



JOYCE MARIA GOMES DA COSTA

**EFICIÊNCIA DE DIFERENTES
ENCAPSULANTES E CONDIÇÕES
OPERACIONAIS DE SECAGEM POR
ATOMIZAÇÃO NA PRODUÇÃO E APLICAÇÃO
DE MICROPARTÍCULAS DE BIOAROMA DE
QUEIJO SUÍÇO**

LAVRAS - MG

2013

JOYCE MARIA GOMES DA COSTA

**EFICIENCIA DE DIFERENTES ENCAPSULANTES E CONDIÇÕES
OPERACIONAIS DE SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO NA PRODUÇÃO
E APLICAÇÃO DE MICROPARTÍCULAS DE BIORAMA DE QUEIJO
SUIÇO**

Tese apresentada à Universidade
Federal de Lavras, como parte das
exigências do Programa de Pós-
Graduação em Ciência dos Alimentos,
para a obtenção do título de Doutor.

Orientadora

Dra. Soraia Vilela Borges

Coorientador

Dr. José Guilherme Lembi Ferreira Alves

LAVRAS - MG

2013

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Costa, Joyce Maria Gomes da.

Eficiência de diferentes encapsulantes e condições operacionais de secagem por atomização na produção e aplicação de micropartículas de bioaroma de queijo suíço / Joyce Maria Gomes da Costa. – Lavras: UFLA, 2013.

151 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Soraia Vilela Borges.

Bibliografia.

1. Spray dryer. 2. Microcápsula. 3. Permeado de soro. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 664.5

JOYCE MARIA GOMES DA COSTA

**EFICIÊNCIA DE DIFERENTES ENCAPSULANTES E CONDIÇÕES
OPERACIONAIS DE SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO NA PRODUÇÃO
E APLICAÇÃO DE MICROPARTÍCULAS DE BIORAMA DE QUEIJO
SUÍÇO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 19 de abril de 2013.

Dr. José Guilherme Lembi Ferreira Alves	UFLA
PhD. Alexandre de Paula Peres	UFLA
Dr. Elisângela Elena Nunes Carvalho	UFLA
Dr. Gaby Patrícia Terán Ortiz	IFMG/Campus Bambuí

Dra. Soraia Vilela Borges

Orientadora

LAVRAS - MG

2013

A Deus. Sem Ele nada seria possível.

Aos meus pais, Jayme e Imaculada, e minhas irmãs, Viviane e Janaína.

Aos meus orientadores e aos meus verdadeiros amigos.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre comigo, abrindo portas e dando-me força e saúde para prosseguir nesta caminhada;

Aos meus pais, Imaculada e Jayme, pelo amor, confiança, apoio e incentivo, e por aceitarem que eu escolhesse meu caminho, me apoiando e ensinando o melhor da vida. Amo vocês!

Às minhas irmãs, Janaína, pelo apoio, amizade e confiança, e Viviane, pelas palavras, ideias, amizade e todo o apoio dispensado, principalmente nos momentos mais difíceis.

Aos orientadores, professora Dra. Soraia Vilela Borges, pela oportunidade, orientação, amizade e confiança, e ao professor Dr. José Guilherme Lembi Alves, pelos ensinamentos, conselhos e amizade.

À pesquisadora Dra. Izabela Alvim, que contribuiu, desde o início desta etapa até as fases finais, com seus ensinamentos, dicas, e sempre com muita disposição; suas ideias foram muito valiosas. Obrigada pela amizade!

À equipe de secagem, Ariel, Eric, Gerson, Diego e Regiane, pelo apoio, dicas e todo o trabalho em conjunto, que tanto contribuíram para a realização deste trabalho. O ótimo convívio que tivemos consolidou-se em amizades que serão eternas.

Ao Lucas, por todo carinho, amizade e força nesta etapa tão importante da minha vida;

Aos meus cunhados, Cleber e Maurinho, em especial ao Cleber, pela amizade, amor, compreensão, e aos dois por fazerem parte da minha família.

Ao pesquisador da EPAMIG, Dr. Marcelo Malta, por me auxiliar nas análises cromatográficas.

Ao Instituto Superior de Ciência da Saúde-Norte, em especial ao Departamento de Ciências Farmacêuticas do ISCS-N (Pt), e aos professores Dr.

Bruno Sarmento e Dr. José Carlos e Vítor Seabra. pelo sincero acolhimento e carinho. Ao Pedro Fonte e Virgínia, pela amizade e ensinamentos.

A todos da família Rodrigues, que não mediram esforços e sempre dispostos a ajudar, muito obrigada!

Aos professores doutores Fabiana, Joelma, Alexandre, Jefferson, Mário Guerreiro, Eduardo Alves, Vany Ferraz, Maria Irene, pelos grandes ensinamentos e oportunidades, e às professoras Dra. Elisângela Elena e Dra. Gaby Patrícia Terán Ortiz, pelas correções.

Ao amigo Paulo, por toda ajuda e amizade, principalmente pelas horas intermináveis na salvação do meu computador para finalizar a minha tese. Você foi muito paciente e companheiro.

Aos eternos amigos, Tati, Vika, Adriene, Cintia, Evandro (Dudu), Let's, Iara, Evelyn, Raquel Cesar e Wesley, por toda amizade constante;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

A todos, muito obrigada!

RESUMO

A tecnologia associada à modificação e à liberação de princípios ativos, como aromas de alimentos, tem sido amplamente aplicada em sistemas matriciais poliméricos na forma de micropartículas. O primeiro objetivo, com a realização deste estudo, foi avaliar os efeitos da temperatura do ar de secagem (T_i) e a concentração de amido modificado (MS), empregando a metodologia de superfície de resposta nas propriedades físicas, químicas e morfológicas das diferentes microcápsulas produzidas por secagem por atomização. Verificou-se que a maior retenção dos ácidos orgânicos foi obtida com 175 °C; 50%MS, e valores extremos das variáveis conduziram a baixas retenções. O segundo objetivo foi avaliar o efeito do teor de água sobre a temperatura de transição vítrea de bioaroma de queijo suíço microencapsulado por *spray dryer* por meio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). Os dados de isoterma de adsorção obtidos foram ajustados com diferentes modelos de sorção, comumente aplicados para produtos alimentícios. As isotermas apresentaram comportamento do Tipo II e as curvas de sorção apresentaram o fenômeno. O modelo matemático de GAB ajustou-se ao comportamento de sorção do bioaroma de queijo suíço microencapsulado por atomização. A análise de DSC mostrou que o aumento da umidade de equilíbrio provocou redução expressiva no valor da temperatura de transição vítrea das microcápsulas. Os resultados de TGA mostraram que as microcápsulas de bioaroma de queijo suíço apresentaram menor perda de massa e consequente estabilidade térmica em valores de atividades de água intermediários entre 0,33 a 0,53, quando armazenadas na mesma temperatura. O terceiro objetivo foi verificar a influência da adição de microcápsulas de bioaroma de queijo suíço sobre a qualidade tecnológica e sensorial do pão de queijo. Apesar da adição do bioaroma em pó ter influenciado negativamente a qualidade tecnológica do produto final nos parâmetros densidade, volume específico, coloração e teor de umidade, verificou-se que a textura foi melhorada com o aumento nas porcentagens do flavorizante. Os consumidores apresentaram preferência pela amostra que apresentou maior porcentagem de aplicação do bioaroma em pó.

Palavras-chave: *Spray dryer*. Microcápsula. Permeado de Soro.

ABSTRACT

The technology associated with modification and release of active ingredients such as flavorings in foods, has been widely applied in polymeric matrix systems in the microparticles form. The first objective of this study was to evaluate the effects of air inlet temperature drying (T_i) and modified starch concentration (MS) using the response surface methodology on physical, chemical and morphological properties of microcapsules produced by spray drying. It was found that greater retention of acetic and propionic acids was obtained with 175 °C and 50% MS, and the extreme values of the variables resulted low retentions. The second objective was to evaluate the effect of water content on the glass transition temperature of bioaroma Swiss cheese microencapsulated by spray dryer using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The adsorption isotherm data were fitted with different sorption models commonly applied to food products. The isotherms showed behavior of Type II, and sorption curves showed the inversion phenomenon. The GAB model was adjusted on sorption behavior of bioaroma Swiss cheese microencapsulated by spray drying. The DSC analysis showed that the increase in moisture resulted in significant reduction in the value of glass transition temperature of the microcapsules. The results of TGA showed that the microcapsules bioaroma Swiss cheese had lower weight loss and consequent thermal stability values at intermediate water activity (0.33 to 0.53), when stored at the same temperature. The third objective of this study was to investigate the influence of the addition of microcapsules bioaroma Swiss cheese on technological and sensory quality of cheese bread. The addition of the powdered bioaroma negatively influenced the technical quality parameters of density, specific volume, colour and moisture content. Consumers showed preference for the sample with the highest percentage of application of bioaroma powder.

Keywords: Spray Dryer. Microcapsule. Whey Permeate.

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	11
	INTRODUÇÃO GERAL	11
1	INTRODUÇÃO	11
2	REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1	Bioaromas	14
2.2	Soro de queijo	16
2.3	Permeado de soro de queijo fermentado	18
2.4	Microencapsulação	20
2.4.1	Micropartículas	21
2.4.2	Agentes encapsulados/núcleo	24
2.4.3	Agentes encapsulantes	24
2.4.3.1	Maltodextrinas	26
2.4.3.2	Amido modificado	28
2.5	Métodos de microencapsulação	32
2.6	Microencapsulação por atomização	34
	REFERÊNCIAS	38
	SEGUNDA PARTE – ARTIGOS	52
	ARTIGO 1 Influência das condições operacionais de secagem e alimentação sobre as propriedades física, química e morfológica das microcápsulas de bioaroma de queijo suíço produzidas através da secagem por atomização	52
	ARTIGO 2 Propriedades de sorção de umidade e estabilidade térmica de bioaroma de queijo suíço microencapsulado por <i>spray dryer</i>	98
	ARTIGO 3 Influence of the addition of microencapsulated swiss cheese bioaroma on the technical and sensory qualities of cheese bread	129

PRIMEIRA PARTE

INTRODUÇÃO GERAL

1 INTRODUÇÃO

A produção de aromas tem crescido muito, nos últimos anos, devido aos avanços científicos na área pela utilização de microrganismos ou enzimas como alternativas à síntese química e à extração vegetal. Os compostos são denominados naturais, sendo, portanto, mais valorizados no mercado que aditivos químicos artificiais. Além da conotação “natural”, os produtos obtidos por fermentação microbiana podem ser produzidos em curto prazo, em qualquer época do ano, utilizando substratos de baixo custo. O Brasil é rico em subprodutos desta natureza, o que é uma vantagem (MEDEIROS et al., 2000; SOCCOL; VANDENBERGHE, 2003).

Assim, a aplicação de resíduos agroindustriais em bioprocessos tem sido considerada uma boa alternativa para novos substratos que, além de ajudar na redução do impacto ambiental, satisfaz à preferência dos consumidores por produtos que contenham, em sua formulação, matérias-primas naturais, em detrimento dos aditivos químicos, diferenciando no mercado (BERGER, 1995; BICAS; DIONÍSIO; PASTORE, 2009; SILVA et al., 2013).

Substratos líquidos e poluentes, como soro ou soro ultrafiltrado, derivados de processamento de produtos lácteos e separação de proteínas, respectivamente, podem ser aproveitados para a produção de bioaromas que são produtos de maior valor agregado, o que minimiza o impacto ambiental causado pela alta demanda biológica de oxigênio destes subprodutos.

O soro ultrafiltrado é rico em lactose, sais minerais e vitaminas, e a fermentação da lactose por células de *Propionibacterium freudenreichii* PS-1

aprimoradas em alginato de cálcio, ou livres, originam ácidos graxos de cadeia curta, principais constituintes do aroma de queijo suíço, podendo ser uma interessante e valiosa aplicação em produtos diversos, agregando maior valor ao permeado ultrafiltrado (TEIXEIRA et al., 2004).

Entretanto, estes ácidos são voláteis e instáveis em contato com luz, umidade, alta temperatura e oxigênio, devendo ser protegidos pela técnica de microencapsulação, a fim de potencializar a vida de prateleira destes compostos.

A microencapsulação de componentes ativos em pós tem se tornado um processo muito atrativo, nas últimas décadas. Este método transforma um líquido em sólido, de modo a facilitar sua manipulação, transporte e adição em formulações. Também promove liberação controlada do ativo encapsulado, reduz a volatilidade de líquidos, mascara sabor e odor de determinados componentes, aumenta a vida de prateleira e protege contra a luz, a umidade, o calor e os microrganismos (COSTA et al., 2012; LEIMANN et al., 2009; MURÚA-PAGOLA et al., 2009).

Para microencapsulação de alimentos, o método de encapsulação por *spray drying* é o mais comumente utilizado na indústria de alimentos (AHMED et al., 2010; BORGES et al., 2002; FUCHS et al., 2006; MURÚA-PAGOLA et al., 2009; REINECCIUS, 2006; SHEFER; SHEFER, 2003; SOUZA et al., 2009, 2011).

A obtenção de microcápsulas por este processo envolve a formação de uma emulsão do material de parede e do recheio, seguida da atomização da emulsão em uma câmara de secagem contendo circulação de ar quente seco (DRUSCH et al., 2006).

Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar as condições operacionais de secagem: temperatura de entrada do ar (Ti) e concentrações de amido modificado (%MS), sobre as propriedades físicas, químicas e morfológicas das microcápsulas de bioaroma de queijo suíço produzidas via

processo fermentativo por *Propionibacterium freudenreichii* PS-1; avaliar o efeito do teor de água sobre as temperaturas de transição vítrea das microcápsulas de bioaroma de queijo suíço, por meio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA), e avaliar a influência da adição de microcápsulas de bioaroma de queijo suíço sobre a qualidade tecnológica e sensorial do pão de queijo.

Esta tese está dividida em referencial teórico e três artigos, conforme descrição resumida apresentada a seguir. A primeira parte refere-se à revisão bibliográfica. No primeiro artigo apresentam-se a produção de microcápsulas de bioaroma de queijo suíço por meio de secagem por atomização e a influência da temperatura de entrada do ar (T_i) e da concentração de amido modificado (%MS) sobre as propriedades físicas, química e morfológica das microcápsulas produzidas por meio da metodologia de superfície de resposta. No segundo artigo apresentam-se as isotermas de sorção, o modelamento matemático e as propriedades térmicas das microcápsulas de bioaroma de queijo suíço. No terceiro artigo avalia-se a influência da adição de microcápsulas de bioaroma de queijo suíço sobre a qualidade tecnológica e sensorial do pão de queijo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Bioaromas

A produção de aromas tem crescido muito, nos últimos anos, devido aos avanços científicos em diversos setores relacionados à área, como, por exemplo, novas linhagens produtoras, o desenvolvimento de diferentes processos de bioprodução e o surgimento de novas técnicas de extração e purificação dos compostos. Os dois métodos clássicos para a obtenção de compostos de aromas são a síntese química e a extração de materiais vegetais (BICAS; DIONÍSIO; PASTORE, 2009).

Contudo, a síntese química, frequentemente, gera alto impacto ambiental, por emitir certa carga de resíduos não biodegradáveis. Por sua vez, aromas extraídos das plantas estão sujeitos à instabilidade advinda da sazonalidade, do ataque de pragas e de efeitos geográficos. Dessa forma, o grande foco das pesquisas atuais é a utilização de microrganismos como alternativa a esses dois métodos, pois os aromas gerados biotecnologicamente são denominados naturais, sendo, portanto, mais valorizados no mercado, quando comparados aos aditivos químicos artificiais (BICAS et al., 2010; MAROSTICA JUNIOR et al., 2007).

A maioria dos aromas naturais é o resultado de misturas de diversos compostos químicos, que incluem ésteres, aldeídos, cetonas, lactonas, álcoois e outras moléculas complexas resultantes de metabolismo secundário de plantas e de microrganismos, tais como alguns fungos, leveduras e bactérias, que possuem potencial para metabolismo secundário e podem produzir aromas e fragrâncias (ARMOSTRONG, 1994; GATFIELD, 1995; WELSH, 1995).

Segundo a Resolução n° 104, de 14/05/1999, da ANVISA (BRASIL, 1999), aromas são considerados substâncias ou misturas de substâncias com

propriedades odoríferas e/ou sápidas, capazes de conferir ou intensificar o aroma e/ou sabor dos alimentos, podendo ser classificados em naturais ou sintéticos, sendo os primeiros obtidos exclusivamente mediante métodos físicos, microbiológicos ou enzimáticos.

O aroma é conhecido como um fator importante na determinação da qualidade do gosto e do sabor de um alimento e sua percepção é um processo dinâmico de uma série de eventos e leva o consumidor à aceitação ou à rejeição de um produto (TERTA; BLEKAS; PARASKEVOPOULOU, 2006).

O uso de microrganismos para a produção de aromas em alimentos existe há centenas de anos. Inicialmente, o processo fermentativo tinha como principal finalidade o aumento da vida de prateleira, pela liberação de ácidos e outros compostos, que garantiam uma maior conservação do produto. Porém, em alimentos e bebidas fermentadas, a ação dos microrganismos não somente aumentava a vida de prateleira, como também tinha papel fundamental na produção de aromas característicos do produto (GATFIELD, 1995).

Neste contexto, as bactérias propiônicas são essenciais para o desenvolvimento das características do aroma de queijos tipo suíço (THIERRY et al., 2004). Elas crescem em muitas variedades de queijos, durante a maturação, e são microrganismos característicos associados a queijos tipo suíço, tais como emmental, gruyère, appenzel e comte (BERESFORD et al., 2001).

De acordo com Bachmann et al. (2011), as bactérias propiônicas podem ser classificadas como bactérias propiônicas clássicas e são as principais responsáveis pelas características dos queijos suíços. A textura típica de queijos suíços, olhaduras abundantes e lisas, é produzida pela ação destas bactérias, durante a maturação dos queijos.

As bactérias propiônicas clássicas, ao fermentarem açúcares e ácido láctico, formam ácido propiônico, ácido acético e dióxido de carbono. A produção de dióxido de carbono é crucial para a formação de olhaduras em

queijo duro, que envolve a *Propionibacterium*, tipo queijo suíço. Além disso, as bactérias propiônicas são muito importantes no desenvolvimento de aroma doce e do cheiro de nozes destes queijos (ANASTASIOU et al., 2006; FARHADI et al., 2013).

De acordo com Souza et al. (2008, 2011) e Teixeira et al. (2004), os principais ácidos orgânicos contribuintes para o aroma de queijos tipo suíço são os ácidos láctico, acético e propiônico.

A fermentação propiônica pode ocorrer tanto em ácido láctico ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$) como em sal lactato de cálcio ($\text{CH}_3\text{CHOHCOO}$)₂Ca. Por meio do balanço químico da fermentação, observa-se que três unidades de ácido láctico com 270 g fornecem duas unidades de ácido propiônico com 148 g, uma unidade de ácido acético com 60 g, uma unidade de gás carbônico com 44 g e uma de água com 18 g, em que uma unidade equivale a um mol de CO_2 , que equivale a 22,4 litros, nas condições normais de temperatura e pressão (FURTADO, 1991). O balanço químico da fermentação é representado de acordo com a estequiometria geral da fermentação propiônica a seguir.



2.2 Soro de queijo

Soro de queijo é produzido indiretamente na produção de queijo em volumes elevados e, na maioria das indústrias brasileiras, é encarado como efluente que, quando não tratado, gera um sério problema ambiental. É um produto remanescente de base líquida originada após a precipitação e a remoção de caseína do leite durante a fabricação de queijo. Tem aspecto opaco e cor tendendo ao verde e contém proteínas de alto valor nutritivo (aproximadamente metade dos sólidos do leite), com significativo valor nutricional.

O soro de queijo representa, em média, de 90% a 95% do volume de leite e retém, aproximadamente, 55% dos nutrientes do leite. Os nutrientes mais abundantes do soro são lactose (4,5-5,0% m/v), proteínas solúveis (0,6-0,8% m/v), lipídios (0,4-0,5% m/v) e sais minerais (8,0-10,0% m/v) (KOSIKOWSKI, 1979; KOSIKOWSKI; WZOREK, 1977). Apresenta também ácido láctico (0,8% m/v) e ácido cítrico, compostos nitrogenados não proteicos, como a ureia e o ácido úrico, e vitaminas do grupo B (ANON, 1983; MARWAHA; KENNEDY, 1988). De acordo com o procedimento utilizado para a precipitação da caseína, o soro de queijo produzido pode ser ácido ($\text{pH} < 5,0$) ou doce ($\text{pH} \approx 6,0-7,0$) (VICOL, 2012).

De acordo com Guimarães, Teixeira e Domingues (2010) e Vicol (2012), a produção de soro de leite no mundo corresponde a mais de 160 milhões de toneladas por ano (estimada em nove vezes à produção de queijo), o que representa uma taxa de crescimento anual de 1% a 2%.

Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Queijo - ABIQ (2013), o Brasil produz um total aproximado de 900 mil toneladas por ano de queijo, o que gera, em média, 7,2 milhões de toneladas anuais de soro. No estado de Minas Gerais, as indústrias de leite obtêm cerca de 3,7 bilhões de litros de soro por ano ao produzir queijo, mas, até pouco tempo atrás, o produto era destinado aos animais ou jogado nos rios. Além de contribuir para a poluição ambiental, as empresas perdiam a oportunidade de explorar um mercado lucrativo, que possibilita a geração de emprego e renda.

Devido à elevada produção de soro nas indústrias de laticínios, o processamento do soro em produtos diversos diminui gastos com o tratamento de efluentes, contribui para a melhoria do meio ambiente e proporciona ganhos às indústrias. Identificar alternativas para um adequado aproveitamento do soro de leite é de fundamental importância em função da sua qualidade nutricional e funcional, do seu volume e de seu poder poluente.

A lactose é o principal componente dos diferentes tipos de soro de leite; é doce, ácida e também está presente no permeado de soro de leite ultrafiltrado. Segundo Inglet et al. (2006), o soro pode ser utilizado como matéria-prima na produção de diversos derivados de leite, como queijos, ricotas, bebidas, produtos de soro fermentado e soro em pó para produtos de confeitaria, entre outros.

2.3 Permeado de soro de queijo fermentado

No intuito de aprimorar a qualidade de tradicionais derivados do leite, a ultrafiltração é uma operação que tem sido aceita e bem praticada na indústria de laticínios. Esta operação torna possível a geração de novos alimentos que podem ser utilizados na nutrição humana e como ingredientes à base de leite para serem utilizados em toda indústria de alimentos (SOUZA et al., 2011).

A ultrafiltração do soro separa as proteínas que ficam retidas no concentrado da lactose e sais, e a solução diluída de lactose, minerais e nitrogênio não proteico que permeia a membrana é designada como “permeado”, o qual pode ser utilizado como meio de fermentação, pois, além de ter um grande teor de lactose, contém minerais e vitaminas (AUDIC; CHAUFER; DAUFIN, 2003; BRONSTEIN; MONTE ALEGRE, 1998). A solução de proteínas e gorduras que não permeia a membrana é chamada de retentado. O grau de concentração é limitado pelo aumento da viscosidade da retenção (BASTIAN; COLLINGE; ERNSTROM, 1991).

O permeado de soro é constituído, basicamente, de água, lactose e minerais, o que pode representar uma grande fonte de poluição ambiental, mesmo com seus baixos conteúdos de carbono e nitrogênio. Entretanto, esta composição evidencia sua aplicação como substrato em processos biotecnológicos como uma alternativa valiosa para superar os altos custos de manufatura envolvidos nas fermentações industriais.

O volume de permeado de soro gerado pelas indústrias de laticínios é bastante representativo. A empresa Polenghi, pertencente ao grupo Bongrain, localizada em Minas Gerais, Brasil, descarta, em média, 35.000 litros de permeado de soro por dia. Assim, uma das alternativas de reaproveitamento é sua utilização na fermentação natural por bactérias propiônicas, o que produzirá um ingrediente natural para produtos de panificação.

Várias pesquisas (BICAS et al., 2010; SOUZA et al., 2011; TEIXEIRA et al., 2004; THIERRY et al., 2004; YANG; SILVA, 1995) têm sido realizadas a fim de verificar o soro e o permeado de soro como substrato para a multiplicação celular das bactérias propiônicas e para a produção de ácidos carboxílicos (lático, acético e propiônico), por meio da fermentação de soro e permeado de soro de queijo. Huang et al. (2002) observaram que esta aplicação é um processo ideal, pois diminui a contaminação do ambiente e utiliza fontes renováveis. Isto demonstra o aumento da produção de ácido propiônico baseando-se na fermentação da lactose presente no permeado de soro de queijo ou de leite, por meio do *Propionibacterium*.

A utilização de permeado de soro também tem sido proposta como o meio de cultura de baixo custo para transformações biológicas (COLOMBAN; ROGER; BOYAVAL, 1993; TEIXEIRA et al., 2004), como a produção de bioaromas.

A fermentação da lactose por células de *Propionibacterium freudenreichii* PS-1, aprisionadas em alginato de cálcio (TEIXEIRA et al., 2004), ou livres (SOUZA et al., 2007), origina ácidos graxos de cadeia curta, principais constituintes do aroma de queijo suíço, podendo ser uma interessante e valiosa aplicação em diversos produtos alimentícios, agregando maior valor ao permeado ultrafiltrado.

Ao longo da fundamentação teórica realizada e das considerações apresentadas anteriormente, fica evidente o grande e crescente número de

trabalhos realizados visando o aproveitamento do permeado de soro. Estes dados comprovam que existe mercado para o permeado de soro, o que justifica estudos sobre a sua utilização como fonte de matéria-prima.

Neste contexto, identificar alternativas para um adequado aproveitamento do permeado de soro, dando a este subproduto a importância que ele merece, em função da sua qualidade nutricional e funcional, do volume produzido ao redor do mundo e do seu poder poluente, é de extrema relevância. Um dos maiores desafios é conscientizar as indústrias brasileiras sobre a importância deste produto, de modo que sejam feitos investimentos para transformar o que hoje é considerado efluente em matéria-prima.

2.4 Microencapsulação

As fortes restrições impostas pelo mercado ao uso de aromas sintéticos têm motivado uma crescente substituição por bioaromas. No entanto, o uso de bioaromas na sua forma convencional pode ter aplicações limitadas devido à volatilidade dos ácidos graxos de cadeia curta, como ocorre com os ácidos propiônico, acético e láctico.

O processo de microencapsulação surgiu há muitas décadas e oferece vários benefícios para os aromas, tais como proteção e estabilidade de voláteis, melhores condições durante o armazenamento, além de maior facilidade para aplicação em produtos alimentícios, farmacêuticos e cosméticos (LEIMANN et al., 2009; MEDINA-TORRES et al., 2013; MURÚA-PAGOLA et al., 2009).

O método físico de microencapsulação consiste na transformação de um líquido em sólido, de modo a facilitar sua manipulação, transporte e adição em formulações, solucionando limitações no emprego de ingredientes alimentícios, visto que pode suprimir ou atenuar aromas indesejáveis, reduzir a volatilidade e a reatividade, além de aumentar a estabilidade destes em condições ambientais

adversas, como na presença de luz, oxigênio e pH extremos (BAYRAM; BAYRAM; TEKIN, 2005; COSTA et al., 2012; GHARSALLAOUI et al., 2007; KRASAEKOOPT; BHANDARI; DEETH, 2003; TRINDADE; PINHO; ROCHA, 2008).

Os ácidos graxos de cadeia curta, por exemplo, constituem uma das principais classes de aromas naturais e são muito suscetíveis à volatilização, que resulta em perdas para o ambiente. A microencapsulação, além de evitar a perda de compostos voláteis, produz um novo aditivo para a indústria de alimentos, um flavorizante em pó, de alto valor agregado e grande aplicabilidade.

A principal vantagem da microencapsulação é a formação de uma barreira entre o composto ativo e o ambiente externo. Esta barreira pode proteger o composto ativo contra umidade, oxigênio e luz, além de prevenir o contato com outros componentes presentes em uma refeição ou, por exemplo, em uma difusão controlada do composto encapsulado. A eficiência de liberação controlada ou de proteção depende, principalmente, da composição e da estrutura da parede formulada, e das condições do processo (temperatura, pH, pressão, umidade) durante a produção e a utilização de tais partículas. A barreira é, geralmente, formada por componentes que criam uma rede por meio das propriedades hidrófilas ou hidrófobas (FUCHS et al., 2006).

2.4.1 Micropartículas

A micropartícula formada é frequentemente referida na literatura como invólucro, membrana, parede, revestimento, matriz e agente encapsulante. O conteúdo a proteger apresenta várias designações, entre elas, recheio, carga, agente ativo, composto ativo ou, do inglês, “core”. Efetivamente, o material encapsulado pode estar distribuído ou incrustado numa massa mais ou menos contínua, referente ao agente encapsulante ou fazer parte de um complexo

molecular. De acordo com Desai e Park (2005), também é possível produzir microcápsulas com várias substâncias ativas introduzidas numa mesma matriz.

As partículas podem assumir diferentes morfologias, como uma simples membrana de cobertura, uma membrana esférica ou de morfologia irregular, estrutura de múltiplas paredes de mesma ou várias composições ou numerosos núcleos em uma mesma estrutura (Figura 1). A diferença entre as diferentes estruturas e morfologias ocorre conforme os materiais e os métodos envolvidos na sua preparação (GIBBS et al., 1999; SILVA et al., 2003).

