



DIEGO ALVARENGA BOTREL

**AVALIAÇÃO DE NOVOS BIOPOLÍMEROS
COMO AGENTES CARREADORES NO
PROCESSO DE SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO
DE ÓLEO DE PEIXE**

LAVRAS - MG

2013

DIEGO ALVARENGA BOTREL

**AVALIAÇÃO DE NOVOS BIOPOLÍMEROS COMO AGENTES
CARREADORES NO PROCESSO DE SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO
DE ÓLEO DE PEIXE**

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

Coorientadora

Dra. Fabiana Queiroz

LAVRAS - MG

2013

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

Botrel, Diego Alvarenga.

Avaliação de novos biopolímeros como agentes carreadores no
processo de secagem por atomização de óleo de peixe / Diego
Alvarenga Botrel. – Lavras : UFLA, 2013.

203 p. : il.

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

Orientador: Soraia Vilela Borges.

Bibliografia.

1. Goma de cajueiro. 2. Inulina. 3. Encapsulamento. 4. Ômega-3.
5. Propriedades físicas. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 664.3

DIEGO ALVARENGA BOTREL

**AVALIAÇÃO DE NOVOS BIOPOLÍMEROS COMO AGENTES
CARREADORES NO PROCESSO DE SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO
DE ÓLEO DE PEIXE**

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 25 de abril de 2013.

Dra. Fabiana Queiroz	UFLA
Dr. José Guilherme Lembi Ferreira Alves	UFLA
Dra. Lanamar de Almeida Carlos	UFSJ
Dra. Mônica Elisabeth Torres Prado	UFLA

Dra. Soraia Vilela Borges
Orientadora

LAVRAS – MG

2013

À minha amada esposa, Regiane;
Aos meus pais, Edson e Sirlene;
Aos meus irmãos, Douglas e Dayana;

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre estar presente em minha vida.

À minha amada esposa Regiane, pelo apoio incondicional em todos os momentos, pela força, carinho e paciência e estando sempre ao meu lado;

Aos meus pais e irmãos que sempre estiveram presentes comigo, me apoiando e ajudando sempre que necessário;

Aos meus sogros, Regina e Roberto e minha cunhada, Roberta, pela boa convivência e por fazerem parte da minha família;

À professora, Soraia Vilela Borges, pela orientação, amizade e compreensão durante todo o período de realização do doutorado;

À professora, Fabiana Queiroz, pelos ensinamentos;

À Universidade Federal de Lavras e aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Ciência dos Alimentos, pelos ensinamentos e contribuições;

Aos amigos do DCA, pelas contribuições a este trabalho;

Aos professores, Marcos Aurélio de Souza e Luiz Fernando Barca e demais funcionários da Universidade Federal de Itajubá, pelo auxílio na realização da análise de tamanho de partícula;

À professora, Judith Pessoa de Andrade Feitosa da Universidade Federal do Ceará, pelo fornecimento da goma de cajueiro e à professora, Maria Irene Yoshida, da Universidade Federal de Minas Gerais, pelo auxílio nas análises térmicas;

À Universidade Federal de Viçosa, pelo apoio institucional;

Aos membros da banca examinadora.

RESUMO GERAL

O objetivo deste trabalho foi investigar a utilização de materiais poliméricos não convencionais, inulina e goma de cajueiro, no encapsulamento de óleo de peixe por meio de secagem por atomização. Foram avaliados o uso de inulina como material complementar ao isolado proteico de soro (IPS) e substituto da maltodextrina e a utilização da goma de cajueiro em comparação à goma arábica e ao amido modificado. A influência da inulina foi estudada inicialmente por meio de delineamento inteiramente casualizado com três repetições. A substituição parcial de IPS por inulina melhorou a molhabilidade dos pós e contribuiu para reduzir a ocorrência de óleo superficial. As partículas apresentaram superfícies mais lisas, com menor ocorrência de dobras, quando a inulina foi usada. O modelo de GAB foi escolhido o melhor modelo de ajuste das isotermas. A maior temperatura de transição vítrea (T_g) encontrada foi de 168 °C para o tratamento IPS. A influência da temperatura do ar de entrada, teor de óleo de peixe na emulsão e substituição de carreadores (IPS por inulina) nas propriedades físicas das partículas foi também investigada através de delineamento composto central rotacional. O aumento no teor de óleo na emulsão provocou aumento de óleo superficial e diminuição da molhabilidade, solubilidade e higroscopicidade das partículas produzidas. A inulina, em teores maiores de óleo, contribuiu para reduzir o óleo superficial. A melhor condição de operação determinada foi 185 °C de temperatura de entrada, 40% de substituição do IPS e 6 % de teor de óleo na emulsão. O estudo das propriedades da goma de cajueiro foi conduzido em comparação aos encapsulantes goma arábica e amido modificado. O valor de viscosidade da emulsão de goma de cajueiro (7,9 mPa.s) foi intermediária às viscosidades das emulsões de amido modificado e goma arábica, esta última de maior valor (19,4 mPa.s). Utilizando-se a goma de cajueiro a porcentagem de óleo superficial alcançou valor igual a 6,9%, similar ao amido modificado e menor que a goma arábica (11,5%). Foram observadas perdas de ácidos graxos ômega-3 no óleo encapsulado somente quando o amido modificado foi utilizado. O modelo de GAB foi escolhido para descrever o comportamento das isotermas. A aplicação de goma arábica e goma de cajueiro favoreceram maiores absorções de água em altas umidades relativas. Não foi constatada mudança física nos pós produzidos com a goma de cajueiro em nenhuma atividade de água estudada. O valor da T_g do pó anidro de goma de cajueiro encontrado foi igual a 184 °C. Os pós produzidos com estes materiais apresentaram estrutura amorfa. A inulina e a goma de cajueiro constituem-se alternativas potenciais como materiais de parede no encapsulamento de óleo de peixe.

