfície (SOOTTITANTAWAT et al., 2005a). Assim, as propriedades da emulsão como conteúdo de sólidos totais, viscosidade, estabilidade, tamanho das gotas (JAFARI et al., 2008) afetam diretamente a eficiência de encapsulação do óleo de linhaça.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da combinação de maltodextrina com outros materiais de parede (goma arábica, concentrado protéico de soro e dois tipos de amidos modificados), em diferentes concentrações, na microencapsulação do óleo de linhaça por *spray drying*, visando maximizar a eficiência de encapsulação e minimizar a oxidação lipídica. As emulsões utilizadas para produção das partículas foram caracterizadas em relação à estabilidade, viscosidade e tamanho das gotas. As partículas produzidas foram caracterizadas em relação à umidade, atividade de água, densidade aparente, distribuição de tamanho e eficiência de encapsulação. A partir desta primeira etapa do trabalho, foram selecionadas quatro combinações que foram submetidas ao estudo de estabilidade à estocagem. As partículas obtidas também foram caracterizadas em relação à morfologia, distribuição do tamanho e densidade real.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi estudar a utilização de combinações de maltodextrina com diferentes materiais de parede na microencapsulação de óleo de linhaça por *spray drying*.

Os objetivos específicos desse trabalho foram:

- Avaliar as propriedades das emulsões utilizadas para a produção das partículas (estabilidade, viscosidade e tamanho das gotas);

- Avaliar a influência do uso de maltodextrina combinada com outros materiais de parede (goma arábica, concentrado protéico de soro e os amidos modificados HiCap e Capsul) na eficiência de encapsulação;

- Caracterizar as micropartículas quanto às suas propriedades físico-químicas como umidade, atividade de água, densidade aparente e distribuição de tamanho de partícula;

- Selecionar a melhor combinação baseada na eficiência de encapsulação e fixar a respectiva proporção para todas as misturas na sequência deste trabalho;

- Caracterizar as amostras quanto à densidade real, porosidade, morfologia das gotas da emulsão e das partículas de pó;

- Estudar a estabilidade oxidativa do óleo de linhaça puro (controle) e do óleo encapsulado com as combinações de materiais de parede na proporção selecionada, estocados a 45^{o}C durante quatro semanas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Óleo de Linhaça e suas propriedades

A linhaça é uma semente oleaginosa, proveniente da planta do linho (*Linum usitatissimim*), de onde é extraído um óleo rico em Ômega-3 e Ômega-6. As suas características nutricionais permitem a atribuição de alimento funcional, ou seja, o seu consumo pode produzir efeitos benéficos à saúde (VAISEY-GENSER; MORRIS, 2003). Além disso, o óleo de linhaça é usado na indústria cosmética e em farmácias de manipulação.

Figura 3.1- Ilustração da planta do linho (à esquerda), suas sementes e o óleo extraído das mesmas (à direita).

O óleo de linhaça é um alimento muito rico em ácidos graxos poliinsaturados, sendo considerado a maior fonte de Ômega-3 presente na natureza (RIEDIGER et al., 2008). Ele contém cerca de 53% de ácido α-linolênico (18:3 n-3) e 13% de ácido linoléico (18:2 n-6) (TZANG *et al.*, 2009), que são chamados de ácidos graxos essenciais, já que não podem ser sintetizados pelo organismo humano e são indispensáveis para o funcionamento e crescimento normal de todos os tecidos. O ácido α – linolênico (ALA) é o principal ácido graxo da família do

ω-3 e o ácido linoléico é o principal ácido graxo da família do ω-6. O principal metabolismo do ALA é sua conversão para longas cadeias de ácidos graxos ω-3, ácido eicosapentaenóico (EPA) e docosahexaenóico (DHA); e o principal metabolismo do ácido linoléico é a formação de ácido araquidônico (VAISEY-GENSER; MORRIS, 2003).

O óleo de linhaça apresenta a mais alta relação Ômega-3/Ômega-6 entre as fontes vegetais (TZANG et al., 2009). De acordo com Riediger et al. (2008), quanto maior essa relação, maiores são os benefícios à saúde humana, como a redução dos níveis de colesterol e a melhora do perfil lipídico do plasma.

Dentro do contexto dos alimentos funcionais, os produtos suplementados com ácidos graxos poliinsaturados, como o Ômega-3, têm sido considerados bastante benéficos à saúde humana. Os óleos ricos em ácidos graxos poliinsaturados apresentam um efeito positivo sobre a saúde, principalmente devido à prevenção contra doenças cardiovasculares (ZHAO et al., 2004; HASLER, 1998), diabetes e determinados tipos de câncer.

3.2. Microencapsulação por *Spray Drying*

A microencapsulação é definida como um processo no qual minúsculas partículas ou gotas são envolvidas por uma cobertura, ou embebidas em uma matriz homogênea ou heterogênea, originando cápsulas com uma série de propriedades de grande utilidade. O material a ser encapsulado é designado por núcleo, material ativo ou fase interna, enquanto o material que forma o revestimento é chamado de material de parede, carreador, membrana ou casca. O núcleo pode ser composto por um ou mais ingredientes e a casca pode ser formada por uma ou mais camadas (GHARSALLAOUI et al., 2007).

A encapsulação de componentes ativos se tornou um processo muito atrativo nas últimas décadas, sendo adequado para ingredientes alimentícios bem como para compostos químicos, remédios e cosméticos (FUCHS et al., 2006). Em alimentos vem sendo utilizada por reduzir a reatividade e a taxa de evaporação do material de recheio com e para o ambiente externo, facilitar o manuseio e prevenir a agregação, converter líquido à forma sólida, promover fácil mistura,

proporcionar a liberação gradual do material ativo, mascarar o sabor e, por fim, diluir o mesmo, quando usado somente em pequenas quantidades (WILSON; SHAH, 2007).

A técnica mais utilizada para o processo de microencapsulação na indústria alimentícia é o *spray drying* por ser considerado um processo econômico e flexível, realizado em um equipamento de fácil acesso e resultando em partículas de boa qualidade (DZIEZAK, 1988).

A primeira aplicação da secagem por *spray drying* foi relatada para a fabricação de leite em pó em 1850 e, atualmente, constitui um dos métodos mais importantes para a secagem de alimentos fluidos (FILKOVÁ et al., 2007).

A secagem por asperção é um processo contínuo, onde um líquido ou pasta é transformado em um produto seco, na forma de pó, caracterizando-se por um tempo de secagem relativamente curto. O processo consiste basicamente na aspersão do líquido em um compartimento que recebe um fluxo de ar quente, de modo que a rápida evaporação da água permite manter baixa a temperatura das partículas. Desta forma, esta técnica permite a secagem de produtos sensíveis ao calor, sem afetar demasiadamente sua qualidade (RÉ, 1998).

Em relação à estrutura física, as micropartículas podem ser classificadas como microcápsulas ou microesferas, como mostrado na Figura 3.2. As microcápsulas consistem em micropartículas, onde o núcleo está envolvido por uma camada ou filme polimérico formando um sistema do tipo reservatório, e são tipicamente produzidas por coacervação complexa, secagem em leito fluidizado, co-extrusão e inclusão molecular. Já as microesferas, produzidas principalmente por *spray drying*, constituem um sistema matricial, no qual o polímero forma uma rede tridimensional onde o material a ser microencapsulado pode estar adsorvido, incorporado ou ligado covalentemente à matriz polimérica, formando sistemas de dissolução, dispersão ou sistemas porosos. Nestes sistemas, a área central consiste em um vazio resultante da expansão das partículas durante os estágios finais da secagem (JAFARI et al., 2008).

O tamanho de uma cápsula pode variar de alguns micrômetros até 1 mm, podendo ser classificada em nano (< 0,2 μm), micro (0,2 a 500 μm) ou macropartículas (> 500 μm) (RÉ, 1998).

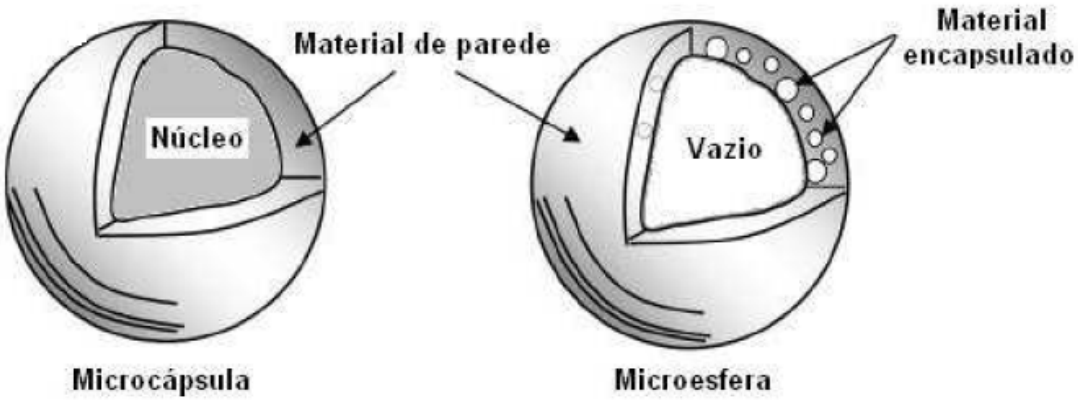


Figura 3.2 - Estrutura das micropartículas (adaptado de JAFARI et al., 2008).

3.3. Emulsões

Na microencapsulação, a formação da emulsão tem papel crucial na obtenção de um bom resultado do processo. Uma emulsão consiste de dois líquidos imiscíveis (normalmente óleo e água), com um dos líquidos disperso como partículas esféricas pequenas no outro. Na maioria dos alimentos, o diâmetro das gotas está normalmente entre 0,1 e 100 μm (DICKINSON, 1992; FRIBERG; LARRSON, 1997). As emulsões podem ser classificadas convenientemente de acordo com a sua distribuição de óleo na fase aquosa. Um sistema que consiste de gotas de óleo dispersas em uma fase aquosa é chamado de emulsão óleo em água (O/A) (por exemplo, leite, creme, maionese, bebidas, sopas) e o sistema inverso consiste de gotas de água dispersas na fase óleo é chamado emulsão água em óleo (A/O). A substância ou solução que compõe a gota é chamada de fase dispersa, descontínua ou fase interna, enquanto que a substância que envolve as gotas é chamada de fase contínua ou externa (MCCLEMENTS, 2005).

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

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

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

3.4. Parâmetros importantes no processo de *spray drying*

3.4.1. Propriedades da emulsão

As propriedades da emulsão são muito importantes, pois refletem diretamente na eficiência de encapsulação do óleo. A emulsão deve ser preparada de tal modo a resultar em uma mínima quantidade de óleo na superfície do pó e máxima retenção do material ativo. Os parâmetros significativos a serem considerados são: concentração de sólidos totais, viscosidade, estabilidade e tamanho da gota da emulsão (JAFARI et al., 2008).

Segundo Charve e Reineccius (2009), nas indústrias os materiais são preparados em altas concentrações de sólidos até o nível onde a viscosidade permite sua passagem pelo bico atomizador. Uma maior concentração de sólidos na alimentação reduz a mobilidade dos

compostos ativos dentro do material de parede devido ao aumento da viscosidade, e tem um tempo menor para formar uma camada protetora ao redor deles durante a secagem.

No entanto, embora alguns autores sugiram o uso da maior concentração de sólidos possível, alguns resultados têm demonstrado que existe um teor de sólidos ótimo para a microencapsulação de óleos. Um aumento na viscosidade da emulsão inicial deveria ajudar na retenção do material ativo, pois esse aumento leva a uma redução da circulação interna das gotas e uma rápida formação da membrana semipermeável. Esse aumento da viscosidade deve ser promovido até um nível ótimo, porque se esse nível for excedido haverá um decréscimo da retenção do material ativo devido à maior exposição do mesmo durante a secagem e dificuldade de formação das gotas durante a atomização (JAFARI et al., 2008*)*.

Uma emulsão estável é aquela que não tem mudanças perceptíveis na distribuição do tamanho das gotas, em seu estado de agregação ou em seu arranjo espacial, numa escala de tempo de observação. Uma emulsão pode apresentar instabilidade física ou química. A instabilidade física resulta em uma alteração da distribuição espacial ou da organização estrutural das moléculas, e a instabilidade química resulta em uma alteração das moléculas presentes. Para a formação de uma emulsão cineticamente estável por um período de tempo razoável, deve-se prevenir a coalescência das gotas após sua formação. Isso é normalmente conseguido tendo presente uma concentração suficientemente alta de emulsificante durante o processo de homogeneização. A superfície das gotas adsorve o emulsificante (tensoativo) durante a homogeneização formando uma membrana protetora e impedindo que as gotas muito próximas coalesçam (MCCLEMENTS, 2005).

O tamanho das gotas na emulsão é um importante parâmetro que afeta a sua estabilidade física, isto é, a taxa de cremeação e a floculação (KIM; MORR; SCHENZ, 1996).

De acordo com Jafari et al., (2008), espera-se que a eficiência de encapsulação de óleos seja influenciada pela estabilidade da emulsão inicial, ou seja, quanto melhor a estabilidade, maior eficiência de encapsulação

Soottitantawat et al. (2003), concluíram em seu trabalho que o tamanho da gota influenciou na retenção do material ativo depois da secagem no spray. Os resultados indicam que

existem vantagens em se fazer uma emulsão com gotas menores. Essas emulsões mostraram uma maior retenção e menor conteúdo de óleo na superfície após a secagem.

3.4.2. Propriedades das Partículas

As propriedades de um pó podem ser classificadas como propriedades físicas ou químicas. As propriedades físicas incluem a forma da partícula, densidade, porosidade, características superficiais, dureza, diâmetro e tama nho de partícula. Já as propriedades químicas dos pós estão relacionadas com a composição e a interação com outras substâncias, tais como solventes ou algum outro componente dentro da estrutura do pó (BARBOSA-CÁNOVAS; JULIANO, 2005).

A distribuição do tamanho de partículas consiste em expressar a frequência da quantidade de partículas sólidas em cada faixa de tamanho, que normalmente é dada em fração mássica ou volumétrica, em função dos diferentes diâmetros de partícula encontrados em uma amostra. A descrição da distribuição do tamanho das partículas é utilizada para caracterizar as propriedades de materiais particulados como pós, suspensões, emulsões e gotas, pois pode ser associado à sua abrasividade, aglomeração, grau de dispersão, deposição, fluidez, granulação, permeabilidade, sedimentação e turbidez, entre outras características (SATO, 2005). As medidas de tamanho de partícula são usadas para monitorar processos industriais. O desempenho de vários produtos depende do tamanho de partícula de forma crítica (ETZLER; DEANNE, 1997).

Existem várias maneiras de se determinar o tamanho médio de um conjunto de partículas. As maneiras mais interessantes consistem na determinação do diâmetro médio de Brouckere (*D[4,3]*) e do diâmetro médio de Sauter (*D[3,2]*). O primeiro é o mais utilizado no caso de partículas de pó, e se caracteriza pelo diâmetro de uma esfera com volume equivalente. Já o segundo determina o diâmetro médio como sendo o diâmetro de uma esfera com mesma área superficial, sendo mais utilizado em estudos relacionados aos fenômenos interfaciais (RAMALHO; OLIVEIRA, 1999).

A densidade é de fundamental importância para os estudos de propriedades do material e para processos industriais na determinação das condições de estocagem, processamento, embalagem e distribuição (BARBOSA-CÁNOVAS; JULIANO, 2005a). A densidade aparente

dos pós é afetada pela composição química, tamanho de partícula e conteúdo de umidade, assim como pelo processamento e pelas condições de armazenamento (BERISTAIN; GARCIA; VERNON-CARTER, 2001).

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

$$a_w = \frac{P_w}{P_v} = \frac{UR}{100} \qquad \textit{eq.3.1}$$

Praticamente todos os processos deteriorativos que ocorrem nos alimentos são influenciados pela concentração e mobilidade da água em seu interior (WOLF; SPIESS; JUNG, 1985). Dentro do alimento, a água pode ser encontrada em duas formas: água fracamente ligada ao substrato, facilmente eliminada, que funciona como solvente, permitindo o crescimento dos microorganismos e reações químicas, e água combinada, fortemente ligada ao substrato, mais difícil de ser eliminada, e que não é utilizada como solvente, não permitindo o desenvolvimento microbiano e retardando as reações químicas (BOBBIO; BOBBIO, 1992).

É de grande importância para a indústria de alimentos o conhecimento da umidade de equilíbrio de um material na armazenagem, manuseio e na secagem. Se um alimento é seco a uma umidade inferior àquela que ele normalmente possui quando em equilíbrio com o ambiente, ela irá retornar ao valor da umidade de equilíbrio durante a armazenagem ou manuseio (TONON, 2009), a menos que seja feito um controle físico do local de estocagem.

3.5. Material de Parede

A escolha do material de parede a ser utilizado para processos de microencapsulação envolve, geralmente, caros e demorados procedimentos de tentativa e erro, baseado em vários critérios, entre os quais: eficiência de encapsulação, estabilidade durante o armazenamento,

proteção do material ativo e características de superfície da micropartícula (PÉREZ-ALONSO et al., 2003). A seleção desse material é baseada principalmente em propriedades físico-químicas como solubilidade, peso molecular, transição vítrea, cristalinidade, propriedades de difusão, formação de filme e emulsificação. Além disso, o material de parede deve ser capaz de liberar completamente o solvente ou outro material que será usado durante o processo de encapsulação, ser solúvel em solventes utilizados na indústria de alimentos, deve apresentar boa disponibilidade no mercado e baixo custo (GHARSALLAOUI et al., 2007; DESAI; PARK, 2005).

Uma série de biopolímeros tem sido utilizada na microencapsulação de vários ingredientes alimentícios por *spray drying*. A microencapsulação é realizada com biopolímeros de diversas origens, assim como gomas naturais (goma arábica, alginatos, carragenas, etc.), proteínas (proteínas do soro ou do leite, gelatinas, etc.), maltodextrinas com diferentes dextroses equivalentes, ceras, e também, misturas desses materiais (GHARSALLAOUI et al., 2007).

I. MALTODEXTRINA

Maltodextrina ou amidos hidrolisados são extensivamente utilizados na encapsulação por *spray drying* de ingredientes alimentícios. Esses carboidratos são formados pela hidrólise parcial, por ação de ácidos ou enzimas, do amido de milho e estão disponíveis em diferentes dextroses equivalentes (DE), que indicam o nível de hidrólise do polímero de amido (GHARSALLAOUI et al., 2007).

A DE é relacionada ao grau de polimerização através da seguinte Equação 3.2

$$DE = \left(\frac{100}{DP}\right) \qquad eq.3.2$$

Onde: DE é dextrose equivalente (grau de hidrólise) e DP é o grau de polimerização. Ambos são valores médios para uma população de moléculas.

Assim, a DE de um produto de hidrólise equivale ao seu poder redutor, como uma porcentagem do poder redutor da dextrose pura (D–glicose), sendo então inversamente relacionada ao seu peso molecular médio (BEMILLER; WHISTLER, 1996).

São definidas como maltodextrinas os produtos com valores de DE menores que 20. De maneira geral, estes produtos são menos higroscópicos, não apresentam doçura, além de serem excelentes para contribuir com o corpo de sistemas alimentícios. A hidrólise do amido a valores de DE entre 20-60 resulta em uma mistura de moléculas que quando seca é denominada xarope de milho sólido. Estes produtos apresentam maior capacidade de absorver umidade, dissolvem-se rapidamente e são levemente doces (BEMILLER; WHISTLER, 1996). Os amidos hidrolisados oferecem vantagens como baixo custo relativo (aproximadamente um terço do amido modificado), aroma e sabor neutros e baixa viscosidade em altas concentrações de sólidos. Além disso, oferecem boa proteção contra oxidação (dependendo da dextrose equivalente). O maior problema da utilização desse material de parede é que ele tem pouca capacidade emulsificante (REINECCIUS, 1989).

Portanto, é desejável a utilização de maltodextrina em combinação com bio polímeros com atividade de superfície, como goma arábica (BHANDARI et al., 1992; LIU et al., 2000), amidos modificados (SOOTTITANTAWAT et al., 2001; SOOTTITANTAWAT et al., 2003) e com proteínas (HOGAN et al., 2001; HOGAN et al., 2003), com o objetivo de obter uma microencapsulação por *spray drying* eficaz com alta retenção do material ativo e alta eficiência de encapsulação a baixo custo (JAFARI et al., 2008).

II. GOMA ARÁBICA

A goma arábica é o carreador tradicionalmente utilizado na microencapsulação por *spray drying* de *flavors* e óleos. Essa goma é um emulsificante natural excepcional. Trata-se de uma goma natural exudada do tronco e folhagens de árvores da família Acacia (THEVENET, 1988). Existem centenas de espécies de acácias, entretanto apenas algumas são produtoras da goma e estas espécies estão localizadas em regiões específicas da África (REINECCIUS, 1989).

A goma arábica tem sido o agente encapsulante mais utilizado nos últimos anos, principalmente, por apresentar características específicas de boa formação de filme na interface e propriedade emulsificante. Esta goma é um polímero que consiste primeiramente de ácido D-glucurônico, L-ramnose, D-galactose e L-arabinose com cerca de 5% de proteína (SHAHIDI; HAN, 1993). Trata-se, portanto, de um material heterogêneo, e geralmente consiste de duas

frações: a primeira, composta de cadeias de polissacarídeos com pouco ou nenhum material nitrogenado (correspondendo aproximadamente 70% da molécula); e a segunda, com alto peso molecular, tem a proteína como uma parte integral de sua estrutura. A fração protéica do polissacarídeo é heterogênea também com respeito ao conteúdo de proteína. Algumas frações específicas podem conter até 25% de proteína. As estruturas polissacarídicas são covalentemente ligadas ao componente protéico através da hidroxiprolina, ou ainda de unidades de serina, dois aminoácidos predominantes no polipeptídeo (BEMILLER; WHISTLER, 1996).

Esta goma é inodora, quase insípida, insolúvel em álcool etílico, mas solúvel em água e apresenta baixa viscosidade quando comparada a outros polissacarídeos de massa molecular similar. Sabe-se que a goma é negativamente carregada acima de pH 2,2, e baixos pHs (<2,2) a dissociação dos grupos carboxilas é suprimida (ROCHA, 2009).

No entanto, nos últimos anos, problemas como o alto custo desse material de parede, flutuações quanto à disponibilidade e impurezas relacionadas ao mesmo têm levado pesquisadores a estudarem materiais alternativos que possam ser usados misturados à goma arábica, ou mesmo, que possam substituí-la completamente (JAFARI et al., 2008).

Charve e Reineccius (2009) estudaram a eficiência de encapsulação de proteínas e materiais tradicionais na secagem de *flavors*. Os materiais de parede estudados foram goma arábica, o amido modificado capsul e as proteínas isolado protéico de soro e caseinato de sódio. Dentre esses, a goma arábica ofereceu maior retenção do *flavor* durante a secagem (94%), assim como também ofereceu maior retenção dos aldeídos durante o armazenamento depois de 28 dias (37 a 58%, variando com o tipo de aldeído). Por outro lado, a goma arábica não ofereceu boa proteção contra oxidação do d-limoneno presente no óleo de laranja analisado.

Shaikh, Bhosale e Singhal (2006) estudaram a microencapsulação de óleo resina de pimenta preta usando goma arábica e amido modificado como materiais de parede. Como resultado verificaram que a goma arábica ofereceu maior proteção ao material ativo do que o amido modificado.

III. AMIDOS MODIFICADOS

O amido modificado é outro material de parede muito utilizado na microencapsulação de ingredientes alimentícios por apresentar excelente retenção de voláteis, pela estabilização da emulsão e por apresentar baixa viscosidade em altas concentrações de sólidos (KING; TRUBIANO; PERRY, 1976).

Amidos nativos têm sido amplamente utilizados na indústria de alimentos, no entanto, os mesmos apresentam algumas desvantagens, como insolubilidade em água fria e perda de viscosidade durante o processo, o que têm limitado sua aplicação. Estas deficiências do amido nativo podem ser superadas pela modificação desta substância, que pode ser realizada por meio físico (tratamento térmico, exposição a radiações), meio químico (reagentes específicos para alterar a estrutura das macromoléculas) e biotecnológico (processo enzimático) (YAN; ZHENGBIAO, 2010).

Os objetivos da modificação dos amidos são: diminuir retrogradação e a tendência das pastas em formar géis; aumentar a estabilidade ao resfriamento, ao descongelamento e a adesividade; melhorar a textura das pastas ou géis e a formação de filmes; adicionar grupamentos hidrofóbicos e, consequentemente, introduzir poder emulsificante (BEMILLER, 1997).