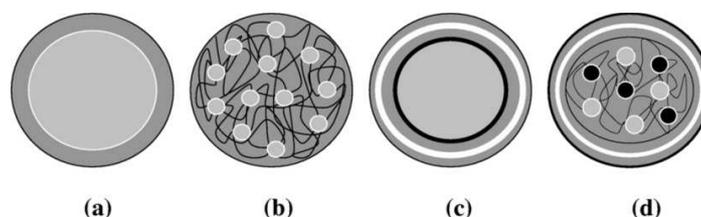


Figura 1 Diferentes morfologias de micropartículas obtidas por microencapsulação: (a) microcápsula, (b) microesfera, (c) microcápsula multicamadas, (d) microesfera multicamada e multinuclear. Adaptado de Nesterenko et al. (2013)

Relativamente à sua estrutura interna e morfologia, as micropartículas podem ser divididas em dois tipos específicos: as microcápsulas, que constituem um sistema do tipo reservatório e as microesferas, que representam um sistema monolítico (SUAVE et al., 2006).

Como se observa na Figura 2, o sistema do tipo reservatório apresenta uma estrutura muito elementar: o núcleo, ou núcleos, é bem definido e envolto por um filme polimérico. Por outro lado, as microesferas são sistemas que apresentam uma estrutura do tipo matricial. Neste tipo de partícula não é possível diferenciar o núcleo (sistema monolítico) e as cápsulas, e a substância a

encapsular pode estar adsorvida à superfície da partícula ou encapsulada no seu interior (SILVA et al., 2003).



Figura 2 Representação esquemática das micropartículas (SILVA et al., 2003)

A forma e o tamanho da microcápsula dependem diretamente do tipo de ingrediente alimentício a encapsular. As cápsulas são classificadas como nanopartículas ou micropartículas, variando de 0,01 a 0,2 μm e de 1 a 100 μm , respectivamente (MARTIN, 1993). Acima de 100 μm , elas são denominadas macropartículas (SANTOS; FERREIRA; GROSSO, 2000).

Apesar da facilidade de produção em escala industrial, as microcápsulas podem ter várias desvantagens. As desvantagens incluem a baixa capacidade de encapsulação e a remoção do material do núcleo durante o armazenamento, que pode ocorrer pela estrutura cristalina e arranjos polimórficos característicos de muitos materiais lipídicos durante a solidificação e a cristalização, com redução nas regiões amorfas da matriz polimérica (CHAMBI et al., 2008; SATO; UENO, 2005).

2.4.2 Agentes encapsulados/núcleo

As micropartículas possuem núcleo, no qual se encontram os compostos ativos. Segundo Gharsallaoui et al. (2007), o material a ser encapsulado (núcleo) também pode ser chamado de material de recheio ou fase interna.

Este núcleo interno pode apresentar-se tanto no estado líquido, como sólido ou gasoso (VENKATESAN; MANAVALAN; VALLIAPPAN, 2009). O material a encapsular pode localizar-se no interior do núcleo da micropartícula, sob a forma dissolvida, suspensa ou emulsionada, ou, inclusivamente, encontrar-se adsorvido à superfície da micropartícula. O núcleo pode ser constituído por uma mistura de diversos agentes, tais como estabilizantes, diluentes, agentes moduladores da liberação. A capacidade de variar a composição do núcleo permite manipular o *design* e o desenvolvimento das micropartículas de acordo com as propriedades pretendidas (VENKATESAN et al., 2009).

A quantidade de materiais que podem ser encapsulados é bastante diversificada. Entre estes compostos incluem-se substâncias hidrofóbicas e hidrofílicas (JAIN, 2004).

2.4.3 Agentes encapsulantes

O material encapsulante é selecionado em função das propriedades físicas e químicas do agente ativo, da aplicação pretendida e do método utilizado para formar as micropartículas. De acordo com Santos, Ferreira e Grosso (2000) e Suave et al. (2006), o encapsulante ideal deve apresentar baixa viscosidade em concentrações elevadas e ser de fácil manipulação durante o processo; possuir baixa higroscopicidade para facilitar a manipulação e evitar aglomeração; não ser reativo com o material a ser encapsulado; ter habilidade de selar e segurar o material ativo dentro da estrutura da cápsula; liberar completamente o solvente

ou outros materiais utilizados durante o processo de encapsulação; proporcionar máxima proteção ao material ativo contra condições adversas, tais como luz, pH, oxigênio e ingredientes reativos; ser solúvel em solventes comumente usados; possuir as propriedades desejadas de liberação do material ativo; não apresentar sabor desagradável no caso de consumo oral e ser econômico.

A composição dos encapsulantes depende do tipo de aplicação a que se destinam e pode variar de comestíveis (carboidratos, proteínas) a polímeros de origem natural, semissintética ou sintética (ANSON, 2005).

A seleção do agente encapsulante mais adequado influencia as propriedades físicas e químicas das micropartículas obtidas. Dessa forma, o material encapsulante deve ter a capacidade de formar uma película coesa com o material do núcleo. Esta capacidade exige compatibilidade química e física, proporcionando as propriedades desejadas, tais como flexibilidade, resistência, impermeabilidade e estabilidade na preparação (VENKATESAN; MANAVALAN; VALLIAPPAN, 2009).

Os agentes de encapsulação podem ser utilizados sozinhos ou em combinação e a composição ideal é definida para cada processo de microencapsulação particular (FERNANDES; CANDIDO; OLIVEIRA, 2012). A seleção ideal dos encapsulantes associados com as técnicas de microencapsulação é valiosa na minimização da perda de aromas, tais como os ácidos graxos de cadeia curta, que têm alta volatilidade e são, sobretudo, importantes para a eficiência do processo de microencapsulação.

Diversos materiais (transportadores ou adjuvantes), incluindo amidos (milho, mandioca e arroz), amidos modificados, maltodextrinas, goma arábica, ciclodextrinas e xaropes de milho, são, muitas vezes, adicionados aos alimentos para minimizar a perda de compostos ativos, além de atuar como agentes de encapsulação para melhorar ou modificar a composição física e química de um produto (SOUZA; BASSANI; SCHAPOVAL, 2007).

A goma arábica é um agente encapsulante notavelmente eficaz, devido à sua propriedade estabilizadora-coloide (YANG; XIAO; DING, 2009). No entanto, a quantidade limitada e o elevado custo restringiram o uso de goma arábica para encapsulamento. Uma área de investigação alternativa que está cada vez mais interessante é o desenvolvimento de um polímero de baixo custo, ou combinações de polímeros que são capazes de encapsular aromas com uma eficiência maior ou igual à da goma arábica. Neste contexto, hidratos de carbono, como amido e maltodextrina, têm evidenciado como bons agentes de encapsulação.

Nos subitens seguintes encontra-se uma descrição mais detalhada dos materiais de parede usados neste trabalho.

2.4.3.1 Maltodextrinas

As maltodextrinas são produtos parcialmente hidrolisados do amido formado de cadeias de D-glicose conectadas por ligações α -(1,4) (SHAHIDI; HAN, 1993). São produzidas por hidrólise ácida, enzimática ou, ainda, pela combinação de ambos os processos sobre o amido (CHRONAKIS, 1998). Os hidrolisados são descritos em relação à sua dextrose equivalente (DE), que é uma medida do total do número de unidades de α -D-glicose anidro e está ligada ao seu grau de polimerização (DP), ou seja, ao número de unidades monoméricas em uma molécula de polímero, de forma que $DE=100/DP$ (KENNEDY; KNILL; TAYLOR, 1995). Para serem chamados de maltodextrinas, eles devem ter dextrose equivalente (DE) menor que 20. Se o DE é maior que 20, são chamados de xarope de amido (SHAHIDI; HAN, 1993). Maltodextrinas de diferentes valores de DE têm diferentes propriedades físico-químicas, incluindo solubilidade, temperatura de congelamento e viscosidade (KLINKERSORN et al., 2004).

De maneira geral, as maltodextrinas são produtos com baixa higroscopicidade, não apresentam sabor doce e são amplamente utilizadas para melhorar o corpo dos produtos alimentícios. Já os xaropes de milho apresentam uma leve doçura e maior capacidade de absorver umidade (BE MILLER; WHISTKER, 1996).

A maltodextrina é um dos principais materiais de aplicação no processo de secagem por atomização, devido às suas características físicas, tais como solubilidade elevada e baixa viscosidade, mesmo quando se encontram em elevadas concentrações de sólidos (CANO-CHAUCA et al., 2005; GOUBET; LE QUERE; VOILLEY, 1998; REINECCIUS, 1991).

Devido às vantagens que este material oferece, e no intuito de reduzir custos elevados inerente da goma arábica, a maltodextrina tem sido investigada como um substituto da goma arábica na formação de emulsões para microencapsulação por meio de secagem por atomização (ANANDARAMAN; REINECCIUS, 1986; KRISHNAN; BHOSALE; SINGHAL, 2005).

No estudo de microencapsulação de óleo de soja com misturas de goma arábica com maltodextrinas de diferentes dextroses equivalentes, McNamee, O’Riordan e O’Sullivan (2001) confirmaram tal possibilidade ao observarem que a substituição de 50% de goma arábica por maltodextrinas não gerou alteração significativa no diâmetro das gotas da emulsão de óleo de soja e resultou em um decréscimo pequeno na eficiência de encapsulação das microcápsulas produzidas por *spray drying*.

A principal desvantagem do uso de maltodextrina é a deficiência na capacidade de emulsificação e a baixa retenção de compostos voláteis (BUFFO; REINECCIUS, 2000; REINECCIUS, 1988). Entretanto, Anandaraman e Reineccius (1986) identificaram a importância do número de dextrose equivalente (DE) na funcionalidade das maltodextrinas. Os mesmos autores verificaram que a retenção de compostos voláteis eleva-se com o aumento do

número de dextrose equivalente (DE) das maltodextrinas. Essa melhoria ocorre por meio da formação de superfície rígida ao redor das partículas secas, aumentando a retenção de compostos voláteis encapsulados, devido à redução da permeabilidade da matriz da parede. Para essa finalidade, maltodextrinas com maior peso molecular e baixo valor de dextrose equivalente conferem maior estabilidade física à matriz da parede (BAE; LEE, 2008).

Bae e Lee (2008) encapsularam óleo de abacate por *spray drying*, usando, como agente encapsulante, a proteína de soro de leite isolada ou uma combinação desta com a maltodextrina. Propriedades físicas, tais como molhabilidade e densidade, foram melhoradas com o aumento da concentração de maltodextrina no sistema de parede, explicada pela possível formação de uma estrutura física mais compacta da matriz hidrofílica.

Conforme citado anteriormente, a maltodextrina não tem boa capacidade de retenção de compostos voláteis durante a secagem por atomização. No entanto, Ré (1998) relata que a maltodextrina é capaz de proteger os ingredientes encapsulados da oxidação. Anandaraman e Reineccius (1986) estudaram a estabilidade e a proteção do *flavor* de óleo de laranja encapsulado com maltodextrina de diferentes dextroses equivalentes. Os autores concluíram que maltodextrinas com maior dextrose equivalente aumentam a proteção ao óleo de laranja encapsulado.

2.4.3.2 Amido modificado

Amido e ingredientes à base de amido (amidos modificado, maltodextrinas, β -ciclodextrinas) são amplamente utilizados na indústria de alimentos, com a funcionalidade de reter e proteger compostos voláteis. Estes materiais podem agir como veículos para encapsulamento de aroma, substitutos de gordura e também como estabilizadores de emulsão (MADENE et al., 2006).

O amido é a principal substância de reserva nas plantas superiores, fornecendo de 70% a 80% das calorias consumidas pelo homem. Os depósitos permanentes de amido nas plantas ocorrem tanto nos órgãos de reserva quanto em grãos de cereais, como milho, arroz e trigo e em tubérculos e raízes, como batata e mandioca (LEONEL; CEREDA, 2002).

O mercado de amidos vem crescendo e se aperfeiçoando nos últimos anos, levando à busca de produtos com características específicas que atendam às exigências da indústria. A produção de amidos modificados é uma alternativa que vem sendo desenvolvida há algum tempo com o objetivo de superar uma ou mais limitações dos amidos e, assim, aumentar a utilidade deste polímero nas aplicações industriais (LEONEL; JACKEY; CEREDA, 1998).

As razões que levam à modificação do amido incluem modificar as características de gelatinização, diminuir a retrogradação e a tendência das pastas em formarem géis; aumentar a estabilidade das pastas ao resfriamento e descongelamento, a transparência das pastas ou géis e a adesividade; melhorar a textura das pastas ou géis e a formação de filmes; adicionar grupamentos hidrofóbicos e introduzir poder emulsificante (SILVA et al., 2006).

Alterações nas propriedades tecnológicas dos amidos podem ser obtidas por processos físicos, tais como tratamento térmico, exposição a radiações ou por processos químicos nos quais se empregam reagentes específicos para alterar a estrutura das macromoléculas componentes do amido. Também podem ser empregados processos enzimáticos (SILVA et al., 2006).

Dessa forma, muitos pesquisadores criaram novos materiais à base de amido com o objetivo de melhorar a retenção de aromas (GLENN; STERN, 1999; GOLOVNYA; MISHARINA; TARENINA, 1998; THOMAS; ATWELL, 1999). Zhao e Whistler (1994) mostraram que os pequenos grânulos de amido têm a capacidade de combinar potencialmente em esferas porosas, quando secas por atomização, e com pequenas quantidades de agentes encapsulantes, tais

como proteínas ou uma ampla gama de polissacarídeos que são solúveis em água. Assim, a modificação de grânulos de amido com a enzima amilase pode criar uma estrutura altamente porosa.

A interação de compostos voláteis com o amido pode ocorrer de duas maneiras. Por um lado, as moléculas do composto aromatizante rodeada pela α -hélice-amilase, por meio de ligação hidrofóbica, é conhecida como um complexo de inclusão. Por outro lado, podem haver interações polares que envolvem ligações de hidrogênio entre o grupo hidroxila da molécula de amido e o do componente aromático (ARVISENET et al., 2002; BOUTBOUL et al., 2002). Foi demonstrado que a amilase é capaz de formar complexos de inclusão com um amplo espectro de moléculas, como, por exemplo, compostos de aroma (ESCHER; NUSSLI; CONDE-PETIT, 2000; KUGE; TAKEO, 1968; SOLMS, 1986).

O amido modificado é, portanto, um agente encapsulante muito usado pela excelente retenção de voláteis (acima de 93%), pela estabilização da emulsão e a baixa viscosidade (ABURTO; TAVARES; MARTUCCI, 1998; ARANCIBIA et al., 2011).

Igualmente, os amidos modificados têm baixa viscosidade, o que permite seu uso em maiores concentrações que a goma arábica, e a melhor retenção de aromas. Por outro lado, segundo Reineccius (1991), os amidos modificados exercem pouca proteção contra oxidação durante a estocagem.

Na busca de um material substituto para a goma arábica para a redução de custos, a *National Starch and Chemical Corporation*, dos Estados Unidos, desenvolveu um amido modificado chamado Capsul®. Este material corresponde a um amido de milho ceroso enzimaticamente modificado. A modificação consiste em acrescentar um componente lipofílico - succinato de octanil - o que, nas formulações, aumenta a capacidade e a estabilidade de emulsões. Em outras palavras, o Capsul®, também conhecido por amido

octenilsuccinato, é um derivado de amido obtido pela esterificação do amido com o ácido octenilsuccinato anidro, resultando, portanto, em um amido hidrofobicamente modificado (ABURTO; TAVARES; MARTUCCI, 1998; RUAN et al., 2009; WANG et al., 2011).

Por meio desta modificação, a hidrofobicidade do octenilsuccinato é introduzida e a hidrofiliabilidade do amido é mantida. Como resultado, este derivado de amido tem sido relatado como um emulsionante eficaz (WANG et al., 2011) e é, portanto, utilizado preferencialmente como um agente encapsulante no processo de microencapsulação de alimentos.

Assim, o amido modificado ou Capsul® (nome comercial) tem capacidade de oferecer excelente propriedade emulsificante para uma grande variedade de mistura com voláteis, como ácidos graxos de cadeia curta, óleos essenciais cítricos, óleos vegetais e outros ativos, com a função estabilizadora para o processo de secagem por atomização. O amido de milho modificado por inclusão de grupamento lipofílico tem se tornado um substituto de proteínas e da goma arábica, por custar, em média, três vezes menos, ser usado em menor quantidade (em peso), além de estar prontamente disponível (ABURTO; TAVARES; MARTUCCI, 1998; FINOTELLI, 2002).

O amido modificado Capsul® também tem a capacidade de formar emulsões finas, com a formação de película envolvente, proporcionando boa estabilidade para as mesmas. Estas características tornam o Capsul® útil na maximização da retenção de materiais ativos no núcleo e na minimização da retenção destes na superfície das microcápsulas na secagem por atomização (CHUMPITAZ, 1995).

Dessa forma, a associação de polímeros hidrofílicos e/ou hidrofóbicos torna-se vantajosa e, portanto, é amplamente utilizada em muitos produtos farmacêuticos e alimentares para a produção de micropartículas (DALMORO et al., 2012).

2.5 Métodos de microencapsulação

Atualmente, a quantidade de métodos de microencapsulação patenteados ascende a várias centenas e é previsível que esse número continue crescendo à medida que forem surgindo novos materiais encapsulantes e novos princípios ativos que requeiram processamentos específicos para a sua microencapsulação (SUAVE et al., 2006). De acordo com Silva et al. (2003), o método de encapsulação deve ser simples, reprodutível, rápido e fácil de transpor à escala industrial.

A seleção do processo de microencapsulação é fundamentada nas propriedades físicas e químicas da substância ativa e da matriz (principalmente a solubilidade) e na aplicação ou na finalidade das micropartículas, no tamanho, na textura, na forma da micropartícula e no mecanismo de liberação do material a ser encapsulado (BANSODE et al., 2010).

A encapsulação de ingredientes alimentares em matrizes pode ser obtida mediante vários processos, que estão subdivididos em métodos físicos, químicos e físico-químicos (BANSODE et al., 2010; TIWARI et al., 2010).

Entre os métodos físicos, destacam-se o *spray drying*, o *spray cooling*, o *spray chilling*, o leito fluidizado, a extrusão centrífuga com múltiplos orifícios, a cocristalização e a liofilização. Entre os métodos químicos listam-se a inclusão molecular e a polimerização interfacial. Nos métodos físico-químicos encontram-se a coacervação simples ou complexa, a separação por fase orgânica e a emulsificação seguida de evaporação do solvente, pulverização em agente formador de reticulação e envolvimento lipossômico (SANTOS; FERREIRA; GROSSO, 2000).

A diferença entre os diferentes métodos baseia-se no envolvimento ou no aprisionamento do material a encapsular pelo agente encapsulante. Estas microcápsulas podem atingir várias dimensões, desde micrômetros até

milímetros, e apresentar uma grande variedade de formas, consoante os métodos e os materiais utilizados para produzi-las (DESAI; PARK, 2005).

Suave et al. (2006) relatam que as grandes limitações dos métodos de microencapsulação são os custos elevados de todo o processamento, bem como a falta de disponibilidade de determinados materiais encapsulantes.

Cada processo de microencapsulação depende de vários aspectos, contudo, o princípio básico é comum a todos. O método clássico de formação de microcápsulas é caracterizado por uma parede polar revestindo um recheio apolar ou vice-versa. A imiscibilidade entre o composto ativo e a solução/suspensão do agente encapsulante é o que permite a formação inicial das cápsulas, pois a homogeneização dessa mistura gera uma emulsão na qual a fase contínua é composta do solvente com o agente encapsulante e a fase descontínua é o composto ativo (ALVIM, 2005).

De modo geral, ocorre a deposição do agente encapsulante sobre o agente a encapsular, seguindo uma série de etapas. Inicialmente, o agente encapsulante é dissolvido ou fundido, encontrando-se no estado líquido. Por sua vez, o agente a encapsular pode estar presente na forma de partículas pequenas (se for de natureza sólida) ou em gotas (se for de natureza líquida), ou até mesmo na forma de gás. O material a encapsular é colocado num meio apropriado e, posteriormente, sobre este se deposita o agente encapsulante. Por fim, o agente encapsulante sofre solidificação e adquire, portanto, uma estrutura que é fixada por meio de calor, de ligações cruzadas ou retirada de solvente, formando-se as micropartículas (VENKATESAN; MANAVALAN; VALLIAPPAN, 2009).

2.6 Microencapsulação por atomização

Na microencapsulação de compostos alimentícios, a secagem por atomização ou, em inglês, *spray dryer*, é, sem dúvida, o método de encapsulação mais utilizado na indústria de alimentos (AHMED et al., 2010; BORGES et al., 2002; FUCHS et al., 2006; GHARSALLAOUI et al., 2007; MURÚA-PAGOLA et al., 2009; REINECCIUS, 2006; SHEFER; SHEFER, 2003; SOUZA et al., 2009, 2011) e tem sido amplamente utilizada para encapsulação de aromas alimentícios (CHARVE; REINECCIUS, 2009; MADENE et al., 2006; MURÚA-PAGOLA et al., 2009; NESTERENKO et al., 2013; REINECCIUS, 1991, 2004; YOSHII et al., 2001), e, também, na encapsulação de óleos essenciais (BARANAUSKIENĖ et al., 2006, 2007; BERISTAIN; GARCIA; VERNON-CARTER, 2001; BYLAITE; VENSKUTONIS; MAÐPIERIENE, 2001; REINECCIUS, 1988; YANG; XIAO; DING, 2009), principalmente pelas inúmeras vantagens que apresenta, nomeadamente o baixo custo de produção, as variedades de matrizes encapsulantes, a boa retenção de compostos voláteis, a boa estabilidade dos encapsulados e a produção em larga escala em modo contínuo (DESOBRY; DEBEAUFORT, 2011; REINECCIUS, 1988).

O processo de secagem por atomização consiste na transformação de produtos que se encontram no estado líquido em partículas sólidas por meio de um agente dessecante (ar quente) (RÉ, 1998).

No processo de encapsulação por atomização, a substância a encapsular é homogeneamente dispersa ou dissolvida em uma solução aquosa ou dispersão que contém o agente encapsulante, sendo o sistema atomizado em uma corrente de ar quente. Posteriormente, ocorre a evaporação do solvente, obtendo-se a rápida solidificação das gotículas. Esta técnica baseia-se no bombeamento da solução até ao atomizador, no qual é aspergida na forma de névoa de gotículas (*spray*), até a câmara de secagem. Neste compartimento ocorre a evaporação do

solvente (secagem pelo ar quente), em que as gotas líquidas passam a partículas sólidas secas que, depois, são recolhidas no ciclone ou em outro sistema de coleta de pó (SOOTTITANTAWAT et al., 2005). Na Figura 3 ilustra-se esquematicamente o processo de microencapsulação por *spray drying*.

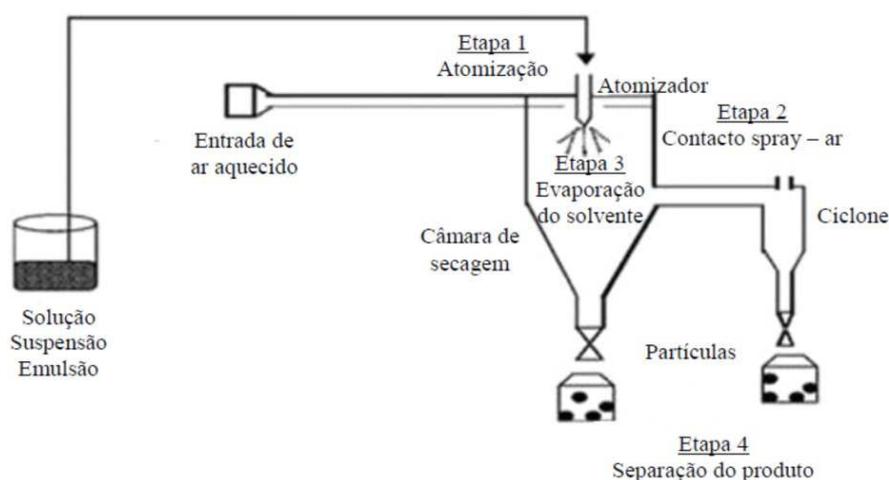


Figura 3 Esquema das principais etapas envolvidas no processo de microencapsulação por *spray drying*. Adaptado de Ré (2006)

A utilização de calor pode ser considerada um inconveniente, capaz de afetar as propriedades dos compostos termossensíveis, quer seja o agente encapsulado, quer seja o agente encapsulante. No entanto, a relação elevada entre a superfície/volume das partículas promove uma rápida evaporação do solvente. Nestas circunstâncias, o tempo de exposição das partículas ao calor é reduzido (geralmente, poucos segundos) e a temperatura do núcleo não ultrapassa os 100 °C, o que reduz a probabilidade de ocorrerem alterações indesejáveis em compostos termossensíveis (Figura 4) (GIUNCHEDI; CONTE, 1995).

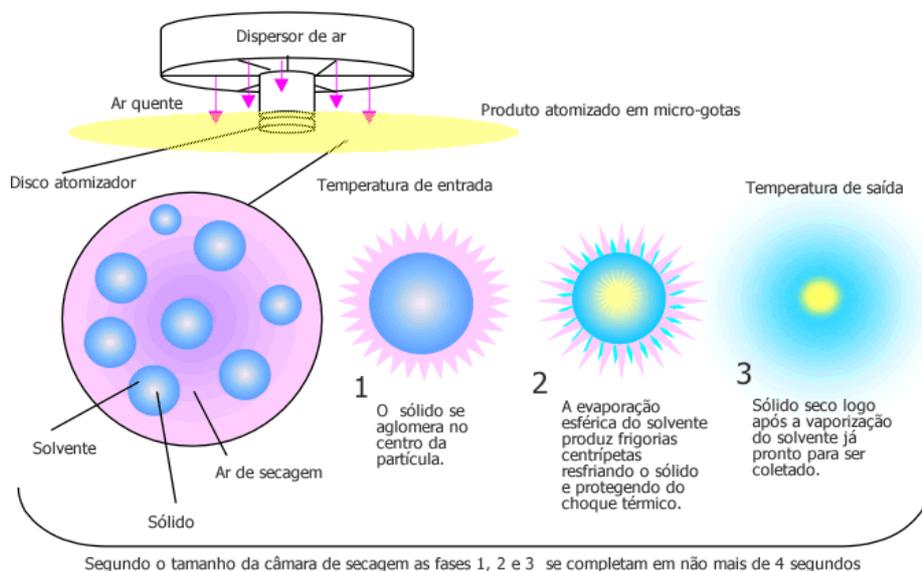


Figura 4 Etapas da secagem por atomização. Adaptado de Soottitantawat et al. (2005)

Por atomização podem se formar microcápsulas ou microesferas, conforme o composto ativo está disperso ou dissolvido na solução de polímero. As principais variáveis do processo de secagem por *spray drying* são de ordem operacional, como a temperatura do ar de entrada e saída, o padrão do fluxo de ar, a distribuição de temperatura e de umidade, e o tempo de residência, e de ordem estrutural, como a geometria da câmara e o tipo do atomizador (KISSEL et al., 2006; RÉ, 1998).

Quanto às características relativas ao fluido atomizado, especial atenção é dada à viscosidade, à solubilidade e à estabilidade da solução/suspensão/emulsão formada (FRASCARELI et al., 2012).

A eficiência de encapsulação varia, normalmente, entre 70% e 85%, independentemente dos parâmetros do processo (SILVA et al., 2003). Nesse processo, tanto os compostos ativos hidrossolúveis como lipossolúveis podem ser encapsulados (FUCHS et al., 2006). Assim, o método de atomização permite

obter elevada eficiência de encapsulação, o tempo de preparação é reduzido e é possível obter liberação gradual dos compostos aromáticos.

Segundo Santos, Ferreira e Grosso (2000), esse processo apresenta outras vantagens sobre os outros métodos, como as propriedades e a qualidade do produto são mais eficientemente controladas, podem ser usados produtos sensíveis ao calor, há possibilidade de grandes produções em operação contínua com equipamento simples, há a produção de partículas relativamente uniformes e esféricas, e o baixo custo do processo.

De acordo com Silva et al. (2003), a desvantagem da atomização no processo de microencapsulação é a elevada formação de fibras devido a ligações intermoleculares entre as cadeias poliméricas e à incapacidade da força de atomização em quebrar o líquido em gotas.

REFERÊNCIAS

ABURTO, L. C.; TAVARES, D. Q.; MARTUCCI, E. T. Microencapsulação de óleo essencial de laranja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, n. 1, p. 1-6, 1998.

AHMED, M. et al. Encapsulation by spray drying of bioactive components, physicochemical and morphological properties from purple sweet potato. **Food Science and Technology**, Trivandrum, v. 43, n. 9, p. 1307-1312, Sept. 2010.

ALVIM, I. D. **Produção e caracterização de micropartículas obtidas por spray drying e coacervação complexa e seu uso para alimentação de larvas de peixes**. 2005. 243 f. Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

ANANDARAMAN, S.; REINECCIUS, G. A. Stability of encapsulated orange peel oil. **Food Technology**, Chicago, v. 40, p. 88-93, 1986.

ANASTASIOU, R. et al. Changes in protein synthesis during thermal adaptation of *Propionibacterium freudenreichii* subsp. *Shermanii*. **International Journal of Food Microbiology**, Amsterdam, v. 108, n. 3, p. 301-314, May 2006.