Palavras-chave: Goma de Cajueiro. Inulina. Encapsulamento. Ômega-3. Propriedades físicas.

GENERAL ABSTRACT

The objective of this work was to investigate the use of non-conventional polymer materials, inulin and cashew tree gum, in the encapsulating of fish oil through spray drying. We evaluated the use of inulin as complementary material to the whey protein isolate (WPI) and substitute for the maltodextrin, and the use of cashew tree gum in comparison to the arabic gum and modified starch. The influence of inulin was initially studied through a completely randomized design with three replicates. The partial substitution of WPI for inulin improved the wettability of the powders and contributed in reducing the occurrence of surface oil. The particles presented smoother surfaces, with a smaller number of folds, when the inulin was used. The GAB model was chosen as the best adjustment model for the isotherms. The highest glass transition temperature (T_g) found was of 168 °C for the WPI treatment. The influence of the air entry temperatures, fish oil content in the emulsion and carrier substitution (WPI for inulin) over the physical properties of the particles was also investigated using a central rotational composite design. The increase in oil content in the emulsion caused an increase in the surface oil and a decrease of wettability, solubility and hygroscopicity of the produced particles. In larger contents than that of oil, inulin contributed in decreasing surface oil. The best operation condition determined was of 185 °C of entry temperature, 40 % of substitution of WPI and 6% of oil content in the emulsion. The study on cashew tree properties was conducted in comparison to the arabic gum and modified starch encapsulants. The emulsion viscosity of the cashew tree gum value (7.9 mPa.s) was intermediate to the emulsion viscosities of modified starch and arabic gum, this last with the higher value (19.4 mPa.s). Using the cashew tree gum, the surface oil percentage reached the value of 6.9%, similar to that of modified starch and lower than that of arabic gum (11.9 %). We observed omega-3 fatty acid loss in the encapsulated oil only when using modified starch as wall material. The GAB model was chosen to describe the behavior of the isotherms. The application of arabic gum and cashew tree gum favored higher water absorption in higher relative humidity. We did not notice physical changes on the powders produced with cashew tree gum in any of the studied water activities. The T_g values of the anhydrous cashew tree gum was equal to 184 °C. The powders produced with these materials presented amorphous structure. The inulin and cashew tree gum constitute potential alternatives as wall materials for encapsulating fish oil.

Keywords: Cashew tree gum. Inulin. Encapsulating. Omega-3. Physical properties.

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

Figura 1	Dois diferentes tipos de estruturas das microcápsulas	17
Figura 2	Diagrama esquemático da configuração de um secador por atomização com fluxo co-corrente	20
Figura 3	Principais tipos de atomizadores: (A) disco giratório e (B) bico de duplo fluído pressurizado	22
Figura 4	Representação da estrutura molecular da goma arábica	26
Figura 5	Um possível fragmento estrutural da goma de cajueiro não modificada	29
Figura 6	Estrutura química do amido esterificado com octenil anidrido succínico	31
Figura 7	Estrutura química genérica da inulina (n = 2–60)	33
Figura 8	Mudanças de estado físico de um vidro amorfo para o estado cristalino passando pelo estado gomoso (de transição), T: temperatura, t: tempo.....	35
Figura 9	Representação esquemática das mudanças físicas ocorridas nas gotículas durante o processo de secagem por atomização (Desidratação I, II e III representam somente estágios arbitrários de desidratação, μ : viscosidade, Tg: temperatura de transição vítrea, T _{superfície} : temperatura de superfície das partículas secas	38
Figura 10	Tipos de isotermas.....	40
Figura 11	Uma isoterma de sorção típica mostrando o fenômeno da histerese e as suas regiões.....	42
Figura 12	Estruturas dos ácidos graxos poli-insaturados ômega-3	45