Amidos modificados utilizados na microencapsulação devem ser modificados quimicamente para incorporação de grupamentos lipofílicos em suas moléculas. Eles oferecem excelente retenção de voláteis durante a secagem por atomização e podem ser usados em altas concentrações de sólidos na alimentação, além de formar uma emulsão muito estável (SHAHIDI; HAN, 1993).

Charve e Reineccius (2009) estudaram a eficiência de encapsulação de proteínas e materiais tradicionais na secagem de *flavors*. Dentre os materiais de parede estudados (goma arábica, amido modificado, proteínas), o amido modificado ofereceu a segunda maior retenção do *flavor* durante a secagem, 88% (a maior foi obtida pela goma arábica com 94%).

Baranauskiené et al. (2007) estudaram a retenção do *flavor* de óleo essencial de hortelã em amidos modificados (HiCap 100, Capsul e N-LOK) durante a encapsulação e o armazenamento e verificaram que a melhor eficiência de emulsificação e encapsulação foi obtida

com o pó microencapsulado com amidos modificados comparado àqueles encapsulados com amidos hidrolisados.

IV. PROTEÍNAS

As propriedades funcionais das proteínas fazem delas materiais muito interessantes para a microencapsulação de alimentos. São materiais amplamente utilizados na indústria alimentícia, mas também em outros segmentos como, por exemplo, na área farmacológica e nutrição (CHARVE; REINECCIUS, 2009).

As proteínas são moléculas formadas por diferentes grupos químicos, são anfifílicas, têm habilidade de se associar e interagir com uma variedade de diferentes tipos de substâncias de alto peso molecular e possuem uma cadeia molecular flexível (MADENE et al., 2006). Suas propriedades funcionais incluem solubilidade, capacidade de formação de filme na interface, solubilidade em água, capacidade de emulsificar e estabilizar gotas de emulsões. Enfim, exibem uma variedade de características desejáveis para um material de parede (JAFARI et al., 2008).

As proteínas mais comumente usadas para microencapsulação de ingredientes alimentícios por *spray drying* são as proteínas do leite (ou soro), da soja e gelatina. As proteínas do soro de leite têm demonstrado melhor proteção contra oxidação que os carreadores tradicionais (goma arábica e amido modificado), sendo menos permeáveis ao oxigênio (CHARVE; REINECCIUS, 2009); proporcionando uma excelente base para a microencapsulação por *spray-drying*. A β-lactoglobulina é a proteína de soro de leite mais importante, já que possui propriedades emulsificantes e é amplamente utilizada na indústria de alimentos (JOUENNE; CROUZET, 2000; CHARVE; REINECCIUS, 2009).

Jafari et al. (2008) observaram nas amostras preparadas com amido, uma alta relação no aumento da quantidade de óleo na superfície das partículas com o aumento do tamanho das gotas da emulsão, quando comparado com proteína de soro de leite concentrada. Os resultados mostraram também que as capacidades de emulsificação e encapsulação do amido são limitadas em relação ao concentrado protéico de soro de leite, o que poderia ser atribuído à capacidade emulsificante das proteínas.

De acordo com Charve e Reineccius (2009), os isolados protéicos de soro e soja, utilizados como material de parede para encapsulação de ingredientes alimentícios mostraram os melhores resultados no que diz respeito à oxidação do material de recheio durante o armazenamento.

3.6. Oxidação

A oxidação é a causa mais importante de deterioração em óleos, tendo como principal conseqüência o desenvolvimento de rancidez, uma alteração sensorial que leva geralmente à rejeição do produto pelos consumidores.

As reações oxidativas envolvem a ação do O_2 na porção insaturada dos ácidos graxos, e são aceleradas por calor, luz e traços de certos íons metálicos (ferro e cobre, por exemplo). A maioria das reações químicas aumenta com a elevação da temperatura. A oxidação em alimentos secos ou desidratados é acelerada por diversos fatores, incluindo exposição à luz e temperatura elevada. Durante a oxidação de lipídios, diversas reações de decomposição ocorrem simultaneamente, levando à formação de aldeídos, cetonas, alcoóis e hidrocarbonetos. Vários desses produtos são voláteis e, portanto, contribuem com o odor característico associado à oxidação de óleos e gorduras (ARAÚJO, 2004).

Como mencionado anteriormente, alterações oxidativas geralmente respondem pelo desenvolvimento de *flavor* desagradável e característico. A susceptibilidade de um alimento à rancidez oxidativa depende do tipo de óleo, particularmente do grau de insaturação dos ácidos graxos (quanto maior o grau de instauração, maiores as chances de ocorrer oxidação). O controle da oxidação requer a proteção do óleo contra os fatores mencionados, ou a adição de antioxidantes (LABUZA, 1982).

A tendência à oxidação dos ácidos linoléico e linolênico (e outros poliinsaturados) é maior que a dos ácidos graxos monoinsaturados, por causa da presença dos grupos metilenos ($-CH_2-$) ativados entre as ligações duplas, tornando-os bastante vulneráveis a esta reação (ARAÚJO, 2004).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

4.1.1. Matéria prima

Óleo de linhaça (Lino Oil, Paranambi, Brasil) foi usado como material ativo. Segundo informações fornecidas pelos fabricantes, este óleo foi obtido a partir de sementes de linhaça dourada por prensagem a frio e seus dados nutricionais estão descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. - Informações nutricionais do óleo de linhaça Lino Oil.

INFORMAÇÃO NUTRICIONAL	
Quantidade por porção	
Valor energético	108 kcal
Carboidrato	0g
Proteína	0g
Gorduras Totais	12g
Gordura Monoinsaturada:	2,4g
Ácido oléico (ω-9)	2,4g
Gordura Poliinsaturada:	7,5g
Ácido α-Linolênico (ω-3)	5,9g
Ácido Linoléico (ω-6)	1,6g
Fibra alimentar	0g
Sódio	0mg
Vitamina E	2,7mg

Fonte: Cisbra Óleos, 2010.

4.1.2. Materiais de parede

Os materiais de parede utilizados foram: maltodextrina, proteína de soro de leite, goma arábica, Capsul e HiCap 100. A maltodextrina 10 DE MOR-REX® 1910 foi concedida pela Corn Products (Mogi-Guaçu, Brasil). O concentrado protéico de soro de leite (WPC 80) foi cedido pela Alibra Ingredientes LTDA (Campinas, Brasil). Segundo especificações técnicas dadas pela empresa fornecedora, o WPC 80 é um produto obtido a partir da remoção de quantidade suficiente de constituintes não protéicos do soro pasteurizado, obtendo-se um produto com teor mínimo de 76% de proteínas e com, aproximadamente, 7-9% de lactose. A goma arábica do tipo Instantgum BA® foi fornecida pela Colloids Naturels CNI (São Paulo, Brasil). E, finalmente, os amidos modificados utilizando anidro octenil-succínico n-OSA (Capsul® TA, derivado da fécula de mandioca e HiCap™ 100, derivado do amido ceroso), havendo introdução de grupos hidrofóbicos em sua estrutura proporcionando propriedades emulsificantes, estabilizantes e encapsulantes a esses materiais, além de proporcionar uma barreira suave à oxidação de lipídeos, nos foram gentilmente enviados pela National Starch (São Paulo, Brasil).

Foram realizadas quatro formulações combinando a maltodextrina com os demais materiais de parede nas seguintes proporções: 75/25, 50/50, 25/75 para cada combinação; somando um total de 12 ensaios conforme listado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Relação dos ensaios e combinações de materiais de parede.

Formulações	Materiais de Parede
1	HiCap + Maltodextrina (HiCap + MD)*
2	Concentrado protéico de soro + Maltodextrina (WPC + MD)*
3	Goma arábica + Maltodextrina (GA + MD)*
4	Capsul + Maltodextrina (Capsul + MD)*

*Esses códigos foram utilizados ao longo deste trabalho como forma de facilitar a identificação das combinações de materiais de parede.

4.2. Métodos

Para o estudo da microencapsulação do óleo de linhaça e avaliação da influência da utilização de diferentes combinações de materiais de parede, o projeto foi divido em duas etapas.

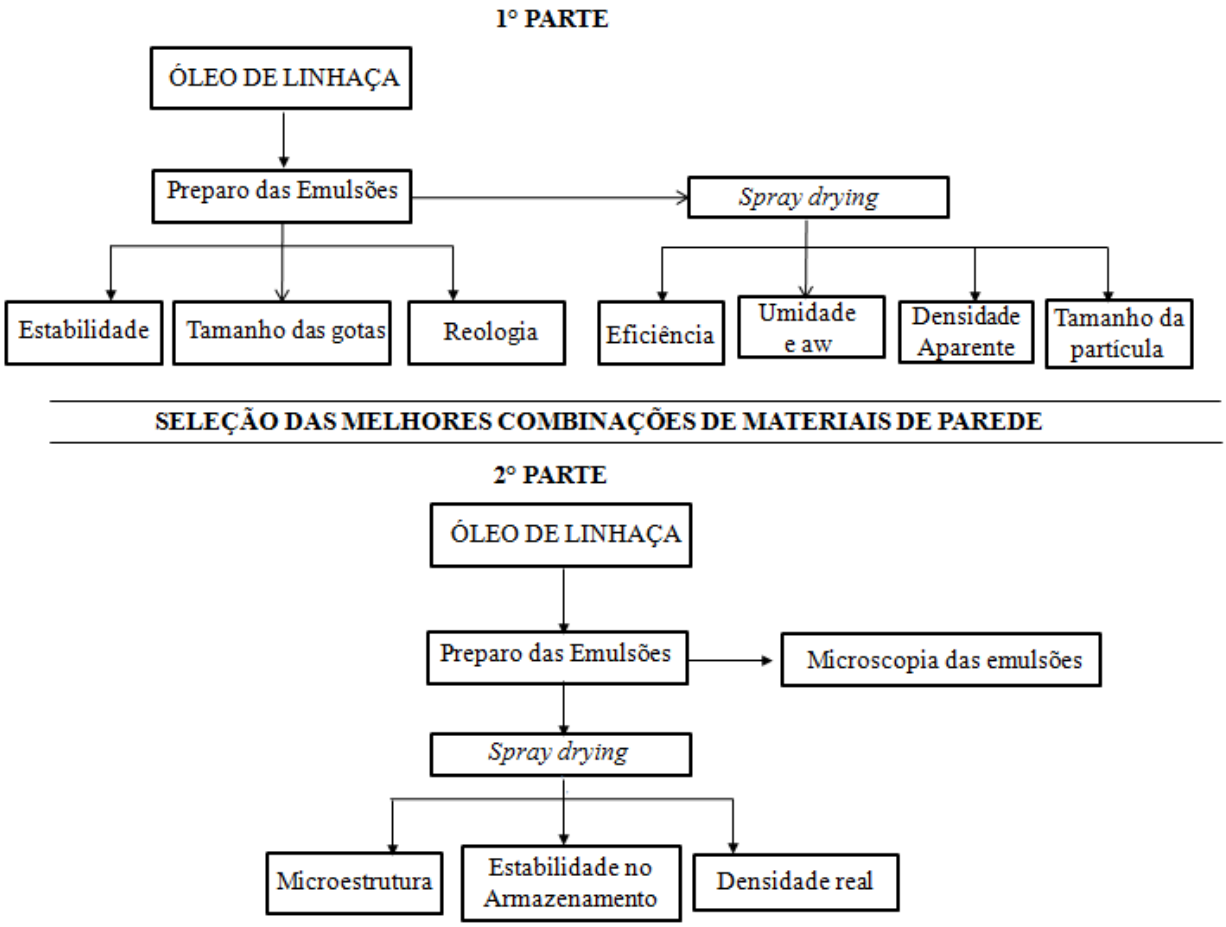


Figura 4.1 - Diagrama de fluxo das etapas de execução deste trabalho.

Inicialmente, foi feita a caracterização das emulsões a serem alimentadas no *spray dryer*. Essas emulsões foram caracterizadas quanto à estabilidade, reologia e tamanho das gotas. Os pós obtidos pelo processo de secagem foram caracterizados quanto à eficiência de encapsulação, umidade, atividade de água, densidade aparente e tamanho das partículas.

Com base nos resultados obtidos na primeira etapa, foram selecionadas quatro melhores formulações que foram submetidas a uma avaliação da estabilidade oxidativa ao armazenamento. As partículas foram também analisadas em relação à microestrutura e densidade real.

Os processos (preparo das emulsões e secagem) foram realizados em duplicatas e as análises foram feitas em triplicatas.

4.2.1. Caracterização do óleo de linhaça

Foi realizada a caracterização do óleo de linhaça em relação à composição lipídica em ácidos graxos, através de análise de cromatografia gasosa de ésteres metílicos de ácidos graxos.

4.2.1.1. Composição do óleo em Ácidos Graxos

Para a determinação da composição do óleo de linhaça em Ácidos Graxos, foi adotado o método oficial Ce 1-62 da AOCS (1998). As amostras foram preparadas na forma de metil-ésteres de ácidos graxos, de acordo com a metodologia oficial 2-66 da AOCS (1998). As análises foram feitas por cromatografia gasosa de alta resolução (Cromatógrafo HP 5890 com detector FID), em coluna de sílica fundida de ciano-propil-siloxano (60 m x 0,25 mm x 0,32 mm); temperatura de coluna de 150 a 200ºC com programação de 1,3ºC/minuto; temperatura do injetor 250ºC; temperatura do detector 280ºC; fluxo de hidrogênio de 2,5 mL/min.

Os ésteres metílicos dos ácidos graxos foram identificados por comparação com os tempos de retenção dos padrões Nu Check Inc. (Elysian, IL) e a quantificação foi realizada por normalização interna. Essa análise foi realizada em duplicata no Laboratório de Óleos e Gorduras da FEA/Unicamp.

4.2.2. Formação das emulsões

Para o preparo das emulsões, os materiais de parede foram dissolvidos em água destilada à 25ºC e a mistura foi mantida sob agitação, até completa dissolução. A concentração de sólidos totais foi fixada em 30%. O óleo de linhaça foi então adicionado ao material de parede hidratado

e em uma concentração de 20% em relação aos sólidos totais (CHARVE; REINECCIUS, 2009; AHN et al., 2008; JAFARI et al., 2008) e a emulsão foi formada com o auxílio de um homogeneizador Ultra-Turrax MA-102 (Marconi, Piracicaba, Brasil), operando a uma velocidade 18000 rpm durante 5 minutos.

4.2.3. Caracterização das emulsões

4.2.3.1. Estabilidade da emulsão

Imediatamente após o preparo das emulsões, alíquotas de 25 mL de cada amostra foram transferidas para provetas graduadas de 25 mL (d_i de 15,5 mm e altura de 16,5 mm), seladas, estocadas à temperatura ambiente por um dia, sendo o volume da fase aquosa quantificado de 15 em 15 minutos até a primeira hora após o preparo, depois de 30 em 30 minutos até o tempo de 4 horas e por último, em 24 horas. A estabilidade foi medida através da altura da fase superior após 24 horas, sendo o índice de cremeação (IC) descrito pela Equação 4.1.

$$IC(\%) = \left(\frac{H}{H_0} \right) \times 100 \qquad \textit{eq.4.1}$$

Onde: Ho representa a altura inicial da fase inferior e H representa a altura da fase superior após 24 horas.

4.2.3.2. Reologia

A medida da viscosidade foi feita através da determinação das curvas de escoamento. Os ensaios foram realizados em um reômetro Physica MCR301 (Anton Paar, Graz, Áustria). As medidas foram feitas em triplicata, em geometria de placa paralela de 75 mm de diâmetro, com temperatura controlada em 25^{o}C por sistema Peltier e Gap de 0,5 mm. As emulsões foram avaliadas 24 horas após seu preparo.

Os reogramas obtidos foram avaliados de acordo com modelos matemáticos empíricos e a viscosidade aparente das emulsões foi calculada como a relação entre a tensão (σ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$).

4.2.3.3. Distribuição do tamanho das gotas

A microestrutura das emulsões foi avaliada através de um aparelho determinador de distribuição de tamanho de partículas, baseado no espalhamento de luz (Laser Scattering Spectrometer Mastersizer S, modelo MAM 5005 – Malvern Instruments Ltd., Malvern, U.K), disponível no Laboratório de Microestrutura de Alimentos, no Departamento de Alimentos e Nutrição (Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP). O diâmetro médio foi determinado considerando-se o diâmetro médio de uma esfera de mesma área (Diâmetro médio superficial - $D_{[3,2]}$). Para essa análise, uma pequena gota de cada emulsão foi dispersa em água deionizada no equipamento e submetida a três leituras de distribuição de tamanho das gotas. Está análise foi realizada em duplicata.

4.2.3.4. Microscopia ótica das gotas das emulsões

Para análise da microestrutura das emulsões foi realizada microscopia óptica em um microscópio Carl Zeiss modelo MF-AKS 24 x 36 EXPOMET (Zeiss, Alemanha). As amostras foram colocadas em lâminas, cobertas com lamínulas e visualizadas com aumento de 100 x. As imagens foram utilizadas para melhor caracterização das emulsões.

4.2.4. Microencapsulação por *spray drying*

A secagem por atomização foi realizada em um secador laboratorial com sistema de atomização em bicos – mini *spray dryer* – Lab Plant, modelo SD-05 (Huddersfield, U.K.), com bico injetor de 1,5 mm de diâmetro, fluxo de ar de 73 m^3/h, pressão do ar de 0,6 bar e vazão mássica de 12 g/min que foi determinada em testes preliminares, sendo a máxima vazão em que não ocorreu gotejamento da amostra na câmara de atomização (Figura 4.2). Este equipamento encontra-se disponível no Laboratório de Controle de Qualidade, no Departamento de Alimentos e Nutrição (Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP). A alimentação do secador foi realizada através de uma bomba peristáltica, com velocidade de rotação ajustada em função da velocidade máxima, a temperatura de entrada do ar foi 180±2ºC e temperatura de saída de 115±3ºC.

Figura 4.2 - *Spray dryer* utilizado nos ensaios de secagem.

4.2.5. Caracterização do pó

4.2.5.1. Eficiência de microencapsulação (E.E.)

A quantidade de óleo não encapsulado presente na superfície das microesferas está diretamente relacionada à eficiência de microencapsulação que foi determinada através do método descrito por Bae e Lee (2008). Quinze mililitros de hexano foram adicionados a 1,5 g de pó em um frasco de vidro com tampa, que foi agitado manualmente para extração do óleo livre, por dois minutos à temperatura ambiente. A mistura do solvente foi filtrada através de um filtro de papel Whatman nº 1. O pó coletado no filtro foi "lavado" duas vezes com 20 mL de hexano. Em seguida, foi realizada a evaporação do solvente a 25 ºC, depois à 60 ºC até peso constante. A quantidade de óleo não microencapsulada foi determinada pela diferença de massa antes e depois da extração com hexano e a eficiência de microencapsulação foi calculada a partir da Equação 4.2.

$$EE = \left(\frac{TO - SO}{TO} \right) \times 100 \qquad eq.4.2$$

Sendo: *TO* é a quantidade de óleo total e *SO* é a quantidade de óleo não encapsulado presente na superfície das microesferas.

4.2.5.2. Umidade e atividade água

A umidade das amostras foi determinada por gravimetria, em estufa com circulação de ar a 105 ºC, por 24 horas (A.O.A.C., 1997). A atividade de água foi medida em um higrômetro digital Aqualab 3TE (Decagon, Pullman, EUA) a 25ºC.

4.2.5.3. Distribuição do tamanho de partículas

A distribuição do tamanho das partículas foi determinada através de um aparelho determinador de distribuição de tamanho de partículas, baseado no espalhamento de luz (Laser Scattering Spectrometer Mastersizer S, modelo MAM 5005 – Malvern Instruments Ltd., Malvern, U.K), disponível no Laboratório de Microestrutura de Alimentos, no Departamento de Alimentos e Nutrição (Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP). O diâmetro médio foi determinado considerando-se o diâmetro médio de uma esfera de mesmo volume (Diâmetro de De Brouckere $D_{[4,3]}$). Para essa análise, uma pequena quantidade do produto em pó foi dispersa em etanol 99,5% e submetida a 3 leituras de distribuição de tamanho de partículas.

4.2.5.4. Densidade aparente, densidade real e porosidade

A densidade aparente das partículas foi determinada através da medida do volume ocupado por 2 g da amostra em pó em uma proveta graduada de 25 mL (GOULA; ADAMOPOULOS, 2004).

A densidade absoluta, ou real, das partículas foi determinada a 25ºC em um picnômetro de gás hélio automático AccuPyc 1330 Automatic Gas Pycnometer (Micromeritics, Norcross, USA), disponível no Laboratório de Análise e Caracterização de Produtos e Processos do Departamento de Termofluidodinâmica (Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP). A porosidade das amostras foi calculada através da Equação 4.3.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_A}{\rho_R} \qquad eq.4.3$$

Onde: ρ_A representa a densidade aparente, ρ_R representa a densidade real e ε a porosidade.

4.2.5.5. Microestrutura

A análise de morfologia das amostras foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), executada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP). As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas de acordo com os procedimentos descritos por Rosenberg e Young (1993). As amostras foram fixadas em porta-espécimes metálicos (*stubs*) de 12 mm de diâmetro e 10 mm de altura e, em seguida, sofreram metalização (*sputtering*) com uma fina camada de liga metálica de ouro/paládio em um metalizador Sputter Coater Polaron SC7620 (VG Microtech, Inglaterra) a uma taxa de recobrimento de 0,51 Å/s, por 180 segundos, com corrente de 3-5 mA, 1 Volt e $2x10^{-2}$ Pa. Após a metalização, as amostras foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura com Detector de Energia Dispersiva de Raios-X: MEV Leo 440i e EDX 6070 (LEO Electron Microscopy/Oxford, Inglaterra); operando com 15 kV e corrente do feixe de elétrons igual a 100 pA. A obtenção das imagens foi realizada pelo LEO *software*, versão 3.01.

Para análise da estrutura interna das microsesferas, as cápsulas sobre o adesivo nos *stubs* foram submetidas a uma raspagem utilizando uma espátula metálica a fim de causar quebra de sua estrutura. As etapas posteriores foram semelhantes as explicadas anteriormente.

4.2.5.6. Estabilidade oxidativa

Para os ensaios de estabilidade, as quatro formulações selecionadas foram armazenadas sob a temperatura de 45ºC ao longo de quatro semanas, sendo que o óleo puro foi utilizado como controle. As amostras foram analisadas em relação à oxidação lipídica.

As amostras microencapsuladas (maltodextrina combinada com HiCap, concentrado protéico de soro, goma arábica ou Capsul) e o óleo puro (controle) foram armazenados em vials herméticos a 45ºC e avaliados em relação à oxidação por dois métodos distintos (índice de

peróxido e cromatografia gasosa estática em headspace), no tempo zero (logo após a secagem) e ao longo de quatro semanas de armazenamento. A temperatura de 45 °C foi empregada com o objetivo de acelerar a oxidação dos óleos e das microesferas.

I. Índice de peróxidos

A extração do óleo para determinação do valor de peróxido foi realizada segundo metodologia proposta por Partanen et al. (2008), com algumas modificações. Uma amostra de 0,5 g de pó foi pesada em um tubo de ensaio e suspenso em 5 mL de água. O tubo foi agitado durante 30 minutos para garantir a dissolução do pó. Uma porção de 300 µL foi retirada e agitada 3 vezes durante 10 segundos com 1,5 mL de uma mistura iso-octano/ isopropanol (2:1) para extração do óleo. Em seguida, as fases foram separadas por centrifugação (1000 g por 4 minutos), sendo que as extrações foram realizadas em triplicata.

A determinação do valor de peróxidos foi realizada espectrofotometricamente de acordo com o método padrão IDF 74A:1991. Uma porção de óleo de 0,1 a 0,3 g foi pesada ou, no caso do pó, a uma alíquota de 200 µL do meio de extração foram adicionados a 9,6 mL de uma mistura de clorofórmio/metanol (7:3). Para a formação de cor, foram adicionados 50 µL de soluções de cloreto de ferro (II) e 50 µL de tiocianato de amônia. A amostra foi agitada, mantida em repouso, no escuro, por 5 minutos e então foi medida a absorbância a 500 nm em um espectrofotômetro - UNICO® Spectrophotometer 2800UV/VIS (United Products & Instruments Inc., New Jersey, Estados Unidos). As medidas foram realizadas em triplicata.