ANON, S. Lesproduits obtenus a partir du lactosérum. **Revue Laitiere Française**, Paris, v. 442, p. 44-47, 1983.

ANSON, R. Microencapsulation: for enhanced textile performance. **Performance Apparel Markets**, London, v. 12, n. 12, p. 21-39, May 2005.

ARANCIBIA, C. et al. Flavor release and sensory characteristics of o/w emulsions: influence of composition, microstructure and rheological behavior. **Food Research International**, Barking, v. 44, n. 6, p. 1632-1641, July 2011.

ARMOSTRONG, D. W. Aliphatic, aromatic, and lactone compounds. In: GABELMAN, A. (Ed.). **Bioprocess production of flavor, fragrance and color ingredients**. New York: Wiley, 1994. p. 225-232.

ARVISENET, G. et al. Influence of physicochemical interactions between amylase and aroma compounds on the retention of aroma in food-like matrices. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Easton, v. 50, n. 24, p. 7088-7093, Oct. 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE QUEIJO.
Aproveitamento industrial do soro de queijo cresce em Minas Gerais.

Disponível em:

<http://www.abiq.com.br/abiq_noticias_ler.asp?codigo=314&codigo_categoria=6&codigo_subcategoria=3>. Acesso em: 13 fev. 2013.

AUDIC, J. L.; CHAUFER, B.; DAUFIN, G. Nonfood applications of milk components and dairy coproducts: a review. **Le Lait**, Les Ulis, v. 83, n. 6, p. 417-438, Nov./Dec. 2003.

BACHMANN, H. P. et al. Cheese | swiss-type cheeses. In: _____.
Encyclopedia of dairy sciences. 2nd ed. New York: Elsevier, 2011. p. 712-720.

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

BANSODE, S. S. et al. Microencapsulation: a review. **International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research**, Pnachkula, v. 1, n. 2, p. 38-43, Mar./Apr. 2010.

BARANAUSKIENÉ, R. et al. Flavor retention of peppermint (*Mentha piperita* L.) essential oil spray-dried in modified starches during encapsulation and storage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 55, n. 8, p. 3027-3036, Apr. 2007.

_____. Properties of oregano (*Origanum vulgare* L.), citronella (*Cymbopogon nardus* G.) and marjoram (*Majorana hortensis* L.) flavors encapsulated into milk protein-based matrices. **Food Research International**, Barking, v. 39, n. 4, p. 413-425, May 2006.

BASTIAN, E. D.; COLLINGE, S. K.; ERNSTROM, C. A. Ultrafiltration: partitioning of milk constituents into permeate and retentate. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v. 74, n. 8, p. 2423-2434, Aug. 1991.

BAYRAM, O. A.; BAYRAM, M.; TEKIN, A. R. Spray drying of sumac flavour using sodium chloride, sucrose, glucose and starch as carriers. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 69, n. 2, p. 253-269, July 2005.

BE MILLER, J. N.; WHISTLER, R. L. Carbohydrates. In: FENNEMA, O. R. (Ed.). **Food chemistry**. 3rd ed. New York: M. Dekker, 1996. p. 157-224.

BERESFORD, T. P. et al. Recente adavances in chesse microbiology. **International Dairy Journal**, Barking, v. 11, n. 6, p. 259-274, Sept. 2001.

BERGER, R. G. **Aroma biotechnology**. Berlin: Springer, 1995. 240 p.

BERISTAIN, C. I.; GARCIA, H. S.; VERNON-CARTER, E. J. Spray-dried encapsulation of cardamom (*Elettaria cardamomum*) essential oil with mesquite (*Prosopis juli-ora*) gum. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technology**, London, v. 34, n. 6, p. 398-401, Sept. 2001.

BICAS, J. L.; DIONÍSIO, A. P.; PASTORE, G. M. Bio-oxidation of terpenes: an approach to flavor industry. **Chemical Reviews**, Washington, v. 109, n. 9, p. 4518-4531, 2009.

BICAS, J. L. et al. Biotechnological production of bioflavors and functional sugars. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 1, p. 7-18, Jan./Mar. 2010.

BORGES, S. V. et al. Jugo de frutas tropicales deshidratados por secagem por atomización. **Alimentaria**, Bogotá, v. 2, n. 334, p. 125-130, mar. 2002.

BOUTBOUL, A. et al. Use of inverse gas chromatography with humidity control of the carrier gas to characterize aroma-starch interactions. **Food Chemistry**, London, v. 71, n. 3, p. 387-392, Nov. 2002.

BRASIL. Resolução nº 104, de 14 de maio 1999. Regulamento técnico sobre aditivos aromatizantes / aromas. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, n. 92, p. 43, 17 maio 1999. Seção 1.

BRONSTEIN, V.; MONTE ALEGRE, R. Estudo dos parâmetros da ultrafiltração de permeado de soro de queijo fermentado por *Lactococcus lactis* sp. *lactis*. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, n. 1, p. 93-9, jul./set. 1998.

BUFFO, R.; REINECCIUS, G. A. Optimization of gum acacia/modified starches/maltodextrin blends for the spray drying of flavours. **Perfumer and Flavorist**, Wheaton, v. 25, n. 1, p. 37-49, May 2000.

BYLAITE, E.; VENSKUTONIS, P. R.; MAPDPIERIENE, R. Properties of caraway (*Carum carvi* L.) essential oil encapsulated into milk protein-based matrices. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 212, n. 1, p. 661-670, May 2001.

CANO-CHAUCA, M. et al. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, London, v. 6, n. 1, p. 420-428, Dec. 2005.

CHAMBI, H. N. M. et al. Solid lipid microparticle containing water-soluble compounds of different molecular mass: production, characterization and release profiles. **Food Research International**, Barking, v. 41, n. 3, p. 229-236, Nov. 2008.

CHARVE, J.; REINECCIUS, G. A. Encapsulation performance of proteins and traditional materials for spray dried flavors. **Journal of Agricultural and Food Chemical**, Easton, v. 57, n. 6, p. 2486-2492, Feb. 2009.

CHRONAKIS, I. S. On the molecular characteristics, compositional properties, and structural-functional mechanisms of maltodextrinas: a review. **Critical Reviews in Food Science**, Boca Raton, v. 38, n. 7, p. 599-637, 1998.

CHUMPITAZ, L. D. A. **Microencapsulação de óleo essencial de laranja por atomização**. 1995. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

COLOMBAN, A.; ROGER, L.; BOYAVAL, P. Production of propionic acid from whey permeate by sequential fermentation, ultrafiltration, and cell recycling. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v. 5, n. 9, p. 1091-1098, Nov. 1993.

COSTA, S. B. da et al. Effect of the matrix system in the delivery and in vitro bioactivity of microencapsulated Oregano essential oil. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 110, n. 2, p. 190-199, May 2012.

DALMORO, A. et al. Intensifying the microencapsulation process: ultrasonic atomization as an innovative approach. **European Journal of Pharmaceutics Biopharmaceutics**, London, v. 80, n. 3, p. 471-477, Apr. 2012.

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

DESOBRY, S.; DEBEAUFORT, F. Encapsulation of flavors, nutraceuticals and antibacterials. In: BALDWIN, E.; HAGENMAIER, R.; BAI, J. (Ed.). **Edible coatings and films to improve food quality**. 2nd ed. Boca Raton: CRC, 2011. p. 333-372.

DRUSCH, S. et al. Physicochemical characterization and oxidative stability of fish oil encapsulated in an amorphous matrix containing trealose. **Food Research International**, Barking, v. 39, n. 7, p. 807-815, 2006.

ESCHER, F. E.; NUSSLI, J.; CONDE-PETIT, B. Interactions of flavor release. In: ROBERTS, D.; TAYLOR, A. (Ed.). **Flavour release**. Washington: American Chemical Society, 2000. p. 230-245.

FARHADI, S. et al. Production of propionic acid in a fermented dairy beverage. **International Journal of Dairy Technology**, Huntingdon, v. 66, n. 1, p. 127-134, 2013.

FERNANDES, L. P.; CANDIDO, R. C.; OLIVEIRA, W. P. Spray drying microencapsulation of *Lippia sidoides* extracts in carbohydrate blends. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 90, n. 9, p. 425-432, July 2012.

FINOTELLI, P. V. **Microencapsulação de vitamina antioxidante**. 2002. 59 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

FRASCARELI, E. C. et al. Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 90, n. 3, p. 413-424, July 2012.

FUCHS, M. et al. Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidized bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 75, n. 1, p. 27-35, July 2006.

FURTADO, M. M. **A arte e a ciência do queijo**. São Paulo: Globo, 1991. 304 p.

GATFIELD, I. L. Enzymatic and microbial generation of flavor. **Perfumer & Flavorist**, Wheaton, v. 20, n. 5, p. 5-14, May 1995.

GHARSALLAOUI, A. et al. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: an overview. **Food Research International**, Barking, v. 40, n. 9, p. 1107-1121, Nov. 2007.

GIBBS, B. F. et al. Encapsulation in the food industry: a review. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, Hants, v. 50, n. 3, p. 213-224, May 1999.

GIUNCHEDI, P.; CONTE, U. Spray-drying as a preparation method of microparticulate drug delivery systems: overview. **STP Pharma Sciences**, Paris, v. 5, n. 4, p. 276-290, 1995.

GLENN, G. M.; STERN, D. J. **Starch-based microcellular forms**. US n. PS 5958589, 28 Sept. 1999. Washington, 1999.

GOLOVNYA, R. V.; MISHARINA, T. A.; TERENINA, M. B. GC evaluation of flavour compound sorption from water solutions by corn starch cryotextures obtained by freezing. **Nahrung Food**, London, v. 42, n. 6, p. 380-384, Dec. 1998.

GOUBET, I.; LE QUERE, J. L.; VOILLEY, A. Retention of aroma compounds by carbohydrates: influence of their physicochemical characteristics and of their physical state. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 48, n. 5, p. 1981-1990, Apr. 1998.

GUIMARÃES, P. M. R.; TEIXEIRA, J. A.; DOMINGUES, L. Fermentation of lactose to bio-ethanol by yeasts as part of integrated solutions for the valorisation of cheese whey. **Biotechnology Advances**, New York, v. 28, n. 3, p. 375-384, May/June 2010.

HUANG, Y. L. et al. Production of carboxylic acids from hydrolyzed corn meal by immobilized cell fermentation in a fibrous bed bioreactor. **Bioresource Technology**, Essex, v. 82, n. 1, p. 51-59, Mar. 2002.

INGLET, B. S. et al. Cultivation of *Lentinus edodes* Mycelia using whey permeate as an alternative growth substrate. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v. 89, n. 3, p. 1113-1115, Mar. 2006.

JAIN, N. K. **Controlled and novel drug delivery**. Delhi: CBS, 2004. 406 p.

KENNEDY, J. F.; KNILL, C. J.; TAYLOR, D. W. Maltodextrins. In: KEARSLEY, M. W.; DZIEDZIC, S. Z. (Ed.). **Handbook of starch hydrolysis products and their derivatives**. London: Blackie Academic & Professional, 1995. p. 65-82.

KISSEL, T. et al. Microencapsulation techniques for parenteral depot systems and their application in the pharmaceutical industry. In: BENITA, S. (Ed.). **Microencapsulation: methods and industrial applications**. 2nd ed. Boca Raton: CRC, 2006. p. 104.

KLINKERSORN, U. et al. Stability and rheology of corn oil-in-water emulsions containing maltodextrin. **Food Research International**, Barking, v. 37, n. 9, p. 851-859, May 2004.

KOSIKOWSKI, F. V. Whey utilization and whey products. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v. 62, p. 1149-1160, 1979.

KOSIKOWSKI, F. V.; WZOREK, W. Whey wine from concentrates of reconstituted acid whey powder. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v. 60, p. 1982-1986, 1977.

KRASAEKOOPT, W.; BHANDARI, B.; DEETH, H. Evaluation of encapsulation techniques of probiotics for yoghurt. **International Dairy Journal**, Barking, v. 13, n. 1, p. 3-13, Oct. 2003.

KRISHNAN, S.; BHOSALE, R.; SINGHAL, R. S. Microencapsulation of cardamom oleoresin: evaluation of blends of gum arabic, maltodextrin and a modified starch as wall materials. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 61, n. 1, p. 95-102, Apr. 2005.

KUGE, T.; TAKEO, K. Complexes of starchy materials with organic compounds: part I, affinity observed by gas chromatography. **Agricultural and Biological Chemistry**, Tokyo, v. 32, p. 753-758, 1968.

LEIMANN, F. V. et al. Antimicrobial activity of microencapsulated lemongrass essential oil and the effect of experimental parameters on microcapsules size and morphology. **Materials Science and Engineering**, Lausanne, v. 29, n. 2, p. 430-436, Mar. 2009.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 22, n. 1, p. 65-69, 2002.

LEONEL, M.; JACKEY, S.; CEREDA, M. P. Processamento industrial de fécula de mandioca e batata doce: um estudo de caso. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, n. 3, p. 343-345, 1998.

MADENE, A. et al. Flavour encapsulation and controlled release: a review. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 41, n. 1, p. 1-21, Jan. 2006.

MAROSTICA JUNIOR, M. R. et al. Fungal biotransformation of monoterpenes found in agro-industrial residues from orange and pulp industries into aroma compounds: screening using solid phase microextraction. **Food Science and Biotechnology**, New York, v. 16, n. 1, p. 37-42, 2007.

MARTIN, A. N. **Physical pharmacy: physical chemical principles in the pharmaceutical sciences**. New York: Lea & Febiger, 1993. 622 p.

MARWAHA, S. S.; KENNEDY, J. H. Review: whey-pollution problem and potential utilization. **International Journal of Food Science & Technology**, Oxford, v. 23, p. 323-336, 1988.

MCNAMEE, B. F.; O'RIORDAN, E. D.; O'SULLIVAN, M. Emulsification and microencapsulation properties of gum arabic. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 46, n. 11, p. 4551-4555, Oct. 1998.

MEDEIROS, A. B. P. et al. Optimization of the production of aroma compounds by *Kluyveromyces marxianus* in solid-state fermentation using factorial design and response surface methodology. **Biochemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 6, n. 1, p. 33-39, Aug. 2000.

MEDINA-TORRES, L. et al. Microencapsulation by spray drying of gallic acid with nopal mucilage (*Opuntia ficus indica*). **Food Science and Technology**, Trivandrum, v. 50, n. 2, p. 642-650, July 2003.

MURÚA-PAGOLA, B. et al. Preparation of starch derivatives using reactive extrusion and evaluation of modified starches as shell materials for encapsulation of flavoring agents by spray drying. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 91 n. 3, p. 380-386, Apr. 2009.

NESTERENKO, A. et al. Vegetable proteins in microencapsulation: a review of recent interventions and their effectiveness. **Industrial Crops and Products**, London, v. 42, n. 1, p. 469-479, June 2013.

RÉ, M. I. Formulating drug delivery systems by spray drying. **Drying Technology**, New York, v. 24, n. 4, p. 433-446, 2006.

_____. Microencapsulation by spray drying. **Drying Technology**, New York, v. 16, n. 6, p. 1195-1236, 1998.

REINECCIUS, G. A. Carbohydrates for flavor encapsulation. **Food Technology**, Chicago, v. 45, n. 1, p. 144-147, Jan. 1991.

_____. **Flavor technology: flavor chemistry and technology**. Boca Raton: Taylor and Francis, 2006. 520 p.

_____. The spray drying of food flavors. **Drying Technology**, New York, v. 22, n. 6, p. 1289-324, Feb. 2004.

_____. _____. In: RISH, S. J.; REINECCIUS, G. A. (Ed.). **Flavor encapsulation**. Washington: American Chemical Society, 1988. p. 55-66. (ACS Symposium Series, 370).

RUAN, H. et al. Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified potato starch. **Food Chemistry**, London, v. 114, n. 1, p. 81-86, 2009.

SANTOS, A. B.; FERREIRA, V. P.; GROSSO, C. R. F. Microcápsulas: uma alternativa viável: microencapsulação de produtos sensíveis à oxidação óleo-resina de páprica. **Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento**, Brasília, v. 3, n. 16, p. 26-30, Jan. 2000.

SATO, K.; UENO, S. Polymorphism in fats and oils. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Industrial oil and fat products edible oil and fat products: chemistry properties and health effects**. 6th ed. New York: Willey Interscience, 2005. p. 77-120.

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

SHEFER, A.; SHEFER, S. Novel encapsulation system provides controlled release of ingredients. **Food Technology**, Chicago, v. 57, n. 11, p. 40-42, Nov. 2003.

SILVA, C. et al. Administração oral de peptídeos e proteínas: II., aplicação de métodos de microencapsulação. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, São Paulo, v. 39, n. 1, p. 1-9, jan./mar. 2003.

SILVA, F. C. da et al. Assessment of production efficiency, physicochemical properties and storage stability of spray-dried propolis, a natural food additive, using gum Arabic and OSA starch-based carrier systems. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 91, n. 1, p. 28-36, Jan. 2013.

SILVA, G. O. et al. Características físico químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 1, p. 188-197, 2006.

SOCCOL, C. R.; VANDENBERGHE, L. P. S. Overview of applied solid-state fermentation in Brazil. **Biochemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 13, n. 2/3, p. 205-218, 2003.

SOLMS, J. Interaction of non-volatile and volatile substances in food. In: BIRCH, G. G.; LINDLEY, M. F. (Ed.). **Interactions of food components**. London: Elsevier, 1986. p. 189-210.

SOOTTITANTAWAT, A. et al. Microencapsulation of l-menthol by spray drying and its release characteristics. **Innovative of Food Science and Emerging Technology**, London, v. 6, n. 2, p. 163-170, June 2005.

SOUZA, A. S. et al. Influence of spray drying conditions on the physical properties of dried pulp tomato. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, p. 291-294, 2009.

_____. Isotermas de adsorção de cápsulas de ácidos graxos de cadeia curta (AGCC): avaliação de modelos matemáticos. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v. 26, n. 2, p. 163-170, 2008.

_____. Retention of short chain fatty acids under drying and storage conditions. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 31, n. 3, p. 801-805, jul./set. 2011.

SOUZA, K. C. B. de; BASSANI, V. L.; SCHAPOVAL, E. E. S. Influence of excipients and technological process on anti-inflammatory activity of quercetin and *Achyrocline satureioides* (Lam.) D.C. extracts by oral route. **Phytomedicine**, Jena, v. 14, n. 2/3, p. 102-108, Nov. 2007.

SUAVE, J. et al. Microencapsulação: inovação em diferentes áreas. **Revista Saúde e Ambiente**, Joinville, v. 7, n. 2, p. 12-20, dez. 2006.

TEIXEIRA, M. I. et al. Characterization of short chain fatty acid microcapsules produced by spray drying. **Materials Science and Engineering**, Lausanne, v. 24, n. 5, p. 653-658, Nov. 2004.

TERTA, M.; BLEKAS, G.; PARASKEVOPOULOU, A. Retention of selected aroma compounds by polysaccharide solutions: a thermodynamic and kinetic approach. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 20, n. 6, p. 863-871, Aug. 2006.

THIERRY, A. et al. Varied volatile compounds are produced by *Propionibacterium Freudenreichii* in Emmental cheese. **Food Chemistry**, London, v. 87, n. 3, p. 439-446, Sept. 2004.

THOMAS, D. J.; ATWELL, W. A. **Starches**. Saint Paul: Eagan, 1999. 94 p.

TIWARI, S. et al. Microencapsulation techniques and its application: a review. **The Pharma Research**, New Delhi, v. 3, n. 12, p. 112-116, Dec. 2010.

TRINDADE, C. S. F.; PINHO, S. C.; ROCHA, G. A. Revisão: microencapsulação de ingredientes alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 11, n. 318, p. 103-112, out. 2008.

VENKATESAN, P. et al. Selection of better method for the preparation of microsphere by applying analytic hierarchy process. **Journal of Pharmaceutical Sciences and Research**, Chandigarh, v. 1, n. 3, p. 64-78, Feb. 2009.

VENKATESAN, P.; MANAVALAN, R.; VALLIAPPAN, K.
Microencapsulation: a vital technique in novel drug delivery system. **Journal of Pharmaceutical Sciences and Research**, Chandigarh, v. 1, n. 4, p. 26-35, Dec. 2009.

VICOL, C. S. Biotechnological valorisation of whey. **Innovative Romanian Food Biotechnology**, Galati, v. 10, n. 1, p. 1-8, Jan. 2012.

WANG, X. et al. Preparation and characterisation of octenyl succinate starch as a delivery carrier for bioactive food components. **Food Chemistry**, London, v. 126, n. 3, p. 1218-1225, June 2011.

WELSH, F. W. Overview of bioprocess flavor and fragrance production. In: GABELMAN, A. (Ed.). **Bioprocess production off flavor, fragrance and color ingredients**. Delaware: Wiley-Interscience, 1995. p. 112-120.

YANG, J.; XIAO, J. X.; DING, L. Z. An investigation into the application of konjac glucomannan as a flavor encapsulant. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 229, n. 3, p. 467-474, May 2009.

YANG, S. T.; SILVA, E. M. Novel products and new technologies for use of a familiar carbohydrate, milk lactose. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v. 78, n. 11, p. 2541-2562, Nov. 1995.

YOSHII, H. et al. Flavor release from spray-dried maltodex trin/gum arabic or soy matrices as a function of storage relative humidity. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, London, v. 2, n. 1, p. 55-61, Mar. 2001.

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

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

ARTIGO 1

INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE SECAGEM E ALIMENTAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICA, QUÍMICA E MORFOLÓGICA DAS MICROCÁPSULAS DE BIOAROMA DE QUEIJO SUÍÇO PRODUZIDAS ATRAVÉS DA SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO

RESUMO

O presente trabalho foi realizado com o objetivo de estudar a microencapsulação de bioaroma de queijo suíço por meio de secagem por atomização. O permeado de soro fermentado (bioaroma) produzido por *Propionibacterium freudenreichii* foi caracterizado e, posteriormente, utilizado como encapsulado no processo de microencapsulação por meio da secagem por atomização. Os efeitos da temperatura do ar de secagem (Ti) e das concentrações de amido modificado (%MS) foram avaliados empregando-se a metodologia de superfície de resposta, a fim de avaliar as propriedades físicas, químicas e morfológicas das diferentes microcápsulas produzidas. A análise reológica das suspensões elaboradas nas diferentes concentrações de amido modificado em combinação com maltodextrina mostrou que o modelo newtoniano foi mais adequado para descrever as características de fluxo. Verificou-se que a maior retenção dos ácidos acético e propiônico foi obtida com temperatura de entrada de ar e concentração de amido modificado intermediários (175 °C e 50% MS), e os valores extremos das variáveis conduziram a baixas retenções. Valores mais baixos de umidades e atividade de água foram obtidos quando se utilizou 50% de amido modificado e a temperatura foi influente positivamente apenas na atividade de água das microcápsulas. A densidade aparente e o diâmetro médio das partículas foram influenciados positivamente pela concentração de amido modificado e a interação entre temperatura do ar e concentração de amido foi influente apenas para o diâmetro médio das microcápsulas. A morfologia das partículas apresentou formato esférico com diâmetros variados entre micrometros e milímetros.

Palavras-chave: Aroma. Permeado de Soro. Encapsulação. *Spray dryer*.

ABSTRACT

The study aimed evaluate the microencapsulation of Swiss cheese bioaroma through spray drying. The fermented whey permeate (bioaroma) produced by *Propionibacterium freudenreichii* was characterized, and this was used as active for microencapsulation process using spray drying. The effect of inlet air temperature drying (Ti), and modified starch concentrations (% MS) were evaluated using the response surface methodology to examine the physical, chemical and morphological properties of various microcapsules produced. The rheological analysis of suspensions prepared with different concentrations of modified starch in maltodextrin combination showed that Newtonian model was the appropriate to describe the characteristics of flow. It was found that greater retention of acetic and propionic acids was obtained with intermediate air inlet temperature and modified starch concentrations (175 °C; 50% MS), and the extreme values of the variables resulted low retentions. Lower values of moisture and water activity were obtained with 50% of modified starch, and the temperature influenced positively only in water activity of the microcapsules. The bulk density and average particle diameter were positively influenced by the concentration of modified starch, and interaction of air inlet temperature and starch concentration only influenced in the average diameter of the microcapsules. The morphology of the particles had spherical shape with diameters varying between microns and millimeters.

Keywords: Flavor. Whey permeate. Encapsulation. Spray Dryer.

1 INTRODUÇÃO

A qualidade de produtos lácteos fermentados é, em grande parte, determinada pela percepção sensorial originada de ácidos carboxílicos, os quais constituem importantes compostos presentes em muitos alimentos, como, por exemplo, nos queijos suíços. Diversos estudos (ANASTASIOU et al., 2006; BACHMANN et al., 2011; SOUZA et al., 2008, 2011; TEIXEIRA et al., 2004; THIERRY et al., 2004) mostram que os ácidos carboxílicos de cadeia curta (propiônico, acético e láctico) são produzidos por meio da fermentação propiônica (*Propionibacterium freudenreichii* PS-1), os quais conferem aromas naturais de queijos tipo suíço.

A produção industrial de ácido propiônico é realizada quase exclusivamente por via petroquímica, mas a fermentação microbiana tem sido utilizada como processo alternativo para a produção deste ácido a partir de recursos renováveis (PAIK; GLATZ, 1994). O permeado de soro é um subproduto da indústria de laticínios rico em lactose, sais minerais e vitaminas, e devido à sua composição química, algumas pesquisas confirmaram a viabilidade da sua utilização como substrato de baixo custo de um processo fermentativo para a produção de ácidos carboxílicos de cadeia curta (COLOMBAN; ROGER; BOYAVAL, 1993; SOUZA et al., 2011; TEIXEIRA et al., 2004).

Os ácidos carboxílicos de cadeia curta constituem uma das principais classes de aromas naturais, mas, devido à sua natureza química, são muito suscetíveis à volatilização, além de serem instáveis ao ar, à luz, à umidade e a temperaturas elevadas que, eventualmente, alteram suas propriedades físicas e químicas, diminuindo sua qualidade. Seu uso, portanto, requer um processo de conservação adicional, a fim de minimizar possíveis perdas para o ambiente.

Dessa forma, o método de microencapsulação por secagem por atomização tem sido proposto a fim de aumentar a vida útil de vários componentes alimentícios (AHMED et al., 2010; BORGES et al., 2002; FUCHS et al., 2006; GHARSALLAOUI et al., 2007; MURÚA-PAGOLA et al., 2009; REINECCIUS, 2006; SHEFER; SHEFER, 2003; SOUZA et al., 2009, 2011) além de evitar perdas inerentes à alta volatilidade dos compostos aromáticos (CHARVE; REINECCIUS, 2009; COSTA et al., 2013; MADENE et al., 2006; MURÚA-PAGOLA et al., 2009; NESTERENKO et al., 2013; REINECCIUS, 1991, 2004; YOSHII et al., 2001).

O método de secagem por atomização é bastante empregado no processo de microencapsulação devido às elevadas temperaturas associadas ao curto tempo de residência do produto na câmara de secagem que resultam na elevada taxa de evaporação, e gera produtos de alta qualidade, com baixo conteúdo de umidade, facilidade no transporte, além de proporcionar proteção contra a luz, a umidade, o calor e os microrganismos (COSTA et al., 2012; LEIMANN et al., 2009; MURÚA-PAGOLA et al., 2009).

O processo de microencapsulação de aromas bem sucedido deve resultar em um pó que apresenta um conteúdo mínimo de compostos aromáticos superficiais sobre as partículas e máxima retenção de aromas no núcleo (JAFARI et al., 2008).

Vários aditivos, incluindo amidos (milho, mandioca e arroz), amidos modificados (MS), maltodextrinas (MA), goma arábica (AG), ciclodextrinas e xaropes de milho, são, muitas vezes, adicionados aos alimentos para minimizar a perda do composto ativo, além de atuar como agentes de encapsulação, de maneira a melhorar ou modificar a composição físico-química de um produto (SOUZA; BASSANI; SCHAPOVAL, 2007). Os agentes de encapsulação podem ser utilizados sozinhos ou em combinação, e a composição ideal é definida de acordo com cada situação específica (FERNANDES; CANDIDO; OLIVEIRA,

2012). A seleção ideal dos encapsulantes associados com técnicas de microencapsulação é valiosa para minimizar a perda de composto volátil, tais como os ácidos orgânicos de cadeia curta, e a sua quantificação é especialmente importante na determinação da eficiência da microencapsulação.

Carboidratos, tais como os amidos modificados (MS) e maltodextrinas (MA), têm sido indicados como bons agentes de encapsulação, e MA é um dos materiais de maior aplicação no processo de secagem por pulverização, devido às suas características físicas que apresentam elevada solubilidade e baixa viscosidade em concentrações elevadas de sólidos (CANO-CHAUCA et al., 2005; GOUBET; LE QUERE; VOILLEY, 1998; REINECCIUS, 1991). No entanto, a maioria desses encapsulantes, sozinhos, não tem as propriedades interfaciais necessárias para garantir uma boa eficiência de microencapsulação e, por isso, são frequentemente associados com outros materiais de encapsulação (YOSHII et al., 2001).

Dessa maneira, o estudo dos efeitos da concentração dos encapsulantes e das variáveis de processo sobre as propriedades físicas do pós facilita a identificação das condições otimizadas do processo.