ARTIGO 1

- Figura 1 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das partículas produzidas com os diferentes sistemas de encapsulamento estudados..... 77
- Figura 2 Isotermas de sorção das partículas produzidas utilizando os diferentes materiais de parede, ajustadas pelo modelo de GAB para todos os tratamentos..... 88
- Figura 3 Curvas DSC (segunda corrida) obtidas para os pós produzidos utilizando os materiais de parede IPS, IPS/maltodextrina e IPS/inulina e os valores de Tg encontrados, a uma razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹..... 89
- Figura 4 Difractogramas por raio-X para as amostras dos carreadores puros (IPS, IPS/maltodextrina e IPS/inulina) e para as amostras de partículas contendo óleo de peixe produzidas utilizando os mesmo agentes carreadores 93

ARTIGO 2

- Figura 1 Superfície de resposta para óleo superficial nas partículas na temperatura do ar de entrada de 155 °C..... 122
- Figura 2 Superfícies de resposta para higroscopicidade (g.100 g⁻¹), com temperatura do ar de entrada de 155 °C (A) e para a solubilidade (%), com teor de óleo de 4,5% (B) e com substituição de soro de 25% (C) 123
- Figura 3 Superfícies de resposta para molhabilidade (s), com temperatura do ar de entrada de 155 °C (A), com teor de óleo de 4,5% (B) e com substituição de soro de 25% (C)..... 127

Figura 4	Curvas de contorno para a resposta da função “desirability” no processo otimizado, com teor de óleo de 4,5% (A), substituição de soro de 25% (B) e temperatura do ar de entrada de 155 °C (C)	131
Figura 5	Visualização ao microscópio eletrônico de varredura das partículas produzidas nas condições otimizadas: temperatura do ar de entrada de 185 °C, 40% de substituição do soro por inulina e 6% de teor de óleo de peixe na emulsão	133
Figura 6	Isoterma de adsorção de umidade (modelo de GAB) para o tratamento otimizado e imagens dos pós em cada umidade relativa, após duas semanas	135

ARTIGO 3

Figura 1	Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das partículas produzidas com os diferentes sistemas de encapsulamento estudados.....	161
Figura 2	Perfil de ácidos graxos ômega-3 (%) do óleo de peixe puro e do óleo de peixe extraído das microcápsulas nos diferentes materiais de parede.....	168

ARTIGO 4

Figura 1	Isotermas de sorção das partículas produzidas utilizando os diferentes materiais de parede, ajustadas pelo modelo de GAB para todos os tratamentos.....	190
Figura 2	Estrutura física dos pós produzidos com os encapsulantes amido modificado, goma arábica e goma de cajueiro em diferentes atividades de água durante a determinação das isotermas de adsorção de umidade, após duas semanas	191

Figura 3	Curvas de DSC (segunda corrida) obtidas para os pós produzidos utilizando os materiais de parede amido modificado, goma arábica e goma de cajueiro, a uma razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	193
Figura 4	Difratogramas de raio-X para o pó produzido utilizando os carreadores estudados.....	195

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	
1	INTRODUÇÃO 13
2	REFERENCIAL TEÓRICO 16
2.1	Encapsulamento de óleos 16
2.2	Secagem por atomização 19
2.3	Materiais carreadores 24
2.4	Transição vítrea em produtos desidratados 34
2.5	Isotermas de adsorção de umidade 39
2.6	Ingredientes funcionais 43
2.7	Ácidos graxos ômega-3 44
3	CONSIDERAÇÕES GERAIS 47
	REFERÊNCIAS 48
	SEGUNDA PARTE - ARTIGOS 60
	ARTIGO 1 Avaliação da aplicação de inulina e maltodextrina em sistema encapsulante proteína-carboidrato para óleo de peixe ... 60
	ARTIGO 2 Estudo de sistema proteína: inulina no encapsulamento de óleo de peixe 104
	ARTIGO 3 Aplicação de goma de cajueiro como encapsulante de óleo de peixe 144
	ARTIGO 4 Estudo das propriedades físicas de diferentes carreadores no encapsulamento de óleo de peixe usando secagem por atomização 178
	CONCLUSÃO GERAL 203