Foi construída uma curva padrão de concentração de Fe^{+3} *versus* absorbância (SHANTHA; DECKER, 1994). Uma solução de cloreto de Ferro foi preparada. Foi pesado 0.5g de ferro em pó e este foi dissolvido em 50 ml de HCl 10N. A esta solução foi adicionado 1-2 ml de peróxido de hidrogênio e seu excesso foi removido pela ebulição desta mistura durante, aproximadamente, 5 minutos. Depois de resfriada, esse preparado foi tranferido para um balão de 500 ml e seu volume foi completado com água destilada. Uma alíquota de 1 ml foi retirada e diluída em 100 ml de solução de clorofórmio/metanol (7:3). Foram preparadas diluições de 1 a 20 µg de Fe^{+3} e pelo método IDF foi construída a curva padrão.

O valor de peróxido, expresso em miliequivalente de peróxido por kg de óleo, foi calculado utilizando Equação 4.4.

$$Índice_Peróxido = \frac{(As - Ab) \times m}{55{,}84 \times mo \times 2} \qquad eq.4.4$$

Onde: As = absorbância das amostras; Ab = absorbância do branco; m = coeficiente angular da curva padrão construída; m_0 = massa em gramas da amostra; 55,84 = massa atômica do ferro; 2 = fator 2 é necessária para que o valor de peróxido fique expresso em miliequivalente de peróxido ao invés de miliequivante de oxigênio, como mencionado pelo método IDF.

II. Cromatografia gasosa estática em *headspace*

Cromatografia gasosa estática em *headspace* foi utilizada para determinar a oxidação lipídica pela quantificação da presença de voláteis (propanal e hexanal) no *headspace* oriundos das partículas e do óleo puro.

Uma amostra do pó (1 g) de cada combinação selecionada foi colocada dentro de um vial de vidro âmbar (20 ml) e estocado nas mesmas condições descritas para o método do índice de peróxido. Para quantificar a produção de propanal e hexanal nos pós, amostras novas e frescas foram enriquecidas com uma quantidade conhecida desses aldeídos (padrões de pureza conhecidos) com o objetivo de se fazer uma curva de calibração.

Para execução desta análise foi utilizado um cromatógrafo gasoso tipo *Headspace* CombiPal - CTC Analytics Shimadzu - modelo GC-2010 (Kioto, Japão). A coluna utilizada foi do tipo Rtx-01, 100% dimetil polisiloxano (30 m x 0,32 mm; 3,0 μm de espessura do filme). O gás de arraste foi hélio (99,999%), utilizado na vazão de 1,0 ml/min. A temperatura do injetor foi de 200 °C, modo split (1:30). E por fim, o detector foi de ionização em chama e a temperatura utilizada foi de 250°C. As análises em *headspace* foram executadas em triplicata.

4.3. Análise estatística

Os resultados obtidos nas análises realizadas utilizando diferentes materiais de parede foram analisados por Análise de Variância (ANOVA) com ajuda do Software Statistica 8.0 (Statsoft, Tulsa, EUA). Para a análise de diferença de médias, o teste de Duncan foi utilizado com $p \leq 0,05$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da matéria-prima

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

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

Picos	Ácidos Graxos	Tempo de Retenção (min)	Área (%)
1	C 14:0 – Mirístico	20,076	0,06
2	C 15:0 – Pentadenóico	21,785	0,03
3	C 16:0 – Palmítico	23,418	5,77
4	C 16:1 – Palmitoléico	23,956	0,07
5	C 16:1 – Palmitoléico	24,068	0,08
6	C 17:0 – Margárico	24,943	0,07
7	C 17:1 - Heptadecenóico	25,426	0,04
8	C 18:0 – Esteárico	26,425	4,57
9	C 18:1 – Oléico	26,903	20,36
10	C 18:1 – Oléico	26,989	0,75
11	C 18:2 – Linoléico	27,740	14,21
12	C 18:2 – Linoléico	27,890	0,09
13	C 18:3 – Linolênico	28,406	0,23
14	C 18:3 – Linolênico	28,898	53,12
15	C 20:0 – Araquídico	28,552	0,16
16	C 20:1 – Eicosanóico	30,143	0,15
17	C 22:0 – Docosanóico	33,623	0,16
18	C 24:0 – Tetracosanóico	39,543	0,10

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

Os resultados apresentados na Tabela 5.1 mostram o óleo de linhaça como sendo um óleo com alto teor de ácidos graxos, sendo na sua maior porção ácidos graxos poliinsaturados. O ácido graxo que aparece em maior proporção é o ácido linolênico (53,35%), seguido pelo ácido oléico (21,11%) e pelo ácido linoléico (14,30%). Estes resultados estão de acordo com os publicados por Bozan e Temelli (2002); Tzang et al. (2009) e Quispe-Condori et al. (2011); e sendo que as pequenas variações em comparação com os valores obtidos pelos trabalhos citados podem advir de diferentes condições de colheita das sementes e método de extração do óleo estudado.

5.2. Emulsões

As emulsões foram preparadas conforme metodologia do item 4.2.2. As emulsões produzidas a partir das diferentes combinações de materiais de parede foram avaliadas quanto à estabilidade, comportamento reológico e tamanho das gotas.

5.2.1. Estabilidade

A Tabela 5.2 mostra o índice de cremeação observado em cada uma das emulsões no tempo total estabelecido pela análise (24 horas).

As emulsões deveriam se manter estáveis durante o processo de microencapsulação por *spray drying*, que tem um tempo de duração ao redor de 50 minutos. Durante esse período, todas as emulsões se mostraram estáveis e nenhuma separação de fases foi observada. Dessa forma, a fim de se comparar o comportamento das emulsões produzidas com diferentes combinações de materiais de parede, o tempo avaliado para verificar a estabilidade foi de 24 horas.

A maioria das emulsões se apresentou estável durante o tempo de observação, sendo que somente as emulsões preparadas com misturas de WPC e maltodextrina apresentaram-se cineticamente instáveis, com a formação de uma fase superior com a aparência de espuma oleosa. As formulações de WPC/MD nas proporções de 75/25 e 50/50 apresentaram separação de fase bem visível durante o tempo avaliado, já a proporção de 25/75 da mesma combinação, apresentou uma separação de fases inferior às duas anteriores. Uma diminuição na separação de fases com o aumento de maltodextrina na composição da emulsão foi observada (Tabela 5.2).

Tabela 5.2 – Resultado do estudo da estabilidade das emulsões 24 horas após preparo.

	Separação de fases (%)			
Formulações	**HiCap/MD**	**WPC/MD**	**GA/MD**	**Capsul/MD**
75/25	$0,0 \pm 0,00^{bA}$	$16,8 \pm 0,01^{aA}$	$0,0 \pm 0,00^{bB}$	$0,0 \pm 0,00^{bA}$
50/50	$0,0 \pm 0,00^{bA}$	$16,0 \pm 0,00^{aB}$	$0,0 \pm 0,00^{bB}$	$0,0 \pm 0,00^{bA}$
25/75	$0,0 \pm 0,00^{bA}$	$2,0 \pm 0,00^{aC}$	$2,0 \pm 0,00^{aA}$	$0,0 \pm 0,00^{bA}$

Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre os materiais de parede (letras minúsculas). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as proporções de material de parede utilizadas (letras maiúsculas). $p \leq 0,05$.

Nota-se que quanto maior a quantidade de proteína na formulação maior a porcentagem de separação de fases, ou seja, menor a estabilidade da emulsão. Essa separação de fases foi caracterizada pela presença de um colarinho de óleo envolvido por espuma. Existem alguns estudos na literatura sobre a habilidade das proteínas de formar espuma, e isto pode estar relacionado à incorporação de ar durante homogeneização quando se utiliza o homogeneizador do tipo rotor-estator, onde as forças de atrito são as principais responsáveis pelo evento em questão (BALS; KULOZIK, 2003).

Quando foi utilizada uma maior proporção de maltodextrina na combinação com a goma arábica (25/75), verifica-se que houve uma ligeira separação de fases da emulsão, que pode ser atribuída à deficiência de propriedade emulsificante da maltodextrina. Já quando foi utilizada maior concentração de goma arábica, a estabilidade da emulsão foi de 100%, o que confirma a teoria de que esta goma se apresenta como um excelente emulsificante natural (CHARVE; REINECCIUS, 2009).

5.2.2. Reologia

Conforme descrito no item 4.2.3.2., a reologia das emulsões alimentadas no spray dryer foi estudada através da determinação das curvas de escoamento, a 25^{o}C, em triplicata. Os dados experimentais das curvas obtidos foram ajustados pelo modelo Newtoniano e Lei da Potência. Os

valores dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos aos dados experimentais estão descritos na Tabela 5.3.

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

EMULSÕES	Lei da potência			Newtoniano	
	k (Pa.s^n)	n	R^2 (%)	μ (Pa.s)	R^2 (%)
HiCap/MD 75/25	0,013	1,017	99,994	0,014	99,984
HiCap/MD 50/50	0,011	1,049	99,975	0,013	99,971
HiCap/MD 25/75	0,010	1,044	99,979	0,012	99,982
WPC/MD 75/25	0,016	1,028	99,991	0,018	99,992
WPC/MD 50/50	0,012	1,033	99,989	0,015	99,985
WPC/MD 25/75	0,011	1,047	99,976	0,014	99,982
GA/MD 75/25	0,052	1,008	99,999	0,053	99,996
GA/MD 50/50	0,033	1,014	99,998	0,036	99,994
GA/MD 25/75	0,020	1,011	99,999	0,021	99,998
Capsul/MD 75/25	0,093	0,830	99,615	0,036	99,275
Capsul/MD 50/50	0,040	0,910	99,899	0,026	99,809
Capsul/MD 25/75	0,020	0,974	99,990	0,018	99,975

Conforme mostrado na Tabela 5.3, os dados experimentais apresentaram bons ajustes aos modelos com valores de R^2 maiores que 99%. Como os valores de *n* foram muito próximos de 1, com exceção das emulsões preparadas com Capsul/MD, as amostras foram consideradas fluidos Newtonianos.

As curvas de escoamento (tensão x taxa de deformação) correspondentes à terceira subida, obtidas para as misturas preparadas nas três proporções diferentes para cada combinação de material de parede estão apresentadas na Figura 5.1, enquanto a Figura 5.2 mostra as curvas de viscosidade versus a taxa de deformação das diferentes emulsões avaliadas.

O aumento da concentração de maltodextrina em todas as combinações estudadas levou a diminuição da viscosidade das emulsões, o que confirma a teoria de que a maltodextrina pode ser utilizada em altas concentrações de sólidos não aumentando demasiadamente a viscosidade das soluções podendo ser utilizada em combinação com outros polímeros para reduzir a viscosidade desses.

As maiores viscosidades foram observadas nas emulsões preparadas com goma arábica (GA) e maltodextrina (MD) na proporção de 75/25 seguida da proporção de 50/50. Nota-se que na mistura de concentrado protéico de soro com maltodextrina, as viscosidades relativas às três proporções estudadas foram bem próximas, contudo, na emulsão preparada com menor quantidade de maltodextrina esse valor foi superior aos demais.

É interessante observar que apesar da maior dificuldade de dissolução do HiCap 100 durante o preparo da solução inicial, as emulsões preparadas com este material de parede e maltodextrina foram as que apresentaram valores de viscosidade menores quando comparado às demais combinações. Conforme dito anteriormente, essa viscosidade aumentou ligeiramente com a diminuição da quantidade de maltodextrina.

Bae e Lee (2008), estudando a microencapsulação de óleo de abacate por *spray drying*, observaram que a viscosidade das emulsões foi afetada pela razão entre maltodextrina e proteína de soro de leite, apesar das diferenças serem pequenas. Os autores observaram que a viscosidade aumentou com o aumento do teor de maltodextrina nas emulsões preparadas com a proteína isolada do soro de leite, que vai contra o resultado encontrado no presente trabalho. Contudo, os autores justificam seus resultados baseados no fato de terem utilizado maltodextrina DE 5, que apresenta cadeias não-ramificadas longas e unidades de cadeias ramificadas que podem exibir algumas características de viscosidade como as do amido. Já a maltodextrina DE 10, usada no atual trabalho, é mais hidrolisada e, portanto, apresenta moléculas menores, o que explica baixas viscosidades das emulsões quando se utiliza esse material em maiores concentrações. O mesmo resultado foi encontrado por Franscareli (2010).

Hogan et al. (2001), estudaram a emulsificação e as propriedades de microencapsulação de misturas de caseinato de sódio e maltodextrina. Os autores estudaram o efeito da utilização de diferentes valores de dextroses equivalente da maltodextrina (DE) no comportamento das

emulsões e observaram, também, que o aumento da DE dos carboidratos levou à redução da viscosidade das emulsões, confirmando sua hipótese sobre o resultado de Bae e Lee (2008).

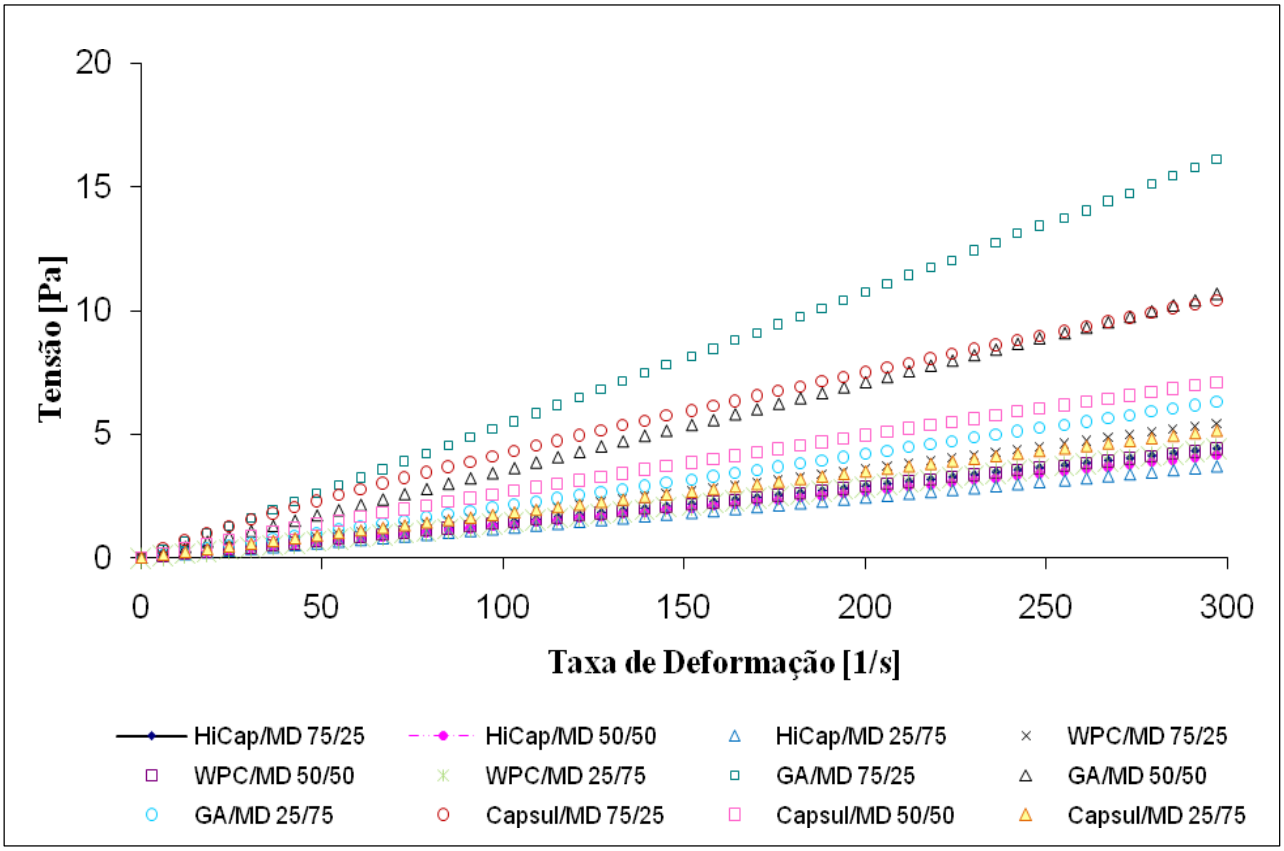


Figura 5.1 – Curvas de escoamento referentes às emulsões preparadas em todas as proporções e combinações estudadas.

No estudo da microencapsulação por *spray drying* e influência do tamanho das gotas da emulsão na retenção de compostos voláteis, Soottitantawat et al.(2003) utilizaram goma arábica, polissacarídeo hidrossolúvel de soja ou amidos modificados combinados com maltodextrina como materiais de parede. Os autores observaram que as emulsões preparadas com goma arábica/maltodextrina apresentaram viscosidade superior às emulsões preparadas com HiCap/maltodextrina, o que foi semelhante ao resultado encontrado no presente trabalho.

Fernandes et al. (2008) estudaram a retenção de voláteis e as propriedades das micropartículas de óleo essencial de *Lippia siloides* produzidas por secagem por atomização e observaram que a viscosidade da emulsão foi influenciada pela razão goma arábica/maltodextrina, sendo que a maior viscosidade foi obtida pela emulsão onde foi utilizada goma arábica pura.

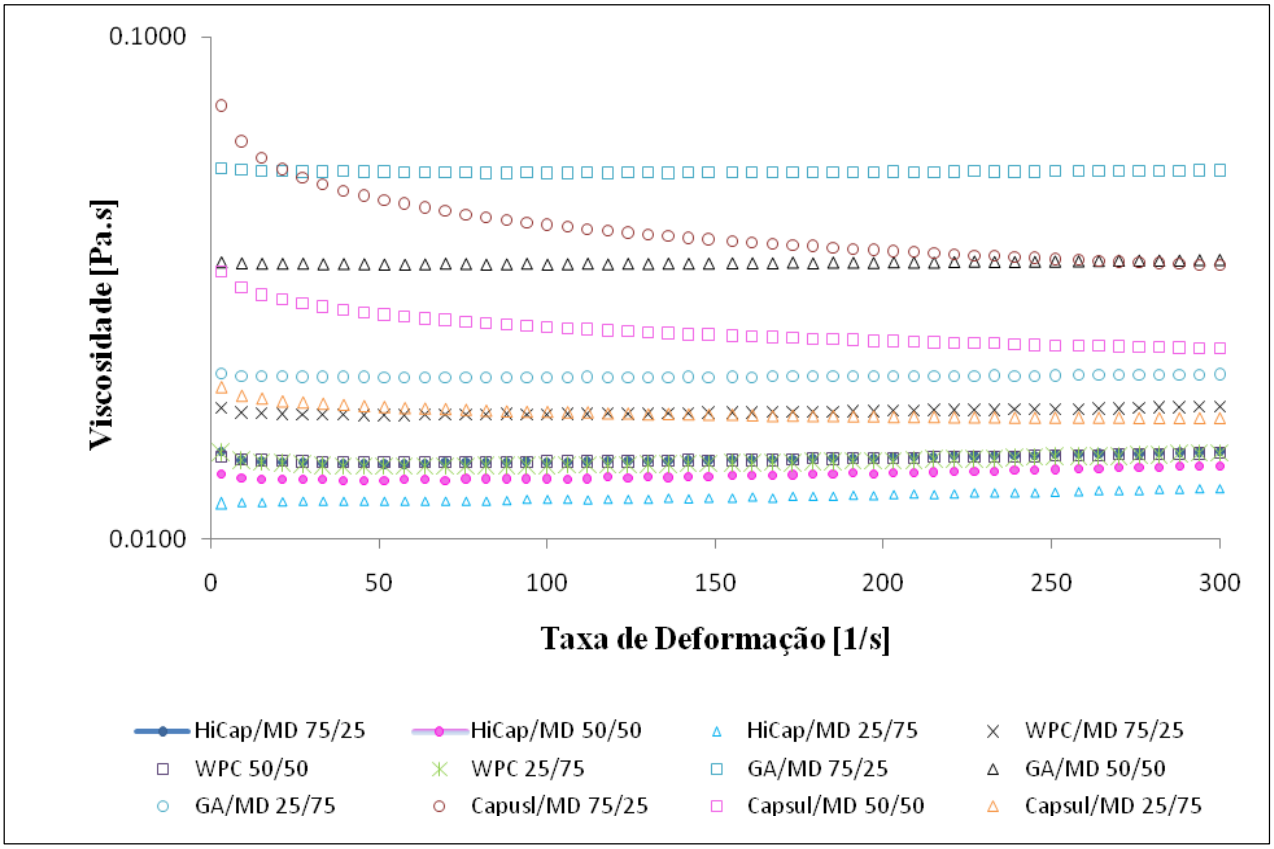


Figura 5.2 - Curvas de viscosidade versus a taxa de deformação das diferentes emulsões avaliadas.

Bule, Singhal e Kennedy (2010) trabalharam na microencapsulação de ubiquinona-10 em matrizes de carboidratos para melhorar a estabilidade. Eles utilizaram misturas de goma arábica (GA), maltodextrina (MD) e amido modificado como materiais de parede e também esses materiais puros. O maior valor de viscosidade obtido no estudo foi obtido quando se utilizou goma arábica pura. Nas misturas onde utilizaram GA/MD e amido modificado/MD na proporção

de 50/50, a emulsão composta por GA/MD apresentou maior viscosidade, o que mais uma vez vai de acordo com o resultado obtido no trabalho atual.

5.2.3. Diâmetro e distribuição de tamanho das gotas das emulsões

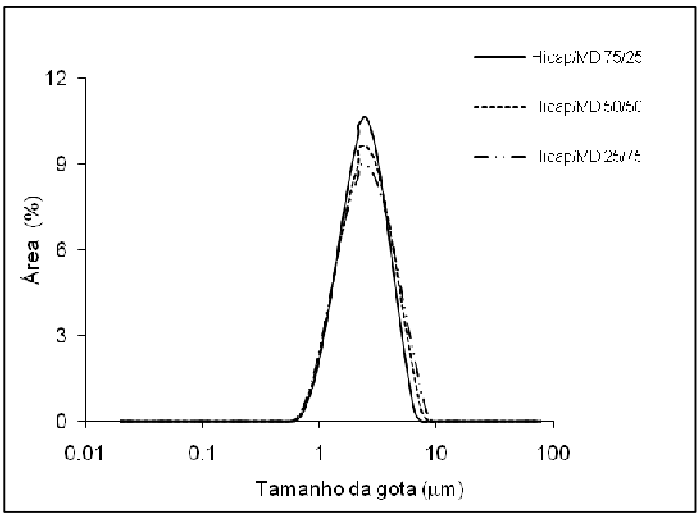
As emulsões foram submetidas à análise de distribuição do tamanho das gotas conforme item 4.2.3.3. Na Tabela 5.4 estão descritos os valores do tamanho das gotas e a Figura 5.3 apresenta as curvas de distribuição do tamanho das gotas das emulsões alimentadas no *spray dryer*.

Tabela 5.4 – Diâmetro médio ($D_{[3,2]}$ - μm) superficial das gotas das emulsões.

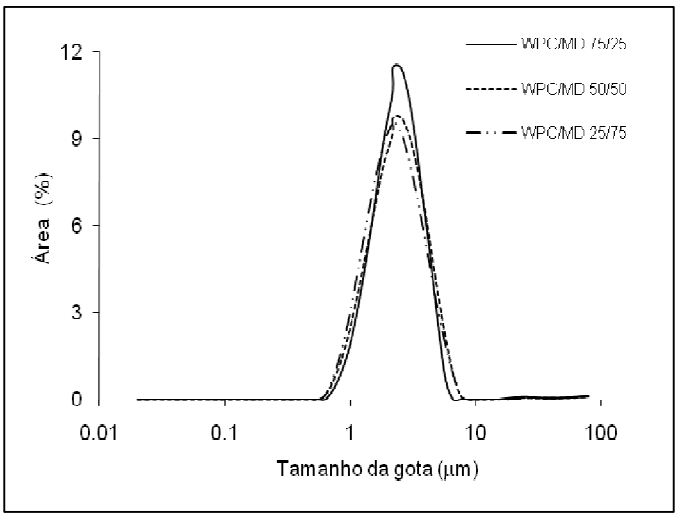
Proporção	Materiais de parede			
Material/MD	HiCap	WPC	GA	Capsul
75/25	2,113±0,010 ^{bB}	2,099±0,024 ^{bA}	1,734±0,021 ^{cC}	2,195±0,033 ^{aA}
50/50	2,163±0,004 ^{abA}	2,108±0,040 ^{bA}	1,850±0,005 ^{cB}	2,233±0,054 ^{aA}
25/75	2,163±0,008 ^{aA}	1,975±0,001 ^{cB}	2,352±0,051 ^{bA}	2,202±0,073 ^{aA}

Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre os materiais de parede (letras minúsculas). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as proporções de material de parede utilizadas (letras maiúsculas). $p \leq 0,05$.