O presente trabalho foi realizado com o objetivo de estudar a microencapsulação de bioaroma de queijo suíço por meio de secagem por atomização. O permeado de soro fermentado (bioaroma) produzido por *Propionibacterium freudenreichii* foi caracterizado e, posteriormente, utilizado como ativo no processo de microencapsulação por meio da secagem por atomização. Os efeitos da temperatura do ar de secagem (Ti) e da concentração de amido modificado (MS) foram avaliados empregando-se a metodologia de superfície de resposta, a fim de avaliar as propriedades físicas, químicas e morfológicas das diferentes microcápsulas produzidas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

Para o processo fermentativo, o soro ultrafiltrado (permeado de soro) foi doado pela empresa Polenghi, situada em São Vicente de Minas, MG, Brasil. A cultura comercial *Propionibacterium freudenreichii* PS-1 foi fornecida pela Christian Hansen A/S.

No processo de microencapsulação, a matriz foi composta por maltodextrina GLOBE® 1920 - 20 dextrose equivalente, e amido modificado (Capsul - Snow Flake® E6131), ambos cedidos pela Corn Products, Mogi-Guaçu, Brasil.

2.2 Métodos

Para uma melhor elucidação das etapas realizadas neste trabalho, na Figura 1 apresentam-se as etapas de realização deste trabalho.

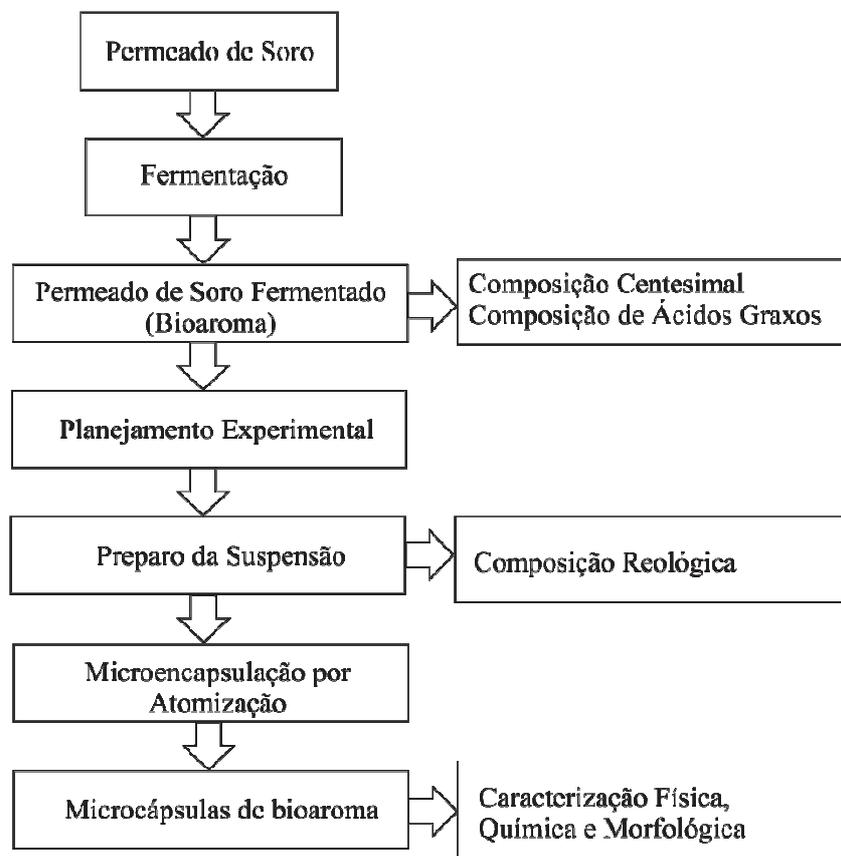


Figura1 Diagrama de fluxo das etapas de execução deste trabalho

2.3 Produção de bioaroma

O permeado de soro foi filtrado a vácuo, com papel filtro, para a retirada das micelas e a homogeneização da matéria-prima. O pH do permeado filtrado foi ajustado a 7,0, com NaOH 0,1 N, antes de ser inoculado.

A ativação do microrganismo liofilizado foi feita em tubo de ensaio contendo caldo lactato a 30 °C, em incubadora. Após três dias, o meio foi

transferido para erlenmeyer contendo caldo lactato e novamente incubado, a 30 °C, por mais três dias, obtendo-se o volume e a concentração necessários do inóculo. Em seguida, foi realizada a fermentação de 4,5 litros de permeado de soro adicionado de extrato de levedura a 1% m/v em biorreator TEC-BIO modelo 7,5 sem agitação. Antes da inoculação, o pH do meio de fermentação foi ajustado para 7,0 e autoclavado. A quantidade de inóculo foi de 10% v/v e a fermentação foi conduzida a 30 °C, durante 168 horas (LUZ, 2010; LUZ et al., 2009).

O permeado de soro fermentado (bioaroma de queijo suíço) foi caracterizado por meio de análises físicas e químicas e, em seguida, foi utilizado como ativo para o processo de microencapsulação por *spray dryer*.

2.4 Caracterização do permeado de soro fermentado

As análises de caracterização física e química foram realizadas com o permeado de soro lácteo fermentado antes do preparo da suspensão. As análises empregadas foram determinação de sólidos solúveis e totais, pH, acidez, teor de gorduras, cinzas, proteínas e densidade aparente, determinadas no Laboratório de Bioquímica de Alimentos da UFLA/DCA, e quantificação dos ácidos orgânicos realizada no Laboratório de Solos e Nutrição de Plantas da Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais/Epamig, localizado na Unidade Regional Sul de Minas, em Lavras, Minas Gerais.

2.4.1 Sólidos solúveis

A determinação de sólidos solúveis foi feita por refratometria segundo o método 932.12, da Association of Official Analytical Chemists - AOAC (1997)

com o uso do refratômetro digital da marca ATAGO PR-100. Os resultados foram expressos em °Brix.

2.4.2 Sólidos totais

Os sólidos totais foram determinados pelo método gravimétrico, por meio da secagem da amostra em estufa a vácuo, a 55 °C, até peso constante (AOAC, 1998).

2.4.3 pH

O pH foi determinado pela leitura direta do sobrenadante em potenciômetro digital de bancada modelo FT-4011. A determinação foi feita segundo a metodologia da AOAC (1998).

2.4.4 Acidez total

A acidez total foi determinada por titulometria, com hidróxido de sódio 0,1 N, segundo a metodologia da AOAC (1998). O método de determinação de acidez total consiste na neutralização dos ácidos totais presentes na amostra, pela base. A acidez total foi expressa em percentual de ácidos totais (ácido propiônico, acético e láctico (g de ácidos totais/100 mL da amostra).

2.4.5 Gordura

O método baseia-se na separação e na quantificação da gordura por meio do tratamento da amostra com ácido sulfúrico e álcool isoamílico. O ácido dissolve as proteínas que se encontram ligadas à gordura, diminuindo a

viscosidade do meio, aumentando a densidade da fase aquosa e fundindo a gordura, devido à liberação de calor proveniente da reação, o que favorece a separação da gordura pelo extrator (álcool isoamílico). A leitura foi feita em escala graduada do butirômetro, após centrifugação e imersão em banho-maria (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005).

2.4.6 Cinzas

Após a dessecação, a amostra foi submetida à incineração (aproximadamente 550 °C). Dessa forma, a fração orgânica da amostra volatiliza-se sob a forma de dióxido de carbono e água, permanecendo as cinzas no recipiente, que são uma estimativa do teor de minerais da amostra (AOAC, 1998).

2.4.7 Proteínas

As proteínas foram determinadas pelo método Kjeldahl (AOAC, 1998), o qual determina o N total da amostra que, ao ser multiplicado pelo fator 6,25, apresenta o valor em percentagem da proteína bruta.

2.4.8 Densidade aparente

A determinação da densidade aparente foi feita utilizando-se um picnômetro de 25 mL e tolueno como solvente. O tolueno foi escolhido devido à sua baixa tendência a penetrar pelos poros para o interior das partículas. A massa de amostra utilizada em cada determinação foi de, aproximadamente, 10,00 g.

2.4.9 Quantificação dos ácidos orgânicos

A quantificação dos ácidos orgânicos foi realizada por meio da injeção direta no cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE). O cromatógrafo da marca Shimadzu tem sistema de detecção por arranjo de diodos (modelo SPD-M10A). A coluna utilizada foi de exclusão iônica Shimadzu, modelo Shim-Pack SCR-101H, 7,9 mm x 30 cm e pré-coluna modelo Shim-pack SCR-101H, 4,0 mm x 5 cm, operada à temperatura de 50 °C, utilizada para realizar a separação cromatográfica. Os ácidos hidrossolúveis foram eluídos com 100 mM de ácido perclórico grau HPLC (Merk®) em uma taxa de fluxo de 0,8 mL/min. Os ácidos foram detectados via UV (absorbância 210 nm). A identificação dos ácidos foi feita por comparação com tempos de retenção das amostras com os respectivos padrões dos ácidos acético, láctico e propiônico (grau HPLC, Sigma – Aldrich), e a quantificação foi feita por meio de curva analítica.

2.5 Microencapsulação

2.5.1 Planejamento experimental

O delineamento composto central rotacional (DCCR) foi utilizado para realizar os ensaios de microencapsulação de permeado de soro fermentado, através de um fatorial 2^2 completo, com 3 pontos fatoriais (níveis ± 1), triplicata no ponto central (nível 0) e 4 pontos axiais ($\pm 1,41$), totalizando 11 ensaios.

As variáveis independentes foram temperatura do ar de entrada (T_i) e concentração de amido modificado (MS), e as variáveis dependentes ou respostas foram retenção de ácidos orgânicos, umidade, atividade de água, densidade e diâmetro médio das partículas. A matriz do planejamento é apresentada na Tabela 1, em variáveis codificadas e reais.

Os dados experimentais obtidos foram analisados por meio do método de superfície de resposta, utilizando-se a Equação (1) polinomial de segunda ordem (KHURI; CORNELL, 1996)

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

em que Y é a variável resposta (retenção de ácidos orgânicos, umidade, atividade de água, densidade e diâmetro médio das partículas); x_i e x_j são as variáveis independentes codificadas; β_0 é constante; β_i é o coeficiente linear; β_{ii} é o coeficiente quadrático; β_{ij} é o coeficiente da interação e k é o número de fatores.

Tabela 1 Delineamento composto central rotacional, utilizado nos ensaios de microencapsulação de bioaroma de queijo suíço

Ensaio	Variável codificada		Variável real	
	Ti	MS	Ti (°C)	MS (%)
1	-1	-1	170	14,5
2	+1	-1	180	14,5
3	-1	+1	170	85,5
4	+1	+1	180	85,5
5	-1,41	0	163	50
6	1,41	0	187	50
7	0	-1,41	175	0
8	0	+1,41	175	100
9	0	0	175	50
10	0	0	175	50
11	0	0	175	50

As variáveis resposta foram analisadas no programa Statistica (StatSoft, Tulsa, OK, EUA), utilizando-se o delineamento composto central rotacional. O pacote Statistica foi utilizado para a análise de regressão e a análise de variância (ANOVA), e as superfícies de resposta foram desenvolvidas por meio da equação polinomial quadrática obtida a partir da análise de regressão.

Os ensaios foram realizados visando avaliar os efeitos das variáveis dependentes e, por meio de modelagem linear e quadrática, otimizar o processo de microencapsulação pela metodologia de superfícies de resposta (BARROS NETO; SCARMINO; BRUNS, 1996; RODRIGUES; IEMMA, 2009).

2.5.2 Preparo da suspensão

A suspensão caracterizada com 5,0 % de sólidos totais foi elaborada na relação típica entre encapsulantes e núcleo de 4:1, para todos os ensaios, conforme descrito por Azeredo (2005) e Depypere et al. (2003), que preconizam esta relação entre material de parede e núcleo para compostos aromáticos. O amido modificado foi utilizado em combinação com a maltodextrina (20DE) e a porcentagem dos dois encapsulantes empregados em cada ensaio foi totalizada em 100%.

A hidratação dos encapsulantes foi feita em 100 mL de água destilada, durante 24 horas. Após dissolução completa dos encapsulantes, foram adicionados 100 mL de permeado fermentado à temperatura de 15 °C e homogeneizado manualmente até obter uma suspensão homogênea.

2.5.3 Caracterização reológica da suspensão

O comportamento reológico das amostras foi determinado utilizando-se um reômetro rotacional de cilindros concêntricos Brookfield DVIII Ultra

(Brookfield Engineering Laboratories, Stoughton, USA), usando-se adaptador para pequenas amostras 13R/RP (19,05 mm de diâmetro e profundidade de 64,77 mm, Brookfield Engineering Laboratories, Stoughton, USA) e sensor de cisalhamento coaxial SC4-18/13R (17,48 mm de diâmetro e 35,53 mm de comprimento; Brookfield Engineering Laboratories, Stoughton, USA). As amostras foram analisadas à temperatura de $19,7 \pm 0,1$ °C e submetidas a uma rampa crescente de taxa de deformação que variou linearmente de 171,6 a 316,8 s^{-1} , nos primeiros 4,0 minutos (curva ascendente) e retornou para 171,6 s^{-1} , nos 4,0 minutos seguintes (curva descendente), com objetivo de verificar a existência de tixotropismo. A velocidade rotacional aumentou de 130 a 240 rpm, aumentando 0,45 rpm a cada segundo. O volume de amostra utilizado foi de 6,7 mL.

Os dados experimentais de tensão de cisalhamento e taxa de deformação foram ajustados aos modelos de Casson, Lei da Potência, Bingham e Herschel-Bulkley, por meio do software Rheocalc® 32 (versão 3.1-1). Porém, para a obtenção dos parâmetros reológicos e para a determinação do seu comportamento, utilizou-se o modelo Lei da Potência (Equação 2).

$$\tau = k (\dot{\gamma})^n \quad (2)$$

em que τ é a tensão de cisalhamento (Pa); k é o índice de consistência (Pa.s); $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação (s^{-1}) e n é o índice de comportamento do fluido (adimensional).

2.5.4 Microencapsulação por atomização

A suspensão obtida foi microencapsulada em um secador por atomização de bancada da marca Labmaq do Brasil, modelo MSD 1.0 (Ribeirão

Preto, SP, Brasil) e bico duplo fluido com abertura de $1,2 \times 10^{-3}$ m, vazão de alimentação de $2,97 \times 10^{-7}$ m³ s⁻¹ e vazão do ar de entrada de $5,8 \times 10^{-4}$ m³ s⁻¹. A pressão do ar comprimido para o fluxo da pulverização foi ajustado a 239,4 Pa (COSTA et al., 2013). As microcápsulas obtidas foram estocadas sob refrigeração (4 a 7 °C), em frascos de vidro âmbar vedados e protegidos da passagem de luz e permeação de gases até análises posteriores.

2.6 Caracterização das microcápsulas de bioaroma de queijo suíço

As microcápsulas de bioaroma de queijo suíço produzidas foram caracterizadas por meio das análises de retenção de ácidos orgânicos (acético, propiônico e láctico), atividade de água, umidade, densidade aparente, diâmetro médio e distribuição do tamanho, e morfologia das partículas.

2.6.1 Retenção dos ácidos orgânicos

A extração do recheio das microcápsulas foi feita utilizando-se 1 g de amostra em 10 mL de água destilada, seguida de centrifugação (centrífuga de Gerber), durante 3 minutos. A fase inferior foi descartada e utilizou-se a fase superior para análises cromatográficas, conforme metodologia apresentada no item 2.5.2.

A retenção dos ácidos propiônico, acético e láctico foi calculada de acordo com a Equação 3.

$$RA = \frac{\text{Ácidos totais}}{\text{Ácidos iniciais}}$$

em que “ácidos iniciais” são a concentração dos ácidos orgânicos no permeado de soro fermentado antes ao processo de microencapsulação e “ácidos totais” são a concentração de ácidos nas micropartículas.

2.6.2 Atividade de água

A atividade de água (A_w) foi mensurada por meio da leitura direta no equipamento Aqualab, modelo CX-2 (Decagon Devices Inc., Pullman, WA), com temperatura controlada de $25 \pm 0,5$ °C.

2.6.3 Umidade

O conteúdo de umidade das microcápsulas (base seca) foi determinado por meio do método gravimétrico, à temperatura de 105 °C, até obtenção de peso constante (AOAC, 2000).

2.6.4 Densidade aparente

A densidade aparente das microcápsulas foi medida pelo método do picnômetro, usando tolueno como solvente. A densidade foi calculada por meio do peso total das microcápsulas dividido pelo volume total (BHANDARI et al., 1992).

2.6.5 Diâmetro médio e distribuição de tamanho das partículas

As análises de diâmetro médio e distribuição de tamanho das partículas foram realizadas no Instituto de Mecânica da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI).

O diâmetro médio e a distribuição de tamanho das partículas foram determinados por meio do método de espalhamento de luz com difração de laser no equipamento Mastersizer 2000, modelo Hydro 2000 MU (Malvern Instruments, Malvern, UK). Uma pequena amostra de pó foi suspensa em álcool isopropílico PA (Synth) como meio dispersante, sob agitação, e a distribuição do tamanho das partículas foi monitorizada durante cada medição sucessiva, até que as leituras tornassem constantes. O diâmetro médio volumétrico ($d_{4,3}$) foi medido e a distribuição do tamanho das partículas do pó (span) foi calculada de acordo com a Equação (3).

$$\text{span} = (d_{90} - d_{10}) / d_{50} \quad (3)$$

em que d_{90} , d_{50} e d_{10} correspondem ao diâmetro médio equivalente a 90%, 50% e 10% do volume cumulativo, respectivamente.

2.6.6 Análise microestrutural

A morfologia das partículas foi avaliada, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural do Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras. Os pós foram fixados em uma fita adesiva dupla-face, montada em bases com 1 cm de diâmetro e 1 cm de altura, revestidos com ouro sob vácuo e examinados no microscópio eletrônico de varredura da marca MEV 1430 VP - LEO (Microscopia Eletrônica Ltd., Cambridge, UK). O microscópio foi operado a 20 kV com ampliações de 900-1.200.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização física e química do permeado de soro fermentado

Na Tabela 2 mostram-se os resultados obtidos da composição centesimal do permeado de soro lácteo fermentado (bioaroma de queijo suíço) utilizado como composto ativo para o processo de microencapsulação.

Tabela 2 Composição física e química do bioaroma de queijo suíço.

Parâmetros	Valores
Sólidos solúveis (%)	3,68
Sólidos totais (%)	5,00
Extrato etéreo (%)	0,00
Proteína (%)	0,72
Cinza	0,44
Acidez (°D)	49,00
pH	4,57
Densidade (kg m ⁻³)	1,01
Ácido láctico (g/L)	0,00
Ácido acético (g/L)	0,80
Ácido propiônico (g/L)	2,20

Um dos passos chave na encapsulação por *spray drying* de aromas é o preparo da suspensão de alimentação. Essa suspensão constitui um importante parâmetro na determinação da retenção de voláteis e da quantidade de ativo na superfície do pó final encapsulado. Para a formação da suspensão são significativos alguns parâmetros, como teor de sólidos totais, quantificação dos componentes ativos, viscosidade e método de preparo da suspensão (JAFARI et al., 2008).

A porcentagem de sólidos totais apresentadas no permeado de soro fermentado (5,00%) foi determinante para a etapa de formulação da suspensão. Segundo Azeredo (2005), quanto maior o teor de sólidos da emulsão a ser atomizada, menor o tempo necessário para a formação das cápsulas, o que favorece a retenção dos voláteis. De acordo com Reineccius (2004), a retenção de aromas alcança maiores valores quando se emprega alto conteúdo de sólidos e quando se tem alta viscosidade na emulsão, nas temperaturas de entrada entre 160 e 210 °C e temperatura de saída maior que 100 °C. De acordo com Jafari et al. (2008), o aumento da concentração de sólidos é favorável até um ponto em que é relevante para a obtenção de uma viscosidade ótima.

Teixeira et al. (2004) caracterizaram amostras de permeado de soro de queijo mussarela, obtendo 4,02%, 0,063%, 6,20, 11°D, 5,08%, 0,38% e 0,39%, para lactose, proteína, pH, acidez, sólidos totais, cinzas e gordura, respectivamente. Cunha et al. (2002), ao realizarem a caracterização de permeado de leite desnatado pasteurizado, obtiveram, como resultados para lactose, proteína, sólidos totais, cinzas e gordura, teores de 4,5%, 0,36%, 5,30%, 0,44% e 0,0%, respectivamente. Domingues et al. (1999) relataram, para as análises de lactose, proteína, sólidos totais, cinzas e gordura, na caracterização de soro de queijo, teores iguais a 4,66%, 0,02%, 5,4%, 0,50% e 0,0%, respectivamente. Luz (2010) caracterizou permeado de soro de queijo para produção de bioaromas por fermentação propiônica e encontrou teor de lactose entre 3% e 5%; sólidos totais, entre 4% e 5,5%; cinzas, entre 0,15% e 0,50%; gorduras com valor máximo de 0,4%; proteínas entre 0,01% e 0,4% e ácidos totais equivalentes a 0,9 g/L.

Considerando que o permeado de soro pode ser proveniente de vários processos (tipo de queijo), utilizando diferentes tipos de leite (desnatado ou integral), os resultados não variaram muito, comparando permeado de soro e permeado de soro fermentado (bioaroma), independente do tipo de permeado

obtido e caracterizado. Portanto, observou-se que o processo fermentativo não influenciou os parâmetros avaliados, exceto para análise de ácidos orgânicos.

Por meio da análise cromatográfica, verificou-se que o ácido láctico foi consumido pelas bactérias propiônicas durante o processo fermentação do permeado de soro, obtendo-se concentração nula de ácido láctico no permeado de soro fermentado. Concomitantemente ao processo fermentativo, foram produzidos os ácidos acético e propiônico, nas concentrações respectivas de 0,80 g/L e 2,20 g/L, valores representativos e utilizados como referência para quantificar a eficiência do processo de microencapsulação.

3.2 Caracterização reológica das suspensões

Na Tabela 3 apresentam-se os valores de “n”, “K” e os coeficientes de correlação (R^2) obtidos por meio do ajuste não linear do modelo da Lei da Potência. A análise reológica das suspensões elaboradas nas diferentes concentrações de amido modificado e maltodextrina mostrou que o modelo matemático mais adequado para descrever as características de fluxo foi o modelo newtoniano, em que a viscosidade é constante em função da taxa de deformação. Este comportamento pode ser confirmado pelos valores de n (índice de comportamento do fluido) próximos da unidade, obtidos em todas as suspensões formuladas.

Tabela 3 Estimativas dos parâmetros da Lei da Potência para viscosidade aparente da suspensão (μ) nas diferentes concentrações de amido modificado (MS) e maltodextrina (MA)

MS (%)	MA (%)	n	K	R ² (%)
0	100	0,905 ^a	9,5 ^a	99,4
14,5	85,5	0,862 ^{ab}	6,238 ^{ab}	99,0
50	50	0,811 ^b	6,761 ^{ab}	99,5
85,5	14,5	0,855 ^{ab}	7,015 ^{ab}	99,5
100	0	0,890 ^a	4,915 ^b	99,7
E	-	0,00074	2,54	-

Valores seguidos de letras diferentes na mesma coluna diferem entre si ($p < 0,05$)

E: erro relativo médio

Resultados semelhantes foram obtidos por Frascareli et al. (2012), que caracterizaram emulsões de óleo de café e goma arábica como fluidos newtonianos. Tonon, Grosso e Hubinger (2011) avaliaram emulsões contendo óleo de linhaça e goma arábica, e também caracterizaram as emulsões como fluidos newtonianos, observando que a viscosidade aparente da emulsão aumentou com o aumento do teor de sólidos e com a diminuição da concentração do óleo. O mesmo comportamento foi observado por Bae e Lee (2008), em emulsões contendo óleo de abacate, maltodextrina e isolado proteico de soro.

Os reogramas das suspensões foram construídos a partir dos dados experimentais e os ajustes não lineares pela equação da Lei da Potência são apresentados nas Figuras 2 e 3. Na Figura 2 verifica-se que, para todas as suspensões, houve uma relação linear entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento para todas as suspensões, que evidencia a viscosidade aparente constante com o aumento da taxa de deformação, conforme representado na Figura 3. Nas Figuras 2 e 3, observou-se que as curvas ascendentes e descendentes de todos os ensaios se encontram sobrepostas, constatando a não existência do efeito de histerese entre as curvas de ida (crescente) e de volta

(decrecente). Estes resultados indicam que os fluidos apresentaram comportamento reológico independente de tempo, não apresentando tixotropia.

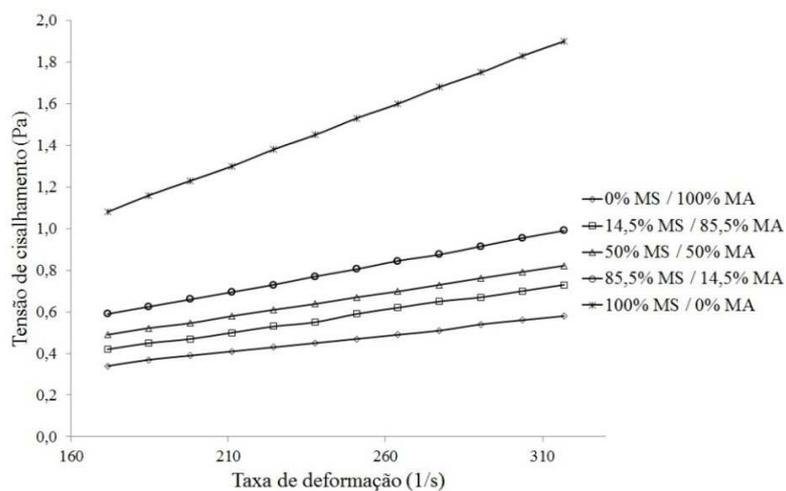


Figura 2 Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação das suspensões de bioaroma, amido modificado e maltodextrina

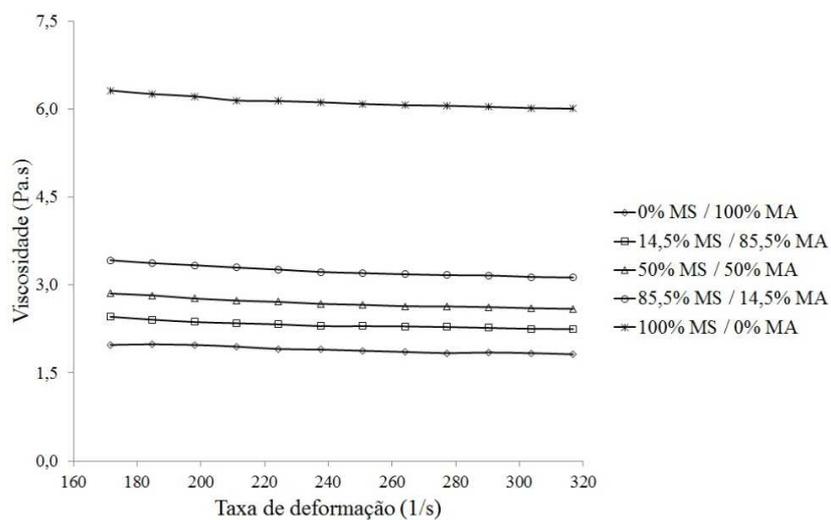


Figura 3 Relação entre viscosidade aparente e taxa de deformação das suspensões de bioaroma, amido modificado e maltodextrina

Verificou-se que a viscosidade aparente da suspensão aumentou em função da concentração de amido modificado usada na formulação das suspensões, tendo o valor mais elevado sido obtido na suspensão que continha 100% de amido modificado, o que era esperado uma vez que a viscosidade do amido é maior que a da maltodextrina, considerando uma mesma temperatura. Segundo Jafari et al. (2008), o aumento da viscosidade pode ajudar a retenção de voláteis devido à formação rápida de uma membrana semipermeável durante o processo de microencapsulação.

3.3 Caracterização das microcápsulas de bioaroma de queijo suíço

Na Tabela 4 apresentam-se os resultados obtidos do delineamento composto central rotacional e, na Tabela 5, os coeficientes de regressão da equação polinomial, os valores de F calculado e tabelado, e os coeficientes de determinação (R^2) para as respostas retenção de ácidos orgânicos (RA), umidade (X), atividade de água (-), densidade (D) e diâmetro médio (S). Os termos não significativos foram eliminados e, portanto, não foram apresentados na tabela.

Os modelos ajustados para as variáveis umidade (X), atividade de água (A_w), densidade (D) e diâmetro médio (S) foram adequados e todos apresentaram regressão significativa, com baixos valores residuais, coeficientes de determinação satisfatórios e falta de ajuste não significativa. Para estas respostas, os valores de F calculado foram maiores que F tabelado, o que implica que os modelos de regressão mostraram significância a 95% de confiança.