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda dos consumidores por alimentos mais saudáveis tem estimulado as inovações e o desenvolvimento de novos produtos na indústria alimentícia internacionalmente, e é responsável pela expansão do interesse por alimentos funcionais. A demanda industrial por tecnologias que garantam a estabilidade de compostos bioativos em alimentos permanece grande, visto a enorme tendência frente aos modos de vida mais saudáveis o que inclui um aumento na preocupação dos consumidores no que estão ingerindo e quais benefícios certos ingredientes têm na manutenção da boa saúde. Deste modo, o desenvolvimento de novas tecnologias ou o aprimoramento das existentes, tais como encapsulamento, pode garantir a aplicação e utilização de compostos de interesse para a indústria e para os consumidores preocupados com a alimentação e a saúde.

Vários ingredientes, novos ou não, que demandam ser adicionados em sistemas alimentícios podem sofrer degradação e perder sua atividade, ou mesmo se tornarem prejudiciais por meio de reações de oxidação. Estes ingredientes podem também reagir com componentes presentes em alimentos, limitando sua biodisponibilidade ou alterando a cor ou sabor do produto. Em muitos casos, o encapsulamento pode ser utilizado para superar estes desafios (SCHROOYEN; MEER; KRUIF, 2001) e garantir a incorporação segura de ingredientes em produtos alimentícios.

O encapsulamento é definido como uma tecnologia de empacotamento de componentes sólidos, líquidos ou materiais gasosos na forma de cápsulas seladas que podem liberar seus conteúdos a taxas controladas sob condições específicas. Pode ser definido ainda como qualquer método empregado para

encapsular um composto em um carreador para convertê-lo em uma forma mais útil ou para estabelecer algum grau de proteção contra evaporação, reação ou migração no alimento ((DESAI; PARK, 2005; ZELLER; SALEEB; LUDESCHER, 1999). Dentre os vários métodos utilizados para encapsular, destaca-se a secagem por atomização, nebulização ou spray drying, devido a uma série de vantagens: rápida secagem e menores danos térmicos a produtos termossensíveis, alta produção que o torna econômico em relação a outros processos, variedade no tamanho e forma de partículas, bem como densidade, excelente dispersibilidade das partículas em meio aquoso (TURCHIULI et al., 2005). Para que o processo encapsulamento por meio da secagem por atomização demonstre sucesso e eficiência é necessária a utilização de materiais de parede que possuam características de interesse, garantindo um adequado encapsulamento e apresentando propriedades ideais no manuseio, na estocagem e na reconstituição.

O estudo da aplicação de novos biopolímeros para uso como carreadores em secagem por atomização é de extrema importância, pois visa atender novas exigências e demandas mundiais e garante a disponibilidade de materiais alternativos àqueles já utilizados. Os biopolímeros naturais não convencionais têm sido objetivo de investigações devido ao seu grande campo de aplicações, particularmente como substitutos de polímeros sintéticos ou mesmo como novas alternativas, pois apresentam diversas vantagens, tais como baixo custo, baixa toxicidade, disponibilidade e biodegradabilidade (PEPPAS, 2004). Estes biopolímeros podem ser obtidos de várias fontes tais com sementes, algas, exudados de plantas e microrganismos. Os objetivos com este trabalho foram investigar o potencial de utilização de inulina como material de parede secundário na substituição parcial de isolado proteico de soro e maltodextrina e investigar a utilização de goma da árvore do cajueiro em comparação à goma arábica e amido modificado como carreadores no processo de secagem por

atomização de óleo de peixe, por meio da avaliação das propriedades físicas, químicas e morfológicas das partículas produzidas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Encapsulamento de óleos

As diversas tecnologias de encapsulamento, que podem ser aplicadas na indústria de alimentos, produzem compostos mais estáveis, pois estes materiais encapsulados podem estar protegidos da umidade, calor, ambientes oxidantes ou outras condições extremas, melhorando assim sua estabilidade e mantendo sua viabilidade (JIMENEZ; GARCIA; BERISTAIN, 2004).

Uma microcápsula consiste de uma membrana semipermeável, esférica, fina e forte envolvendo um interior sólido/líquido, com diâmetro variando de alguns micrômetros a 1 mm. O encapsulamento pode ser utilizado para muitas aplicações na indústria de alimentos, incluindo estabilização do material encapsulado, controle de reações oxidativas, fornecimento de liberações controladas, mascaramento de sabor, cor e odores, estendendo a vida de prateleira e protegendo componentes contra perdas nutricionais (ANAL; SINGH, 2007).