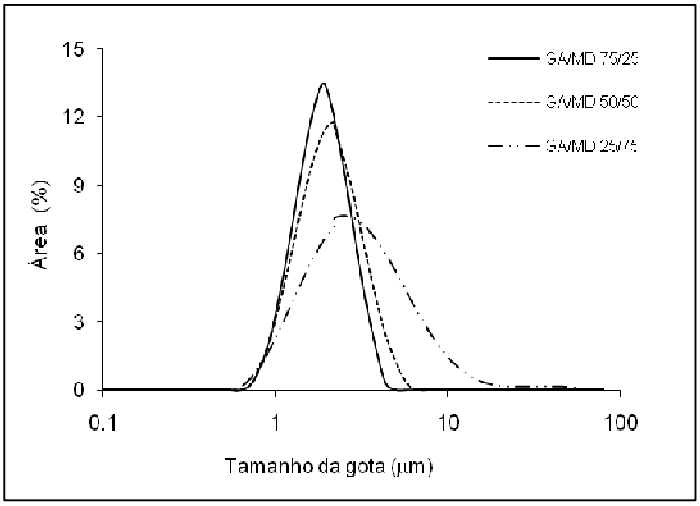
A homogeneização do óleo de linhaça em maltodextrina e os outros materiais de parede utilizados (HiCap, WPC, GA e Capsul) resultou em emulsões com tamanho de gotas variando de aproximadamente 1,70 a 2,30 μm. As curvas (Figura 5.3) mostram que as distribuições de tamanho das gotas, para a maior parte das combinações de parede, foram do tipo unimodal, exceto para a combinação de maltodextrina (MD) e Capsul, ou seja, existe apenas um pico representando o tamanho da "população" analisada.



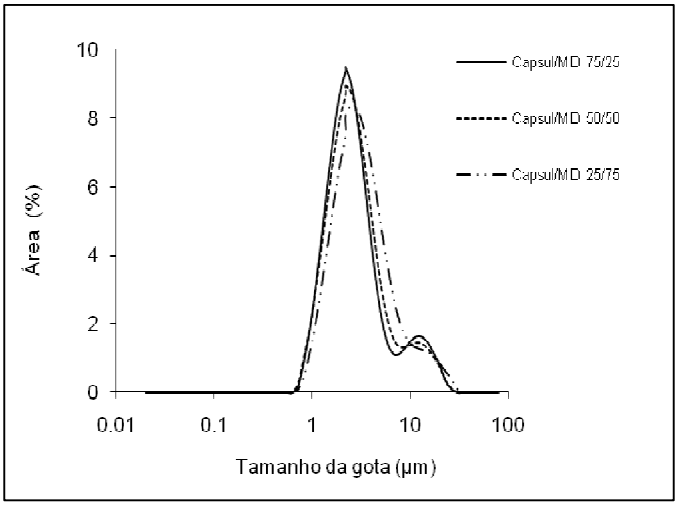
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.3 - Distribuição do tamanho das gotas das emulsões obtidas por diferentes combinações de materiais de parede: (a) = HiCap/MD, (b) = WPC/MD, (c) = GA/MD e (d) = Capsul/MD.

A utilização de diferentes materiais de parede na microencapsulação de óleo de linhaça teve influência significativa no tamanho das gotas das emulsões (Tabela 5.4). As emulsões preparadas com Capsul/MD apresentaram, na maioria dos resultados, as maiores gotas quando comparado aos demais materiais. Enquanto que, nas proporções de 75/25 e 50/50 (material de

parede/MD), a combinação de GA/MD apresentou emulsões com menores gotas. Isso já era esperado, uma vez que esta mistura apresentou as maiores viscosidades nessas proporções e quanto maior a viscosidade da emulsão, maior a resistência ao movimento e, assim, as gotas não coalescem e ficam menores.

Não houve diferença significativa no tamanho das gotas quando se variou a proporção de Capsul, o que indica que mesmo quantidades menores desse material, quando em combinação com a maltodextrina, apresentam boas propriedades emulsificantes. Já com o aumento da proporção de maltodextrina na combinação com goma arábica ou HiCap, houve um aumento do tamanho das gotas das emulsões. Isso pode ser explicado pela deficiência da propriedade emulsificante da maltodextrina, fato que pode ter levado à coalescência das gotas dessas emulsões (com maior concentração de maltodextrina). Portanto, quando a goma arábica ou o HiCap (poder emulsificante >> maltodextrina) foi utilizado em maior concentração que a maltodextrina, as emulsões obtiveram gotas menores, pois uma maior concentração de emulsificante estava recobrindo a gota evitando coalescência. Por outro lado, na mistura preparada com WPC/MD, o contrário ocorreu, e observou-se uma diminuição do tamanho das gotas com o aumento da concentração de maltodextrina, apesar dos valores terem sido bem próximos.

Bule, Singhal e Kennedy (2010) trabalharam na microencapsulação de ubiquinona-10 e concluíram que as emulsões preparadas com 100% de goma arábica apresentaram menor tamanho de gotas. Quando utilizaram goma arábica combinada com maltodextrina, obtiveram gotas maiores. Este resultado está de acordo com o encontrado no presente trabalho, como discutido anteriormente.

Soottitantawat et al. (2003) estudaram o tamanho das gotas das emulsões e utilizaram misturas de goma arábica (GA) ou HiCap com maltodextrina (MD) na proporção de 1:3, semelhante à proporção usada no presente trabalho de 25/75 (material de parede/MD). Como resultado, os autores obtiveram gotas de emulsões menores na mistura de HiCap/MD em relação à mistura de GA/MD.

Akhtar e Dickinson (2007) estudaram conjugados de maltodextrina com isolado proteíco de soro de leite (BiPro) como alternativa na substituição da goma arábica. Os autores observaram

que o aumento da concentração de proteína em relação à concentração de maltodextrina levou a menores tamanhos de gotas das emulsões, comportamento contrário ao observado no presente trabalho sendo que houve diferença de composição das proteínas utilizadas (WPC 80 no presente trabalho e BiPro no trabalho dos autores).

5.3. Microencapsulação do óleo de linhaça por *spray drying*

A produção das micropartículas foi realizada em duplicata seguindo a metodologia do item 4.2.4. O tempo de duração das secagens foi em média de 50 minutos. As partículas produzidas por este processo foram então caracterizadas em relação à atividade de água, umidade, densidade aparente, distribuição de tamanho de partícula e eficiência de encapsulação.

5.3.1. Atividade de água e Umidade

Os resultados obtidos para a umidade e atividade de água das partículas produzidas com diferentes combinações de materiais de parede estão apresentados na Tabela 5.5.

Na análise de atividade de água (a_w) das partículas (Tabela 5.5), os valores obtidos foram muito baixos variando na faixa de 0,087 até 0,181. O valor da atividade de água está fortemente relacionado à conservação dos alimentos. Alimentos ricos em água com valores de a_w acima de 0,90 poderão formar soluções diluídas com componentes dos alimentos que servirão de substrato para os microrganismos poderem crescer. Quando a a_w baixar para 0,40 – 0,80 haverá a possibilidade de reações químicas e enzimáticas rápidas pelo aumento das concentrações dos reagentes, enquanto que em alimentos com atividade de água próxima de 0,60 há um pequeno ou nenhum crescimento de microrganismo. Em regiões de atividade de água inferiores a 0,30, caso do presente trabalho, atinge-se a zona de absorção primária, onde as moléculas de água poderão estar ligadas a pontos de absorção primários (exemplo: grupos –COOH) e por sua vez se ligar a outras moléculas de água por ligações de hidrogênio. Esta água está fortemente ligada ao alimento formando a chamada monocamada (camada única com poucos Ångstron de espessura), não utilizável para dissolver componentes dos alimentos, o que leva as reações a terem

velocidade tendente a zero, com exceção da oxidação de lipídeos que é consideravelmente mais rápida (BOBBIO; BOBBIO, 1992).

Houve diferença significativa de atividade de água entre as amostras das diferentes proporções utilizadas e, com exceção das partículas preparadas com Capsul/MD, o aumento da proporção de maltodextrina nas amostras levou a uma diminuição da atividade de água. Resultado semelhante foi encontrado por Quek, Chok e Swedlund (2007), quando estudaram a secagem de suco de melancia por atomização.

Houve diferença significativa entre todas as combinações de materiais de parede na razão 50/50 na análise de umidades das partículas. Além disso, as partículas obtidas a partir das combinações de WPC/MD e GA/MD mostraram uma diminuição no valor de umidade com o aumento da proporção de maltodextrina. Já na combinação de Capsul/MD, não houve diferença significativa entre as diferentes proporções estudadas.

Tabela 5.5 – Resultados de umidade e atividade de água das partículas obtidas por spray drying.

Proporção	Materiais de parede			
MD/Material	HiCap	WPC	GA	Capsul
ATIVIDADE DE ÁGUA				
75/25	$0{,}118\pm0{,}001^{bB}$	$0{,}147\pm0{,}001^{aA}$	$0{,}113\pm0{,}001^{cA}$	$0{,}114\pm0{,}001^{cC}$
50/50	$0{,}133\pm0{,}003^{abA}$	$0{,}130\pm0{,}003^{bB}$	$0{,}086\pm0{,}001^{cB}$	$0{,}138\pm0{,}001^{aB}$
25/75	$0{,}110\pm0{,}004^{bB}$	$0{,}108\pm0{,}002^{cC}$	$0{,}087\pm0{,}001^{dB}$	$0{,}147\pm0{,}001^{aA}$
UMIDADE (%)				
75/25	$1{,}65\pm0{,}16^{aB}$	$1{,}54\pm0{,}06^{aA}$	$1{,}45\pm0{,}05^{aA}$	$1{,}11\pm0{,}11^{bA}$
50/50	$1{,}91\pm0{,}10^{aA}$	$1{,}42\pm0{,}09^{bA}$	$0{,}74\pm0{,}10^{dB}$	$0{,}98\pm0{,}04^{cA}$
25/75	$1{,}58\pm0{,}10^{aB}$	$1{,}12\pm0{,}04^{bB}$	$0{,}57\pm0{,}29^{cB}$	$1{,}05\pm0{,}12^{bA}$

Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre os materiais de parede (letras minúsculas). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as proporções de material de parede utilizadas (letras maiúsculas). $p \leq 0{,}05$.

As amostras preparadas com goma arábica e Capsul, ambas combinadas com maltodextrina, apresentaram os menores valores de umidade e, também, os menores valores de atividade de água, indicando a relação entre essas duas propriedades das partículas.

Hogan et al., (2001) observaram valores de umidade de 1 a 3% em óleo de soja microencapsulado por *spray drying*, sendo que o teor de umidade não foi afetado pelo tipo de material de parede.

5.3.2. Densidade aparente

A densidade aparente das microesferas obtidas a partir de emulsões formadas com diferentes materiais de parede está apresentada na Figura 5.4.

Os valores de densidade aparente obtidos para as diferentes concentrações de materiais de parede avaliadas variaram de 0,283 a 0,404 g/cm^3, o que indica que é possível produzir pós com diferentes densidades aparentes mantendo a concentração de sólidos totais constante.

Com exceção das emulsões preparadas com Capsul/MD, o aumento da proporção de maltodextrina nas misturas levou a um aumento da densidade aparente. No entanto, apenas as amostras produzidas com WPC/MD apresentaram diferença significativa entre as proporções utilizadas, onde a maior densidade aparente foi observada na mistura de proporção 25/75 e a menor na proporção 75/25 (material de parede/MD).

Em relação aos materiais de parede, houve diferença significativa, sendo que os maiores e menores valores foram observados nas combinações de GA/MD e de WPC/MD, respectivamente. O mesmo resultado foi encontrado por Franscareli (2010) e, além disso, a autora também detectou em seu trabalho uma leve tendência de diminuição da densidade com o aumento da concentração de proteína.

Bae e Lee (2008) encontraram resultados parecidos no estudo da microencapsulação de óleo de abacate. As densidades aparentes dos pós contendo o óleo variaram de 0,250 a 0,280 g/cm^3 e aumentaram gradualmente com o aumento da proporção de maltodextrina. Os autores acreditam que tal resultado está relacionado ao fato das partículas contendo mais maltodextrina

apresentarem alto grau de aglomeração e colapso estrutural que pode gerar diminuição do volume de partículas.

Esta maior densidade obtida pela GA/MD pode estar relacionada aos maiores valores de viscosidade das emulsões e maiores tamanhos de partículas de pós (na maioria das proporções) apresentados por esta combinação de materiais de parede, quando comparado às demais. Além disso, esses materiais de parede (GA/MD) têm uma maior facilidade de se acomodarem nos espaços entre as partículas, ocupando menor volume. A vantagem em se obter pós com altos valores de densidade, é que estes podem ser estocados em maior quantidade em recipientes menores quando comparado aos produtos com densidade aparente menor.

Tonon (2009) realizou a caracterização físico-química do suco de açaí em pó produzido por *spray drying* utilizando maltodextrina 10 DE, maltodextrina 20 DE, goma arábica e fécula de mandioca como materiais de parede e obteve valores de densidade aparente entre 0,370 e 0,480 g/cm^3. Não houve diferença significativa entre os três primeiros materiais de parede, no entanto a fécula de mandioca obteve valor superior aos demais. A autora explicou o resultado baseando–se no maior peso molecular deste material e acrescentou que quanto mais pesado o material, mais facilmente este se acomoda nos espaços entre as partículas, ocupando menor volume e resultando, assim, em maior densidade.

Kim e Morr (1996) obtiveram valores de densidade aparente para microesferas de óleo de laranja na faixa de 0,210 g/cm^3 para partículas preparadas a partir de isolado protéico de soro (WPI) como material de parede e 0,460 g/cm^3 para partículas preparadas a partir de GA como material de parede.

Da mesma forma, Turchiuli et al. (2005) estudando a microencapsulação do ISIO4®, um tipo de óleo vegetal, utilizando uma mistura de maltodextrina com goma arábica (40% de sólidos, relação de MD/GA 3/2 e 5% de óleo em relação ao total de sólidos), obtiveram valores de densidade aparente de 0,330 g/cm^3.

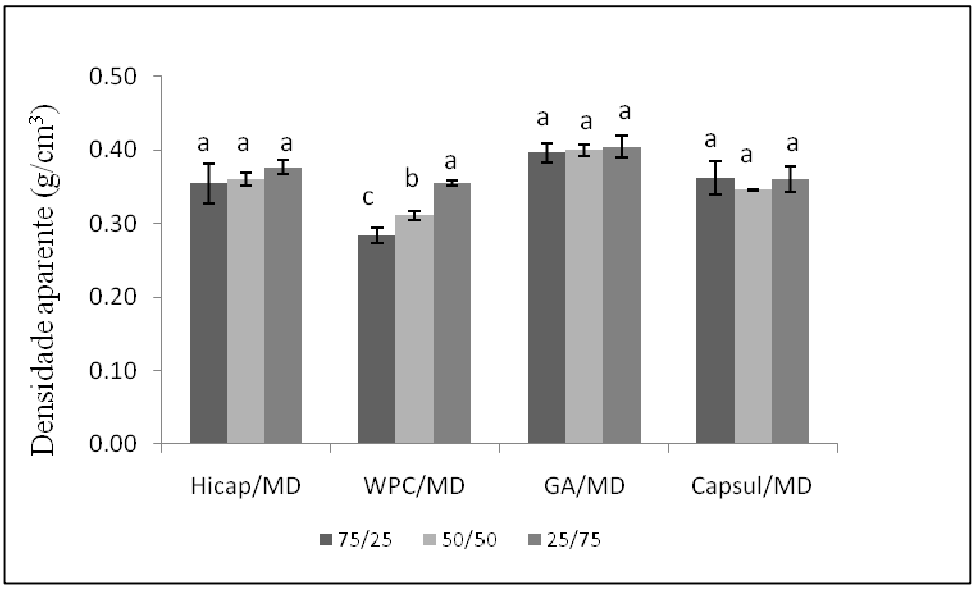


Figura 5.4 – Densidade aparente das partículas comparando as três proporções de cada material de parede. Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

5.3.3. Eficiência de encapsulação

A eficiência de encapsulação foi realizada conforme metodologia descrita pelo item 4.2.5.1. Os resultados da análise referente a cada proporção estudada estão apresentados na Figura 5.5 e os referentes a cada combinação de material de parede estão apresentados na Figura 5.6.

Pode-se observar pela Figura 5.5, que todos os materiais de parede apresentaram diferença significativa entre si em relação à eficiência de encapsulação, para cada proporção estudada. Os valores de eficiência de encapsulação variaram entre 62,32% e 95,70% sendo o menor valor referente à combinação de WPC/MD e o maior valor referente à combinação de HiCap/MD, ambos na proporção 75/25.

Em todas as proporções de materiais de parede avaliadas, a combinação de HiCap e maltodextrina obteve maior valor de eficiência de encapsulação, seguida pela mistura de Capsul/MD. Assim, é possível concluir que a utilização de maltodextrina em combinação com HiCap não atrapalhou o desempenho desse último como material de parede, pois mesmo na proporção de 25/75, onde a maltodextrina foi utilizada em maior proporção, o valor de eficiência

obtido foi superior aos maiores valores obtidos pelas outras combinações. Nas proporções de 75/25 e 50/50 a combinação de GA/MD apresentou melhores resultados quando comparado à combinação de WPC/MD.

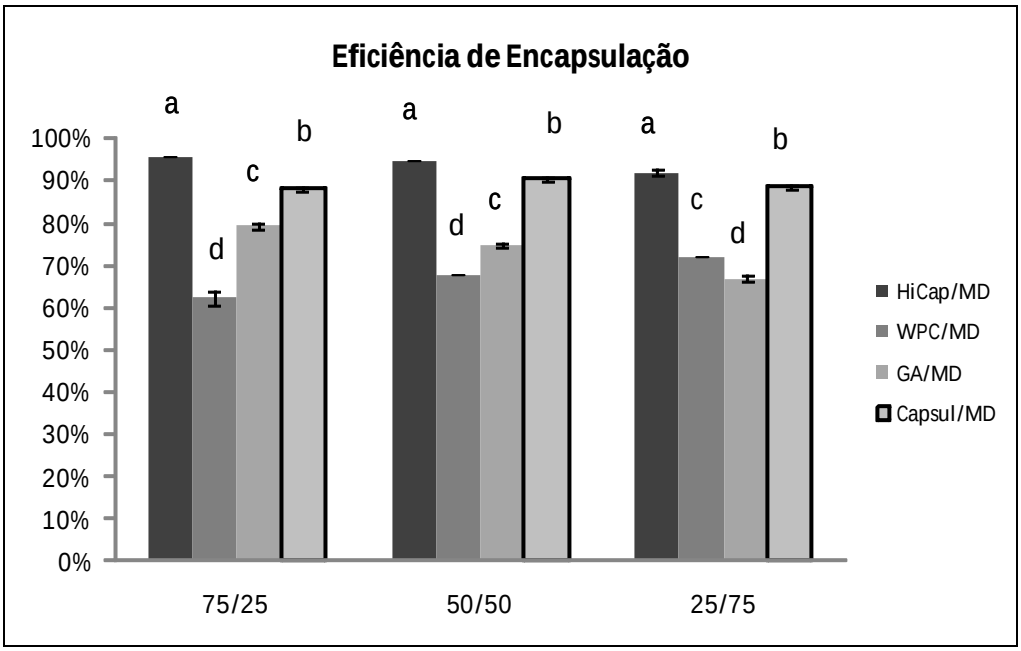


Figura 5.5 – Eficiência de encapsulação para as diferentes proporções dos materiais de paredes.

*As análises estatísticas foram realizadas para cada proporção (75/25, 50/50 e 25/75). Letras diferentes em cada bloco (separadamente) indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

Comparando agora as proporções de materiais de parede para cada combinação (Figura 5.6), nota-se que com o aumento da concentração de maltodextrina, para as combinações de HiCap/MD e GA/MD, houve uma diminuição da eficiência de encapsulação. Já para a mistura de WPC/MD houve um aumento da eficiência de encapsulação nas mesmas condições. Para o Capsul/MD, observou-se um aumento da eficiência da proporção 75/25 para 50/50, no entanto quando se aumentou um pouco mais a concentração de maltodextrina na mistura, a eficiência diminuiu novamente.

É interessante observar que o aumento de maltodextrina nas combinações com HiCap ou goma arábica levou a uma diminuição da viscosidade das respectivas emulsões, aumento das

gotas e diminuição da eficiência de encapsulação. Esse resultado já era esperado, pois como a maltodextrina é deficiente em propriedade emulsificante, quando foi utilizada em maior proporção que o material de parede, a viscosidade da emulsão obtida foi menor (conforme apresentado no item 5.2.2). Tal fato pode ter facilitado a circulação interna das gotas, essas terem coalescido e, portanto, resultando em gotas maiores. Além disso, esse aumento de circulação dificulta a formação da membrana semipermeável durante o processo de secagem levando a diminuição da retenção do material ativo, ou seja, menor eficiência de encapsulação (JAFARI et al., 2008).

Muitos trabalhos (FERNADES et al., 2008; KSHIRSAGAR et al., 2009) verificaram que o aumento da proporção de goma arábica em relação à maltodextrina é mais eficiente na retenção de voláteis e na eficiência de encapsulação, o que aumenta a confiabilidade do resultado do presente trabalho.

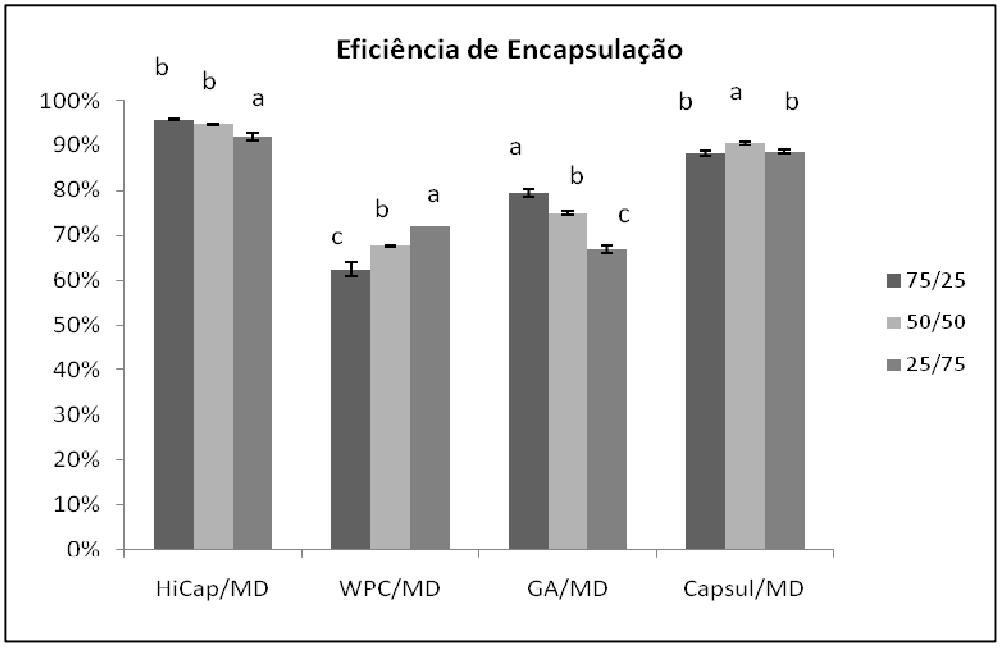


Figura 5.6 – Eficiência de encapsulação das diferentes combinações de materiais de parede.

*As análises estatísticas foram realizadas para cada combinação de materiais de parede (HiCap/MD, WPC/MD, GA/MD e Capsul/MD). Letras diferentes em cada bloco (separadamente) indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

Hogan et al. (2001) concluíram que a redução da razão caseinato de sódio/maltodextrina resultou em diminuição da eficiência de encapsulação, resultado inverso do obtido no trabalho atual.

Bule, Singhal e Kennedy (2010) estudaram a incorporação de ubiquinona-10 em matrizes de carboidrato para melhorar a estabilidade e quando estudaram a eficiência de encapsulação encontraram um resultado diferente do presente trabalho. Quando os autores utilizaram a combinação de amido modificado (n-OSA - Cleargum CO 01) e maltodextrina (50:50) obtiveram uma eficiência de encapsulação inferior (55,08%) do que quando utilizaram goma arábica e maltodextrina (62,16%) na mesma proporção. Ou seja, no estudo destes autores, a goma arábica se mostrou melhor como material de parede do que o amido modificado, que apesar de não ser o mesmo utilizado no presente trabalho, possui o mesmo tipo de modificação (n-OSA, anidro octenil-succínico).

Kim e Morr (1996) microencapsularam óleo de laranja utilizando como materiais de parede proteínas e goma arábica. O maior resultado de eficiência de encapsulação foi atingido quando utilizaram isolado protéico de soro de leite como material de parede (99,3%). Quando utilizaram a goma arábica, os autores conseguiram 96,3% de eficiência.