Tabela 4 Resultados obtidos do delineamento composto central rotacional para retenção de ácido propiônico (RAP), retenção de ácido acético (RAA), umidade (X), atividade de água (-), densidade (D) e diâmetro médio (S)

Ensaio	RAP (%)	RAA (%)	X (% b.s)	Aw (-)	D (kg m ⁻³)	S (µm)
1	70,26	31,61	4,39	0,18	1209,52	8,26
2	70,82	32,41	3,60	0,17	1309,52	8,47
3	66,65	34,74	2,88	0,20	2181,82	9,44
4	61,46	36,57	2,78	0,16	1342,59	9,05
5	48,36	37,65	2,79	0,12	1230,16	9,20
6	68,19	41,87	1,43	0,12	1442,58	10,12
7	60,51	46,37	12,31	0,18	1074,07	7,41
8	68,74	49,13	1,39	0,37	2257,57	9,86
9	79,31	53,14	1,37	0,16	1193,54	7,42
10	75,18	57,90	1,24	0,17	1183,86	6,95
11	72,23	58,29	1,11	0,17	1174,63	7,97

Tabela 5 Coeficientes de regressão de segunda ordem para retenção de ácido propiônico (RAP), retenção de ácido acético (RAA), umidade (X), atividade de água (-), densidade (D) e diâmetro médio (S)

Coefficientes	RAP (%)	RAA (%)	X (% b.s)	Aw (-)	D (kg m ⁻³)	S (µm)
β_0	75,55**	56,48**	1,40*	0,17*	1257,61*	7,4507*
β_1	- n.s.	- n.s.	- n.s.	- n.s.	- n.s.	- n.s.
β_2	14,39**	-10,88**	- n.s.	- n.s.	- n.s.	1,02*
β_{11}	- n.s.	- n.s.	-2,22*	0,04*	335,26*	0,65*
β_{22}	- n.s.	- n.s.	2,49*	0,05*	221,43*	0,50*
β_{12}	- n.s.	- n.s.	- n.s.	- n.s.	-234,81*	- n.s.
F _{calculado}	1,91	4,98	12,24	7,86	13,19	13,45
F _{tabelado}	4,12	4,53	4,46	4,35	4,35	4,35
R ²	56,06	76,88	75,38	77,10	84,97	85,22

n.s.: não significativo (P > 0,05). *Significativo, a 5% de probabilidade. **Significativo, a 10% de probabilidade. - termos eliminados

3.3.1 Retenção dos ácidos orgânicos

Pelos dados da Tabela 5, pode-se observar que foi possível obter modelos estatisticamente significativos e preditivos ajustados somente aos dados de retenção de ácido acético (RAA). Entretanto, não foi possível obter modelos estatisticamente significativos e preditivos ajustados aos dados de retenção de ácido propiônico (RAP) e o resultado da análise estatística para esta resposta indicou que apenas o termo quadrático da temperatura do ar de entrada apresentou efeito significativo, a 10% de confiança, o qual apresentou valor negativo. Por meio dos dados experimentais, foi possível verificar que as retenções dos ácidos variaram de 39%-79%, para o ácido propiônico e de 31%-58%, para o ácido acético (Tabela 4). Os valores mais elevados de retenção foram obtidos quando se empregaram valores intermediários de temperaturas de secagem e de concentração de amido modificado, considerando a faixa de valores reais das variáveis independentes apresentados na Tabela 1.

Observou-se que concentrações muito elevadas e muito baixas de amido modificado e de temperatura do ar de secagem conduziram a baixas retenções do ácido acético (Figura 4). Souza et al. (2011) determinaram a retenção dos ácidos acético, propiônico e láctico em microcápsulas, utilizando maltodextrina como encapsulante e encontraram valores de retenção semelhantes, 35,98-57,12 g.100 g⁻¹ de ácido propiônico, e 30,24-47,37 g.100 g⁻¹ de ácido acético. Naquele trabalho, os autores concluíram que a maltodextrina utilizada como material de parede não foi adequada para obter boa retenção de ácidos orgânicos.

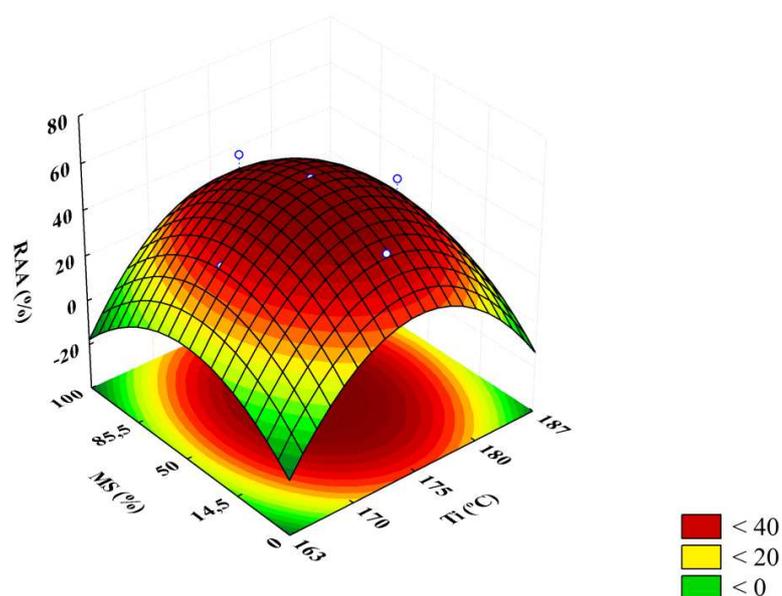


Figura 4 Superfície de resposta para a retenção de ácido acético (%)

Teixeira et al. (2004) aplicaram a imobilização de microrganismos em alginato para a produção dos mesmos compostos aromáticos deste estudo e encapsularam os ácidos por meio de secagem por atomização com temperatura do ar de secagem de 180 °C, taxa de fluxo de 17 mL/min e maltodextrina como o material de parede. Estes autores obtiveram retenções de 47,0 g.100 g⁻¹, para o ácido propiônico, sendo menores do que os maiores valores encontrados no presente estudo e 33,78 g.100 g⁻¹, para o ácido acético, sendo próximos aos valores encontrados no presente estudo.

De acordo com Buffo e Reineccius (2000) e Reineccius (1988), as principais deficiências da maltodextrina como encapsulante são a baixa capacidade de emulsificação e a baixa retenção de compostos voláteis. Segundo Anandaraman e Reineccius (1986), a retenção de compostos voláteis aumenta com o aumento da dextrose equivalente (DE) das maltodextrinas e sugerem a

importância da DE na funcionalidade do material de parede. Para suprir esta deficiência, os amidos modificados têm sido empregados em combinação com as maltodextrinas, reproduzindo as propriedades funcionais da goma arábica (KRISHNAN; BHOSALE; SINGHAL, 2005).

Com relação à temperatura, em alguns estudos (BHANDARI et al., 1992; FINNEY; BUFFO; REINECCIUS, 2002; JAFARI et al., 2008; REINECCIUS, 2001; ROSENBERG; KOPELMAN; TALMON, 1990), há relato de que temperaturas elevadas podem aumentar a retenção de compostos voláteis, devido, principalmente, à redução do tempo de secagem requerido para formar uma membrana semipermeável à superfície da partícula. Entretanto, neste estudo, constatou que valores extremos de temperatura conduziram a baixas retenções dos ácidos orgânicos.

De acordo com Bhandari et al. (1992), as temperaturas excessivas podem ocasionar rompimento das microcápsulas que permitem a perda dos compostos voláteis; por outro lado, temperaturas muito baixas podem ser ineficientes na evaporação da água e na consequente formação da membrana semipermeável que impede a saída dos compostos voláteis. Resultados semelhantes foram obtidos por Bhandari et al. (1992) e Teixeira et al. (2004). Estes autores observaram que a retenção dos ácidos orgânicos diminuiu com o aumento da temperatura. Frascareli et al. (2012) verificaram que maiores retenções de óleo essencial de café foram obtidas quando empregaram baixas temperaturas de entrada do ar de secagem associado ao elevado teor de sólidos totais e baixas concentrações de óleo de café.

3.3.2 Umidade e atividade de água

O teor de umidade e atividade de água são variáveis importantes para a vida de prateleira dos pós. Estas duas variáveis apresentaram respostas

semelhantes para a secagem por atomização nos parâmetros estudados. Neste trabalho, o teor de umidade e a atividade de água variaram, respectivamente, de 1,11% a 4,39% e 0,072-0,241, respectivamente (Figuras 5 e 6). Os valores de umidade foram próximos aos obtidos em estudo de secagem por atomização de óleos essenciais (1,70%-4,16%) (ADAMIEC; KALEMBA, 2006) e d-limoneno (1,20%-2,70%) (JAFARI; HE; BHANDARI, 2007), e os valores de umidade e atividade de água corroboraram os de Costa et al. (2013), que estudaram microcápsulas de óleo essencial de orégano com diferentes materiais encapsulantes e encontraram valores respectivos de 0,92%-3,27% e 0,13-0,17. Botrel et al. (2012) também avaliaram umidade e atividade de água de microcápsulas de óleo essencial de orégano em diferentes condições de secagem por atomização, e os autores obtiveram valores semelhantes deste estudo, sendo 1,3%-3,65% para umidade e 0,061-0,159 para atividade de água.

A variável que apresentou maior influência sobre a umidade e a atividade de água das partículas foi a concentração de amido modificado (Figuras 4 e 5). A concentração de amido modificado influenciou negativamente (termo linear) e positivamente (termo quadrático) a umidade das microcápsulas de bioaroma. Com relação ao efeito quadrático, por ser positivo, inicialmente, ao elevar-se a concentração de amido, tem-se uma diminuição da umidade, atingindo um ponto mínimo próximo ao ponto central (Figura 5). A partir deste ponto, o aumento da concentração de amido proporciona um aumento no teor de umidade das microcápsulas.

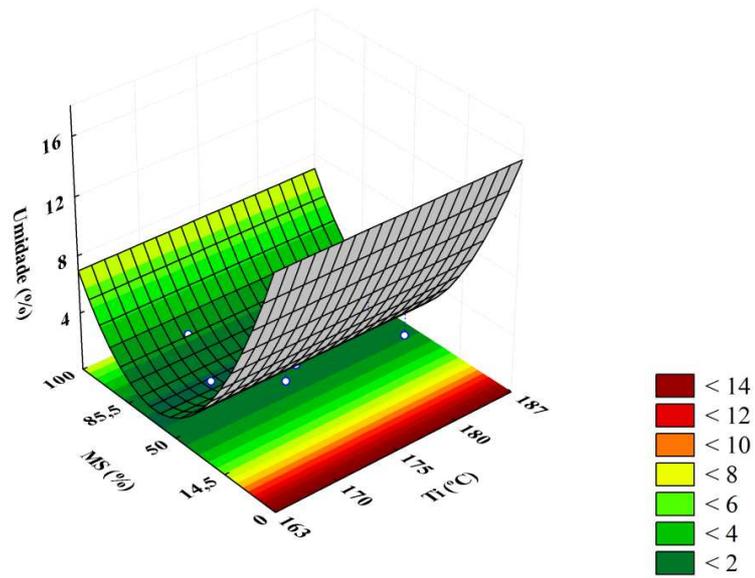


Figura 5 Superfície de resposta para umidade (%)

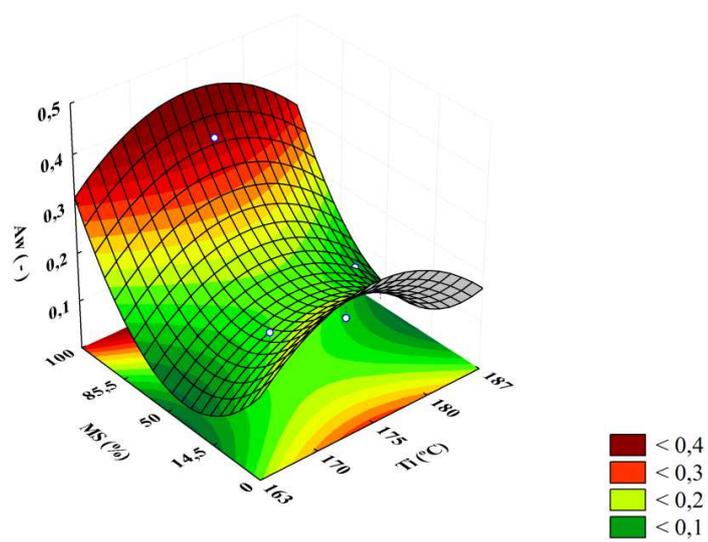


Figura 6 Superfície de resposta para atividade de água

Costa et al. (2013) verificaram que elevadas concentrações de amido causaram efeito positivo nas respostas de umidade e atividade de água de microcápsulas de óleo essencial de orégano. Outros resultados semelhantes foram obtidos por Tonon, Grosso e Hubinger (2012), que verificaram que, para concentrações de sólidos superiores a 20%, o aumento da viscosidade da emulsão pode ter reduzido a difusão da água, resultando em pó com teor de umidade mais elevado. A redução da difusão da água pode ser explicada, também, devido à presença de grandes moléculas presentes no amido modificado que, possivelmente, impediram a transferência de água durante o processo de secagem por atomização. Por outro lado, um aumento nas concentrações de agente encapsulante resulta em uma diminuição no tempo de secagem, de modo a formar uma partícula no formato de concha (TONON; GROSSO; HUBINGER, 2011) que impede a difusão de água durante o processo de secagem.

A atividade de água mais baixa foi obtida com valores das extremidades do intervalo de temperatura do ar próximos de 163 e 187 °C, e concentrações de amido modificado intermediários (50% MS). Estas condições de operação podem contribuir para a obtenção de microcápsulas com menores alterações físicas e químicas, durante o armazenamento.

3.3.3 Densidade

Observou-se que a densidade aparente foi influenciada positivamente pela concentração de amido modificado (termos linear e quadrático) e pela interação da concentração e temperatura do ar. Os valores desta resposta variaram de 1074,07 a 2257,58 kg.m³ (Tabela 4, Figura 7).

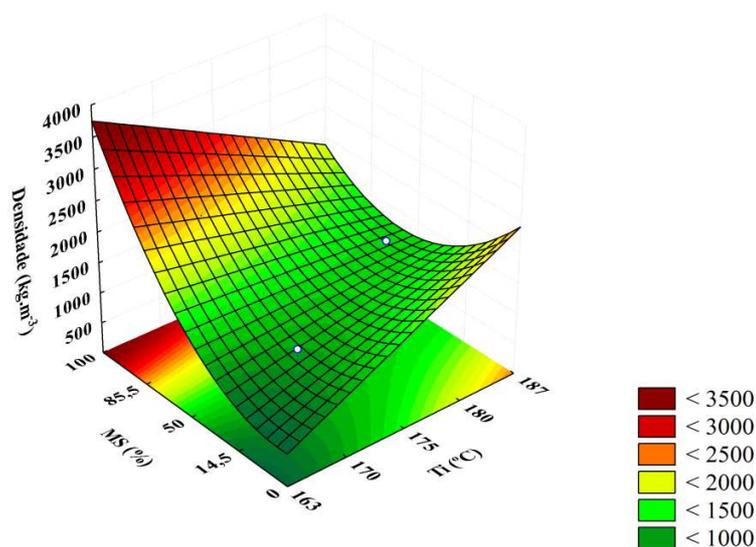


Figura 7 Superfície de resposta para densidade (kg m^{-3})

Turchiuli et al. (2005) encontraram valores de densidade aparente na faixa de $0,32\text{-}0,34 \text{ g.mL}^{-1}$, no encapsulamento de óleo vegetal por meio da secagem por atomização. Jinapong, Suphantharika e Jamnong (2008) obtiveram valores de densidade aparente na faixa de $0,21\text{-}0,22 \text{ g.mL}^{-1}$, para leite de soja em pó e Botrel et al. (2012) encontraram, na microencapsulação de óleo essencial de orégano, densidade aparente no intervalo de $0,34\text{-}0,45 \text{ g mL}^{-1}$. Todos os trabalhos citados obtiveram valores menores que os obtidos neste trabalho ($1,074\text{-}2,25 \text{ g mL}^{-1}$), conforme apresentado na Tabela 4. Apesar de a baixa densidade constituir um parâmetro de qualidade, em alguns produtos alimentícios, como o pão de queijo, os valores obtidos no presente trabalho podem ser viáveis para a aplicação de microcápsulas de bioaroma de queijo suíço como ingrediente alimentício.

O resultado da análise estatística indicou que a densidade aumentou com o aumento da concentração de amido modificado. Este fato pode ser explicado

pelo acúmulo de material mais pesado (amido modificado e maltodextrina) que se acomoda mais facilmente nos espaços entre as partículas, o que resulta em maior densidade (TONON; GROSSO; HUBINGER, 2010).

A densidade constitui um importante fator relacionado à embalagem, ao transporte e à comercialização de pós. Assim, este valor pode ser útil em termos de peso e quantidade de material que se acomodam em um recipiente (FINNEY; BUFFO; REINECCIUS, 2002). Um produto seco de alta densidade pode ser armazenado em recipientes de menores dimensões, em comparação com um produto de baixa densidade (QUISPE-CONDORI; SALDAÑA; TEMELLI, 2011).

3.3.4 Diâmetro médio

Na Figura 8 observa-se a distribuição de tamanho das microcápsulas de bioaroma de todos os ensaios, representadas por meio de D_{10} , D_{50} e D_{90} , que correspondem, respectivamente, a 10%, 50% e 90% dos diâmetros médios volumétricos das partículas acumuladas. O valor de $D_{4,3}$ corresponde ao diâmetro médio, em volume, relacionado ao diâmetro das partículas esféricas que têm o mesmo volume médio das partículas constituintes do sistema. Neste estudo, o diâmetro médio em volume observado ($D_{4,3}$) para todos os ensaios foi de 7,97 μm (diâmetro médio de Brouckere) e o espalhamento das partículas, calculadas como span, foi de 2,06-2,83, o que indica que houve uma homogeneidade na distribuição de tamanho das partículas.

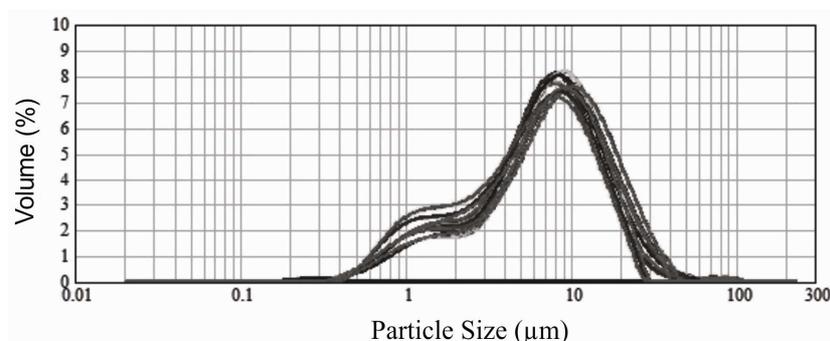


Figura 8 Distribuição de tamanho das partículas de microcápsulas de bioaroma de queijo suíço produzidas conforme o delineamento composto central rotacional

Valores semelhantes foram obtidos por Botrel et al. (2012), que encontraram diâmetros médios de 11,5-7,6 μm e valores de span na faixa de 1,79-2,59, para microcápsulas de óleo essencial de orégano, produzidas em diferentes condições de secagem por atomização.

De acordo com a literatura, o diâmetro das partículas secas por atomização de materiais depende dos métodos de atomização, das propriedades dos materiais, da concentração do encapsulado e da viscosidade, e das condições de secagem (CAI; CORKE, 2008).

Os dados da Tabela 5 indicam que o tamanho das partículas foi influenciado significativamente ($p < 0,05$) pela concentração de amido modificado e pela temperatura do ar. Os resultados estatísticos mostraram que o diâmetro médio das partículas foi influenciado positivamente pela concentração de amido modificado (termos linear e quadrático) e pela interação da concentração e da temperatura do ar (Tabela 5). Os valores desta resposta variaram de 6,95 a 10,12 μm (Tabela 4 e Figura 9).

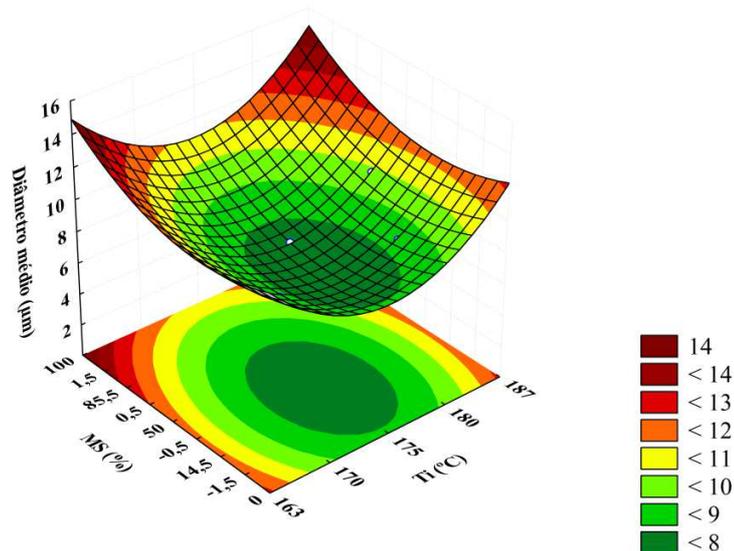


Figura 9 Superfície de resposta para diâmetro médio das partículas (µm)

O valor mais elevado do tamanho médio das partículas produzidas (9,86 e 10,12 µm) com concentrações mais elevadas de amido modificado (> 50% MS) pode ser explicado pela maior viscosidade produzida com aumento da concentração deste aditivo, e corrobora a teoria de Masters (1991), de que maiores viscosidades da alimentação produzem maiores gotas durante a atomização. A maltodextrina tem a característica de ter baixa viscosidade a altas concentrações de sólidos (JAFARI et al., 2008) e, portanto, não foi um aditivo influente. O controle no tamanho das partículas secas por atomização é um fator importante devido à sua grande influência na aparência, na fluidez e na dispersibilidade (REINECCIUS, 2004).

3.3.5 Análise microestrutural

A microestrutura interna e a externa, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das microcápsulas de bioaroma de queijo suíço, é apresentada na Figura 10. Por meio da morfologia externa, observa-se que a maioria das partículas apresentou formato esférico com diâmetros variados entre micrometros e milímetros. Esta característica depende dos materiais e métodos empregados para a preparação das microcápsulas.

Estruturas semelhantes foram obtidas nos trabalhos de Botrel et al. (2012), Costa et al. (2013) e Sansone et al. (2011), que avaliaram morfologias de microcápsulas produzidas pelo processo de atomização. Observa-se que algumas microcápsulas, quando quebradas, apresentam uma parede porosa.

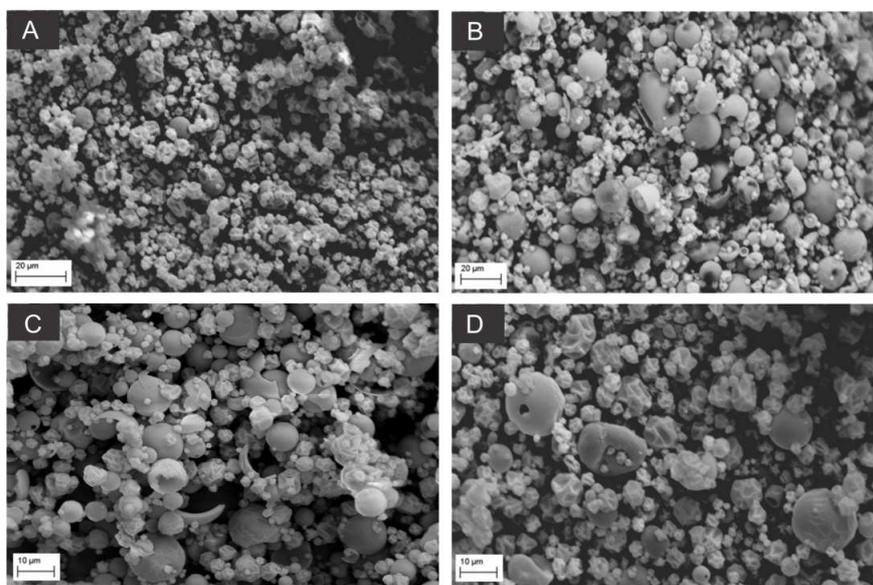


Figura 10 Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para microcápsulas de bioaroma de queijo suíço produzidas por atomização com diferentes concentrações de amido modificado e maltodextrina, sendo (a) 0% MS/100% MA; (b) 14,5 % MS/85,5% MA; (c) 50% MS/50% MA (d) 100% MS/0% MA

As imagens obtidas (Figura 10) confirmam presença de microcápsulas com poucas rachaduras, o que é importante para garantir baixa permeabilidade a gás e melhor proteção ao bioaroma de queijo suíço. Verificaram-se apenas diferenças perceptíveis relativas a características da superfície de cada tratamento, sendo que, de forma geral, as partículas apresentaram formas esféricas. Produtos secos por atomização apresentam-se, normalmente, em formas de esferas ocas e a formação de um vacúolo pode ser originada a partir de um processo de encolhimento que ocorre após o endurecimento da superfície externa, seguida pela expansão das bolhas de ar que ficam aprisionadas no interior da gotícula. Os mecanismos associados com a formação de espaços vazios estão relacionados com a expansão das partículas durante as últimas fases do processo de secagem. A expansão térmica do ar ou de vapor no interior das partículas de secagem pode suavizar o encolhimento (TEIXEIRA et al., 2004), sendo dependente da taxa de secagem e das propriedades viscoelásticas do material da matriz.

As microcápsulas produzidas nos tratamentos de maior concentração de amido modificado (Figuras 10c, 10d) proporcionaram maior número de partículas esféricas, provavelmente pelo fato de essas matrizes terem proporcionado certa elasticidade durante o processo de secagem. Ao contrário, microcápsulas formuladas com baixas concentrações de amido levaram à formação de uma maior quantidade de microcápsulas encolhidas, provavelmente por não ter adquirido a característica viscoelástica.

4 CONCLUSÃO

De acordo com os objetivos propostos, verificou-se que a maior retenção dos ácidos acético e propiônico foi obtida quando se empregaram temperatura de entrada do ar e concentração de amido modificado intermediários (175 °C e 50% MS), conforme o delineamento composto central rotacional, e os valores muito elevados e baixos das variáveis independentes conduziram a baixas retenções.

Valores mais baixos de umidade e atividade de água das micropartículas foram obtidos quando se utilizou 50% de amido modificado e a temperatura do ar de secagem não influenciou estas variáveis avaliadas.

A densidade aparente e o diâmetro médio das micropartículas foram influenciados positivamente pela concentração de amido modificado, tendo os maiores valores desta resposta sido alcançados com maiores concentrações de amido modificado.

A morfologia das partículas apresentou formato esférico, com diâmetros variados entre micrometros e milímetros, e as que foram produzidas com maior concentração de amido modificado apresentaram, na sua maioria, formato esférico.

REFERÊNCIAS

ADAMIEC, J.; KALEMBA, D. Analysis of microencapsulation ability of essential oils during spray drying. **Drying Technology**, New York, v. 24, n. 9, p. 1127-1132, Sept. 2006.

AHMED, M. et al. Encapsulation by spray drying of bioactive components, physicochemical and morphological properties from purple sweet potato. **Food Science and Technology**, Trivandrum, v. 43, n. 9, p. 1307-1312, Nov. 2010.

ANANDARAMAN, S.; REINECCIUS, G. A. Stability of encapsulated orange peel oil. **Food Technology**, Chicago, v. 40, p. 88-93, 1986.

ANASTASIOU, R. et al. Changes in protein synthesis during thermal adaptation of *Propionibacterium freudenreichii* subsp. *Shermanii*. **International Journal of Food Microbiology**, Amsterdam, v. 108, n. 3, p. 301-314, Feb. 2006.

ASSOCIATION OF OFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 16th ed. Washington, 1997. 958 p.

_____. _____. 16th ed. Washington, 1998. 1015 p.

_____. _____. 17th ed. Gaithersburg, 2000. 932 p.

AZEREDO, H. M. C. Encapsulação: aplicação à tecnologia de alimentos. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 16, n. 1, p. 89-97, 2005.

BACHMANN, H. P. et al. Cheese | swiss-type cheeses. In: _____. **Encyclopedia of dairy sciences**. 2nd ed. New York: Elsevier, 2011. p. 712-720.

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

BARROS NETO, B.; SCARMINO, S. I.; BRUNS, E. R. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2. ed. Campinas: UNICAMP, 1996. 300 p.

BHANDARI, B. R. et al. Flavor encapsulation by spray drying: application to citral and linalyl acetate. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 57, n. 1, p. 217-221, Jan. 1992.

BORGES, S. V. et al. Jugo de frutas tropicales deshidratados por secagem por atomización. **Alimentaria**, Bogotá, v. 2, n. 334, p. 125-130, mar. 2002.

BOTREL, D. A. et al. Evaluation of spray drying conditions on properties of microencapsulated oregano essential oil. **International Journal of Food Science & Technology**, Oxford, v. 47, n. 11, p. 2289-2296, Nov. 2012.

BUFFO, R.; REINECCIUS, G. A. Optimization of gum acacia/modified starches/maltodextrin blends for the spray drying of flavours. **Perfumer and Flavorist**, Wheaton, v. 25, n. 1, p. 37-49, May 2000.

CAI, Y. Z.; CORKE, H. Production and properties of spray-dried *Amaranthus* betacyanin pigments. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 65, n. 7, p. 1248-125, July 2000.

CANO-CHAUCA, M. et al. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, London, v. 6, n. 1, p. 420-428, Dec. 2005.

CHARVE, J.; REINECCIUS, G. A. Encapsulation performance of proteins and traditional materials for spray dried flavors. **Journal of Agricultural and Food Chemical**, Easton, v. 57, n. 6, p. 2486-2492, Feb. 2009.