O encapsulamento é um processo pelo qual pequenas partículas de materiais de núcleo (sólido, líquido ou gasoso) são encapsuladas em um material de parede para formar microcápsulas (GOUIN, 2004; THIES, 2001). Ocorre em uma matriz vítrea amorfa, oferecendo proteção contra luz, oxigênio, umidade e mobilidade de moléculas (UBBINK; KRUGER, 2006). Em sua forma mais simples, uma microcápsula é uma pequena esfera com uma parede uniforme em torno dela. O material dentro da microcápsula é referido como o núcleo, a fase interna, enquanto que a parede é, às vezes, chamado de concha, revestimento, material, parede ou membrana (Figura 1). Praticamente, o núcleo pode ser um material cristalino, uma partícula adsorvente irregular, uma emulsão, uma

suspensão de sólidos, ou uma suspensão de microcápsulas menores. As microcápsulas podem até ter várias paredes (GHARSALLAOUI et al., 2007).

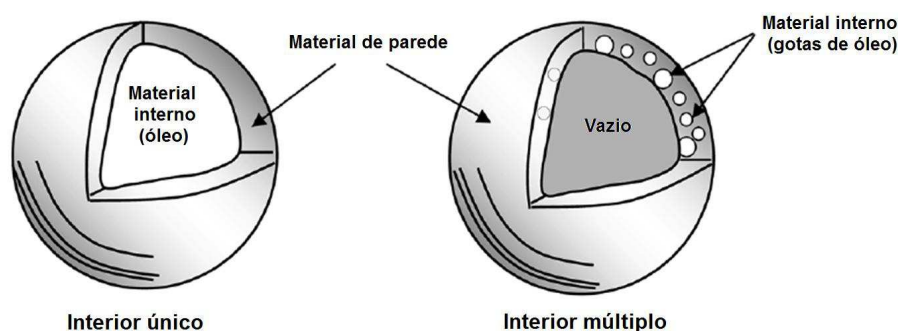


Figura 1 Dois diferentes tipos de estruturas das microcápsulas

Fonte: Adaptado de JAFARI et al. (2008)

O material hidrofóbico é usualmente homogeneizado na presença de solução aquosa contendo um emulsificante (ou seja, surfactante, biopolímero ou fosfolípídios) que forma uma camada protetora ao redor das gotas de óleo, e então os materiais de parede são misturados resultando em uma emulsão. A emulsão é seca para a remoção de água (secagem por atomização), por exemplo, o que leva à formação de gotas de óleo rodeadas por moléculas de emulsificantes que estão envoltas em uma matriz de parede (KAGAMI et al., 2003; HOGAN et al., 2001).

Várias propriedades de microcápsulas que podem ser alteradas para se encaixarem em aplicações específicas de ingredientes incluem composição, mecanismo de liberação, tamanho de partícula, forma física final e custo. A estrutura mais simples é aquela na qual uma esfera é cercada por uma parede ou membrana de espessura uniforme. É também possível produzir microcápsulas que apresentam diversos núcleos distintos na mesma microcápsula ou, mais

comumente, numerosos núcleos embebidos em uma matriz contínua de material de parede. Este tipo de estrutura é denominado de estrutura agregada (DESAI; PARK, 2005).

O processo de encapsulamento deve desempenhar diferentes funções como: encapsular eficientemente e em quantidades apreciáveis o componente em questão na forma em que seja facilmente incorporado ao alimento, proteger o componente de degradação química (oxidação e hidrólise, por exemplo) para que este permaneça ativo e deve ser compatível com a matriz específica do alimento onde é incorporado (MCCLEMENTS et al., 2009).

O desafio para o encapsulamento de ingredientes envolve principalmente a seleção do material apropriado de revestimento. A modificação ativa de componentes da matriz pode fornecer melhoras na funcionalidade da matriz com respeito ao processo de encapsulamento bem como a estabilidade do material (DRUSCH; MANNINO, 2009).

Com relação aos alimentos funcionais, a perda de funcionalidade durante o processamento, estocagem e comercialização, a incompatibilidade entre compostos nutracêuticos e matriz alimentícia e a indução do desenvolvimento de aroma e sabor indesejáveis são alguns dos diversos aspectos que impõem à indústria de alimentos um número de limitações e complicações durante o processamento e estocagem de alimentos funcionais (LOPEZ-RUBIO; GAVARA; LAGARON, 2006).