Analisando os resultados obtidos pelas combinações de HiCap/MD e WPC/MD, pode-se verificar que, no geral, as duas combinações apresentaram características semelhantes quanto à viscosidade e tamanho de gotas. Porém, no estudo da estabilidade das emulsões, nota-se que a primeira combinação mostrou 100% de estabilidade, enquanto que a segunda combinação apresentou separação de fases nas três proporções estudadas. Essa separação de fases foi maior quanto maior a concentração de proteína nas emulsões, mesma condição em que essa mistura apresentou menor eficiência de encapsulação.

Segundo Barbosa, Borsarelli e Mercadante (2005), quanto mais estável a emulsão, maior a eficiência de encapsulação, ou seja, menor é a quantidade de material não encapsulado presente na superfície das partículas. Alguns estudos vêm demonstrando também que a redução do tamanho das gotas da emulsão, que geralmente representa um aumento da estabilidade, resulta em partículas com maior retenção de voláteis e menores concentrações de óleo não encapsulado na superfície (SOOTTITANTAWAT et al., 2005a; SOOTTITANTAWAT et al., 2003).

Os resultados obtidos nesta análise indicam, que as combinações HiCap/MD e Capsul/MD se mostraram excelentes materiais para a encapsulação de óleo de linhaça, sendo que as diferenças entre os resultados podem ser atribuídas às diferenças entre as matrizes poliméricas dos materiais de parede.

5.3.4. Distribuição do tamanho das partículas

Todas as amostras foram analisadas quanto à distribuição do tamanho das partículas em triplicata. A Figura 5.7 ilustra as curvas de distribuição do tamanho das partículas das combinações de materiais de parede estudadas.

As curvas mostram que as distribuições de tamanho de partículas para todas as combinações de parede foram do tipo bimodal, ou seja, existem dois picos distintos cada um representando uma "população" com tamanho diferente. As cápsulas apresentaram diâmetro variando de aproximadamente 0,200 a 270 μm. Essa característica é interessante para partículas obtidas por *spray drying*, pois as partículas menores podem ocupar os espaços disponíveis entre as partículas maiores trazendo benefícios durante a etapa de armazenamento destes materiais.

Segundo Tonon et al. (2008), a presença de partículas maiores pode ser atribuída ao início de processo de aglomeração, onde a formação de ligações ou pontes irreversíveis levam à formação de partículas de tamanho maior.

As cápsulas apresentaram diâmetros médios variando de 14,53 a 33,85 μm, sendo o maior valor referente à combinação de WPC/MD e o menor valor referente à combinação de HiCap/MD, ambos na proporção de 27/75. Houve diferença significativa entre todos os materiais de parede estudados (Tabela 5.6).

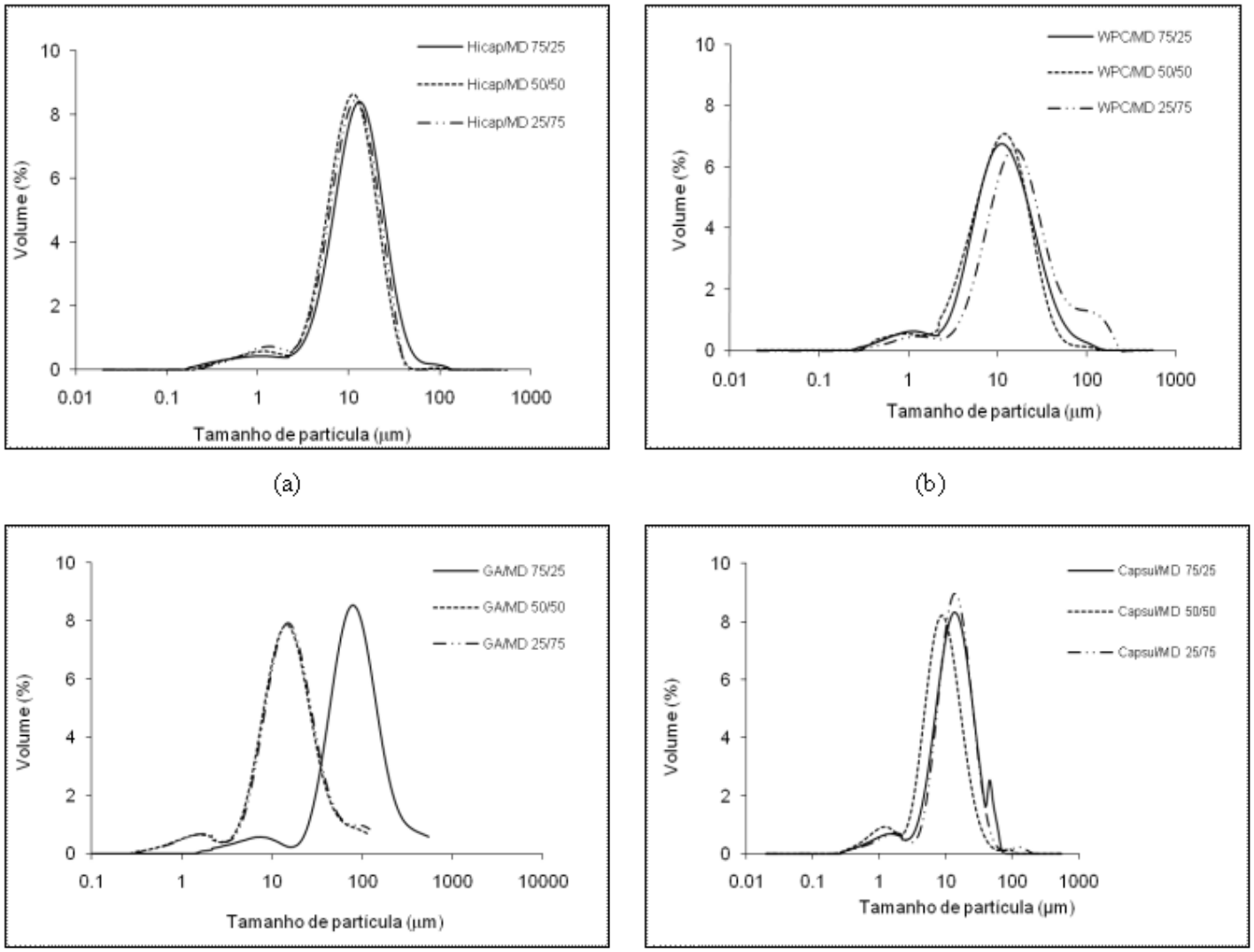


Figura 5.7 – Distribuição do tamanho de partículas das microesferas obtidas por diferentes combinações de materiais de parede: (a) = HiCap/MD, (b) = WPC/MD, (c) = GA/MD e (d) = Capsul/MD.

A Tabela 5.6 apresenta os diâmetros das partículas ($D_{4,3}$) obtidas através de medições no *Laser Scatering Martersizer.*

Tabela 5.6 – Diâmetro médio ($D_{[4,3]}$ - μm) das partículas produzidas a partir de diferentes combinações de materiais de parede.

Proporção Material/MD	Materiais de parede			
	HiCap	WPC	GA	Capsul
75/25	$19,79\pm0,05^{bA}$	$17,98\pm0,88^{cC}$	$23,03\pm0,31^{aB}$	$15,32\pm0,01^{dB}$
50/50	$16,01\pm0,67^{cB}$	$20,80\pm0,28^{bB}$	$25,67\pm1,26^{aA}$	$16,05\pm0,80^{cB}$
25/75	$14,53\pm0,31^{dC}$	$33,85\pm0,56^{aA}$	$23,67\pm0,44^{bB}$	$17,65\pm0,18^{cA}$

Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre os materiais de parede (letras minúsculas). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as proporções de material de parede utilizadas (letras maiúsculas). $p\leq0,05$.

Soottitantawat et al. (2005a) estudaram a influência do tamanho das gotas e partículas na estabilidade do D-limoneno encapsulado por *spray drying* e utilizaram goma arábica (GA), goma arábica combinada com maltodextrina (GA/MD) (1:1) e HiCap100 como materiais de parede. Como resultado, os autores obtiveram tamanhos maiores para os pós preparados a partir de GA, seguido pela combinação GA/MD, enquanto o menor tamanho foi obtido pelos pós preparados com HiCap. Em um estudo semelhante ao anterior, quando Soottitantawat et al. (2003) utilizaram combinações de GA/MD e HiCap/MD como materiais de parede, a mistura de GA/MD resultou partículas de pó maiores que HiCap/MD.

Analisando as proporções de HiCap/MD, observa-se uma diminuição do tamanho das partículas com o aumento de maltodextrina na mistura, que pode ser explicado pelo menor tamanho dessas moléculas em relação à molécula de amido modificado (HiCap). Esse menor tamanho das moléculas de maltodextrina também pode ter levado a menores valores de viscosidade dessa combinação de materiais de parede nas mesmas condições avaliadas. De acordo com Masters (1991), o tamanho da gota atomizada varia diretamente com a viscosidade do líquido, a uma velocidade de atomização constante. Quanto maior a viscosidade do líquido, maiores são as gotas formadas durante a atomização e, portanto, maiores as partículas de pó obtidas.

Em geral, foi observado que as partículas produzidas com goma arábica e maltodextrina foram as que apresentaram maiores diâmetros médios, o que pode ser uma conseqüência da maior viscosidade e dos menores valores de diâmetros das gotas apresentados por essas emulsões. Da mesma forma, Hogan et al., (2001) concluíram que emulsões com maiores valores de viscosidade apresentaram pós com maior diâmetro médio.

Segundo Drusch e Berg (2008) e Chang et al. (1988), geralmente partículas maiores têm menor área superficial e assim podem encapsular mais óleo. No entanto, Soottitantawat et al., (2005) concluíram que o tamanho das partículas não apresentou efeito importante sobre o conteúdo de óleo superficial.

5.4. Seleção das melhores combinações

Com base na eficiência de encapsulação dos pós obtidos a partir do processo de secagem por atomização, foram escolhidas as melhores combinações de materiais de parede para dar sequência à segunda etapa do trabalho.

A combinação que obteve maior eficiência de encapsulação foi a mistura de HiCap/MD na proporção de 75/25. Nesta proporção, a mistura de GA/MD também obteve a melhor eficiência de encapsulação, quando comparado às demais proporções. As amostras preparadas com Capsul apresentaram valores muito próximos de eficiência de encapsulação para todas as combinações, enquanto as preparadas com concentrado protéico de soro foram as únicas nas quais a menor concentração de maltodextrina levou à menor eficiência de encapsulação. No caso desse material de parede, mesmo o maior valor de eficiência de encapsulação (71,86%) ainda foi inferior aos valores obtidos com os outros materiais de parede.

Dessa forma, para o estudo da estabilidade oxidativa, foi fixada a proporção de 75/25 (material de parede/MD) para todas as combinações de materiais de parede.

As emulsões foram novamente preparadas conforme explicado nas seções anteriores e foram submetidas ao processo de secagem. Nesta etapa, serão reapresentados resultados de eficiência de microencapsulação, para melhor compreensão de alguns resultados. Além disso, as partículas obtidas foram analisadas em relação à morfologia, densidade real, microestrutura das emulsões e estabilidade oxidativa.

Os processos de preparo das emulsões e secagem foram realizados em duplicata e as análises em triplicata.

5.4.1. Morfologia das microesferas

5.4.1.1. Microestrutura externa

A morfologia das partículas obtidas por *spray drying* foi avaliada através da microscopia eletrônica de varredura. Foram utilizadas três ampliações para cada combinação de material de parede, sendo elas de 1.000, 3.000 e 4.000 vezes. As imagens a seguir (Figura 5.8) ilustram as diferenças morfológicas entre as partículas, intactas, obtidas pelas misturas de materiais de parede (HiCap, WPC, GA e Capsul com maltodextrina) na proporção de 75/25.

As partículas mostraram volume esférico sem fissuras ou rachaduras aparentes, o que é um ponto positivo, uma vez que essa característica representa menor permeabilidade das cápsulas a gases, aumenta a proteção e retenção do material ativo. Além disso, as microesferas mostraram variedade em tamanho, que é uma característica típica de partículas produzidas por *spray drying.* Características morfológicas similares foram encontradas por Tonon, Grosso e Hubinger (2011) e por Trindade e Grosso (2000), na microencapsulação do óleo de linhaça e do ácido ascórbico, respectivamente, por *spray drying.*

Observando as micrografias pode-se notar que as misturas de diferentes materiais de parede tiveram influência na morfologia das micropartículas. Essa diferença é mais evidente quando se compara as imagens da combinação de HiCap/MD com as demais, uma vez que esta mistura originou microesferas com superfície mais lisa, ou seja, com menos dentes ou rugosidade. Pedroza-Islas et al. (1999) quando estudaram a morfologia de suas partículas de ração para camarões encapsuladas com goma arábica, maltodextrina e goma mesquita, observaram que todas elas apresentaram superfície rugosa.

De acordo com Rosenberg, Kopelman e Talmon (1990), essa característica das microesferas de possuírem superfície rugosa é indesejável uma vez que interfere nas condições de escoamento do material. Além disso, as partículas com superfície rugosa apresentam maior superfície de contato que as partículas de superfície lisa e, portanto, pode torná-las mais susceptíveis a reações de degradação como oxidação.

Bae e Lee (2008), no estudo da microencapsulação de óleo de abacate com misturas de isolado protéico de soro e maltodextrina, observaram rugosidade na superfície das partículas e alto grau de aglomeração.

Com exceção das amostras produzidas a partir da mistura de HiCap/MD, em geral, as misturas analisadas apresentaram microesferas com superfície rugosa, o que também é uma característica peculiar às partículas obtidas pelo processo de secagem por atomização. As rugosidades ou depressões encontradas nas superfícies podem ter sido formadas pelo encolhimento das partículas durante a secagem e resfriamento (KALAB, 1979). Segundo Ré (1998), tais imperfeições são formadas quando há um lento processo de formação de filme durante a secagem das gotículas atomizadas, associando a presença de depressões superficiais ao colapso sofrido pelas gotas durante os estágios iniciais da secagem.

O mesmo resultado foi observado por Soottitantawat et al. (2005a), que estudaram a influência do tamanho das gotas da emulsão e das partículas na estabilidade do D-limoneno encapsulado por *spray drying*. Os autores utilizaram como materiais de parede goma arábica, HiCap e mistura de goma arábica e maltodextrina. No estudo da microestrutura, os autores observaram que todas as partículas possuíam tanto superfície lisa como rugosa, no entanto quando foi utilizado HiCap a superfície do pó se apresentou mais lisa do que as demais.

Quando Soottitantawat et al. (2005) estudaram a microencapsulação do l-menthol por *spray drying*, utilizando goma arábica e os amidos modificados HiCap 100 e Capsul, eles concluíram que as partículas produzidas a partir das emulsões preparadas com HiCap e Capsul, apresentaram a superfície mais lisa do que as produzidas com goma arábica. Porém, no presente estudo, observou-se que nas imagens das partículas produzidas a partir de Capsul/MD (Figura 5.8d) há uma predominância de partículas com superfície rugosa, aparecendo de forma dispersa algumas microesferas com superfície lisa na imagem com ampliação de 1000 vezes. É provável

que esta mistura tenha originado mais partículas com a superfície lisa, no entanto as regiões em que as imagens foram capturadas não mostraram essa característica com ênfase.

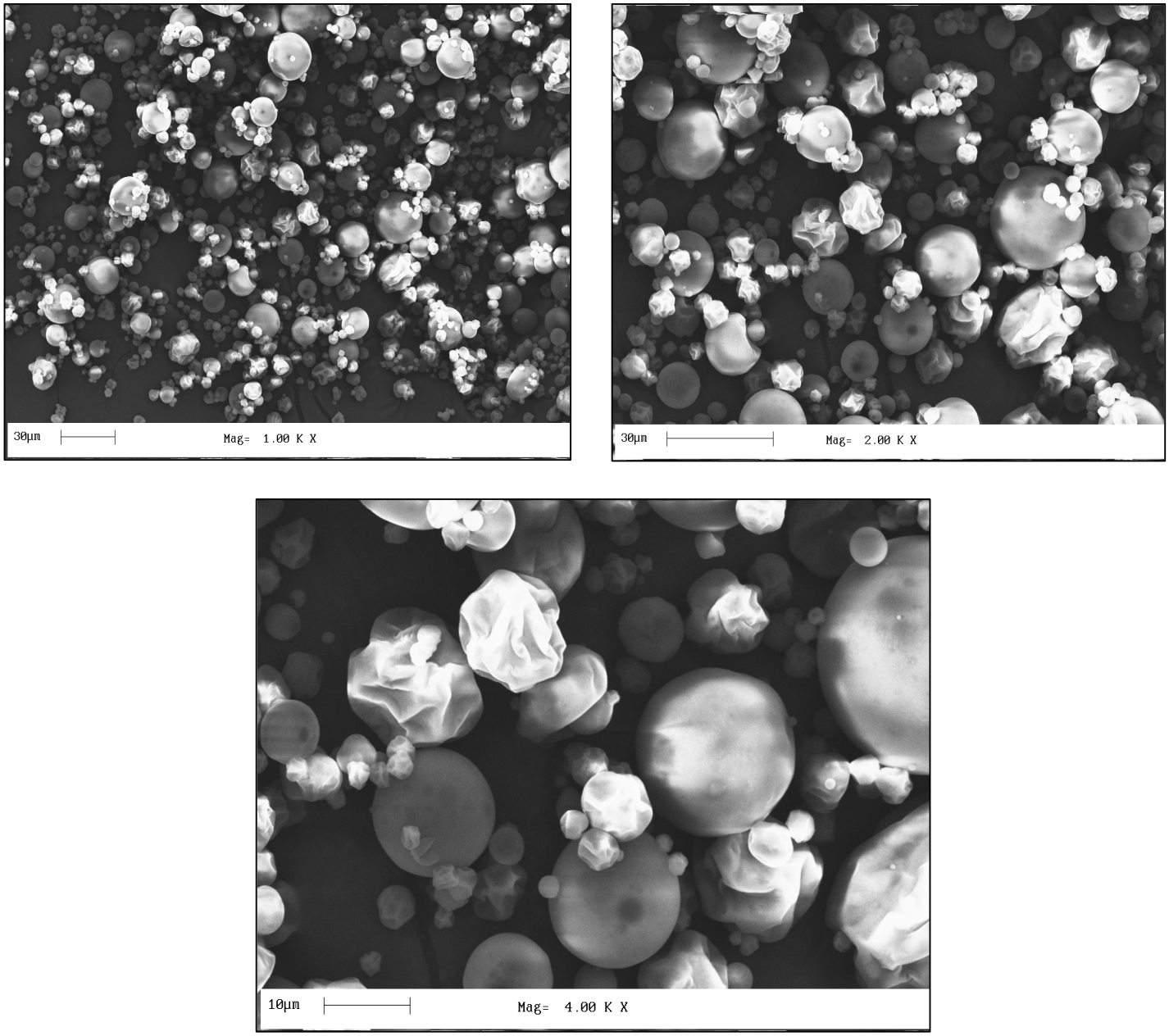
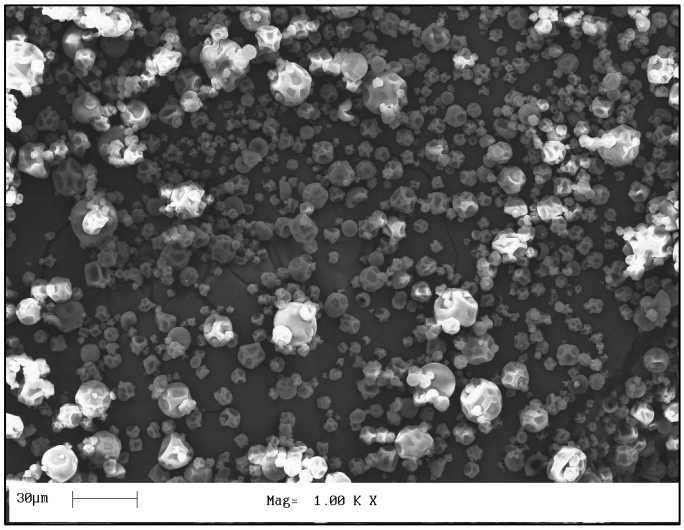
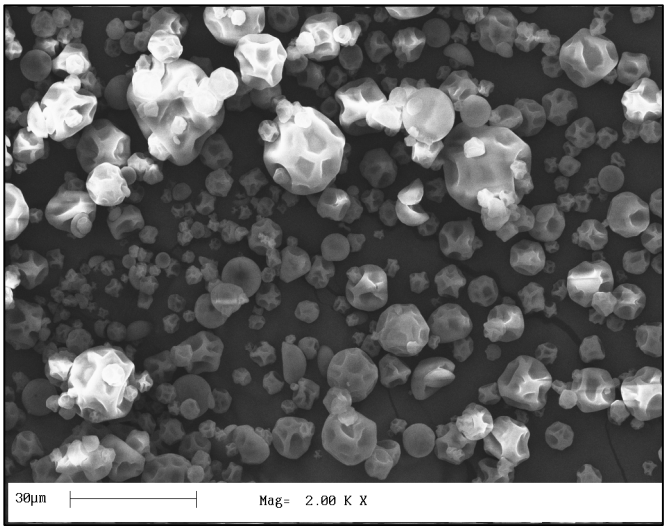


Figura 5.8a – Microestrutura da combinação HiCap/MD na proporção 75/25.





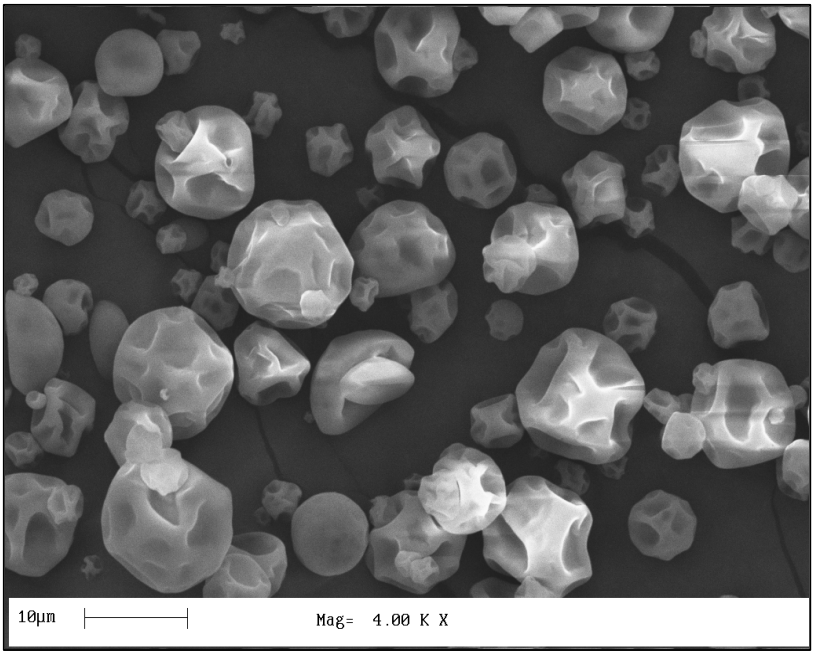


Figura 5.8b – Microestrutura da combinação WPC/MD na proporção 75/25.