COLOMBAN, A.; ROGER, L.; BOYAVAL, P. Production of propionic acid from whey permeate by sequential fermentation, ultrafiltration, and cell recycling. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v. 5, n. 9, p. 1091-1098, Nov. 1993.

COSTA, J. M. G. et al. Matrix structure selection in the microparticles of essential oil oregano produced by spray dryer. **Journal of Microencapsulation**, London, 2013. In press.

COSTA, S. B. da et al. Effect of the matrix system in the delivery and in vitro bioactivity of microencapsulated Oregano essential oil. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 110, n. 2, p. 190-199, May 2012.

CUNHA, C. R. et al. Efeito do fator de concentração do retentado o rendimento de queijo Minas frescal de baixo teor de gordura fabricado por ultrafiltração. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 22, n. 1, p. 76-81, 2002.

DEPYPERE, F. et al. Food powder microencapsulation: principles, problems and opportunities. **Applied Biotechnology Food Science and Policy**, Ithaca, v. 1, n. 2, p. 75-94, 2003.

DOMINGUES, L.; LIMA, N.; TEIXEIRA, J. A. Novas metodologias para a fermentação alcoólica de soro de queijo. In: CONFERÊNCIA NACIONAL SOBRE A QUALIDADE DO AMBIENTE, 6., 1999, Lisboa. **Actas...** Lisboa: Universidade Federal de Lisboa, 1999. v. 3, p. 271-280.

FERNANDES, L. P.; CANDIDO, R. C.; OLIVEIRA, W. P. Spray drying microencapsulation of *Lippia sidoides* extracts in carbohydrate blends. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 90, n. 3, p. 425-432, July 2012.

FINNEY, J.; BUFFO, R.; REINECCIUS, G. A. Effects of type of atomization and processing temperatures on the physical properties and stability of spray-dried flavors. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 27, n. 3, p. 1008-1114, Apr. 2002.

FRASCARELI, E. C. et al. Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 90, n. 3, p. 413-424, July 2012.

FUCHS, M. et al. Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidized bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 75, n. 1, p. 27-35, July 2006.

GHARSALLAOUI, A. et al. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: an overview. **Food Research International**, Barking, v. 40, n. 9, p. 1107-1121, Nov. 2007.

GOUBET, I.; LE QUERE, J. L.; VOILLEY, A. Retention of aroma compounds by carbohydrates: influence of their physicochemical characteristics and of their physical state. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 48, n. 5, p. 1981-1990, Apr. 1998.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo, 2005. 1018 p.

JAFARI, S. M. et al. Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying. **Drying Technology**, New York, v. 26, n. 7, p. 816-835, 2008.

JAFARI, S. M.; HE, Y.; BHANDARI, B. Encapsulation of nanoparticles of d-limonene by spray drying: role of emulsifiers and emulsifying techniques. **Drying Technology**, New York, v. 25, n. 6, p. 1079-1089, June 2007.

JINAPONG, N.; SUPHANTHARIKA, M.; JAMNONG, P. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 84, n. 2, p. 194-205, 2008.

KHURI, A. I.; CORNELL, J. A. **Response surface: design and analyses**. 2nd ed. New York: M. Dekker, 1996. 510 p.

KRISHNAN, S.; BHOSALE, R.; SINGHAL, R. S. Microencapsulation of cardamom oleoresin: evaluation of blends of gum arabic, maltodextrin and a modified starch as wall materials. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 61, n. 1, p. 95-102, July 2005.

LEIMANN, F. V. et al. Antimicrobial activity of microencapsulated lemongrass essential oil and the effect of experimental parameters on microcapsules size and morphology. **Materials Science and Engineering**, Lausanne, v. 29, n. 2, p. 430-436, Mar. 2009.

LUZ, M. P. **Otimização da produção de bioaroma a partir da fermentação de permeado de soro**. 2010. 104 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

LUZ, M. P. et al. Efeito da concentração de *Propionibacterium freudenreichii* PS-1 na fermentação de permeado de soro. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOPROCESSOS, 17., 2009, Natal. **Anais...** Natal: SINAFERM, 2009. 1 CD-ROM.

MADENE, A. et al. Flavour encapsulation and controlled release: a review. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 41, n. 1, p. 1-21, Jan. 2006.

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

MURÚA-PAGOLA, B. et al. Preparation of starch derivatives using reactive extrusion and evaluation of modified starches as shell materials for encapsulation of flavoring agents by spray drying. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 91 n. 3, p. 380-386, Apr. 2009.

NESTERENKO, A. et al. Vegetable proteins in microencapsulation: a review of recent interventions and their effectiveness. **Industrial Crops and Products**, London, v. 42, n. 3, p. 469-479, Mar. 2013.

PAIK, H. D.; GLATZ, B. A. Propionic acid production by immobilized cells of a propionate-tolerant strain of *Propionibacterium acidipropionici*. **Applied Microbiology**, Washington, v. 42, n. 1, p. 22-27, Oct. 1994.

QUISPE-CONDORI, S.; SALDAÑA, M. D. A.; TEMELLI, F. Microencapsulation of flax oil with zein using spray and freeze drying. **Food Science and Technology**, Trivandrum, v. 44, n. 9, p. 1880-1887, Sept. 2011.

REINECCIUS, G. A. Carbohydrates for flavor encapsulation. **Food Technology**, Chicago, v. 45, n. 1, p. 144-147, Jan. 1991.

_____. **Flavor technology: flavor chemistry and technology**. Boca Raton: Taylor and Francis, 2006. 520 p.

_____. The spray drying of food flavors. **Drying Technology**, New York, v. 22, n. 6, p. 1289-324, Feb. 2004.

_____. _____. In: RISH, S. J.; REINECCIUS, G. A. (Ed.). **Flavor encapsulation**. Washington: American Chemical Society, 1988. p. 55-66. (ACS Symposium Series, 370).

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Campinas: Casa do Pão, 2009. 324 p.

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

SANSONE, F. et al. Maltodextrin/pectin microparticles by spray drying as carrier for nutraceutical extracts. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 105, n. 3, p. 468-76, Aug. 2011.

SHEFER, A.; SHEFER, S. Novel encapsulation system provides controlled release of ingredients. **Food Technology**, Chicago, v. 57, n. 11, p. 40-42, Nov. 2003.

SOUZA, A. S. et al. Influence of spray drying conditions on the physical properties of dried pulp tomato. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 2, p. 291-294, abr./jun. 2009.

_____. Isotermas de adsorção de cápsulas de ácidos graxos de cadeia curta (AGCC): avaliação de modelos matemáticos. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v. 26, n. 2, p. 163-170, 2008.

_____. Retention of short chain fatty acids under drying and storage conditions. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 31, n. 3, p. 801-805, jul./set. 2011.

SOUZA, K. C. B. de; BASSANI, V. L.; SCHAPOVAL, E. E. S. Influence of excipients and technological process on anti-inflammatory activity of quercetin and *Achyrocline satureioides* (Lam.) D.C. extracts by oral route. **Phytomedicine**, Jena, v. 14, n. 2/3, p. 102-108, Nov. 2007.

TEIXEIRA, M. I. et al. Characterization of short chain fatty acid microcapsules produced by spray drying. **Materials Science and Engineering**, Lausanne, v. 24, n. 5, p. 653-658, Nov. 2004.

THIERRY, A. et al. Varied volatile compounds are produced by *Propionibacterium Freudenreichii* in Emmental cheese. **Food Chemistry**, London, v. 87, n. 3, p. 439-446, Sept. 2004.

TONON, R. V.; GROSSO, C. 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**, Barking, v. 44, n. 1, p. 282-289, 2011.

TURCHIULI, C. et al. Oil encapsulation by spray drying and fluidized bed agglomeration. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, London, v. 6, n. 1, p. 29-35, 2005.

YOSHII, H. et al. Flavor release from spray-dried maltodex trin/gum arabic or soy matrices as a function of storage relative humidity. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, London, v. 2, n. 1, p. 55-61, Mar. 2001.

ARTIGO 2

**PROPRIEDADES DE SORÇÃO DE UMIDADE E ESTABILIDADE
TÉRMICA DE BIOAROMA DE QUELJO SUÍÇO
MICROENCAPSULADO POR *SPRAY DRYER***

**Artigo submetido à *Drying Technology* conforme normas da revista
científica**

RESUMO

O efeito do teor de água sobre as temperaturas de transição vítrea de bioaroma de queijo suíço microencapsulado por *spray dryer* foi determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a perda de massa foi determinada por análise termogravimétrica (TGA). Os dados de isoterma de adsorção obtidos foram ajustados com diferentes modelos de sorção comumente aplicados para produtos alimentícios. As micropartículas de bioaroma foram produzidas por secagem por atomização em matriz composta por maltodextrina 20DE e amido modificado (Capsul), na relação de 1:1 (p/p). As isotermas apresentaram comportamento do Tipo II (curva sigmoide) e as curvas de sorção apresentaram o fenômeno de inversão, no qual o conteúdo de umidade de equilíbrio foi maior em altas temperaturas. O modelo matemático de GAB ajustou-se ao comportamento de sorção do bioaroma de queijo suíço microencapsulado por atomização. A análise de calorimetria diferencial de varredura mostrou que o aumento da umidade de equilíbrio (9,8%-55,1%) provocou redução expressiva no valor da Tg (75,5-16,2 °C) das microcápsulas. A partir dos resultados de TGA observou-se que as microcápsulas de bioaroma de queijo suíço apresentaram menor perda de massa e consequente estabilidade térmica em valores de atividades de água intermediários entre 0,33 a 0,53, quando armazenados na mesma temperatura.

Palavras-chave: Higroscopicidade, Umidade de equilíbrio, Microencapsulação.

ABSTRACT

The effect of water content on the glass transition temperature of bioaroma Swiss cheese microencapsulated by spray dryer was determined by differential scanning calorimetry (DSC) and mass loss was determined by thermogravimetric analysis (TGA). The adsorption isotherm data were fitted with different sorption models commonly applied to food products. The bioaroma microparticles were produced by spray drying in a matrix with maltodextrin 20DE and modified starch (Capsul) in 1:1 ratio (w/w). The isotherms showed behavior of Type II (sigmoidal curve), and sorption curves showed the inversion phenomenon in which the equilibrium moisture content was higher at higher temperatures. The GAB model was adjusted on sorption behavior of bioaroma Swiss cheese microencapsulated by spray drying. The analysis of differential scanning calorimetry showed that the increase in moisture (9.8 - 55.1%) resulted in significant reduction in the value of Tg (75.5 - 16.2 °C) of the microcapsules. The results of TGA showed that the microcapsules bioaroma Swiss cheese had lower weight loss and consequent thermal stability values at intermediate water activity (0.33 to 0.53), when stored at the same temperature.

Keywords: Higrscopicity. Equilibrium moisture content. Microencapsulation.

1 INTRODUÇÃO

Para garantir a qualidade da aplicação das microcápsulas em alimentos, o estudo da estabilidade destes produtos é um tema pertinente e relevante, pois as propriedades dos produtos em pó necessitam de monitoramento constante das propriedades funcionais, como a higroscopicidade, bem como do comportamento de sorção em diferentes condições de temperatura e umidade relativa.

Isotermas de sorção são curvas obtidas experimentalmente que descrevem o teor de umidade de equilíbrio em função da atividade de água. São utilizadas para representar o processo de adsorção (ganho de umidade) ou dessorção (retirada de umidade) de um produto armazenado em diferentes umidades relativas. As características de sorção influenciam diretamente a estabilidade no armazenamento de produtos desidratados (AL-MUHTASEB, MCMINN e MAGEE, 2004) e são ferramentas úteis para a determinação das interações termodinâmicas entre a água e os produtos em pó, pois fornecem informações para avaliar o processo de secagem, mistura e armazenamento (GABAS et al., 2000; BERISTAIN et al., 2002).

O efeito da temperatura sobre as isotermas de adsorção é de grande importância, pois os alimentos e aditivos em geral são expostos a diversas temperaturas durante o armazenamento e o processamento. A temperatura pode afetar a mobilidade das moléculas de água e o equilíbrio dinâmico entre o vapor e as fases adsorvidas. Em geral, os investigadores constataram que, para produtos alimentícios, se a atividade de água é mantida constante, o aumento na temperatura provoca uma diminuição na quantidade de água adsorvida (AL-MUHTASEB et al., 2002). A literatura científica apresenta vários modelos matemáticos que descrevem as isotermas de sorção de água em alimentos, aditivos e materiais em geral (LABUZA, 1968; IGLESIAS, CHIRIFE,

LOMBARDI, 1975). Mas, segundo AL-MUHTASEB, MCMINN, MAGEE (2002), nenhuma equação dá resultados precisos ao longo de toda a faixa de atividade de água e para todos os tipos de alimentos e materiais.

Na microencapsulação pelo método de secagem por atomização, uma quantidade expressiva do produto seco pode permanecer em um estado amorfo devido às condições de operação no processo de secagem, principalmente ao tempo de secagem, que pode ser insuficiente para que ocorra a cristalização nas microcápsulas. Dependendo das condições empregadas na secagem, o produto seco obtido pode, ainda, constituir um material cristalino. Contudo, a caracterização entre amorfo e cristalino dependerá das condições de processamento, bem como da composição do material e das propriedades térmicas dos ingredientes individuais apresentados (ROOS et al., 1996; SENOUSSEI et al., 1995; BHANDARI & HOWES, 1999).

A mudança do estado vítreo para o estado “gomoso” ocorre na temperatura de transição vítrea (T_g), que é específica para cada material. Entretanto, plasticizantes, como a água, diminuem a temperatura de transição vítrea (COLLARES et al., 2002). Essa transição é caracterizada como um estado amorfo comum ou estado metaestável não cristalino de um sólido que ocorre em uma transição de fase de segunda ordem, ao longo de uma sucessão de temperaturas, embora um único valor de temperatura seja, muitas vezes, referida (FOX & FLORY, 1950; BHANDARI, et al., 1999).

Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a estabilidade física e térmica do bioaroma de queijo suíço microencapsulado por *spray dryer*, por meio das curvas de isotermas de adsorção, em diferentes temperaturas de armazenamento e ajustar os dados de adsorção obtidos com modelos matemáticos procedentes da literatura.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

O permeado concentrado de soro fermentado em condições otimizadas, por LUZ et al. (2009) e LUZ (2010), foi utilizado como ativo para o processo de microencapsulação por *spray dryer*.

A matriz foi composta por maltodextrina GLOBE® 1920 - 20 DE e amido modificado (Capsul - Snow Flake® E6131), ambos cedidos pela Corn Products, Mogi-Guaçu, SP, Brasil.

2.2 Produção do bioaroma de queijo suíço em pó

As proporções de material de parede citadas no item 2.1.1 e as condições de processo utilizados na produção de microcápsulas de bioaroma de queijo suíço citados no item 2.1.2 foram otimizadas por COSTA et al. (2011), que obtiveram maior retenção de ácidos orgânicos em microcápsulas de permeado de soro lácteo fermentado produzidas por atomização.

2.1.1 Preparo da suspensão

A suspensão de permeado de soro lácteo caracterizada com 5,0% de sólidos totais foi elaborada na relação típica entre material de parede e núcleo de 4:1. Os encapsulantes maltodextrina GLOBE® 1920 (20 DE - Dextrose Equivalente) e amido de milho quimicamente modificado (Capsul Snow Flake® E6131) foram utilizados na relação de 1:1 (p/p). A hidratação dos encapsulantes foi feita em 100 mL de água destilada, durante 12 horas. Após dissolução completa dos encapsulantes, adicionaram-se 100 mL de permeado fermentado à

temperatura de 15 °C e homogeneizado manualmente, até obter uma suspensão uniforme.

2.1.2 Microencapsulação por atomização

A microencapsulação foi realizada em um secador por atomização (*spray dryer*), marca Labmaq do Brasil, modelo MSD 1.0 (Ribeirão Preto, SP, Brasil), com temperaturas de 175 °C do ar de entrada e, aproximadamente, 105 °C do ar de saída, sistema de atomização em bico duplo fluido com abertura de 1,2 mm, vazão de alimentação de 0,96 L h⁻¹ e vazão do ar de entrada de 5,8 x 10⁴ m³ s⁻¹. A pressão do ar comprimido para o fluxo da pulverização foi ajustado a 239,4 Pa. Após produção, o bioaroma de queijo suíço em pó foi armazenado adequadamente em frascos de vidro protegido da exposição à umidade e luz, sob refrigeração (4 °C), até a avaliação do seu comportamento de sorção.

2.2 Isotermas de sorção

As isotermas de adsorção foram determinadas por meio do método gravimétrico estático descrito por SPIESS & WOLF (1987), utilizando soluções saturadas de NaCl, K₂CO₃, MgCl₂, LiCl, Mg(NO₃)₂, KCl e NaNO₃, nas temperaturas de 15 °C, 25 °C, 35 °C e 45 °C. O teor de umidade de equilíbrio em cada atividade de água foi obtido com a média das três repetições. Na Tabela 1 apresentam-se as atividades de água dos sais em função das temperaturas as quais foram utilizadas no experimento.

Tabela 1 Atividade de água dos sais em função da temperatura

Sais	Temperatura (°C)			
	15	25	35	45
	Atividade de água			
LiCl	0,113	0,113	0,113	0,112
MgCl ₂	0,333	0,328	0,321	0,315
K ₂ CO ₃	0,432	0,432	0,432	0,432
Mg(NO ₃) ₂	0,559	0,529	0,499	0,469
NaNO ₃	0,665	0,645	0,625	0,607
NaCl	0,756	0,753	0,749	0,744
KCl	0,859	0,843	0,830	0,816

Fonte: LABUZA (1984)

Na Tabela 2 apresentam-se os modelos matemáticos utilizados para o ajuste do comportamento das isotermas de adsorção do bioaroma de queijo suíço em pó. Os modelos de ajuste foram selecionados de AL-MUHTASEB et al., (2002), os quais mostram a faixa de atividade de água e os respectivos modelos indicados para diferentes produtos alimentícios.

Tabela 2 Modelos matemáticos e respectivas atividades de água, utilizados na descrição do comportamento de sorção do bioaroma de queijo suíço microencapsulado

Modelo	Equação	Aw	Referência
GAB	$X_{eq} = \frac{X_m \cdot C \cdot K_{aw}}{(1 - K_{aw}) \cdot (1 - K_{aw} + C \cdot K_{aw})}$	0,05 - 0,95	Van Den Berg (1985)
Halsey	$X_{eq} = \left(\frac{a}{\ln\left(\frac{1}{aw}\right)} \right)^{\frac{1}{b}}$	0,05 - 0,80	Halsey (1948)
Henderson	$\left(\frac{\ln(1 - aw)}{a} \right)^{\frac{1}{b}}$	0,05 - 0,80	Henderson (1952)
Oswin	$X_{eq} = a \left[\frac{aw}{(1 - aw)} \right]^b$	0,05 - 0,90	Oswin (1946)
Smith	$X_{eq} = a + b \cdot \log(1 - aw)$	0,30 - 0,90	Smith (1947)

em que X_{eq} - umidade de equilíbrio (% b.s.); X_m - teor de umidade na monocamada (% b.s.); C , K - constantes do modelo que estão relacionados com a monocamada e as propriedades das multicamadas, respectivamente (adimensionais); Aw - atividade de água (adimensional); a e b - constantes de ajuste dos modelos.

2.3 Análise estatística dos resultados

Os parâmetros dos modelos matemáticos utilizados na descrição do comportamento de sorção do bioaroma de queijo suíço em pó foram ajustados utilizando-se uma regressão não linear pelo método Quasi-Newton, com critério de convergência de 10^{-4} , utilizando-se o software STATISTICA versão 8.0 (STATSOFT, 2007).

A adequação dos modelos foi analisada com base nos valores percentuais do desvio relativo médio (P), do erro padrão (SE), do coeficiente de

determinação (R^2) e das parcelas residuais, conforme representado pelas Equações 1 e 2.

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{|Y - \tilde{Y}|}{Y} \right) \quad (1)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - \tilde{Y})^2}{DF}}$$

(2)

em que P - percentual do desvio relativo médio (%); n - número de dados observados; SE - erro padrão (%); Y - valor observado; \tilde{Y} - valor estimado pelo modelo e DF - graus de liberdade do modelo.

2.4 Propriedades térmicas

Após atingir o equilíbrio higroscópico, as amostras que alcançaram equilíbrio de umidade na temperatura de 25 °C foram conduzidas hermeticamente para análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).

2.4.1 Temperatura de transição vítrea (T_g)

As amostras foram analisadas em um calorímetro DSC modelo TA 60, (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão). O limite de detecção do aparelho foi 0,3 W, peso da amostra 4-6 mg e uma cápsula vazia foi utilizada como referência. As amostras foram resfriadas de 25 °C a -70 °C, aquecidas de -70 °C a 120 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi obtida na curva de aquecimento, conforme RYAN et al. (2008).

2.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das microcápsulas de bioaroma foi avaliada por análise termogravimétrica em DTA-TG Shimadzu 60 H (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão). As análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio a uma taxa de fluxo de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, com aquecimento de 25° C a 500° C , com uma razão de aquecimento de $10^\circ \text{ C}\cdot\text{min}^{-1}$ (LAVORGNA et al., 2010).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Isoterma de adsorção e modelagem matemática

Os parâmetros ajustados dos modelos de GAB, Halsey, Henderson, Oswin e Smith e os parâmetros estatísticos para analisar o grau de adequação dos modelos são apresentados na Tabela 3. Observou-se que os ajustes dos modelos de GAB, Oswin e Smith apresentaram valores de R^2 mais elevados ($\geq 0,980$), para todas as temperaturas, do que os modelos de Halsey e Henderson. No entanto, a adequação de modelos não lineares não pode ser analisada exclusivamente pelo coeficiente de determinação.

De acordo com MOHAPATRA & RAO (2005), valores de P abaixo de 10% indicam boa adequação do modelo para fins práticos. Este requisito também foi atendido em todas as temperaturas estudadas, para os modelos de GAB, Oswin e Smith. Em relação ao erro padrão (SE), valores mais baixos indicam maior capacidade de o modelo descrever o fenômeno estudado. Observou-se que o ajuste do modelo de GAB apresentou os menores valores de SE, quando comparado com os demais modelos e, portanto, foi o modelo que melhor se adequou à descrição do comportamento de sorção do bioaroma de queijo suíço microencapsulado por atomização.

MCMINN & MAGEE (1999) e TIMMERMANN et al., (2001) relataram que o modelo matemático de Guggenheim–Anderson–de Boer, ou GAB, representa adequadamente as isotermas de sorção de materiais ricos em amido. PEREZ-ALONSO et al. (2006) determinaram as isotermas de adsorção para diversos biopolímeros (goma arábica, goma mesquita e maltodextrina) e concluíram que o modelo de GAB é adequado na descrição das curvas de sorção destes materiais. VIGANÓ et al. (2012) obtiveram bons ajustes utilizando o

modelo de GAB para descrever as isotermas de adsorção para polpa de abacaxi em pó, obtida por atomização com adição de maltodextrina como agente carreador. FRASCARELI et al. (2012) também obtiveram bons ajustes utilizando o modelo de GAB na descrição das curvas de sorção de microcápsulas de óleo de café encapsulado com maltodextrina, goma arábica e proteína do soro de leite.

Tabela 3 Parâmetros dos modelos matemáticos ajustados e parâmetros estatísticos para a avaliação da adequação dos modelos ao comportamento de sorção do bioaroma em pó.

Modelo		Temperatura (°C)			
		15	25	35	45
GAB	Xm	13,763	17,796	23,972	32,039
	C	9,943	8,865	6,114	5,323
	K	0,894	0,821	0,718	0,593
	P (%)	5,577	2,518	3,335	4,405
	SE (%b.s.)	1,649	0,950	1,038	1,525
	R ²	0,997	0,999	0,998	0,996
Halsey	A	-0,247	-0,267	-0,376	-0,247
	R	0,024	0,023	0,030	0,019
	P (%)	28,723	31,338	32,509	33,249
	SE (%b.s.)	10,412	12,741	14,379	15,672
	R ²	0,898	0,815	0,737	0,640
Henderson	A	0,178	0,172	0,160	0,158
	B	0,188	0,181	0,184	0,178
	P (%)	13,997	20,090	22,762	25,676
	SE (%b.s.)	3,993	6,337	8,226	10,231
	R ²	0,985	0,957	0,922	0,865
Oswin	A	22,342	25,914	28,126	29,987
	B	0,523	0,455	0,421	0,391
	P (%)	6,059	2,332	6,137	8,634
	SE (%b.s.)	1,890	1,221	2,329	3,348
	R ²	0,997	0,998	0,994	0,986
Smith	A	4,204	7,611	9,510	11,466
	B	-26,459	-25,837	-25,824	-25,401
	P (%)	6,197	2,510	6,298	9,535

SE (%b.s.)	1,976	1,130	2,653	4,092
R ²	0,997	0,997	0,992	0,980

As isotermas de adsorção do bioaroma de queijo suíço microencapsulado ajustadas pelo modelo de GAB, em diferentes temperaturas, são apresentadas na Figura 1. As amostras apresentaram comportamento do Tipo II, sigmoidal, de acordo com a classificação de BRUNAUER et al., (1940).

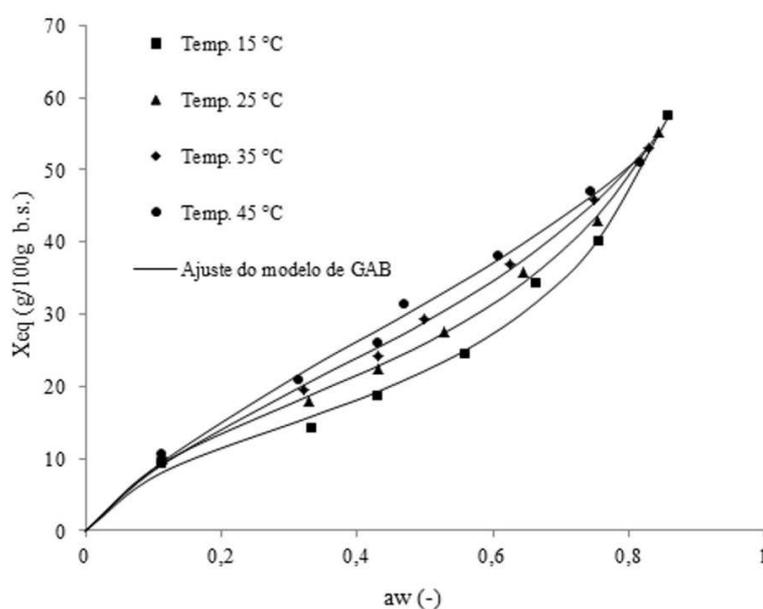


Figura 1 Isotermas de adsorção do bioaroma de queijo suíço em pó

As isotermas de adsorção para produtos ricos em amido são do tipo sigmoidal e apresentam dependência com a temperatura, pois, em geral, a capacidade de sorção diminui com o aumento da temperatura (MCMINN, ALMUHTASEB e MAGEE, 2005). Isotermas de biopolímeros, como, por exemplo, a maltodextrina, também apresentam curvas do tipo sigmoidal (PEREZ-ALONSO et al., 2006). FRASCARELI et al. (2012) obtiveram isotermas do tipo sigmoidal para microcápsulas de óleo de café encapsuladas com maltodextrina e

proteína do soro de leite. Resultados semelhantes foram encontrados para microcápsulas de óleo de casca de laranja encapsulados com goma de algaroba (BERISTAIN, AZUARA e VERNON-CARTER, 2002), para microcápsulas de óleo de laranja encapsuladas com misturas de goma arábica, amido modificado e maltodextrina (ASCHERI, 1999) e para clorofila microencapsulada com goma arábica, maltodextrina e proteína isolada de soja (COMUNIAN et al., 2011).

O bioaroma de queijo suíço em pó tem amido quimicamente modificado e maltodextrina atuando como agentes encapsulantes e, portanto, o seu comportamento de sorção é explicado por meio do comportamento de sorção destes biopolímeros. Observou-se que o produto apresentou comportamento higroscópico e foram identificadas, visualmente, mudanças na estrutura física das amostras de bioaroma em pó após a obtenção da umidade de equilíbrio que corresponderam a uma transformação do “estado vítreo” para o estado “gomoso”, em ambiente de alta umidade relativa.

Com os dados apresentados na Tabela 3, observou-se que o parâmetro C do modelo de GAB diminuiu com o aumento da temperatura com uma variação de 9,943-5,323. PEREZ-ALONSO et al. (2006), ao estudarem o comportamento de sorção para um sistema constituído unicamente de maltodextrina, obtiveram uma mesma tendência no comportamento de sorção. Aqueles autores observaram que o parâmetro C do modelo de GAB diminuiu com o aumento da temperatura e, para uma faixa de temperatura de 25 °C a 40 °C, a variação do valor de C foi de 12,72 a 5,26.

AL-MUHTASEB et al.(2004) estudaram o comportamento de sorção de amido em pó de batata e observaram que, para uma faixa de temperatura de 30 °C a 60 °C, o parâmetro K diminuiu com o aumento da temperatura e apresentou uma variação de 0,907 a 0,889. Os resultados obtidos por aqueles autores corroboraram os obtidos neste estudo. É descrito que o teor de umidade da monocamada (X_m) para um sistema contendo apenas maltodextrina (PEREZ-

ALONSO et al. 2006) e amido em pó de batata (AL-MUHTASEB, MCMINN e MAGEE, 2004) diminuí com o aumento da temperatura. SOUZA et al. (2008) verificaram que os valores de X_m diminuíram expressivamente com o aumento da temperatura no comportamento de isotermas de adsorção de cápsulas de ácidos graxos de cadeia curta constituídas de maltodextrina. Entretanto, os resultados apresentados neste trabalho denotaram um efeito inverso, ou seja, o conteúdo de umidade de equilíbrio foi maior em altas temperaturas.