A proteção contra a oxidação lipídica é um fator crítico para a qualidade dos alimentos e da vida de prateleira de óleos e outros compostos lipídicos e a aplicação de encapsulamento de óleos tem sido amplamente adotada como uma técnica para resolver este problema. O encapsulamento de materiais susceptíveis a oxidação tem se mostrado significativo na redução da oxidação (BAIK et al., 2004; KAGAMI et al., 2003).

Várias técnicas são empregadas para a formação das cápsulas, incluindo secagem por atomização, resfriamento por atomização, revestimento por extrusão, revestimento por leito fluidizado, aprisionamento em lipossomos, coacervação e outros. Gorduras, amidos, dextrinas, alginatos, proteínas e outros materiais podem ser empregados como agentes encapsulantes (GIBBS et al., 1999).

2.2 Secagem por atomização

A tecnologia de secagem por atomização é a mais comumente utilizada na indústria de alimentos e um dos mais antigos métodos de encapsulamento (JAFARI et al., 2008). Tem sido utilizada pela indústria de alimentos desde o final da década de 1950 para produzir flavorizantes lipídicos com proteção adequada contra degradação e oxidação e para converter líquidos em pós. A tecnologia é bem definida, relativamente barata e simples (GOUIN, 2004). O mérito deste processo se deve a características como disponibilidade do equipamento, baixo custo de processo, ampla escolha de sólidos carreadores, boa retenção de voláteis e estabilidade do composto encapsulado (REINECCIUS; REINECCIUS; PEPPARD, 2004). A utilização da secagem por atomização possibilita a minimização de volume/massa, e ainda os requerimentos de estocagem e transporte são muito menores quando comparados a partículas líquidas ou em gel.

O processo de secagem por atomização é dividida basicamente em quatro etapas: preparação de uma dispersão ou emulsão (tais como lipídios, como uma solução densa de um material de parede), a homogeneização da dispersão, atomização da emulsão alimentar e desidratação das partículas atomizadas (SHAHIDI; HAN; 1993). Na otimização do processo, existem pelo menos quatro grupos de critérios que podem ser considerados: (a) propriedades

dos materiais de parede; (b) características dos materiais de núcleo; (c) especificação da emulsão de alimentação e (d) condições da secagem por atomização. Devem ser considerados parâmetros como temperatura do ar de entrada e de saída, temperatura de alimentação, tipo e condições de atomização, taxa de fluxo e umidade do ar de secagem e tamanho de partícula (RÉ, 1998; JAFARI et al., 2008, MASTERS, 1991). A Figura 2 ilustra o esquema de um processo de secagem por atomização.

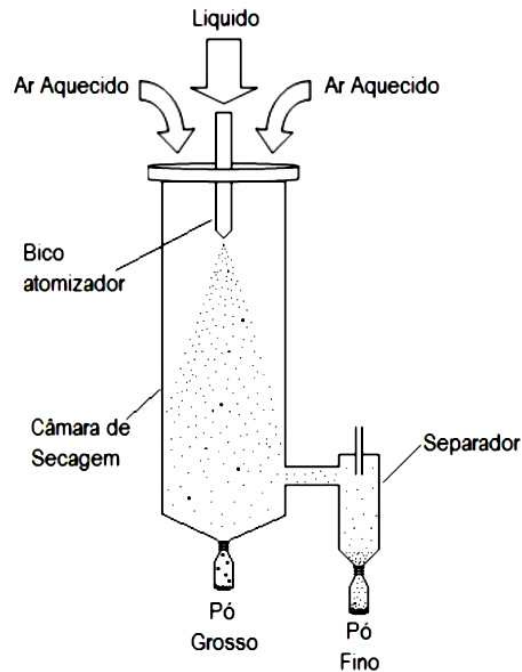


Figura 2 Diagrama esquemático da configuração de um secador por atomização com fluxo co-corrente

Fonte: Labmaq (2010)

Existem diversos tipos de secadores por atomização utilizados na indústria. Eles se diferem em tamanho, forma e tipo de atomizador. A câmara de secagem pode apresentar forma cônica, fundo chato e caixa. Enquanto os

secadores de forma cônica e fundo chato predominam, existe ainda alguns secadores do tipo caixa sendo utilizados. Os secadores de fundo chato e de caixa normalmente acumulam o produto seco no fundo do secador, o qual é removido durante o processo de secagem. Estes tipos de secadores submetem o produto a significativamente mais calor do que os secadores de fundo cônico (FINNEY; BUFFO; REINECCIUS, 2002).