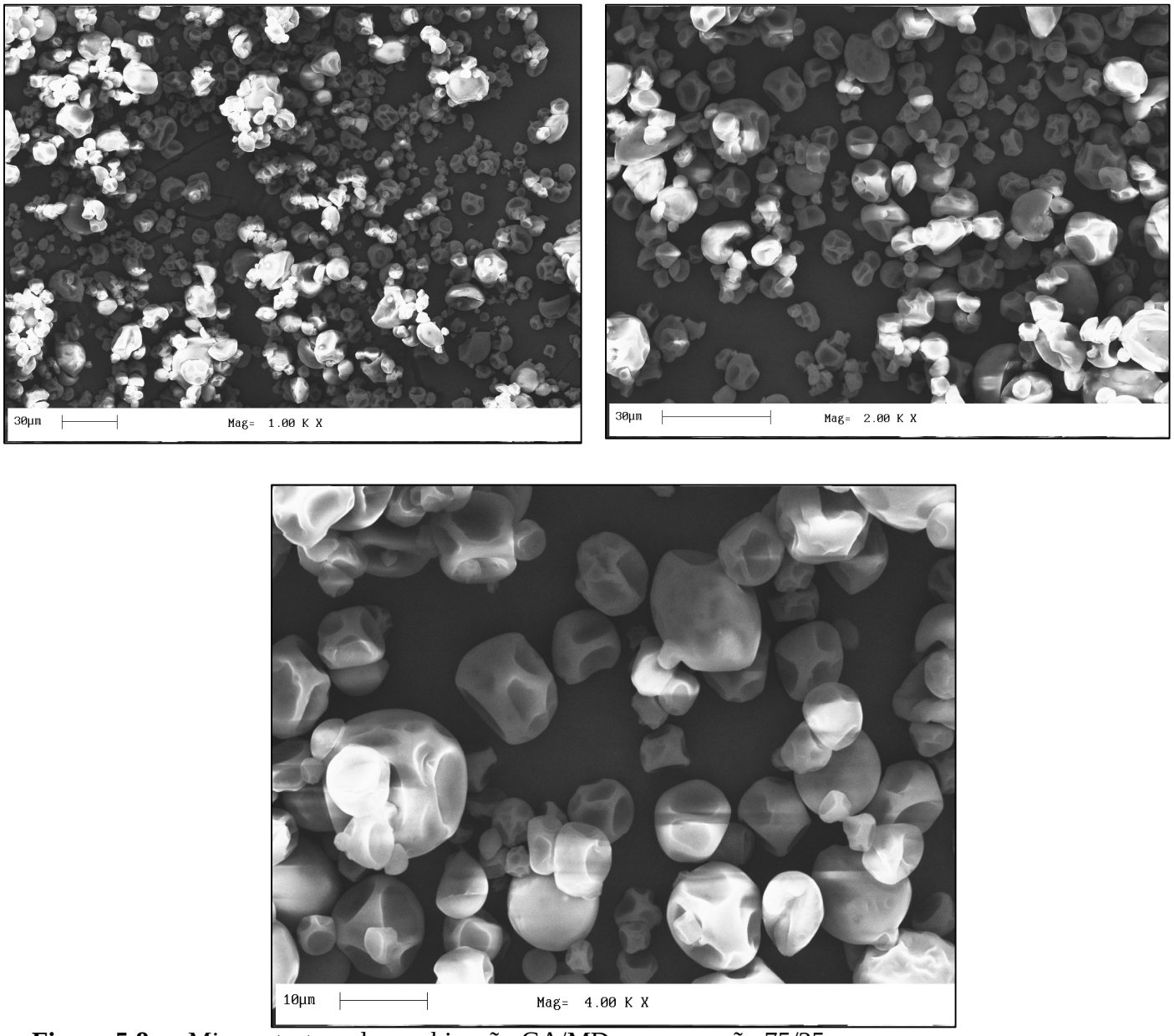


Figura 5.8c – Microestrutura da combinação GA/MD na proporção 75/25.

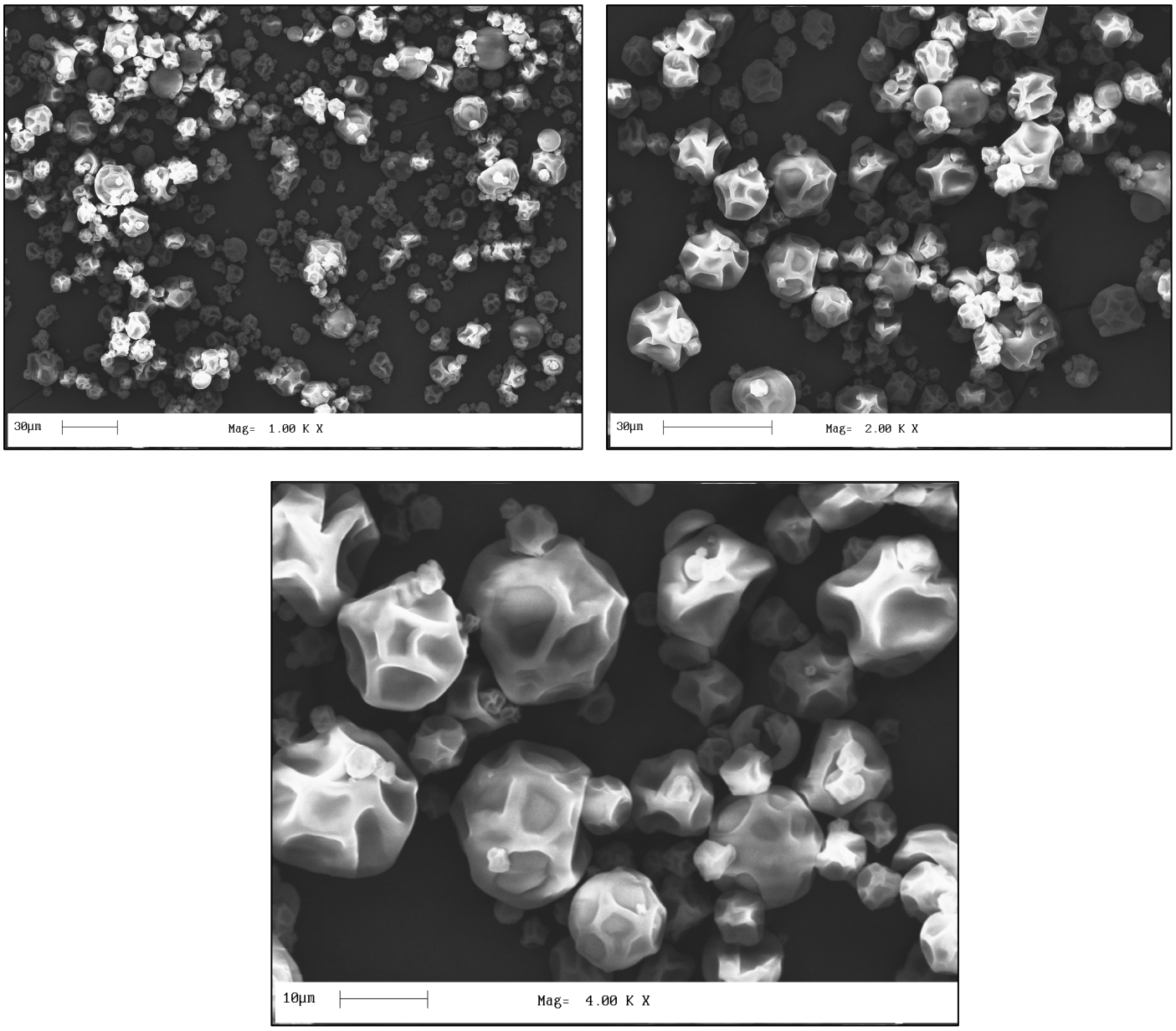


Figura 5.8d – Microestrutura da combinação Capsul/MD na proporção 75/25.

5.4.1.2. Microestrutura interna

As microesferas foram quebradas para a observação do interior (recheios) de cada uma delas conforme metodologia apresentada no item 4.2.5.5. As imagens apresentadas na Figura 5.9 foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura e estão com ampliações de 5.000 e 10.000 vezes para as combinações de materiais de parede.

As eficiências de encapsulação relativas às combinações de materiais de parede escolhidas estão apresentadas na Figura 5.10.

Todas as microesferas são ocas, ou seja, todo o recheio se encontra aderido à superfície na forma de pequenas gotículas formando aberturas dentro da matriz dos materiais de parede. Trata-se de outra característica de partículas obtidas por *spray drying*. Este vazio interior é resultante da rápida expansão das partículas durante os estágios finais da secagem (JAFARI et al., 2008). Ré (1998) definiu esta característica como sendo a arquitetura da microcápsula. Resultados semelhantes foram encontradas e reportadas por muitos outros autores (SOOTTITANTAWAT, et al. 2003; SOOTTITANTAWAT, et al. 2005a; CHANG, et al., 1988; ROSENBERG; YOUNG, 1993; KIM; MORR, 1996; PEDROZA-ISLAS et al., 1999).

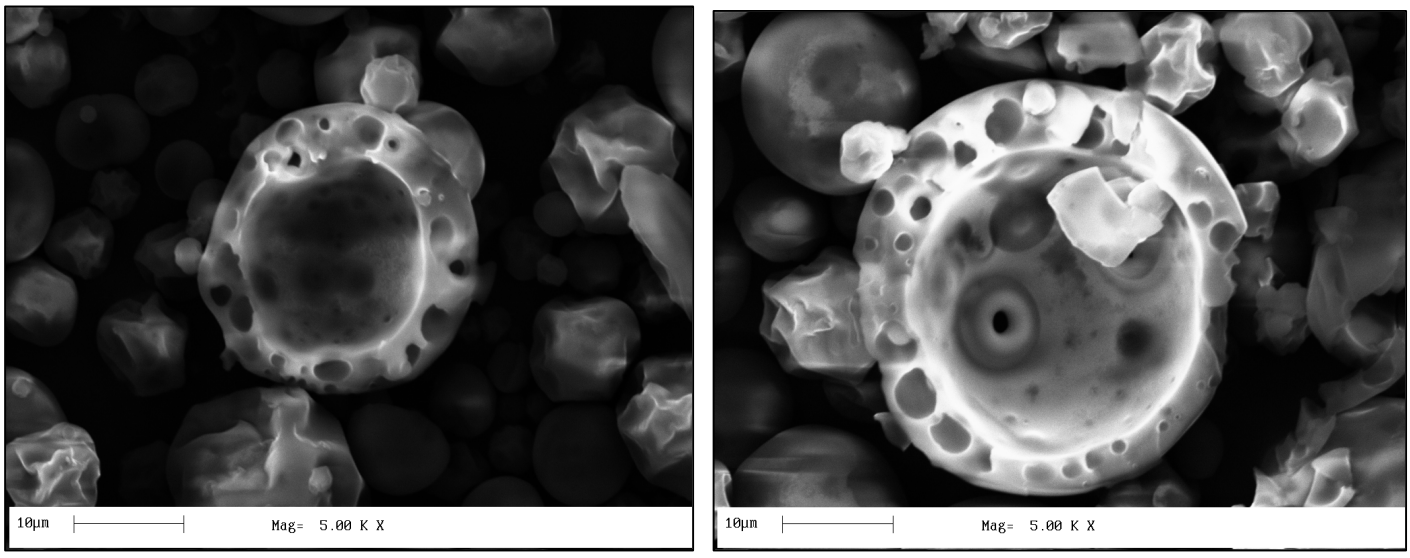


Figura 5.9a – Microestrutura interna das partículas formadas a partir de HiCap/MD.

A Figura 5.9a está representando a estrutura interna de partículas preparadas a partir da combinação de HiCap/MD na proporção escolhida para a execução da segunda etapa deste trabalho. Ambas ampliações apresentadas são de 5.000 vezes, uma vez que foram as imagens que melhor mostraram a seção cortada da microesfera. Como pode ser observado há uma grande quantidade de aberturas dentro da matriz de materiais de parede, indicando que gotas de óleo de linhaça foram encapsuladas e estavam ocupando aqueles espaços. Esse fato pode ser confirmado quando se analisa a eficiência de encapsulação oferecida por estes materiais, que foi de aproximadamente 96%.

A Figura 5.9b está representando as imagens obtidas pelas partículas produzidas a partir de WPC/MD. A ampliação de 5.000 vezes mostra uma parede com bastante material adsorvido, porém na ampliação de 10.000 vezes, a imagem apresentada mostra uma cápsula com poucos buracos no interior da matriz, isto é, pode-se deduzir que pouco material foi encapsulado.

Apesar da baixa eficiência de encapsulação (62,32%), algumas microesferas da combinação WPC/MD obtiveram boa incorporação do material ativo (Figura 5.9b, à esquerda).

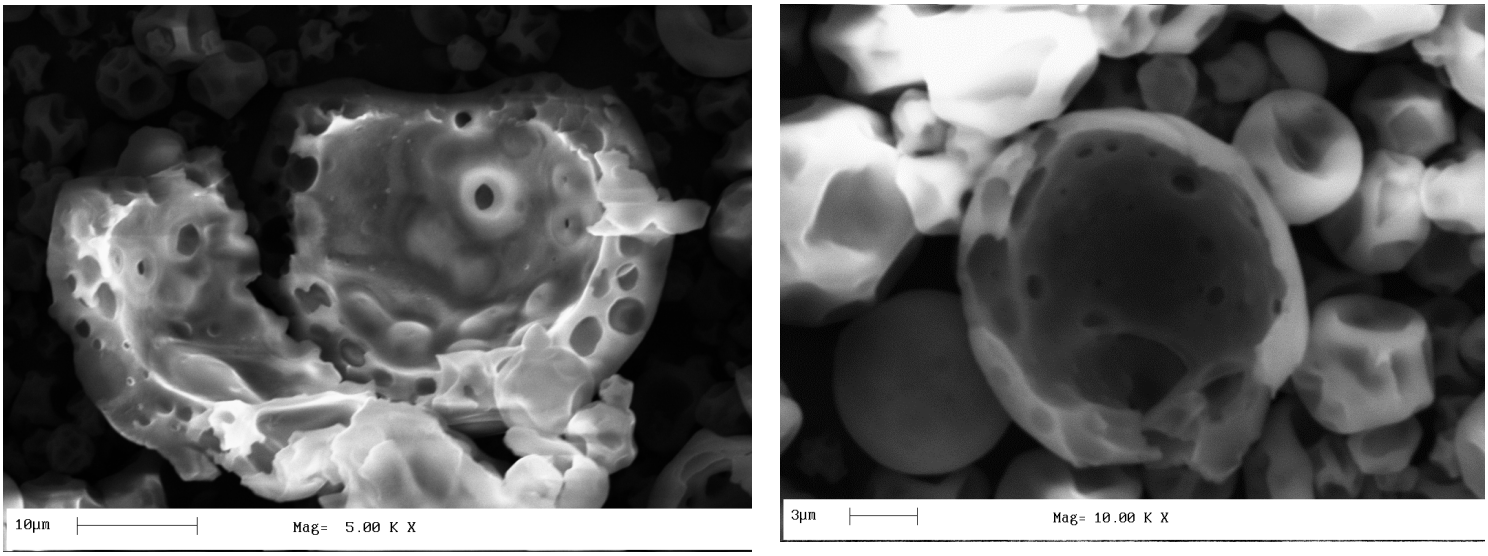


Figura 5.9b - Microestrutura interna das partículas formadas a partir de WPC/MD.

A Figura 5.9c apresenta as micrografias das partículas preparadas com GA/MD em ampliações de 5.000 e 10.000 vezes. Estes materiais apresentaram eficiências de encapsulação

intermediárias (aproximadamente, 79%) e algumas gotículas do material ativo adsorvido na superfície da microesfera podem ser observadas através da presença de aberturas.

As partículas obtidas pela mistura de Capsul/MD estão representadas pelas imagens da Figura 5.9d, onde também é possível observar o vazio interior e as aberturas representando o material ativo na superfície da matriz polimérica.

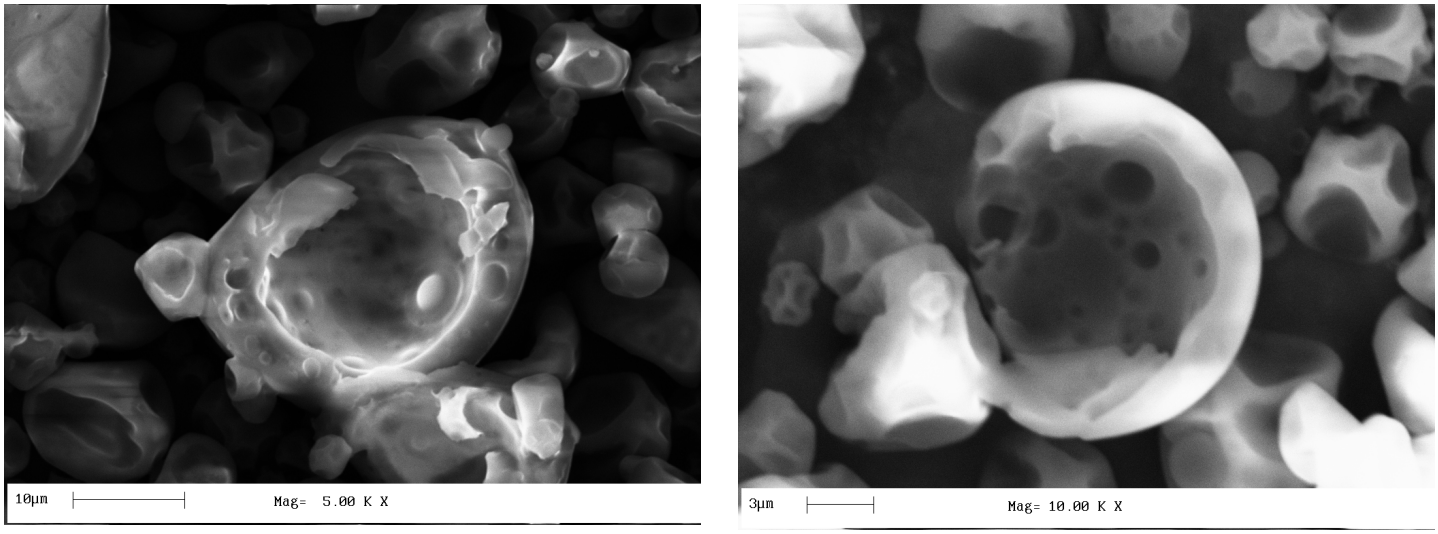


Figura 5.9c - Microestrutura interna das partículas formadas a partir de GA/MD.

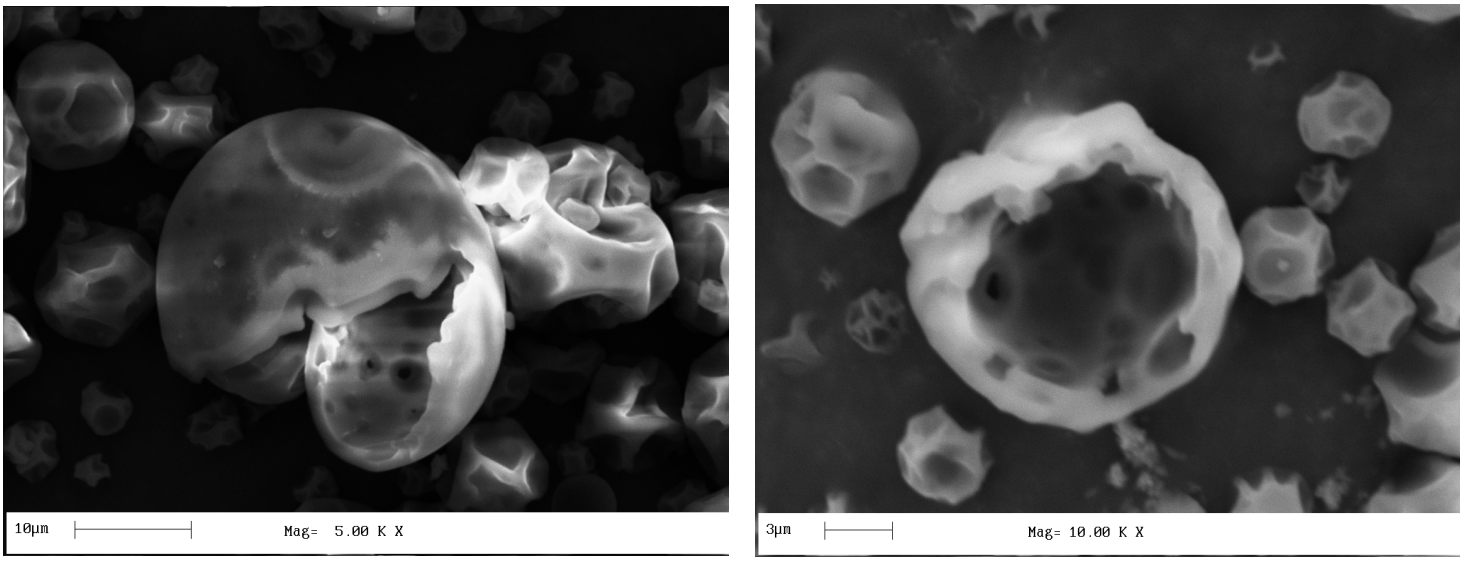


Figura 5.9d - Microestrutura interna das partículas formadas a partir de Capsul/MD.

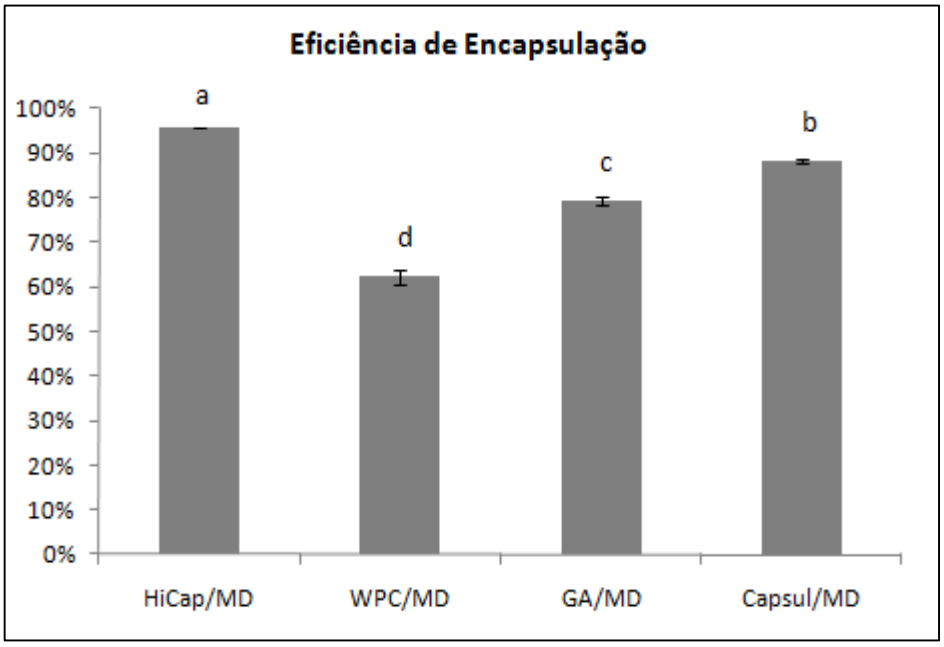


Figura 5.10 – Eficiência de encapsulação das combinações de materiais de parede na proporção 75/25.

5.4.2. Densidade real (ou absoluta), densidade aparente e porosidade

Os resultados de densidade absoluta, aparente e porosidade obtidos para as partículas produzidas com os diferentes materiais de parede na proporção 75/25 estão apresentados na Tabela 5.7.

Como já discutido na primeira etapa deste trabalho, houve diferença significativa entre as combinações de materiais de parede, sendo que apenas as combinações de HiCap e Capsul com maltodextrina foram estatisticamente iguais em relação à densidade aparente.

Para análise de densidade real ou absoluta, os valores obtidos, ao nível de 5% de significância, foram estatisticamente diferentes entre si. As partículas obtidas com goma arábica e maltodextrina foram as que apresentaram a maior densidade absoluta enquanto que a combinação HiCap/MD apresentaram o menor valor. A densidade absoluta corresponde a real densidade do sólido e não considera os espaços presentes entre as partículas. Ao contrário, a densidade aparente, também conhecida como densidade do leito, considera todos esses espaços (TONON, 2009). Portanto, como tanto a densidade real quanto a densidade aparente referente à mistura de

GA/MD foram maiores, essa combinação de materiais de parede gerou partículas mais pesadas, ou seja, com menor numero de espaços vazios entre as partículas. Segundo Tonon (2009) quanto mais pesado o material, mais facilmente este se acomoda nos espaços entre as partículas, ocupando menor volume e resultando, assim, em maior densidade. Além disso, as interações poliméricas entre os diferentes agentes e o material ativo podem ter resultado em maiores ou menores espaços ocupados, o que representa maiores ou menores densidades, respectivamente.

Tabela 5.7 – Densidade real, densidade aparente e porosidade das partículas obtidas por diferentes combinações de materiais de parede.

Material de parede/MD 75/25	Densidade real (g/cm^3)	Densidade aparente (g/cm^3)	Porosidade (%)
HiCap/MD	$1,05\pm0,001^{d}$	$0,36\pm0,026^{a}$	$66,37\pm0,022^{a}$
WPC/MD	$1,21\pm0,001^{b}$	$0,28\pm0,010^{b}$	$76,60\pm0,015^{b}$
GA/MD	$1,25\pm0,001^{a}$	$0,40\pm0,012^{c}$	$68,45\pm0,017^{ac}$
Capsul/MD	$1,20\pm0,002^{c}$	$0,36\pm0,023^{a}$	$69,82\pm0,019^{c}$

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as combinações de materiais de parede ($p\leq0,05$).