Genericamente, o teor de umidade deve diminuir com o aumento da temperatura, considerando um valor de atividade de água constante, sendo este princípio estabelecido pelas leis da termodinâmica (IGLESIAS & CHIRIFE, 1982; LEUNG, 1986). TAKEITI et al. (2010) determinaram as isotermas de adsorção por método dinâmico de maltodextrina de 20 DE e observaram o mesmo fenômeno de inversão na ordem das curvas. Resultados semelhantes também foram relatados em outros trabalhos (SARAVACOS et al., 1986; ABDELHAQ e LABUZA, 1987; TSAMI et al., 1990; PÉREZ-ALONSO et al., 2006). Em todos os trabalhos citados, os autores esclarecem que este comportamento pode ser atribuído a alimentos ricos em açúcares simples que, quando expostos a temperaturas elevadas, sofrem um aumento na solubilização de tais açúcares. Consequentemente, ocorre a conversão de açúcares cristalinos em açúcares solubilizados e este evento resulta em mais água disponível no alimento e em menor atividade de água. Dessa forma, determinados biopolímeros, como a maltodextrina (PEREZ-ALONSO et al., 2006; TAKEITI et al., 2010), apresentam um fenômeno de inversão no efeito da temperatura, que ocasiona um aumento na quantidade de água adsorvida quando a temperatura é aumentada. Assim, para biopolímeros, como a maltodextrina, o processo não envolve apenas adsorção, mas também mudanças estruturais na matriz do polímero, devido ao intumescimento e às mudanças de fase dos açúcares simples, que passaram da forma cristalina para a forma solúvel. Inicialmente, o

fenômeno era caracterizado como adsorptivo, mas passou a ter um maior caráter absorptivo e, deve-se ressaltar, a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura.

BONILLA et al. (2010) obtiveram isotermas de adsorção de microcápsulas de óleo de canola com diferentes biopolímeros como material de parede e constataram que o teor de umidade de equilíbrio das microcápsulas aumentou à medida que a atividade de água aumentava, sendo o ganho de umidade maior em temperaturas mais baixas, devido à natureza exotérmica do processo de adsorção.

Segundo URQUHART (1959), citado por AL-MUHTASEB, MCMINN e MAGEE (2004), o fenômeno de adsorção em um polissacarídeo é atribuído às ligações de hidrogênio da água com grupos hidroxílicos disponíveis na região amorfa do substrato e na superfície de regiões cristalinas. As regiões tipicamente cristalinas são resistentes à penetração do solvente e, por isso, a água afeta a estrutura, atuando como um plasticizante das regiões amorfas. Em baixas atividades de água, o efeito plasticizante é muito pequeno e a mobilidade da cadeia polimérica é restrita. Com o aumento da atividade de água, entretanto, a umidade absorvida causa um intumescimento do biopolímero e o grau de cristalinidade diminui, havendo um aumento da disponibilidade de grupos polares para as moléculas de água. Esse aumento da atividade de água torna o polissacarídeo altamente intumescido, formando uma solução devido ao efeito plasticizante (AL-MUHTASEB et al., 2004). PEREZ-ALONSO et al. (2006) afirmam que a conformação e a topologia da molécula, além dos sítios hidrofílicos/hidrofóbicos adsorvidos na interface, também são importantes na consideração e na interpretação da inversão das curvas de sorção.

3.2 Temperatura de transição vítrea (Tg) e atividade de água

A fim de obter as condições críticas de armazenamento para microcápsulas de bioaroma de queijo suíço, as isotermas de sorção e os dados de temperatura de transição vítrea foram representados em função da a_w , e os valores críticos de atividade de água e conteúdo de umidade foram obtidos considerando uma temperatura ambiente de 25 °C. Na Figura 2 verifica-se a redução da Tg obtida com o aumento da a_w das microcápsulas de bioaroma de queijo suíço.

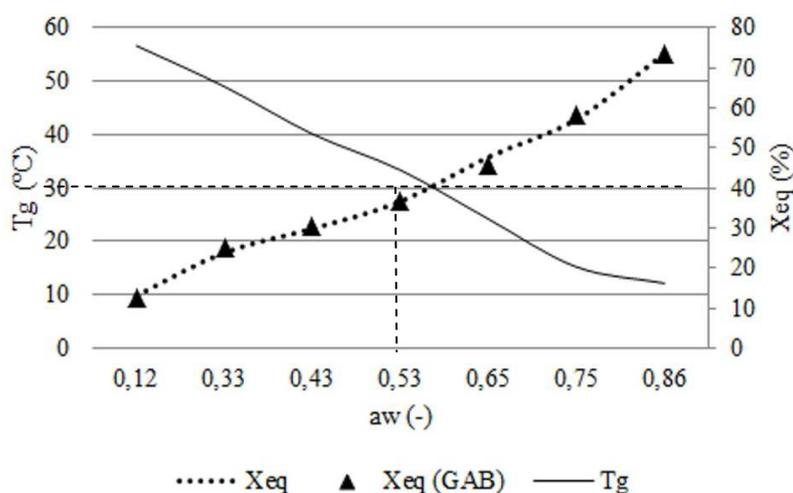


Figura 2 Variação da temperatura de transição vítrea (linha sólida) e da umidade de equilíbrio (linha pontilhada), em função da atividade de água das microcápsulas de bioaroma de queijo suíço

Comportamentos semelhantes foram observados por vários autores (MRAD et al., 2012; PERDOMO et al., 2009; TONON et al., 2009) que avaliaram a variação da temperatura de transição vítrea em função da umidade

para amostras de amido de mandioca, suco de açaí, maçã e pera. Segundo LEITE et al. (2005), a água provoca uma redução drástica na Tg de polímeros alimentícios e a presença de traços de água pode significar reduções significativas no valor da Tg. Muitas pesquisas têm associado os dados de isotermas de sorção à temperatura de transição vítrea, a fim de obter condições críticas para o armazenamento de alimentos (ROOS, 1993; MORAGA et al., 2004; MORAGA et al., 2006; KUROZAWA et al., 2009; TONON et al., 2009).

Produtos amorfos, em geral, sofrem efeito de plastificação pela água e, nesse caso, o teor de água tem forte influência sobre a sua temperatura de transição vítrea, de modo que o decréscimo do valor da Tg advém da presença de água em sistemas amorfos, a qual resulta no aumento da mobilidade molecular (BAIRD & TAYLOR, 2012).

O teor de água crítico é o valor em que a temperatura de transição vítrea do produto é igual à temperatura ambiente. Neste estudo, os valores da atividade de água e da umidade de equilíbrio críticos foram de 0,64% e 35%, respectivamente, e, nestas interseções, o valor da temperatura de transição vítrea foi próximo de 35 °C. Acima desta temperatura, os pós amorfos são susceptíveis à deterioração e ocorrem mudanças físicas, como rigidez, colapso e endurecimento, o que resulta em perdas de qualidade. Em valores de Aw elevados (0,75 e 0,86), foi possível visualizar o efeito da plastificação da água sobre o amido modificado e a maltodextrina, devido aos baixos valores de temperatura de transição vítrea (Figura 2).

As moléculas de amilose em umidades elevadas tendem a se orientar paralelamente, devido à sua linearidade, aproximando-se o suficiente para formação de ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes (SHIMAZU et al., 2007).

De acordo com RAHMAN (2006), a temperatura de transição vítrea de produtos alimentícios depende não somente da quantidade de água presente no alimento, mas também da estrutura de cada constituinte e do peso molecular dos materiais que compõem o produto.

3.3 Análise termogravimétrica

Na Tabela 4 apresenta-se o primeiro estágio de decomposição térmica com as temperaturas inicial e final de decomposição térmica (Tonset [°C] e Tendset [°C]), temperatura máxima de decomposição (DTGmáx [°C]) e percentual de perda de massa (% PM), a 500 °C, para microcápsulas de bioaroma de queijo suíço, em função dos valores críticos de atividade de água obtidos na determinação da isoterma de sorção obtida na temperatura de 25 °C. A análise termogravimétrica (TGA) e a derivada termogravimétrica (DTG) mostraram três estágios de decomposição para todas as amostras analisadas.

O primeiro estágio foi observado em 31,29 °C a 91,75 °C, correspondendo à perda de água e voláteis (MA et al., 2005; MARTÍNEZ-CAMACHO et al., 2010). A perda de água sucedida neste estágio corresponde, possivelmente, ao conteúdo de umidade crítica das microcápsulas, que variou de 9,86% a 55,15%, acrescida dos ácidos orgânicos voláteis adsorvidos (não encapsulados) nas superfícies das microcápsulas. Verificou-se que as amostras com baixa umidade de equilíbrio (17,92 %) apresentaram menor percentual de perda de massa (1,34%) e maior temperatura inicial (Tonset), quando comparada às demais amostras. Isso indica uma maior estabilidade térmica das microcápsulas, quando armazenadas a baixas atividades de água. De acordo com CANEVAROLO et al. (2003), quanto menor for o intervalo de variação da porcentagem de perda de massa (% PM), mais estável é o material à decomposição térmica. Assim, os resultados obtidos neste trabalho sugerem que

as amostras com umidade de equilíbrio de 17,92% apresentaram maior estabilidade térmica no primeiro estágio de decomposição.

Tabela 4 Primeiro estágio da análise termogravimétrica de microcápsulas de bioaroma de queijo suíço em conteúdos de umidade crítica diferentes

Amostras	X _{eq} (%)	Primeiro estágio			
		T _{onset} (°C)	DTG _{max} (°C)	T _{endset} (°C)	(%) PM (T _{onset} - T _{endset})
1	9,86	42,37	60,18	85,73	2,80
2	17,92	47,88	60,73	81,88	1,34
3	22,39	40,53	54,47	79,32	2,08
4	27,46	41,70	62,40	91,75	2,74
5	35,80	40,26	54,42	77,83	2,62
6	42,85	33,52	36,28	70,62	3,21
7	55,16	31,29	46,20	65,22	4,30

O aumento gradual de temperatura pode promover mudanças na conformação molecular, de forma a possibilitar a formação de interações intramoleculares, promovendo um possível aumento na estabilidade térmica das microcápsulas. Com exceção da amostra 1, esta inferência pode ser aplicada para as amostras com umidade de equilíbrio intermediária (27,46 %), em que foi verificada maior estabilidade térmica, quando comparada às demais amostras, devido à menor perda de massa, conforme o segundo e o terceiro estágio de decomposição térmica (Tabela 5).

Tabela 5 Segundo e terceiro estágios da análise termogravimétrica de microcápsulas de bioaroma de queijo suíço em conteúdos de umidade crítica diferentes

Amostras	Xeq (%)	Segundo estágio				Terceiro estágio			
		T _{onset} (°C)	DTG _{max} (°C)	T _{endset} (°C)	(%) PM (T _{onset} -T _{endset})	T _{onset} (°C)	DTG _{max} (°C)	T _{endset} (°C)	(%) PM (T _{onset} -T _{endset})
1	9,863178	261,78	297,86	330,59	78,94	389,29	403,17	438,41	13,17
2	17,92029	266,82	301,95	328,32	75,46	393,98	410,44	434,42	13,79
3	22,38738	270,66	303,04	326,53	78,19	396,97	412,17	428,28	13,36
4	27,46121	253,84	299,57	330,82	60,08	395,79	403,45	438,08	8,27
5	35,7983	268,02	299,02	338,43	78,64	381,61	401,34	445,85	12,05
6	42,84752	269,02	302,59	325,56	72,36	410,72	416,10	433,34	16,60
7	55,15753	274,55	305,38	324,94	81,05	412,87	425,70	439,96	12,39

Os resultados de TGA corroboraram as conclusões obtidas a partir de alguns dados de DSC. Observou-se que a termoestabilidade das microcápsulas de bioaroma de queijo suíço foi obtida em valores de atividades de água intermediários, que variaram entre 0,33 e 0,53, considerando uma mesma temperatura de armazenamento.

5 CONCLUSÃO

O modelo matemático de GAB é estatisticamente adequado para a representação do comportamento de sorção do bioaroma de queijo suíço microencapsulado por atomização. As isotermas apresentaram comportamento do Tipo II (curva sigmoidal). As curvas de sorção apresentaram o fenômeno de inversão em sua ordem, ou seja, o conteúdo de umidade de equilíbrio é maior em altas temperaturas. A análise de calorimetria diferencial de varredura mostrou que o aumento da umidade de equilíbrio provocou redução expressiva no valor da Tg das microcápsulas e os resultados de TGA corroboraram as conclusões tiradas a partir de alguns dados de DSC. Observou-se um aumento da estabilidade térmica das microcápsulas de bioaroma de queijo suíço em valores de atividades de água próximos de 17,9% e 27,4%.

O bioaroma de queijo suíço em pó é um produto altamente higroscópico e necessita de condições especiais de armazenamento para garantia tecnológica de sua aplicação, sendo indicado seu armazenamento em baixas umidades relativas (17,9%-27,4%).

REFERÊNCIAS

ABDELHAQ, E. H.; LABUZA, T. P. Air drying characteristics of apricots. **Journal of Food Science**, v. 52, n.2, p. 342 – 345, 360, 1987.

AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Moisture Sorption Isotherm Characteristics of Food Products: a Review. **Trans IChemE**, vol. 80, part. C, p. 118-128, 2002.

AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 1. Mathematical description of experimental data. **Journal of Food Engineering**, 61(3), 297–307, 2004.

ASCHERI, D.P.R. Water adsorption characteristics and stability of orange essential oil microcapsules in the wall material selection. **Science and Food Technology**, 19, p. 367–373, 1999.

BAIRD, J. A.; TAYLOR, L. S. Evaluation of amorphous solid dispersion properties using thermal analysis techniques. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 64, p. 396-421, 2012.

BERISTAIN, C. I.; GARCIA, H. S.; VERNON-CARTER, E. J. Spray-dried Encapsulation of Cardamom (*Elettaria cardamomum*) Essential Oil with Mesquite (*Prosopis juli-ora*) Gum. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technology**, v. 34, p. 398-401, 2001.

BERISTAIN, C. I.; AZUARA, E.; VERNON-CARTER, E. J. Effect of water activity on the stability to oxidation of spray-dried encapsulated orange peel oil using mesquite gum (*Prosopisjuliflora*) as wall material. **Journal of Food Science**, 67, 206–211, 2002.

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

BONILLA, E.; AZUARA, E.; BERISTAIN, C. I.; VERNON-CARTER, E. J. Predicting suitable storage conditions for spray-dried microcapsules formed with different biopolymer matrices. **Food Hydrocolloids**, v 24, p. 633-640, 2010.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; TELLER, E. On a theory of Van der Waals adsorption of gasses. **Journal of the American Chemists Society**, (62), 1723–1732. 1940.

CANEVAROLO Jr., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2003. 488 p.

COMUNIAN, T. A.; MONTERREY-QUINTERO, E. S.; THOMAZINI, M. Assessment of production efficiency, physicochemical properties and storage stability of spray-dried chlorophyllide, a natural food colourant, using gum Arabic, maltodextrin and soy protein isolate-based carrier systems. **International Journal of Food Science and Technology**, 46, p. 1259–1265, 2011.

COLLARES, F. P.; KIECKBUSCH, T. G.; FINZER, J. R. D. Review: Glass Transition in Food Products. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 5, p. 117-130, 2002.

COSTA, J.M.G., SILVA.E.K.,BORGES, S.V., ALVES, J.G.L.F., MALTA, M.R., 2011. Determination of organic acids in fermented whey permeate microcapsule produced by atomization using HPLC as method. XIX International Conference on Bioencapsulation, Amboise, France: 104-105.

FINNEY, J.; BUFFO, R.; REINECCIUS, G. A. Effect of type of atomization and processing temperatures on the physical properties and stability of spray-dried flavors. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 3, p. 1108-1114, 2002.

FRASCARELI, E. C.; SILVA, V. M.; TONON, R. V.; HUBINGER, M. D. Determination of critical storage conditions of coffee oil microcapsules by coupling water sorption isotherms and glass transition temperature.

International Journal of Food Science and Technology, v. 47, p. 1044-1054, 2012.

FOX, T. G.; FLORY, P. J. Second-order transition temperature and related properties of polystyrene I influence of molecular weight. **Journal of Applied Physics**, v. 21, p. 581-591, 1950.

GABAS, A. L.; MENEGALLI, F. C.; TELIS, R. J. Water sorption enthalpy-entropy compensation based on isotherms of plum skin and pulp. **Journal of Food Science**, 65, 680–684. 2000.

HALSEY, G. Physical adsorption on non-uniform surfaces, *J Chem Phys*, 16: 931–937. 1948.

HENDERSON, S. M. A basic concept of equilibrium moisture, *Agric Engng*, 33: 29–32. 1952.

IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J.; LOMBARDI, J. L. An equation for correlating equilibrium moisture content in foods. **Food Technology**. 10:289–294. 1975.

IGLESIAS, H. A., CHIRIFE, J. **Handbook of food isotherms**. New York, USA: Academic Press. 1982.

KUROZAWA, L.E., PARK, K.J., HUBINGER, M.D. Effect of maltodextrin and gum Arabic on water sorption and glass transition temperature of spray dried chicken meat hydrolysate protein. **Journal of Food Engineering**, v. 91, n. 2, p. 287-296, 2009.

LABUZA, T. P. Practical aspects of isotherm measurement and use, **Moisture Sorptions** (Am Assoc Cereal Chemists, St Paul, USA). 1984.

LABUZA, T. P. Sorption phenomena in foods. **Food Technol.** 22:15–24. 1968.

LAVORGNA, M.; PISCITELLI, F.; MANGIACAPRAA, P.; BUONOCORE, G.G. Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 291–298, 2010.

LEITE, J. T. C.; MURR, F. E. X.; PARK, K. J. Transições de fases em alimentos: influência no processamento e na armazenagem. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 7, n. 1, p.83-96, 2005.

LEUNG, H. K. Water activity and other colligative properties of foods. In: **Physical and chemical properties of food**. M. R. Okos (ed.), ASAE, St. Joseph, Michigan, p. 138-185, 1986.

LUZ, M. P.; ALVES, J. G. L. F.; BATISTA, L. R.; BORGES, S. V. Efeito da Concentração de *Propionibacterium freudenreichii* PS-1 na Fermentação de Permeado de Soro. In: XVII SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOPROCESSOS (XVII SINAFERM), 2009. **Anais...**Natal/RN, 2009.

LUZ, M. P. **Otimização da produção de bioaroma a partir da fermentação de permeado de soro**. 2010. 104 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais.

MA, X. F.; YU, J. G.; MA, Y. B. Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic wheat flour. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 111-116, 2005.

MARTÍNEZ-CAMACHO, A. P.; CORTEZ-ROCHA, M. O.; EZQUERRA-BRAUER, J. M.; GRACIANO-VERDUGO, A. Z.; RODRIGUEZ-FÉLIX, F.; CASTILLO-ORTEGA, M. M.; YÉPIZ-GÓMEZ, M. S.; PLASCENCIA-JATOME, M. Chitosan composite films: Thermal, structural, mechanical and antifungal properties. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 82, p. 305-315, 2010.

MRAD, N. D.; BONAZZI, C.; COURTOIS, F.; KECHAOU, N.; MIHOUBI, N. B. Moisture desorption isotherms and glass transition temperatures of osmo-dehydrated apple and pear. **Food and Bioproducts Processing**, In Press.

MCMINN, W. A. M.; AL-MUHTASEB, A. H.; MAGEE T.R.A. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Food Research International**, v. 38, p. 505-510, 2005.

MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Studies on the effect of temperature on the moisture sorption characteristics of potatoes. **Journal of Food Process Engineering**, v. 22, p. 113-128, 1999.

MOHAPATRA, D.; RAO, P.S.A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, 66, 513–518. 2005.

MORAGA, G.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N.; CHIRALT, A. Water sorption isotherms and glass transition in strawberry. **Journal of Food Engineering**, v. 62, n. 4, p.315-321, 2004.

MORAGA, G.; Martínez-Navarrete, N.; Chiralt, A. Water sorption isotherms and phase transitions in kiwifruit. **Journal of Food Engineering**, v. 72, n. 2, p. 147-156, 2006.

OSWIN, C. R. The kinetics of package life III. The Isotherm. **J ChemIndust**, v.65, p.419-421, 1946.

PERDOMO, J.; COVA, A.; SANDOVAL, A. J.; GARCÍA, L.; LAREDO, E.; MÜLLER, A.J. Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v.76, p.305–313, 2009.

PEREZ-ALONSO, C.; BERISTAIN, C. I.; LOBATO-CALLEROS, C.; RODRIGUEZHUEZO, M.E.; VERNON-CARTER, E.J. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 4, p. 753-760, 2006.

RYAN, M.; MCEVOY, E.; DUIGNAN, S.; CROWLEY, C.; FENELON, M.; O'CALLAGHAN, D. M. Thermal stability of soy protein isolate and hydrolysate ingredients. **Food Chemistry**, v.108, p. 503–510, 2008.

RAHMAN, M.S. State diagram of foods: its potential use in food processing and product stability. **Trends in Food Science & Technology**, v.17, p.129-141, 2006.

ROOS, Y.H. Water activity and physical state effects on amorphous food stability. **Journal of Food Processes and Preservation**, v. 16, n. 6, p. 433-447, 1993.

ROOS, Y. H.; KAREL, M.; KOKINI, J. L. Glass transitions in low moisture and frozen foods: effect on shelf life and quality. **Food Technology**, p. 95-108, 1996.

SARAVACOS, G. D., TSIOURVAS, D. A.; TSAMI, E. Effect of temperature on the water adsorption isotherm of Sultana raisins. **Journal of Food Science**, v. 512, p. 381 – 383; 387, 1986.

SENOUSSI, A.; DUMOULIN, E. D.; BERK, Z. Retention of diacetyl in milk during spray-drying and storage. **Journal of Food Science**, v. 60, n. 5, p. 894-905, 1995.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 28, n. 1, p. 79-88, 2007.

SMITH, S. E. The sorption of water vapour by high polymers, *J Am ChemSoc*, 69: 646. 1947.

SOUZA, A. S.; BORGES, S. V.; ROCHA-LEÃO, M. H.; CIRILLO, M. A.; Isotermas de adsorção de cápsulas de ácidos graxos de cadeia curta (AGCC): Avaliação de modelos matemáticos. **Boletim do Centro de Processamento de Alimentos**, v. 26, n. 2, 2008.

SPIESS, W. E. L.; WOLF, W. Critical evaluation of methods to determine moisture sorption isotherms. In: ROCKLAND, L. B.; BEUCHAT, L. R. (ed.)

Water activity: theory and applications to food. New York: Marcel Dekker, p. 215-233, 1987.

TAKEITI, C. Y.; KIECKBUSCH, T. G.; QUEIROZ, F. P. C. Morphological and Physicochemical Characterization of Commercial Maltodextrins with Different Degrees of Dextrose-Equivalent. **International Journal of Food Properties**, v. 13, n. 2, p. 411-425, 2010.

TIMMERMANN, E. O.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? **Journal of Food Engineering**, 48, 19–31, 2001.

TONON, R. V.; BARONI, A. F.; BRABET, C.; GIBERT, O.; PALLET, D.; HUBINGER, M. D. Water sorption and glass transition temperature of spray dried acai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. **Journal of Food Engineering**, v. 94, p. 215-221, 2009.

TSAMI, E.; MAROULIS, Z. B.; MORUNOS-KOURIS, D.; SARAVACOS, G. D. Heat of sorption of water in dried fruits. **International Journal of Food Science and Technology**, 25, 350–359. 1990.

URQUHART, A. R. Sorption water by cellulose and starch. In: HONEYMAN, J. (Ed.). **Recent advances in the chemistry of cellulose and starch**, p. 240 – 264, London: Heywood; Company, 1959.

VAN DEN BERG, C. Development of B.E.T. like models for sorption of water of foods; theory and relevance. In D. Simatos & J.L. Multon (Eds). **Properties of water in foods**. (pp.119-135). Dordrecht: MartinusNijhoff Publishers, 1985.

VIGANÓ, J.; AZUARA, E.; TELIS, V. R. N.; BERISTAIN, C. I.; MARIBEL JIMÉNEZ, M. I.; TELIS-ROMERO, J. Role of enthalpy and entropy in moisture sorption behavior of pineapple pulp powder produced by different drying methods. **Thermochimica Acta**. 528, p. 63– 71, 2012.

ARTIGO 3

**INFLUENCE OF THE ADDITION OF MICROENCAPSULATED SWISS
CHEESE BIOAROMA ON THE TECHNICAL AND SENSORY
QUALITIES OF CHEESE BREAD**

**Artigo submetido à International Journal of Food Science and Technology
conforme normas da revista científica.**

ABSTRACT

The bioaroma of Swiss cheese is a natural flavouring that is obtained by the fermentation of whey permeate by *Propionibacterium freudenreichii* PS-1 cells and subsequent microencapsulation by spray drying. It is a new additive for the food industry. It is a flavouring powder with high value and wide applicability. The objective of this study was to evaluate the influence of the powdered bioaroma of Swiss cheese in different concentrations on the technical and sensory qualities of cheese bread. The consumers evaluated the appearance, colour, aroma, flavour, texture and overall acceptability of the samples using a hedonic scale of nine points in a single section. The results were subjected to analysis of variance and the Tukey test. The methodology of the internal preference mapping was applied. The addition of the powdered bioaroma negatively influenced the technical quality parameters of density, specific volume, colour and moisture content. Texture, a main parameter of acceptance, improved with increasing flavouring concentration. The multidimensional preference analysis confirmed the ANOVA results, allowing for the clear observation of the segmentation of consumers according to the sensory characteristics of the samples. Adjusted statistically, consumers showed a preference for sample D (6.6% bioaroma), followed by sample C (4.4% bioaroma).

Keywords: microencapsulation, starch, firmness, internal preference mapping.

1. INTRODUCTION

The determination of consumer acceptance is a crucial part in the process of developing or improving products. The acceptance of food products in the market depends on their quality and aroma, key attributes that determine the choice and consumption by consumers (Kälviäinen et al., 2003; King et al., 2010; Jensen et al.; 2011). Flavour is the sensory attribute most appreciated in food. Its perception depends on a series of sensory responses, but the factor that has the greatest influence is aroma (Sidel et al., 2000).

Currently, consumers are demanding 'natural' and 'healthy' products, leading to the production of aromas through biotechnological synthesis (Demyttenaere and Kimpe, 2001) that can be labelled as natural compounds (Araújo et al. 2002).

In Brazil, the National Health Surveillance Agency (ANVISA) defines natural flavouring substances as obtained exclusively by physical, microbiological or enzymatic methods from animal or vegetable products acceptable for human consumption. They are odoriferous and/or sapid substances in their natural state or after roasting, cooking, fermentation, enrichment, or other enzymatic treatment (BRASIL, 2007). The laws of the United States and European countries define natural aroma compounds as those obtained by physical, enzymatic or microbial methods and must be identical to those that already exist in nature to be legally labelled as 'natural' (Serra et al ., 2005).

Ultrafiltered whey permeate is a liquid substrate and waste stream in milk processing. It is rich in lactose, minerals and vitamins. Its lactose fermentation with *Propionibacterium freudenreichii* PS-1 cells yields short chain organic acids (e.g., propionic, acetic and lactic acids), the main constituents of the flavour of Swiss cheese (Teixeira et al., 2004, Thierry et al.,

2004, Souza et al., 2011), that may have interesting and valuable applications in various products, thereby adding greater value to the permeate/ultrafiltrate.

For the preservation and protection of aromatic compounds that are highly volatile and unstable when exposed to light, moisture and oxygen, the organic acids present in the fermented whey permeate were microencapsulated (Park and Yeo, 2004). Microencapsulation is the process of physically coating a substance (e.g., small solid particles, droplets of liquids or gases), called the active material or core, with a wall material or encapsulating agent that has the function of fully or partially isolating the environment to form capsules. (Krasaekoopt et al., 2003; Bayram et al., 2005; Gharsallaoui et al., 2007). Atomisation (spray-drying) is the most commonly used technique for the production of encapsulated flavours in the form of dry powders (Finney, Buffo, Reineccius, 2002; Sootitawat et al., 2005, Madene et al., 2006; Turchiuli et al., 2006; Baranauskienė et al., 2006).

The process of microencapsulating the bioaroma of Swiss cheese will supply a new additive to the food industry. The flavouring powder, classified as a natural product of high value, could have wide applicability in a range of food products, such as bakery items, pasta, and ice cream. The use of this flavouring in cheese bread is an application of interest.

Cheese bread is a traditional food from Minas Gerais that is appreciated all over the Brazilian territory and internationally. The product is marketed in the United States, England, Germany, France, Italy, Portugal, Spain, Japan, Argentina and other countries (Aplevicz and Demiate, 2007). Cheese bread is made by mixing flour with water or milk, followed by the addition of cheese, fat and salt. Optional ingredients, such as eggs and various types of powder, are sometimes added. There is a technological standard and quality standard due to the wide variety of optional ingredients that can be used (Minim et al., 2000). Advances in industrialisation have led to the development of various

formulations that contain mashed potatoes, corn flour, fillings and flavourings (Pereira et al. 2004).