A atomização é uma importante operação neste tipo de processo de secagem, a qual controla a formação de gotas. Os tipos de atomizadores mais utilizados são bico injetor e disco giratório. Durante a atomização, existe uma grande superfície de contato, turbulência e fluxo/mistura com as folhas e ligamentos da alimentação atomizada, ou seja, os precursores das gotas. Estas condições promovem evaporação dos voláteis na medida em que existe grande área superficial e pouca barreira a transferência de massa (REINECCIUS, 2004).

A atomização pneumática é o processo de produção de partículas que ocorre pela ação de ruptura de um gás a alta velocidade sobre uma corrente de líquido. Como duas correntes de fluídos estão normalmente envolvidas este processo é referido como atomização de duplo fluído (HEDE; BACH; JENSEN, 2008). O bico injetor de único fluído compreende a passagem da solução por meio de um bico de certo tamanho de orifício e sob alta pressão. O líquido deixa o bico em um filme fino na extremidade do orifício, mas desintegra rapidamente em gotas. O tamanho das gotas pode ser controlado por vários parâmetros, bem como pelo diâmetro do bico. Esta técnica de atomização pode estar propensa a entupimentos e assim surgirem problemas com o emprego de soluções de altas viscosidades.

O disco giratório é outra técnica de atomização comumente utilizada na indústria de alimentos. A solução é levada para um disco que espalha a solução em um filme fino na sua extremidade. A rotação do disco e a fricção com o ar ao redor causa a desintegração do filme em gotas (BUREY et al., 2008). Uma

ampla variedade de tamanho de partículas pode ser formada e pode ser controlada pela manipulação da velocidade rotacional do disco. Entupimento raramente acontece como não existem pequenos orifícios para serem bloqueados. A Figura 3 ilustra os dois principais tipos de atomizados utilizados.

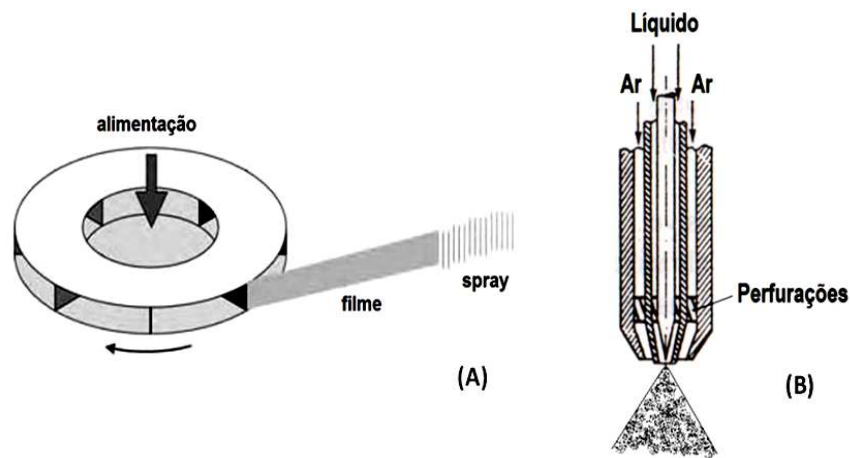


Figura 3 Principais tipos de atomizadores: (A) disco giratório e (B) bico de duplo fluido pressurizado

Fontes: Wesselingh, Kiil e Viglid (2007) (A); Labmaq (2010) (B)

Um dos pontos importantes na avaliação de pós encapsulados por secagem por atomização é a quantidade de componentes do material de núcleo presentes na superfície das partículas. A presença de gordura na superfície torna a partícula com características hidrofóbicas diminuindo a molhabilidade e dispersibilidade. A gordura na superfície age como uma ponte reduzindo a fluidez das partículas. Este material é também prontamente susceptível à oxidação e desenvolvimento de rancidez (KIM; CHEN; PEARCE, 2005).

A técnica de secagem por atomização é categorizada como um sistema de encapsulamento vítreo, o qual utiliza carboidratos e outros polímeros no

estado amorfo vítreos para reterem compostos. No encapsulamento vítreo, a temperatura de transição vítrea (T_g) é um importante conceito, pois separa dois estados (estado vítreo e estado gomoso). O conhecimento da T_g fornece informações importantes no processamento e durante a estocagem, onde a matriz deve ser mantida no estado vítreo para evitar a perda de aromas

A incorporação de óleo de peixe em certos alimentos pode se constituir de um modo para aumentar o consumo de ácidos graxos poli-insaturados ω -3 (HIGGINS et al., 1999). No entanto, a incorporação destes ácidos graxos em matrizes alimentícias apresenta dificuldades devido ao seu alto grau de ligações insaturadas, sendo altamente susceptíveis a oxidação, o que envolve a formação de produtos tóxicos como peróxidos e compostos com aromas indesejáveis (O'BRIEN, 2009).