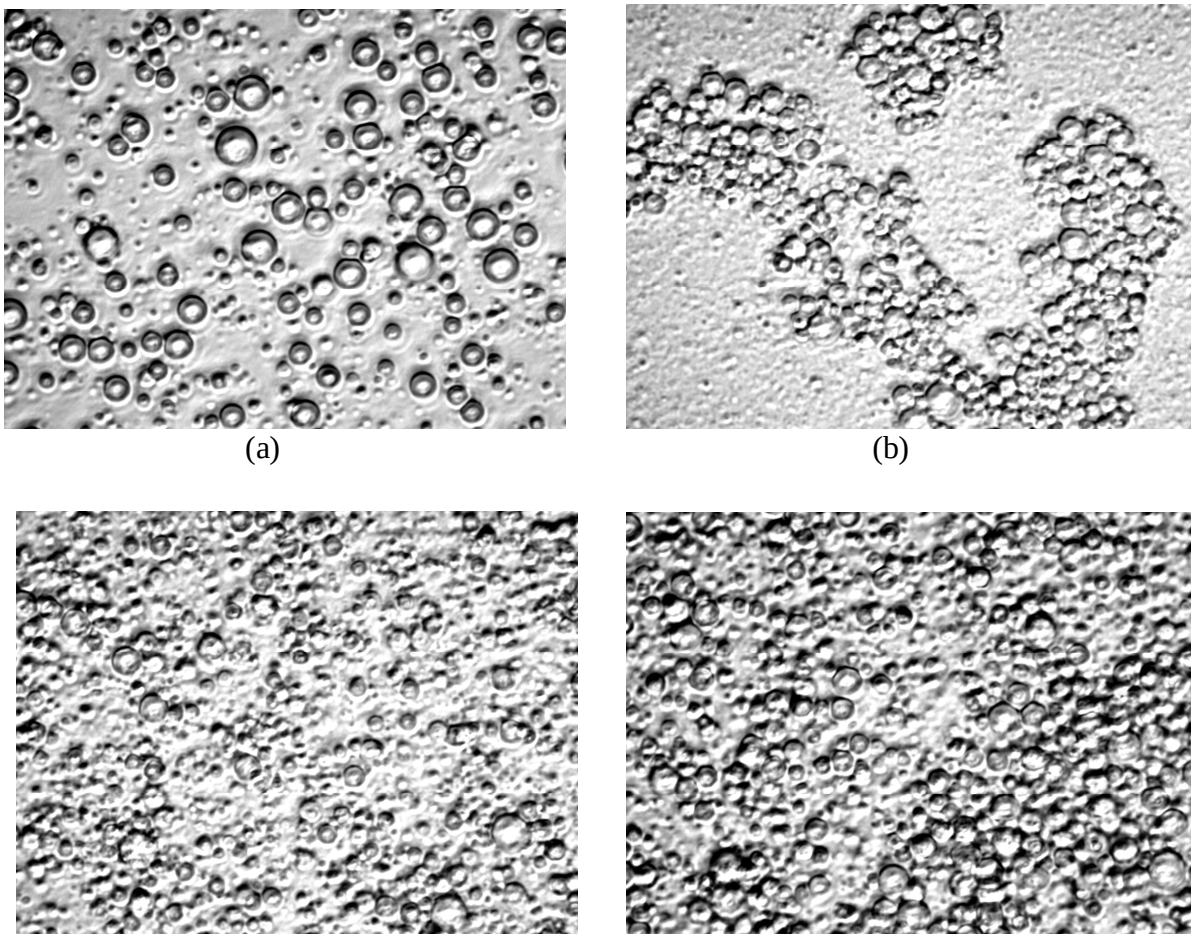
O menor valor de densidade aparente foi obtido pela combinação de concentrado protéico e maltodextrina, no entanto, esta combinação obteve a segunda maior densidade real dentre as amostras analisadas. Portanto, pode-se concluir que, de fato, a mistura de WPC/MD produziu partículas que possuem mais espaços vazios entre si, ou seja, maior porosidade.

5.4.3. Microestrutura das emulsões

As microestruturas das emulsões foram obtidas segundo metodologia do item 4.2.3.4. Esta análise foi sugerida por Augustin et al. (2006) como uma maneira de conhecer melhor a estrutura física das gotas das emulsões e o impacto na proteção do óleo encapsulado contra agentes externos (luz, temperatura, etc.). As imagens apresentadas na Figura 5.11 ilustram as

gotas das emulsões preparadas com as combinações de materiais de parede estudadas, na proporção escolhida, obtidas por microscopia ótica.

Pode-se observar que as gotas das emulsões da combinação HiCap/MD encontram-se mais dispersas e arredondadas (Figura 5.11). Já na combinação de WPC/MD, nota-se uma aglomeração e coalescência das gotas podendo ser atribuída à menor estabilidade obtida para esta emulsão. As combinações de GA/MD e Capsul/MD apresentaram gotas também arredondadas e não dispersas, com uma maior densidade de gotas.



(a) (b)

(c) (d)

Figura 5.11 – Microscopia ótica das emulsões obtidas por diferentes combinações de materiais de parede. (a) = HiCap/MD, (b) = WPC/MD, (c) = GA/MD e (d) = Capsul/MD.

5.4.4. Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa do óleo de linhaça encapsulado com diferentes materiais de parede (HiCap/MD, WPC/MD, GA/MD e Capsul/MD na proporção 75/25) foi avaliada pela medida do índice de peróxidos e também pelo método de cromatografia gasosa estática por *headspace*, durante 4 semanas à 45ºC, conforme metodologia descrita pelo item 4.2.5.6. Essa temperatura de armazenamento foi empregada com o objetivo de acelerar o processo de oxidação, já que o tempo de armazenamento avaliado foi relativamente curto. O óleo de linhaça não-encapsulado foi utilizado como controle, sendo armazenado nas mesmas condições que as cápsulas.

I. Índice de peróxido

Foi construída uma curva padrão utilizando diluições de 1 a 20 μg de Fe^{+3} de acordo com método IDF. O coeficiente de correlação (R^2) para a curva obtida foi de 0,9606, indicando que a curva explica 96,06% da variação dos dados observados.

As variações do índice de peróxidos do óleo de linhaça puro e encapsulado com diferentes materiais de parede, armazenados a temperatura de 45 ºC estão ilustradas na Figura 5.12.

No tempo 0, todas as amostras apresentaram um nível baixo de oxidação, variando de 6,12 a 8,77 meq de peróxido/kg de óleo de linhaça. Não houve diferença significativa entre o óleo puro e as cápsulas de WPC/MD e Capsul/MD; amostras que mostraram menor grau de oxidação. Apesar das amostras encapsuladas com HiCap/MD e GA/MD apresentarem uma concentração superior de peróxido, esta ainda foi pequena. Dessa maneira, pode-se dizer que o processo de secagem não resultou na oxidação do óleo de linhaça.

Após uma semana de armazenamento, já foi possível observar uma diferença entre as amostras quanto ao nível de oxidação, apesar de ainda ser muito pequeno. Observou-se que, assim como no tempo zero, as partículas encapsuladas com GA/MD continuaram apresentando maior oxidação entre as amostras. Dentre as microesferas analisadas, aquela que sofreu menor oxidação foi a encapsulada com WPC/MD, no entanto, essa oxidação ainda foi superior a do óleo puro.

Na segunda semana de armazenamento, a oxidação das amostras foi mais evidente, com exceção do óleo puro e cápsulas de WPC/MD que mantiveram uma oxidação inferior (Figura 5.12). As amostras encapsuladas com Capsul/MD, HiCap/MD e GA/MD, que se encontravam praticamente estáveis entre a semana 0 e 1, sofreram um aumento significativo de oxidação. A combinação Capsul/MD foi a que apresentou maior grau de oxidação (91,32 meq de peróxido/kg de óleo) no tempo em questão.

Entre a segunda e terceira semana de armazenamento as amostram continuaram a se oxidar e as amostras de HiCap/MD e Capsul/MD não diferiram entre si quanto ao grau de oxidação.

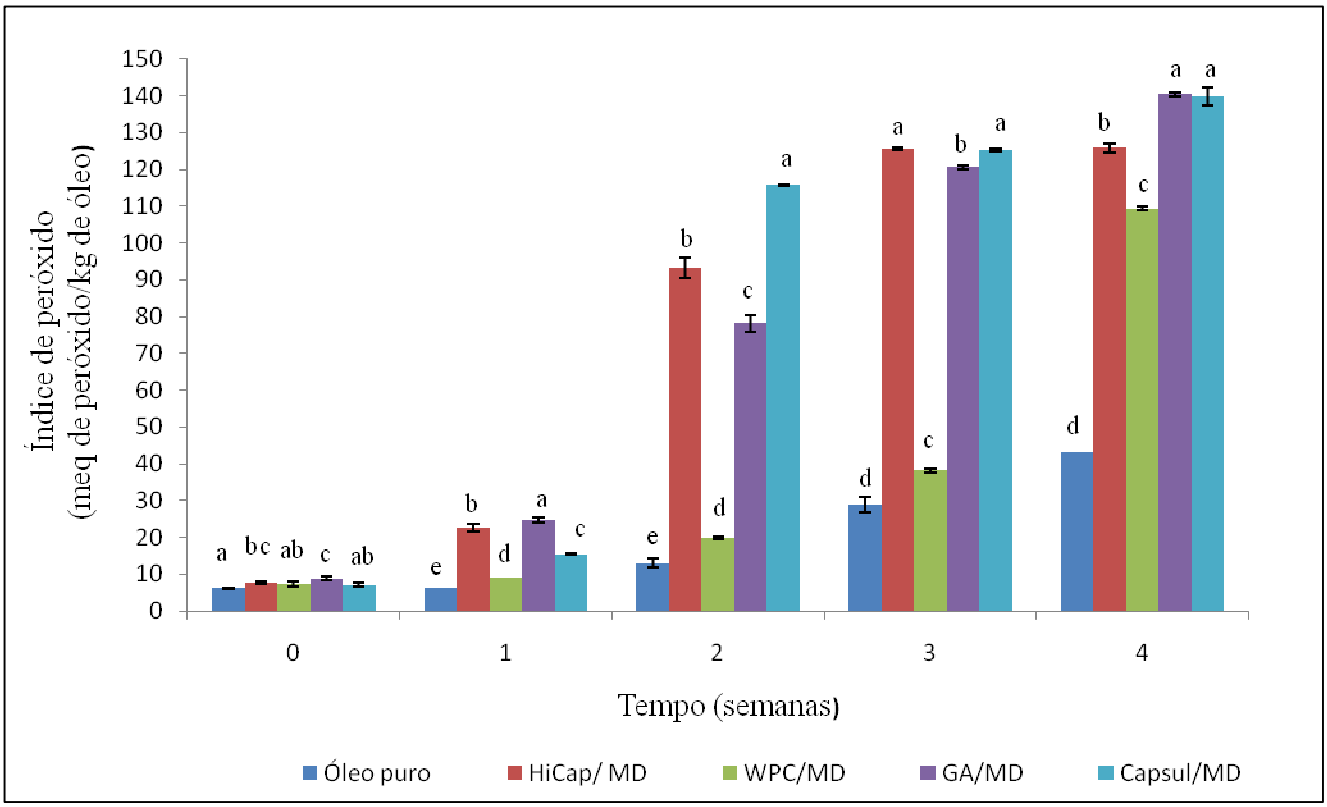


Figura 5.12 – Variações no índice de peróxido das amostras analisadas durante as quatro semanas de armazenamento, a 45 ^{o}C.

*As análises estatísticas foram realizadas para cada semana de armazenamento e no tempo zero. Letras diferentes em cada bloco (separadamente) indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

Com quatro semanas de armazenamento a 45 ºC observou-se que as amostras que mais oxidaram foram as encapsuladas com GA/MD e Capsul/MD e estas não diferiram entre si. A amostra encapsulada com WPC/MD foi a que apresentou menor nível de oxidação durante a armazenagem. O óleo puro, que foi usado como controle, não atingiu o grau de oxidação das amostras encapsuladas, o que foi um resultado totalmente inesperado. De toda forma, não é possível afirmar, somente por este resultado, que o óleo de linhaça puro não tenha oxidado como os encapsulados. Este acontecimento pode estar relacionado ao fato de que os peróxidos são formados e degradados, simultaneamente, durante a reação de oxidação. Ou seja, com o aumento da taxa de oxidação de uma amostra, assim que são formados, os peróxidos, produtos desta reação, são também degradados, mascarando os resultados desta análise. Segundo Guillén e Cabo (2002), as taxas de geração e degradação de hidroperóxidos têm mais influência na confiabilidade do método de determinação do índice de peróxido do que a quantidade de hidroperóxidos presente nas amostras. Por este motivo, o índice de peróxido sozinho não é considerado um método confiável para avaliação da qualidade do óleo, especialmente em estágios avançados de oxidação (SMITH et al., 2007).

A Figura 5.13 apresenta o mecanismo químico de oxidação de ácidos graxos, onde estão identificadas as etapas de formação e degradação do peróxido.

A ligação oxigênio-oxigênio do peróxido é relativamente fraca, decompondo-se, mesmo à temperatura ambiente, em diversos produtos intermediários e específicos para cada tipo de ácido graxo envolvido na oxidação. A ruptura da ligação oxigênio-oxigênio forma os radicais alcoxil e hidroxil, o que acelera a oxidação pela decomposição do peróxido (ARAÚJO, 2004).

Em relação à estabilidade das amostras encapsuladas durante o armazenamento a 45^{o}C, pode-se concluir que as matrizes de material de parede influenciaram fortemente a estabilidade oxidativa do óleo de linhaça. Partanen et al. (2005), no estudo da estabilidade de óleo de semente de *Sea Buckthorn* microencapsulado com misturas de maltodextrina/goma arábica e HiCap (20ºC e 50ºC, umidades relativas de 11% e 54%), observaram que a escolha do carreador também afetou a estabilidade oxidativa.

A combinação de WPC/MD se mostrou a mais efetiva na proteção do óleo de linhaça, enquanto que as combinações de GA/MD e Capsul/MD foram as que sofreram maior grau de oxidação durante o armazenamento.

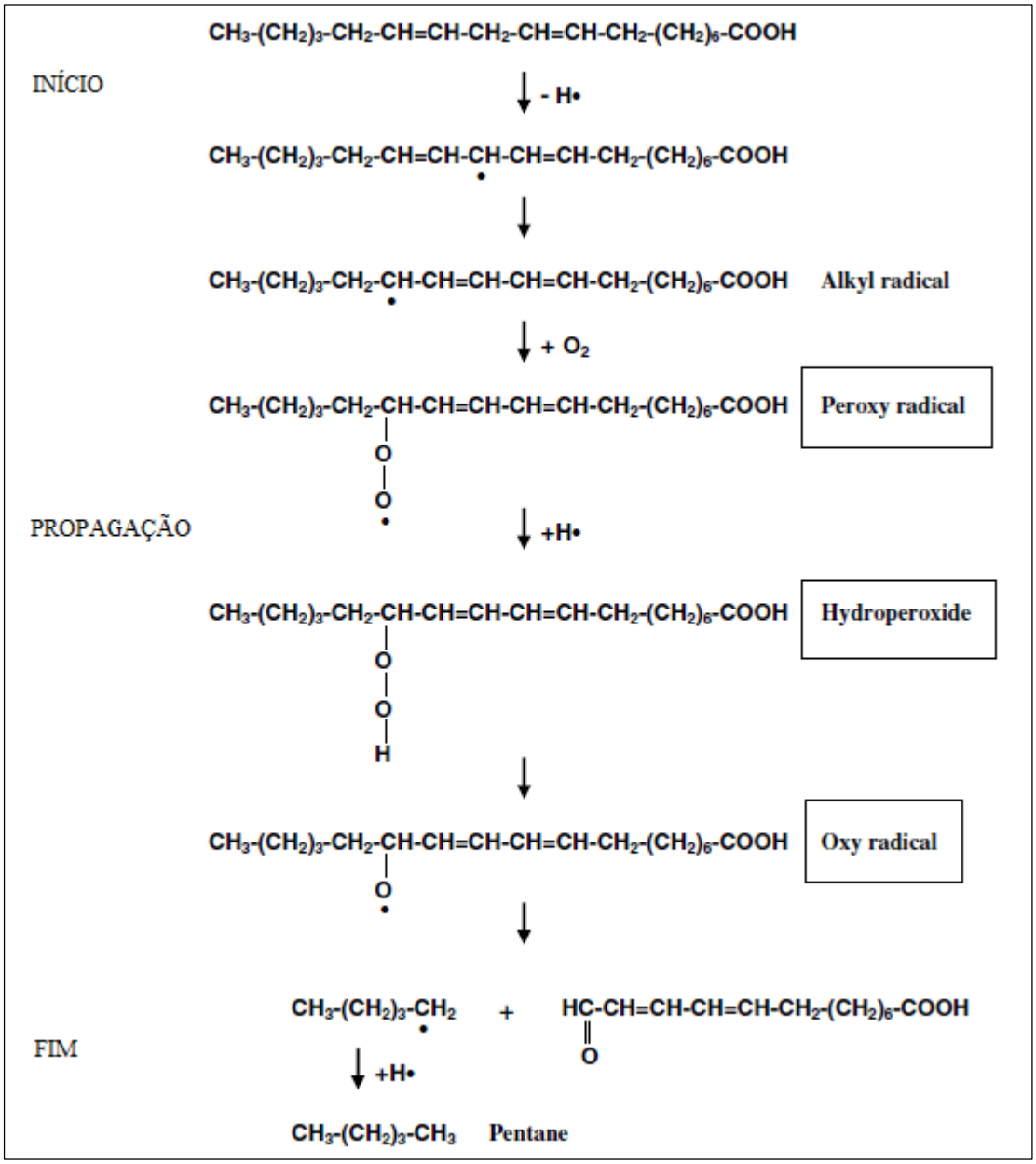


Figura 5.13 – Mecanismo químico de oxidação dos ácidos graxos. (Adaptado de SMITH et al., 2007).

Jimenez et al. (2006) encapsularam ácido linoléico conjugado (CLA) utilizando matrizes poliméricas e estudaram a estabilidade oxidativa de suas micropartículas através de alguns métodos, dentre eles o índice de peróxido. Como materiais de parede, os autores utilizaram concentrado protéico de soro (WPC), concentrado protéico de soro e maltodextrina (WPC/MD) e goma arábica (GA). Os autores verificaram que o WPC foi o material mais efetivo na proteção contra oxidação e a GA foi o material menos efetivo. Além disso, concluíram que a combinação WPC/MD levou à diminuição da proteção das partículas, uma vez que a maltodextrina pode ter modificado as propriedades de barreira ao oxigênio da parede dessas cápsulas, aumentando a permeabilidade da cápsula a esse gás. O oposto foi reportado por Dzondo-Gadet et al. (2005), onde a adição de maltodextrina à proteína resultou na diminuição da oxidação. Os autores justificaram os seus resultados relacionando-os ao fato de a maltodextrina, por ser hidrofílica, reduzir a permeabilidade do oxigênio, hidrofóbico, à matriz.

Lee et al. (2009) concluíram em seu estudo que a estabilidade oxidativa do ácido linoléico conjugado (CLA) foi aumentada pela microencapsulação. Os autores estudaram a estabilidades do CLA microencapsulado (amido de milho como material de parede e Tween 20 como emulsificante) e puro (controle). Como resultado obtiveram um menor índice de peróxido quando as amostras estavam encapsuladas. Vale ressaltar que o tempo de análise desses autores foi em escala de horas e do presente trabalho foi em escala de semanas, o que deve ser considerado uma vez que nesse tempo de análise (horas), possivelmente não foi iniciada a degradação dos peróxidos.

Durante o estudo do impacto de características físico-químicas na estabilidade oxidativa de óleo de peixe encapsulado por *spray drying*, Drusch et al. (2007) utilizaram goma arábica pura, mistura de goma arábica e amido (n-OSA), amido (n-OSA) puro, goma mesquita, proteínas do leite e pectina de beterraba como materiais de parede. A menor estabilidade oxidativa foi obtida pelas amostras encapsuladas com goma arábica/n-OSA e goma arábica pura, enquanto que o menor índice de hidroperóxido foi observado nas amostras encapsuladas com proteínas do leite

Bae e Lee (2008), avaliando a oxidação de microcápsulas de óleo de abacate produzida a partir de misturas de maltodextrina DE 5 e proteína de soro de leite nas temperaturas de 4, 25 e 60 ºC, concluíram que óleo de abacate foi estável à oxidação sob refrigeração e à temperatura

ambiente, independentemente da microencapsulação, contudo, à temperatura de 60 ºC, a estabilidade oxidativa decresceu em todos os casos.

II. Cromatografia gasosa estática por headspace

O propanal em *headspace* foi utilizado como principal indicador de estabilidade oxidativa do óleo de linhaça. Outros autores também utilizaram este aldeído para controle de oxidação de óleos e ácidos graxos microencapsulados (AUGUSTIN et al., 2006; JIMENEZ et al., 2006; DRUSCH et al., 2007). O propanal foi considerado por Boyde et al. (1992) um dos compostos mais sensíveis para identificação de oxidação em ácidos graxos com três insaturações, como o ácido α-linolênico, presente em proporção de 53,28% do óleo de linhaça. O hexanal também foi utilizado como indicador de oxidação, uma vez que é um dos produtos mais voláteis encontrados na oxidação do ácido linoléico (JIMENEZ et al., 2006), também presente em concentração considerável no óleo microencapsulado no presente trabalho (14,3%).

A quantificação de propanal e hexanal foi feita depois da construção de uma curva de calibração utilizando padrões desses aldeídos em concentrações e purezas conhecidas. Os pontos de ebulição do propanal e hexanal são 49^{o}C e 130^{o}C e os tempos de retenção na coluna foram de 6,67 e 17,79 minutos, respectivamente.

A Figura 5.14 apresenta as quantidades de propanal e hexanal produzidas nas quatro semanas de armazenamento das amostras, a 45^{o}C.

No tempo zero e com uma semana de armazenamento não foi possível detectar nenhum dos dois aldeídos nas amostras encapsuladas e no óleo puro. Em duas semanas de armazenamento, a combinação de WPC/MD se mostrou estável quanto à oxidação, no entanto foi possível observar picos de produção de propanal nas amostras de óleo puro e goma arábica. Nas misturas de HiCap e Capsul com maltodextrina, a quantidade produzida de propanal foi menor do que o limite de quantificação do equipamento utilizado. E não foi possível detectar produção de hexanal em nenhuma das amostras analisadas na segunda semana de armazenamento.

Da segunda para terceira semana, houve um aumento drástico de detecção de propanal e hexanal nas amostras de GA/MD, Capsul/MD e HiCap/MD. O óleo puro apresentou uma

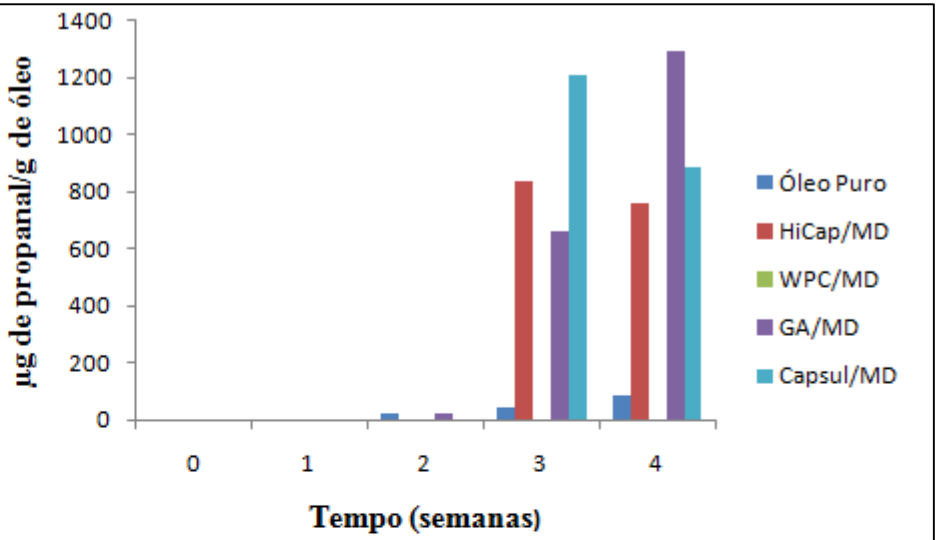
quantidade de propanal com tendência linear e sem produção de hexanal e, por fim, a mistura de WPC/MD continuou estável sem detecção de nenhum dos dois aldeídos.