The objective of this study was to evaluate the influence of the addition of Swiss cheese bioaroma microcapsules on the technical and sensory qualities of cheese bread.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

The ingredients for the production of the cheese breads, namely cassava starch, sour cassava starch, Minas cheese, milk, eggs, salt and margarine, were purchased from local trade stores in Lavras, Minas Gerais, Brazil. The Swiss cheese bioaroma powder was obtained by spray drying whey permeate fermented by *Propionibacterium freudenreichii* PS-1. Modified starch and maltodextrin were used as the wall materials in the encapsulation of the flavour compounds and were provided by Corn Products (Mogi Guaçu, São Paulo, Brazil).

2.2 Methods

2.2.1 Production of Swiss cheese bioaroma powder

A suspension of the wall materials (or encapsulants) and the core (or active material) was prepared with a ratio of 4:1 (w/w). The encapsulating agents, maltodextrin GLOBE® 1920 (20 dextrose equivalents) and chemically modified corn starch (Snow Flake Capsul® E6131), were used in ratio of 1:1 (w/w). Permeate fermented by *Propionibacterium freudenreichii* PS-1 was used because it is rich in organic acids, namely propionic, acetic and lactic acid.

Microencapsulation was performed in a LABMAQ spray dryer, model MSD 1.0 (Ribeirão Preto, São Paulo, Brazil), with an inlet temperature of 175 °C. Atomisation was achieved with a twin fluid nozzle with an opening of 1.2 mm and feed flow rate of 0.96 L h⁻¹. These drying conditions were optimised by

Costa et al. (2011). The Swiss cheese bioaroma powder obtained was properly stored in glass vials, protected from light exposure, in a refrigerator at a temperature of 4 °C to ensure the quality of the flavouring until its use in the preparation of cheese bread.

2.2.2 Preparation of cheese breads

The rates of application of the Swiss cheese bioaroma powder were determined based on a previous experiment in which the minimum amount of the flavouring detected in sensory perception tests by consumers was determined. Table 1 shows the formulations of samples A, B, C and D, which contain, respectively, 0.0; 2.2; 4.4; 6.6 % of bioaroma Swiss cheese powder.

Sample A was prepared by first mixing cassava starch, sour cassava starch and salt. Margarine and milk were placed in a separate container and brought to a boil. The starch mixture was then added to the boiling margarine and milk and mixed for 5 minutes in a GPANIZ industrial planetary mixer (Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil). Eggs were then added and mixed for another 2 minutes, followed by the addition of cheese. The mixture was mixed for 3 minutes, until a consistent and homogeneous mass was obtained. Spheres with a diameter of approximately 4 cm were moulded manually. Samples B, C and D were prepared by following the same procedure with the extra addition of Swiss cheese bioaroma powder. The four samples were baked at 170 °C for 10 minutes in a TECHNICOOK PRACTICE combined electric oven (Campinas, São Paulo, Brazil).

Table 1 Formulation of the cheese breads evaluated

Ingredients	Formulation			
	A	B	C	D
Cassava starch (g)	800	800	800	800
Sour cassava starch (g)	200	200	200	200
Minas cheese (g)	300	300	300	300
Integrated milk (mL)	520	520	520	520
Margarine (g)	200	200	200	200
Eggs (unit)	4	4	4	4
Salt (g)	10	10	10	10
Swiss cheese bioaroma powder (g)	0	50	100	150

2.2.3 Analyses of the physical and physicochemical characteristics of cheese breads

The characterisation analyses were performed in six replicates, except for the texture analysis, which was performed in eight replicates. The cheese breads were left at room temperature for a period of one hour prior to analyses.

The volume, density, specific volume, expansion ratio and efficiency were determined by means of a pachymeter, and mass was determined on a semi-analytical balance, as described by Pereira et al. (2004).

The moisture content of the cheese breads was determined by drying at 105 °C for 24 hours, with air circulation, according to the method described in paragraph 55 of the Association of Official Analytical Chemistry (1990).

Water activity (a_w) was determined using a Decagon model 3 TE from AQUA-LAB (Portimão, Portugal). The samples, weighing approximately 5 g, were placed in plastic containers and the readings were performed at a controlled temperature of 25.0 ± 0.5 °C.

The colour of the crusts of the cheese breads was determined using a colorimeter, model CR 400 (Piracicaba, São Paulo, Brazil) with D65 (daylight). The L* C* h coordinates, which are a polar representation of the of the L* a* b* coordinate system, were used. This system uses the same diagram of the L* a* b* coordinates, but uses cylindrical coordinates instead of rectangular coordinates. The parameter chroma (C*) indicates the colour intensity or chromaticity of the sample, as determined from the attributes of a* and b* by Equation 1. The hue angle (h*), an indicator of tone, is the third most important attribute, following colour brightness and chromaticity. The tone values can be obtained using Equation 2.

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (1)$$

$$h^* = \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (2)$$

The compressive strength of the baked cheese breads was determined in a Stable Micro Systems texturometer, Model TA - XT2i, from Extralab Brasil (Janiru, Sao Paulo, Brazil). The tests were performed with a 50 mm diameter cylindrical probe. The operating parameters of the device were as follows: test speed = 2.0 mm/s the pre-test speed = 2.0 mm/s; post test speed = 10.0 mm/s, distance of compression = 50%.

2.2.4 Sensory analysis

The acceptance tests of the attributes, namely appearance, colour, aroma, flavour, texture and overall acceptability, were conducted with 53 cheese consumers between the ages of 17 and 55 years using a hedonic scale of 9 points

(1 = extremely disliked to 9 = extremely liked) (Stone and Sidel, 1993). We also evaluated purchase intention with scores ranging from 1 to 5 that correspond to "would certainly not buy" and "would definitely buy", respectively. The samples were served in disposable plastic cups, coded with three digit random numbers, and distributed to individual booths in a balanced order of presentation. The experiment followed a randomised complete block design.

2.2.5 Statistical analysis

The results of physical and physicochemical characterisations of the cheese breads and the data regarding the acceptance of the four samples were subjected to analysis of variance (ANOVA) and Tukey's test at 5% probability to identify the significant differences using the software STATISTICA version 8.0 (Statsoft, 2007).

The acceptance data (consumer test) were arranged into an array of samples (rows) and consumers (in columns) then subjected to Principal Component Analysis (PCA) (Reis et al., 2006) to obtain the internal preference map and multidimensional analysis of preference (MDPREF) using the SensoMarker software, version 1.0 (Nunes and Pinheiro, 2012). The attributes of aroma, flavour and overall acceptability were evaluated by PCA to determine the most relevant attribute in this study.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Physical and physicochemical characterisations

The ratio of the solids content and the fraction of air in the baked dough is expressed by the specific volume and density of the product. Cheese bread has a high density and low specific volume compared with other bakery products, due its high content of macromolecules, such as starch (cassava starch) and the proteins of milk and eggs, casein and albumin, respectively (Esteller and Lannes, 2005).

It can be observed in Table 2 that only the addition of 6.6% Swiss cheese bioaroma powder (treatment D) increased the density and decreased the specific volume of the cheese bread. Increasing the bioaroma powder increases the proportion of macromolecules in the dough because the powder contains modified starch and maltodextrin. Clareto et al. (2006) found densities similar to those in this experiment when studying the replacement of fat in cheese bread with protein concentrate. Esteller and Lannes (2005) conducted a literature review on bakery products and found that cheese bread has an average specific volume of $2.58 \pm 0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Table 2 Means and standard deviations of the physical characteristics of cheese bread

Physical Characteristic	Cheese Bread			
	A (0.0%)	B (2.2%)	C (4.4%)	D (6.6%)
Volume (cm ³)	15.87 ± 0.60 ^a	14.83 ± 0.96 ^a	14.44 ± 1.07 ^a	14.34 ± 1.15 ^a
Density (g/cm ³)	0.38 ± 0.09 ^b	0.40 ± 0.05 ^b	0.39 ± 0.05 ^b	0.51 ± 0.08 ^a
Specific Volume (cm ³ /g)	2.63 ± 0.49 ^a	2.50 ± 0.35 ^a	2.56 ± 0.31 ^a	1.96 ± 0.27 ^b
Expansion Index	1.33 ± 0.15 ^a	1.33 ± 0.05 ^a	1.29 ± 0.07 ^a	1.27 ± 0.05 ^a
Yield (%)	78.58 ± 1.69 ^a	79.12 ± 1.80 ^a	79.30 ± 1.19 ^a	79.87 ± 1.39 ^a

Means followed by the same letter, in lines, do not differ in the Tukey test at 5% probability

The addition of powdered bioaroma had no influence on the volume expansion ratio and yield of cheese bread ($p \geq 0.05$). The rate of expansion is a very important factor for assessing the quality of cheese bread because expansion makes the core more airy and spongy. The values of the expansion index and yield obtained for the production of cheese breads in this experiment are consistent with those found by Silva et al. (2003) and Machado and Pereira (2010).

The moisture of the cheese breads differed in all the treatments ($p \leq 0.05$), as seen in Table 3. It was found that the percentage of Swiss cheese bioaroma powder added is directly proportional to the moisture content of the product. In other words, increasing the concentration of flavouring powder increased the moisture content of the cheese bread. This may be due to a higher concentration of starch and maltodextrin in the dough from the bioaroma powder. The starch granules, when heated, lose their crystalline structure and absorb water more easily (Al-Muhtaseb, McMinn, Magee, 2004). Maltodextrins have the ability to form gels and retain water (Perez-Alonso et al., 2006). Cheese breads with moisture levels close to those found in this work were observed by Pereira et al. (2005), who studied the chemical compositions of different brands.

Table 3 Means and standard deviations of the physicochemical characteristics of cheese bread

Physicochemical Characteristic	Cheese Bread			
	A (0.0%)	B (2.2%)	C (4.4%)	D (6.6%)
Moisture (% b.u.)	29.77 ± 0.56 ^d	31.29 ± 0.38 ^c	33.52 ± 0.52 ^b	35.11 ± 0.73 ^a
Water activity (a _w)	0.86 ± 0.02 ^a	0.88 ± 0.02 ^a	0.85 ± 0.02 ^a	0.85 ± 0.02 ^a
L*	80.56 ± 1.05 ^a	69.68 ± 1.53 ^b	59.38 ± 0.92 ^c	59.24 ± 1.07 ^c
C*	14.45 ± 0.86 ^b	16.68 ± 1.89 ^{ab}	16.63 ± 1.67 ^{ab}	18.96 ± 1.26 ^a
h*	86.59 ± 1.45 ^a	85.48 ± 1.34 ^a	77.29 ± 1.05 ^b	77.70 ± 1.97 ^b
Firmness (N)	26.34 ± 2.23 ^a	23.03 ± 2.12 ^b	19.07 ± 2.37 ^c	15.44 ± 2.80 ^d

Means followed by the same letter, in lines, do not differ in the Tukey test at 5% probability

The water activity of the cheese breads was not influenced by the addition of bioaroma powder.

Colour is a critical parameter in baked products and must be thoroughly evaluated. Breads with crusts that are too dark or too light are associated with failures in processing (Giese, 2000).

The values of lightness (L*) for samples A and B are significantly different ($p \leq 0.05$); they are also significantly different from the values of the other samples. It was observed that the two samples with higher bioaroma powder contents (samples C and D) had darker crusts than the other samples. It is suggested that maltodextrin, present in a greater proportion in these samples, contributed significantly to the occurrence of the Maillard reaction that causes greater browning of the crust of the cheese breads.

Chroma (C*) is a parameter associated with the purity of the colour of an object. It was observed that an increase in the flavouring powder in the cheese bread increased the chroma (C*) of the loaves of cheese.

The hue angles (h*) measured from the crusts of all the samples of cheese breads were located in the first quadrant of the diagram of colour with axes + a (red) and + b (yellow). It was found that treatments A and B did not

differ from each other, but differed from treatments C and D, which also did not differ from each other ($p \geq 0.05$). It was found that all the values were greater than 77.29° , tending to be more yellow than red.

The cheese bread had a honeycomb structure formed by the expansion and evaporation of the liquid present in the mass. The firmness is characterised as intermediate, as compared with other bakery products and pasta due to the less elastic characteristic of the gel formed by the gelatinisation of starch from the flour and the interaction with proteins from the cheese and eggs (Esteller and Lannes, 2005). The hardness or firmness of the cheese bread is measured by the force applied to cause deformation or breakage of the sample (Esteller et al., 2004).

The compression force was also directly influenced by the addition of flavouring powder, as significant differences were observed among all treatments ($p \leq 0.05$). It was observed that an increasing the amount of powdered bioaroma decreased the compression force on the bread. The bioaroma powder created a favourable texture in the product, retaining a higher quantity of water resulting in softer cheese bread. Machado and Pereira (2010) found a similar range of compressive forces to those found in this work when they studied the compressive strengths of cheese bread made with scalding milk or water.

3.2 Sensory evaluation of cheese bread

The acceptance or rejection of a food depends on its sensory properties. A hedonic scale is an efficient method for the evaluation of product acceptance by consumers (Dantas et al., 2004). The perception of sensory attributes, such as appearance, colour, aroma, flavour and texture are important and decisive for a product's acceptance (Duxbury, 2005).

The results showed significant differences ($p \leq 0.05$) in the acceptance of the four samples of cheese bread with respect to the attributes of aroma, flavour, texture, overall acceptability and purchase intent. The averages obtained from the tests of acceptance for each treatment are presented in Table 4.

Table 4 Average results of the sensory analysis of cheese bread

Cheese Bread	Appearance	Colouration	Aroma	Sapidity	Texture	Global Acceptance	Intent to Purchase
A (0.0%)	6.87 ^a	7.11 ^a	6.26 ^b	5.51 ^b	5.70 ^b	6.00 ^b	3.07 ^b
B (2.2%)	6.92 ^a	7.11 ^a	6.77 ^{ab}	6.36 ^{ab}	6.85 ^a	6.68 ^{ab}	3.49 ^{ab}
C (4.4%)	6.58 ^a	6.87 ^a	6.98 ^{ab}	6.51 ^a	7.06 ^a	6.70 ^{ab}	3.70 ^a
D (6.6%)	6.75 ^a	6.88 ^a	7.38 ^a	6.92 ^a	7.17 ^a	7.02 ^a	3.92 ^a

Means followed by same letter, in columns, do not differ in the Tukey test at 5% probability

It was found that there was no significant difference ($p \geq 0.05$) among the treatments in relation to the sensory attributes of appearance and colouration. Despite being able to physically verify the differences in the colouration of the samples of cheese bread, consumers did not shown an average preference for cheese bread, whether light or dark.

According to the acceptance test of the texture of the cheese bread, the sample with 0.0% powdered bioaroma was least preferred by the consumers and was significantly different ($p \leq 0.05$) from the other samples, which did not differ statistically amongst themselves and were well accepted. This indicates that the powdered bioaroma affects the acceptance of the cheese breads with respect to texture, possibly due to the presence of modified starch and maltodextrin in the powder.

The consumers, on average, preferred cheese breads C and D, each containing 4.4 and 6.6% Swiss cheese bioaroma powder, respectively, in relation

to flavor and the intent to purchase. Cheese bread C and D were most preferred, on average, in relation to the attributes of aroma and overall acceptability, as it was situated on a hedonic scale between "moderately liked" and "very much liked".

3.3 Multidimensional analysis of preference (MDPREF)

Internal preference mapping takes into account the individual response of each consumer, in addition to the average group of consumers who rated the product, thus providing more consistent information in the evaluation of acceptance (Reis et al., 2006).

The results of the multivariate statistical analysis called the multidimensional preference analysis (MDPREF) graphically represent the preferences of individual consumers with respect to the attributes of aroma, flavour and overall acceptability of the four samples of cheese bread.

With regards to the flavour attribute, two principal components accounted for 77.63% of the variation in the acceptance of the cheese breads. The first and second principle components explained 51.57% and 26.06% of the variation, respectively. Figure 1(a) shows the dispersion of the samples and the correlation of the data with the acceptance of the two major components. The consumers are represented as vectors, obtained by polynomial regressions that indicate directions of increasing preference, while the cheese breads (A, B, C and D) are plotted by small squares. The spatial separation of the samples indicates differences in acceptance in relation to aroma; consumers are located near the region of the samples that they preferred. By analysing the map, it can be observed that treatment D (6.6%) was most preferred by the consumers, followed by treatment C (4.4%). Treatment A (0.0%) was least preferred by the consumers.

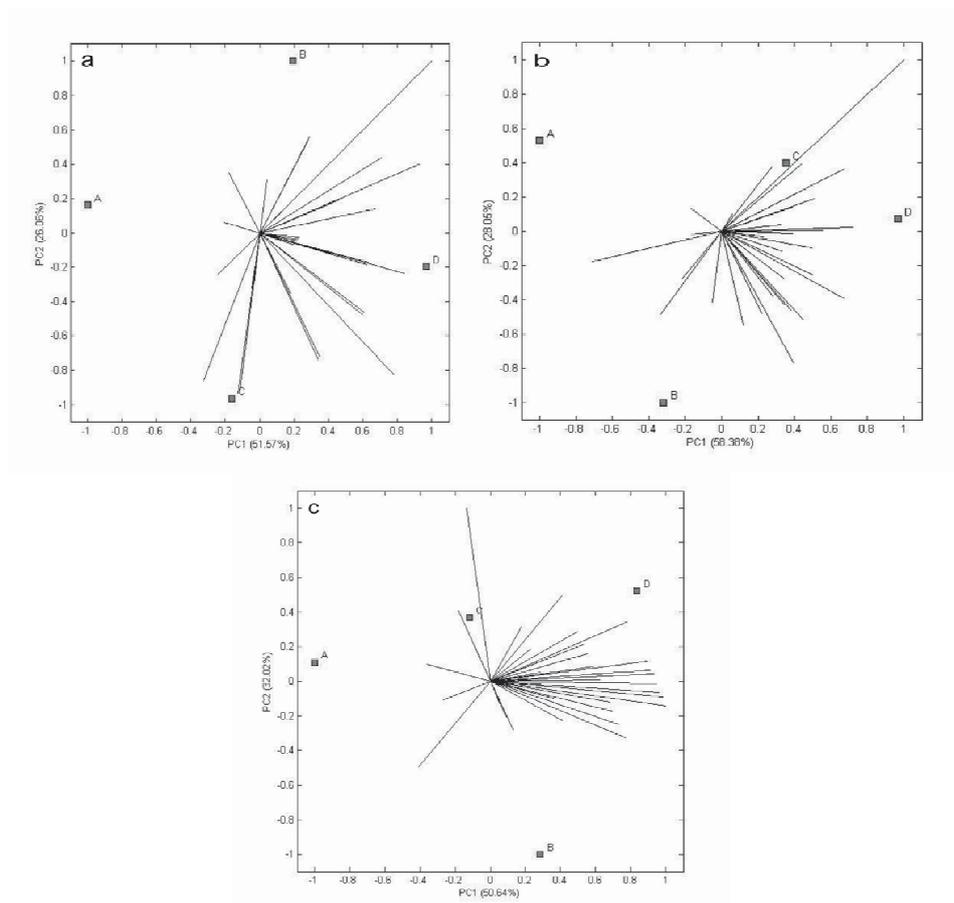


Figure 1 Internal preference map of the aroma (a), flavour (b) and global acceptance (c) of the samples of cheese bread with different concentrations of Swiss cheese bioaroma powder

The aroma is of utmost importance for food because the nasal receptors are highly sensitive to numerous volatile compounds that are released during chewing and swallowing (Demeyer et al., 2000). Thus, we can infer from the results that the addition of Swiss cheese bioaroma powder to cheese bread gives the product a distinctive aroma that is pleasant to consumers, increasing its acceptance.

The internal preference map of the flavour attribute was generated by two main components, which together accounted for 86.43% of the variation between the samples of cheese bread. The first principal component explained 58.38% of the variation, while the second component explained 28.05% of the variation between the samples of cheese bread. In Figure 1(b), it can be seen that the highest density of panellists, represented by vectors, are oriented closest to treatment D (6.6%), indicating that it was most preferred by the consumers. It appears that treatment A (0.0%) was least preferred by consumers.

In the multidimensional analysis of preference for the global acceptance of the cheese bread, the samples were evaluated by the set of attributes of appearance, aroma, flavour and texture. The main components together explained 82.66% of the variation between the samples. The first principal component explained 50.64% of the variation between the samples and the second major component explained 32.02% of the variation. Figure 1(c) shows that treatment D (6.6%) had the greatest consumer acceptance, indicating that the combined attributes of this cheese bread were desirable. Treatment A (0.0%) was the least preferred in relation to global acceptance.

4. CONCLUSIONS

Despite the addition of Swiss cheese bioaroma powder to cheese bread having negatively influenced the technical quality parameters of density, specific volume, colour and moisture content, texture, a main parameters of acceptance by consumers, improved with increasing concentration of the flavouring.

The internal preference mapping confirmed the results obtained by the analysis of variance, making it possible to clearly observe the segmentation of consumers according to the sensory characteristics of the samples. Adjusted statistically, consumers showed a preference for sample D (6.6%), followed by sample C (4.4%). Both samples contained higher concentrations of the flavouring powder.

These results show that Swiss cheese bioaroma powder is a promising additive that gives a product a distinctive aroma. It is pleasant to consumers and increases the acceptance of a product.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

We are grateful to FAPEMIG for financial support and CNPq for the undergraduate and doctorate scholarships.

6. REFERENCES

Al-Muhtaseb, A.H., Mcminn, W.A.M., Magee, T.R.A.,2004. Water sorption isotherms of starch powders. Part 1. Mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering* 61, 297-307.

- Aplevicz, K.S., Demiate, I.M., 2007. Análises físico-químicas de pré-misturas de pães de queijo e produção de pães de queijo com adição de okara. *Ciência e Agrotecnologia* 31, 1416-1422.
- AOAC. 1990. Association of Official Agricultural Chemists. Official methods of the Association of the Agricultura Chemists, Official Method 934.06. AOAC International Arlington, 1990.
- Araújo, A.A., Pastore, G.M., Berger, R., 2002. Production of coconut aroma by fungi cultivation in solid-state fermentation. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 98, 747-749.
- Baranauskienė, R., Venskutonis, P.R., Dewettinck, K., Verhé, R., 2006. Properties of oregano (*Origanum vulgare* L.), citronella (*Cymbopogon nardus* G.) and marjoram (*Majorana hortensis* L.) flavors encapsulated into milk protein-based matrices. *Food Research International* 39, 413-425.
- Bayram, O.A., Bayram, M., Tekin, A.R., 2005. Spray drying of sumac flavour using sodium chloride, sucrose, glucose and starch as carriers. *Journal of Food Engineering* 69, 253-269.
- BRASIL, 2007. ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução RDC: nº 2, de 5 de janeiro de 2007.
- Clareto, S.S., Nelson, D.L., Pereira, A.J.G. Influence of a protein concentrate used as a fat substitute on the quality of cheese bread. *Brazilian Archives of Biology and Technology* 49, 1019-1025.
- Costa, J.M.G., Silva, E.K., Borges, S.V., Alves, J.G.L.F., Malta, M.R., 2011. Determination of organic acids in fermented whey permeate microcapsule produced by atomization using HPLC as method. XIX International Conference on Bioencapsulation, Amboise, France: 104-105.
- Dantas, M.I.S., Minim, V.P.R., Puschmann, R., Carneiro, J.D.S., Barbosa, R.L., 2004. Mapa de preferência de couve minimamente processada. *Horticultura Brasileira* 22, 101-103.

- Demeyer, D., Raemaekers, M., Rizzo, A., Holck, A., Smedt, A., TenBrink, B., Hagen, B., Montel, C., 2000. Control of bioflavour and safety in fermented sausages: first results of a European project. *Food Research International* 33, 171-180.
- Demyttenaere, J., Kimpe, N., 2001. Biotransformation of terpenes by fungi: Study of the pathways involved. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 11, 265-270.
- Duxbury, D., 2005. Flavor analysis integral to product development. *Food Technology* 59, 60-62.
- Esteller, M.S., Amaral, R.L.E, Lannes, S.C.S., 2004. Effect of sugar and fat replacers on the texture of baked goods. *Journal of Texture Studies* 35, 383-393.
- Esteller, M.S., Lannes, S.C.S., 2005. Parâmetros complementares para fixação de identidade e qualidade de produtos panificados. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 25, 802-806.
- Finney, J., Buffo, R., Reineccius, G.A., 2002. Effect of type of atomization and processing temperatures on the physical properties and stability of spray-dried flavors. *Journal of Food Science* 67, 1108-1114.
- Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A., Saurel, R., 2007. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Research International* 40, 1107-1121.
- Giese, J., 2000. Color measurement in foods as a quality parameter. *Food Technology* 54, 62-63.
- Jensen, S., Oestdal, H., Skibsted, L.H., Larsen, L.H., Thybo, A.K., 2011. Chemical changes in wheat pan bread during storage and how it affects the sensory perception of aroma, flavour, and taste. *Journal of Cereal Science* 53, 259-268.

- Kälviäinen, N., Roininen, K., Tuorila, H., 2003. The relative importance of texture, taste and aroma on a yogurt-type snack food preference in the young and the elderly. *Food Quality and Preference* 14, 177-186.
- King, E.S., Kievit, R.L., Curtin, C., Swiegers, J.H., Pretorius, I.S., Bastian, S.E.P., Francis, I.L., 2010. The effect of multiple yeasts co-inoculations on sauvignon blanc wine aroma composition, sensory properties and consumer preference. *Food Chemistry* 122, 618-626.
- Krasaekoopt, W., Bhandari, B., Deeth, H. Evaluation of encapsulation techniques of probiotics for yoghurt., 2003. *International Dairy Journal* 13, 3-13.
- Machado, A.V., Pereira, J., 2010. Efeito do escaldamento nas propriedades tecnológicas e reológicas da massa e do pão de queijo. *Ciência e Agrotecnologia* 34, 421-427.
- Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., Desobry, S., 2006. Flavour encapsulation and controlled release - A review. *International Journal of Food Science and Technology* 41, 1-21.
- Minim, V.P.R., Machado, P.T., Canavesi, E., Pirozi, M.R., 2000. Perfil sensorial e aceitabilidade de diferentes formulações de pão de queijo. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas 20, 154-159.
- Nunes, C.A., Pinheiro, A.C.M., 2012. *SensoMaker*, versão 1.0. Federal University of Lavras. Lavras, MG, Brazil.
- Pereira, J., Ciacco, C.F., Vilela, E.R., Pereira, R.G.F.A., 2004. Função dos ingredientes na consistência da massa e nas características do pão de queijo. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 24, 494-500.
- Pereira, J., Silva, R.P.G., Nery, F.C., Vilela, E.R., 2005. Comparação entre a composição química determinada e a declarada na embalagem de diferentes marcas de pão de queijo. *Ciência e Agrotecnologia* 29, 623-628.

- Perez-Alonso, C., Beristain, C.I., Lobato-Calleros, C., Rodríguez-Huezo, M.E., Vernon-Carter, E.J., 2006. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. *Journal of Food Engineering* 77, 753-760.
- Reis, C.R., Regazzi, A.J., Carneiro, J.C.S., Minim, V.P.R., 2006. Mapa de Preferência. In: Minim, V.P.R., ed. *Análise sensorial: estudos com consumidores*, primeira ed. Viçosa, Minas Gerais.
- Serra, S., Fuganti, C., Brenna, E., 2005. Biocatalytic preparation of natural flavours and fragrances. *Trends in Biotechnol* 23, 193-198.
- Sidel, A., Robards, K., Helliwell, S., 2000. Developments in extraction techniques and their application to analysis of volatiles in foods. *Trends in Analytical Chemistry* 19, 322-329.
- Silva, M.R., Garcia, G.K.S., Ferreira, H.F., 2003. Caracterização química, física e avaliação da aceitação de pão de queijo com baixo teor energético. *Alimentos e Nutrição* 14, 69-75.
- Sootitawat, A., Takayama, K., Okamura, K., Muranaka, D., Yoshii, H., Furuta, T., Ohkawara, M., Linko, P., 2005. Microencapsulation of l-menthol by spray drying and its release characteristics. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 6 163-170.
- Souza, A.S., Rocha-Leão, M.H., Borges, S.V., Cirillo, M.A., Cornejo, F.E.P., Couri, S., 2011. Retention of short chain fatty acids under drying and storage conditions. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 31, 801-805.
- Stone, H.S., Sidel J.L., 1993. *Sensory Evaluation Practices*. San Diego, California.
- Teixeira, M.I., Andrade, L.R., Farina, M., Rocha-Leão, M.H., 2004. Characterization of short chain fatty acid microcapsules produced by spray drying. *Materials Science and Engineering* 24, 653-658.

- Thierry, A, Maillard, M.B., Hervé, C., Richoux, R., Lortal, S., 2004. Varied volatile compounds are produced by *Propionibacterium freudenreichii* in emmental cheese. Food Chemistry 87, 439-446.
- Turchiuli, C., Fuchs, M., Bohin, M., Cuvelier, M.E., Ordonnaud, C., Peyrat-Maillard, M.N., Dumoulin, E., 2005. Oil encapsulation by spray drying and fluidised bed agglomeration. Innovative Food Science and Emerging Technologies 6, 29-35.
- Yeo, Y., Park, K.A., 2004. New microencapsulation method using an ultrasonic atomizer based on interfacial solvent exchange. Journal of Controlled Release 100, 379-388.