Na quarta semana de armazenamento, a quantificação de propanal nas cápsulas de HiCap/MD foi inferior à semana três, enquanto que a produção de hexanal aumentou ligeiramente. A amostra de goma arábica/MD apresentou um aumento considerável (aproximadamente o dobro) tanto de produção de propanal quanto de hexanal. As partículas encapsuladas com Capsul/MD apresentaram uma diminuição da concentração de hexanal e propanal. Esses aldeídos podem ter sofrido decomposição com o decorrer da reação de oxidação, porém não é possível confirmação deste acontecimento sem execução de análises complementares. Na combinação de concentrado protéico de soro e maltodextrina não houve detecção desses dois aldeídos. Com relação ao óleo puro (controle), a produção de aldeídos foi praticamente linear. Um tempo maior de armazenamento seria necessário para se verificar até que ponto a reação de oxidação chegaria na amostra de óleo e para a combinação de GA/MD, que ainda estava apresentando aumento de produção dos aldeídos.

Jimenez et al. (2006), estudaram a produção de hexanal durante o armazenamento de amostras encapsuladas de ácido linoléico conjugado (CLA) e concluíram que a goma arábica não foi efetiva na proteção desses compostos contra oxidação.

Drusch et al. (2007) estudaram a estabilidade oxidativa de micropartículas de óleo de peixe obtidas por *spray drying* e obtiveram uma produção de propanal menor que 100 μmol/kg de óleo nas amostras encapsuladas com proteína e para as amostras encapsuladas com goma arábica a produção de propanal ultrapassou 200 μmol/kg de óleo, durante 30 dias de armazenamento.

TEMPO (semanas)					
AMOSTRAS	0	1	2	3	4
Concentração de propanal (µg/g de óleo)					
Óleo Puro	< LD	< LD	22.65	44.21	83.81
HiCap/MD	< LD	< LD	< LQ	834.87	757.50
WPC/MD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
GA/MD	< LD	< LD	23.84	659.03	1294.85
Capsul/MD	< LD	< LD	< LQ	1208.99	883.58



TEMPO (semanas)					
AMOSTRAS	0	1	2	3	4
Concentração de hexanal (µg/g de óleo)					
Óleo puro	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
HiCap/MD	< LD	< LD	< LD	514.51	407.16
WPC/MD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ
GA/MD	< LD	< LD	< LD	221.25	442.85
Capsul/MD	< LD	< LD	< LD	568.94	425.25

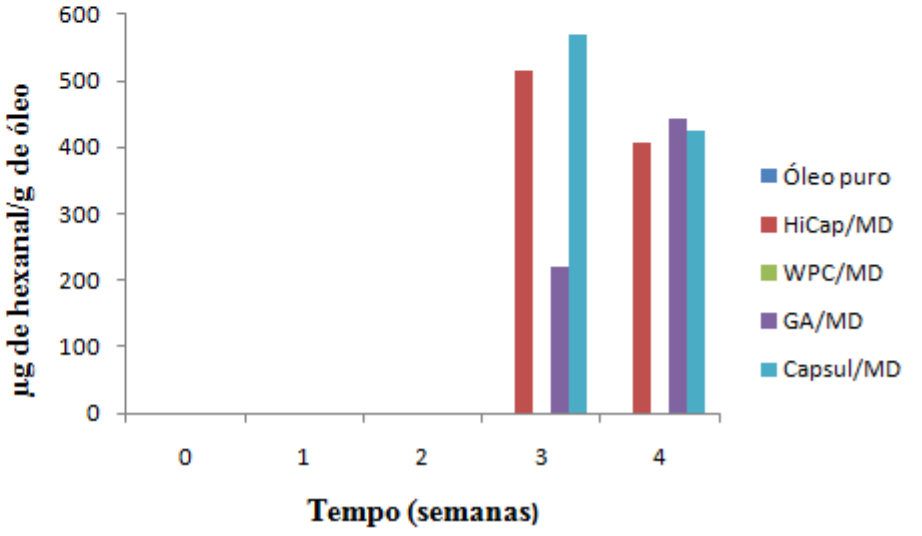


Figura 5.14 – Produção de propanal e hexanal nas quatro semanas de armazenamento das amostras, a 45 ^{o}C. Sendo: LD = Limite detectável e LQ = Limite quantificável desses aldeídos pelo cromatógrafo tipo Headspace CombiPal.

III. Considerações finais

A temperatura exerceu um efeito negativo sobre a estabilidade do óleo de linhaça, o que era de certa forma esperado, uma vez que os ácidos graxos poliinsaturados presentes neste óleo são bastante sensíveis ao calor.

Apesar da baixa eficiência de encapsulação oferecida pela matriz da mistura de WPC/MD (aproximadamente 60%), esta combinação de materiais de parede foi a que apresentou maior habilidade de proteção do óleo de linhaça contra oxidação na temperatura e tempo de estocagem avaliados. Portanto, neste estudo, não foi observada uma relação direta entre o teor de óleo superficial com a estabilidade oxidativa.

Charve e Reineccius (2009) estudaram o desempenho de proteínas (isolado protéico de soro e soja e caseinato de sódio) e materiais tradicionais (goma arábica e amidos modificados) na secagem de *flavors* e na proteção contra perdas durante a estocagem. Analisando os resultados onde os autores utilizaram conteúdo de sólidos constante, o isolado protéico de soro (WPI) apresentou menor retenção do material ativo durante a secagem, porém se apresentou como melhor material de parede para proteção do *flavor* contra oxidação durante trinta dias de estocagem. A oxidação do limoneno foi mais pronunciada nas cápsulas preparadas com goma arábica e amido modificado. Os autores também observaram que os pós preparados com WPI sofreram mudanças de cor (escurecimento não-enzimático), enquanto que as partículas preparadas com goma arábica e amido modificado não apresentaram esse tipo de alteração durante a estocagem.

Augustin et al. (2006) mostraram que existe uma relação entre reações de escurecimento e proteção de óleos encapsulados contra oxidação. Os autores avaliaram a utilização de produtos da reação de *Maillard* na encapsulação de óleo de peixe e utilizaram a cromatografia em *headspace* (produção de propanal) para medir a estabilidade oxidativa do material ativo durante quatro semanas de armazenamento. Como resultado, observaram que o nível de propanal nos pós encapsulados com mistura de proteína-carboidrato era menor quando estes eram tratados em temperaturas maiores, indicando que a oxidação do óleo de peixe era reduzida quando o escurecimento proveniente da reação de *Maillard* era maior.

O escurecimento não-enzimático está relacionado à presença de produtos conhecidos como melanoidinas, que são pigmentos de cor marrom gerados na reação de *Maillard.* As

melanoidinas possuem, entre várias outras propriedades, capacidade antioxidante. Embora os componentes específicos responsáveis pela proteção e comportamento antioxidante observados nesses produtos ainda não serem totalmente compreendidos, as melanoidinas estão sendo considerados produtos importantes na prevenção da oxidação (WANG; QIAN; YAO, 2011).

Assim, a partir dos resultados dos trabalhos citados nos três parágrafos anteriores, é possível inferir que pode ter ocorrido produção de melanoidinas nas partículas de pó produzidas com WPC/MD durante o armazenamento no presente estudo e esses produtos podem ter atribuído uma propriedade antioxidante às cápsulas. Por isso, essa combinação de materiais de parede apresentou melhor desempenho na proteção à oxidação, enquanto que as amostras encapsuladas com HiCap, Capsul ou goma arábica com maltodextrina não devem ter sofrido a reação de *Maillard* durante a estocagem e por isso não detinham proteção adicional ao processo de oxidação.

As combinações que utilizaram amidos modificados (HiCap ou Capsul, com maltodextrina), apresentaram-se estáveis até a segunda semana, porém, na terceira semana houve um aumento drástico de oxidação. Para melhor entendimento da repentina perda de estabilidade, seria interessante o conhecimento da temperatura de transição vítrea desses materiais de parede, uma vez que pode ter ocorrido um colapso da matriz polimérica dos mesmos na temperatura de armazenamento utilizada. Assim a barreira à entrada de oxigênio pode ter sido rompida e a oxidação ter acontecido em um grau onde provavelmente houve saturação dos níveis de propanal e hexanal. A mistura de GA/MD não se mostrou eficiente na proteção do óleo de linhaça contra oxidação por nenhum dos dois métodos.

A baixa estabilidade das amostras encapsuladas em comparação com o óleo puro pode ser explicada pelo fato da superfície de contato das partículas de pó, onde o óleo se encontra distribuído no interior da matriz de materiais de parede, ser muito superior à exposta pelo óleo puro, sendo mais suscetível a ação do oxigênio. Resultados semelhantes foram encontrados por Trindade e Grosso (2000) quando estudaram a estabilidade do ácido ascórbico microencapsulado em grânulos de amido e goma arábica. Os autores concluíram que o ácido ascórbico puro apresentou maior estabilidade oxidativa durante o armazenamento do que os encapsulados e justificaram o fenômeno baseando-se na maior superfície de contato exposta das partículas.

6. CONCLUSÃO

Através da primeira etapa deste trabalho foi possível avaliar o desempenho das combinações, e respectivas proporções, de materiais de parede na microencapsulação do óleo de linhaça por *spray drying*. Foram observadas algumas relações entre as propriedades das emulsões e as propriedades das partículas, como por exemplo, o aumento de maltodextrina nas combinações de HiCap ou goma arábica levou a uma diminuição da viscosidade das respectivas emulsões, aumento das gotas e diminuição da eficiência de encapsulação.

Na maioria das análises foi observado que o aumento da maltodextrina nas proporções trouxe resultado negativo, no entanto, a adição de 25% deste composto às matrizes de materiais de parede traz enormes benefícios econômicos quando se considera uma produção em escala industrial, já que a maltodextrina tem preço inferior quando comparado aos demais materiais de parede utilizados neste trabalho. A adição de maltodextrina não prejudicou a atuação do HiCap e Capsul como encapsulantes e, além disso, sua utilização reduz consideravelmente o custo com os materiais de parede.

A primeira etapa do trabalho apresentou resultados positivos em todas as análises para a combinação de HiCap/MD. Essa mistura apresentou 100% de estabilidade das emulsões, gotas de emulsão pequena, baixa viscosidade, densidade aparente intermediária e a maior eficiência de encapsulação entre os materiais de parede avaliados.

No estudo da estabilidade oxidativa, a mistura de WPC/MD apresentou melhor desempenho na proteção do material ativo contra oxidação. A combinação de HiCap/MD se mostrou estável até a segunda semana de armazenamento, mas a partir deste tempo a oxidação ocorreu em alto nível. Mais trabalhos devem ser executados para se avaliar o comportamento das matrizes de materiais de parede submetidos a altas temperaturas, a fim de se obter uma melhor compreensão dos resultados desta análise.

Por fim, diante dos resultados obtidos, concluiu-se que apesar da mistura de HiCap e maltodextrina ser considerada uma boa alternativa de material de parede para encapsular óleo de linhaça, baseando-se na sua eficiência de encapsulação, seu desempenho como potencial protetor contra oxidação durante a estocagem não foi satisfatório. A estabilidade do óleo de linhaça encapsulado foi inferior a do óleo puro. Mais estudos devem ser realizados para se analisar a

oxidação do óleo puro, pois é difícil a comparação do processo de oxidação do mesmo com as cápsulas, uma vez que a superfície de contato das partículas de pó com ar é muito superior à exposta pelo óleo puro, sendo mais suscetível a ação do oxigênio.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a avaliação da vida de prateleira empregando condições drásticas de atividade de água, temperatura para determinação dos limites críticos de estocagem determinando as isotermas e temperaturas de transição vítrea e estabilidade oxidativa de cada matriz de materiais de parede;
- Estudar a combinação de HiCap/WPC/maltodextrina como materiais de parede para encapsulação do óleo de linhaça;
- Fazer análise de CG-MS das amostras durante estudo de estabilidade, para identificação dos compostos que são formados durante reação de oxidação;
- Fazer análise de colorimetria das partículas durante o armazenamento para acompanhamento de eventuais mudanças de cor;
- Fazer estudo de estabilidade de óleo e partículas por um tempo mais longo (90 dias).

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AKHTAR , M; DICKINSON, E. Whey protein - maltodextrin conjugates as emulsifying agents: an alternative to gum Arabic. *Food Hydrocolloids*, v.21, n.1, p. 607-616. 2007.

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

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

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

ARAÚJO, J. M. A. Oxidação de Lipídios em Alimentos. In: QUÍMICA DE ALIMENTOS: TEORIA E PRATICA/Júlio M. A. Araújo. 3 ed., p.1-64. 2004.

AUGUSTIN, M. A.; SANGUANSRI, L.; BODE, O. Maillard reaction products as encapsulants for fish oil powders. *Journal of Food Science*, v.71, n.2, p.25-32. 2006.

BAE, E.K.; LEE, S.J. Microencapsulation of avocado oil by spray drying using whey protein and maltodextrina. *Journal of M*icroencap*sulation*, v.25, n.8, p.549-560. 2008.

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

BARANAUSKIENÉ, R.; BYLAITÉ, E.; ZUKAUSKAITÉ, J.; VENSKUTONIS, R. P. Flavor retention (*Mentha piperita L.*) Essential oil spray dryied in modified starches during

Encapsulation and storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.55, n.8, p.3027–3036. 2007.

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

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

BEMILLER, J.N. Starch modification: challenges and prospects. *Starch/Starke*. v.49, n.4, p.31-127. 1997.

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

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

BHANDARI, B. R.; DUMOULIN, E. D.; RICHARD, H. M. J.; NOLEAU, I.; LEBERT, A. M. Flavor Encapsulation by spray drying – application to citral and linalyl acetate. *Journal of Food Science*, v.57, n.1, p.217-221. 1992.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. Química do processamento de alimentos. São Paulo, Varela, 151p. 1992

BOZAN, B., TEMELLI, F. Supercritical CO2 extraction of flaxseed. *Journal of the American oil Chemistry Society*. v. 79, n.1, p. 231-235. 2002.

BOYDE, L. C.; KING, M. F.; SHELDON, B. A rapid method for determining the oxidation of n-3 fatty acids. *Journal of American Oil Chemistry Society*, v.69, n.4, p.325-330. 1992.

BULE, M. V.; SINGHAL, R. S.; KENNEDY, J. F. Microencapsulation of ubiquinone-10 in carbohydrate matrices for improve stability. *Carbohydrate Polymers,* v.82, n.1, p. 1290-1296. 2010.

CHANG, Y. I., SCIRE, J., JACOBS, B. Effect of particle and microstructure properties on enCapsulated orange oil. In S. J. Risch, G. A. Reineccius (Eds.). *Flavor Encapsulation. ACS Symp. Ser. No.* v. 370, p.87-102. 1988.

CHARVE, J.; REINECCIUS, G. A. Encapsulation Performance of Proteins and Traditional Materials for Spray Dried Flavors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. v.57, n.6, p.2486-2492. 2009.

DESAI, K.G.H.; PARK, H.J. Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying Technology*, v.23, n.7, p.1361-1394. 2005.

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

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

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

DRUSCH, S.; SERFERT, Y.; SCAMPICCHIO, M.; SCHIMITH-HANSBERG, B.; SCHWARZ, K. Impact of physicochemical Characteristics on the oxidative stability of fish oil microencapsultated by spray drying. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* v.55, p.11044-11051, 2007.

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

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

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

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

FILKOVÁ, I.; HUANG, L.; MUJUMDAR, A. Industrial spray drying systems. In: MUJUMDAR, A., *Handbook of Industrial Drying*. 3. ed. London: CRC Press. p.1667-1716. 2007.

FRASCARELI, E. C. Microencapsulação de óleo de café através de secagem por atomização: avaliação da emulsão e do material de parede nas características do pó. 2010. 137 p. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

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

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

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

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

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

GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidina values to determine oxidative stability of edible oils. *Food Chemistry,* v.77, p.503-510. 2002.

HASLER, C.M. Functional foods: Their role in disease prevention and health promotion. *Food Technology,* v.52, n.11, p.52-63. 1998.

HOGAN, S. A.;O'RIORDAN, E. D.; O'SULLIVAN, M. Microencapsulation and oxidative stability of spray-dried fish oil emulsions. *Journal of Microencapsulation*, v.20, n.5, p.675-688. 2003.

HOGAN, S. A.; Mc NAMEE, B. F.; O'RIORDAN, E. D.; O'SULLIVAN, M. Emulsification and Microencapsulation properties of sodium caseinate/carbohydrate blends. *International Dairy Journal,* v.11, n.3, p. 137-144. 2001.

INTERNATIONAL IDF STARDARDS. *International Dairy Federation, IDF* – Square Vergote 41, Brussels, Belgium, sec. 74A. 1991.

JAFARI, S.M.; ASSADPOOR, E.; HE, Y.; BHANDARI. B. Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying. *Drying Technology*, v.26, n.7, p.816-835, 2008.

JAFARI, S.M.; HE, Y.; BHANDARI, B. Role of powder particle size on the encapsulation efficiency of oils during spray drying. *Drying Technology*, v.25, n.6, p.1091-1099. 2007.

LABUZA, T. P. Shelf-life fating of food. *Westport: Food e Nutrition Press*. 500p. Inc. 1982.

JIMENEZ, M.; GARCÍA, H. S.; BERISTAIN, C. I. Spray dried encapsulation of Conjugated Linoleic Acid (CLA) with polymeric matrices. *Society of Chemistry Industry,* v.86, p.2431-2437. 2006.

JOUENNE, E.; CROUZET, J. Effect of pH on retention of aroma compounds by β-Lactoglobulin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.48, n.4, p.1273-1277. 2000.

KALAB, M. Microstructure of dairy foods. 1. Milk products based on protein. *Journal of Dairy Science,* v. 62, n. 8, p. 1352-1364, 1979.KIM, Y.D.; MORR, C.V.; SCHENZ, T.W. Microencapsulation properties of gum Arabic and several food proteins: liquid orange oil emulsion particles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* v.44, p.1308-1313. 1996.

KIM, Y.D.; MORR, C.V. Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: Spray-Dried orange oil emulsion particles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* v.44, n.5, p.1314-1320. 1996.

KIM, Y.D.; MORR, C.V.; SCHENZ, T. W. Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: Liquid orange oil emulsion particles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* v.44, n.5, p.1308-1313. 1996.

KING, W.; TRUBIANO e P., PERRY, P. Modified starch encapsulating agents offer superior emulsification, film forming and low surface oil. *Food Product Development*, p.54-57. 1976.

KSHIRSAGAR, A. C., YENGE, V. B., SARKAR, A., SINGHAL, R. S. Efficacy of pullulan in emulsification of turmeric oleoresin and its subsequent Microencapsulation. *Food Chemistry.* v.113, p.1139-1145. 2009.

LEE, J.; SONG, Y.; LEE, J. Y.; KIM, M. K.; JUN, S. J.; LEE, H. G. Optimization and oxidative stability of the microencapsulated conjugated linoleic acid. *International Journal of Biological Macromolecules,* v.45, p.348-351. 2009.

LIU, X. D.; FURUTA,T.; YOSHII, H.; LINKO, P. Retention of emulsified flavor in a single droplet during drying. *Food Science and Technology Research,* v.6, n.4, p.335-339. 2000.

MADENE, A.; JACQUOT, M.; SCHER J.; DESOBRY, S. Flavor encapsulation and controlled release – *A Review. International Journal of Food Science and Technology*, v.41, n.1, p.1-21. 2006.

MASTERS, K. *Spray drying handbook***.** 5th ed., London: Longman Scientific & Technical, 725p 1991.

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

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

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

PARTANEN, R.; RAULA, J.; SEPPÄNEN, R.; BUCHERT, J.; KAUPPINEN, E.; FORSSELL, P. Effect of relative humidity on oxidation of flaxseed oil in spray dried whey protein emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.56, n.14, p.5717-5722. 2008.

PEDROZA-ISLAS, R., VERNON-CARTER, E. J., DURÁN-DOMÍNGUEZ, C., TREJO-MARTÍNEZ, S. Using biopolymer blends for shrimp feedstuff microencapsulation – I. Microcapsule particle size, morphology and microestruture. *Food Research International*, v.32, p.367-374. 1999.

PÉRES-ALONSO. C.; BAÉZ-GONZÁLEZA, J. G.; BERISTAIN, C. I.; VERNON-CARTER, E. J.; VIZCARRA-MENDOZA, M. G. Estimation of the activation energy of carbohydrate polymers blends as selection criteria for their use as wall material for spray-dried microcapsules. *Carbohydrate Polymers*, v.53, n.2, p.197-203. 2003.

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

QUEK, S. Y.; CHOK, N. K.; SWEDLUND, P. The physicochemical properties of spray dried watermelon powder. *Chemical Engineering and Processing*, Lausanne, v.46, n.5, p.386-392. 2007.

QUISPE-CONDORI, S., SALDAÑA, M. D. A., TEMELLI, F. Microencapsulation of flax oil with zein using spray and freeze drying. In press: *LWT - Food Science and Technology, doi:10.1016/j.lwt.2011.01.005*. 2011.

RAMALHO, J.B.V.S.; OLIVEIRA, M.C.K. Metodologia para determinação da distribuição do diâmetro de gotas em emulsões de petróleo do tipo água-óleo por difração a laser. *Boletim Técnico Petrobrás*, v.42, p.72-76. 1999.

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

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

RIEDIGER, N.D.; OTHMAN, R.; FITZ, E.; PIERCE, G.N.; SUH, M.; MOGHADASIAN, M.H. Low n-6: n-3 fatty acid ratio, with fish or flaxseed oil, in a high fat diet improves plasma lipids and beneficially alters tissue fatty acid composition in mice. *European Journal of Nutrition*, v.47, n.3, p.153-160. 2008.

ROCHA, G. A. Produção, caracterização, estabilidade e aplicação de microesferas de Licopeno. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 80p. 2009.

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

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

SATO, A. C. K. Influência do tamanho de partículas no comportamento reológico da polpa de jabuticaba**.** Campinas, 2005. 73p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

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

SHAIKH, J.; BHOSALE, R.; SINGHAL R. Microencapsulation of black pepper oleoresin. *Food Chemistry*, v.94, n.1, p.105-110. 2006.

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

SMITH, S. A.; KING, R. E.; MIN, D. B. Oxidative and thermal stabilities of genetically modified high oleic sunflower oil. *Food Chemistry*, v.102, p.1208-1213. 2007.

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

SOOTTITANTAWAT, A.; TAKAYAMA, K.; OKAMURA, K.; MURANAKA, D.; YOSHII, H.; FURUTA, T.; OHKAWARA, M.; LINKO, P. Microencapsulation of l-menthol by spray drying and its realease chacacteristics. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v.6, n.1, p.163-170. 2005

SOOTTITANTAWAT, A.; FURUTA,T.; SHIGA, H.; YOSHII, H.; AISHIMA, S.; OHKAWARA, M.; LINKO, P. In flavor encapsulation by spray drying and release characteristics from the powder. *1st Nordic Drying Conference – ND'01, Trondheim, Norway, June 27-29, 2001*; Furuta, T., Ed.; Trondheim, Norway, 2001.

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

THEVENET, F. Acacia Gums. Stabilizers for flavor encapsulation. Chapter 5 in Flavor Encapsulation, ACS Symposium Series 370, Risch S.J.; Reineccius, G.A. eds, *American Chemical Society, DC, USA*. p.37-44. 1988.

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

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

TONON, R. V.; GROSSO, A. R. F.; HUBINGER, M. D. Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying. *Food Research International,* v.44, p.282-289. 2011.

TRINDADE, M. A., GROSSO, C. R. F. The stability of ascorbic acid microencapsulated in granules of rice starch and in gum arabic. *Journal of Microencapsulation,* v.17, p.169-176. 2000.

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

TZANG, B.S.; YANG, S.F.; FU, S.G., YANG, H.C.; SUN, H.L.; Chen, Y.C. Effects of dietary flaxseed oil on cholesterol metabolism of hamsters. *Food Chemistry,* v.114, n.4, p.1450-1455. 2009.

VAISEY-GENSER, M. e MORRIS, D. H. History of the cultivation and uses of flaxseed. In: ALISTER, D. M.; WESTCOTT, N. D. Flax: The Genus *Linum.* New York, v.34, 307p. 2003.

ZHAO, G.; ETHERTON, T.D.; MARTIN, K.R.; WEST, S.G.; GILLIES, P.J.; KRIS-ETHERTON, P.M. Dietary α-linolenic acid reduces inflammatory and lipid cardiovascular risk factors in hypercholesterolemic men and women. *Journal of Nutrition,* v.134, n.11, p.2991-2997. 2004.

WANG, H.; QIAN, H.; YAO, W. Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity. *Food Chemistry,* v.128, p. 573-584. 2011.

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

WOLF, W.; SPIESS, W. E. L.; JUNG, G. Sorption isotherms and water activity of food material. New York, Elsevier Science, 239p. 1985.

YAN, H.; ZHENGBIAO G. U. Morfology of modified starches prepared by different methods. *Food Research International*, v.43, n.1, p.767–772. 2010.