Higgins et al. (1999) estudaram a biodisponibilidade de óleo de peixe microencapsulado quando comparado a óleo de peixe em cápsulas. Os resultados indicaram que não existe diferença na biodisponibilidade de ácidos graxos poli-insaturados ômega-3 entre os dois produtos testados. Adição de microcápsulas em alimentos é mais interessante visto a possibilidade de proteção dos ácidos graxos contra a sua oxidação e a facilidade de utilização e manuseio.

Em quase todas as técnicas industriais para encapsulamento de óleos ricos em ácidos graxos poli-insaturados, o primeiro passo no processamento é a preparação da emulsão. A matriz carreadora que envolve o material de núcleo é construída por simples dispersão dos componentes da matriz em uma fase aquosa e levada à secagem por atomização ou por outras técnicas. Outra característica comum destas técnicas é o passo de secagem para remover água do produto e formar partículas sólidas de múltiplas fases. A minimização de vazamento do material do núcleo, de difusividade de oxigênio e de frações não encapsuladas do material é alcançada por ligação cruzada entre a matriz de carreamento e o revestimento secundário (DRUSH; MANNINO, 2009).

2.3 Materiais carreadores

O material da parede é feito de compostos que criam uma rede, a qual mantém em sua estrutura os componentes encapsulados. Esses compostos geralmente são protetores hidrofílicos com presença de alguns grupos hidrofóbicos (amidos, gomas, gelatinas, polímeros etc.) (TURCHIULI et al., 2005), cuja seleção depende do material do núcleo e as características desejadas das microcápsulas, tais como a natureza, a estabilidade do material a serem encapsuladas, as características do polímero encapsulante que deve ser capaz de formar um filme coesivo com o material a ser encapsulado, ser quimicamente compatível, não reagir com o núcleo e oferecer propriedades desejáveis de revestimento, tais como resistência, flexibilidade, impermeabilidade e estabilidade (GHARSALLAOUI et al., 2007).

Carboidratos, proteínas do leite e novos emergentes biopolímeros fazem as três principais classes de materiais de parede disponíveis e adequados para encapsulamento por secagem por atomização, sendo a goma arábica a mais utilizada. Além da goma arábica, outros materiais podem ser utilizados como agar, alginato e carragena; carboidratos (amido, dextrinas e sacarose); celuloses (carboximetilcelulose, acetilcelulose, nitrocelulose); lipídeos (parafina, mono e diglicerídeos, óleos e gorduras); materiais inorgânicos (sulfato de cálcio e silicatos); proteínas glúten, caseína, gelatina e albumina (JAFARI et al., 2008).

Dependendo do material do núcleo e as características desejadas para o produto final, materiais de parede podem ser selecionados a partir de uma grande variedade de polímeros naturais e sintéticos. A seleção do material de parede para a secagem por atomização é muito importante para um encapsulamento eficiente (KANAKDANDE; BHOSALE; SINGHAL, 2007). Cada substância possui características únicas de poder emulsificantes e propriedades formadoras de filme que define a sua capacidade para funcionar

como um bom encapsulante, portanto, a seleção correta do material de revestimento para a sua aplicação é uma tarefa importante (BARANAUSKIENE et al., 2006).

As funções do material de parede incluem a estabilização do material encapsulado, controle de reações oxidativas, fornecimento de liberações controladas, mascaramento de aromas, cor e sabores, estendendo a vida de prateleira e protegendo componentes contra perdas nutricionais (ANAL; SINGH, 2007).

Isolado proteico de soro (IPS) é a principal fonte de proteínas globulares utilizadas na indústria de alimentos pelas suas propriedades emulsificantes, formadora de gel e espuma (BERNARD et al., 2011) além de apresentar ótima qualidade nutricional e propriedades funcionais inerentes que vão de encontro com as demandas do encapsulamento (EZHILARASI et al., 2013). IPS é comumente usado como um ingrediente em diversas formulações de alimentos, tais como formulado infantil, suplementos alimentares e barras nutricionais.

O IPS apresenta benefícios à saúde e se mostra como um suplemento ideal para o aumento de músculos enquanto ao mesmo tempo auxilia na redução de gordura em humanos (FRESTEDT et al., 2008). Muitos estudos têm mostrado que as proteínas do soro, bem como seus hidrolisados, possuem atividade antioxidante (GAD et al., 2011; SALAMI et al., 2010). Deste modo, o uso de IPS pode também contribuir para retardar o processo de oxidação em óleos microencapsulados.

Os carboidratos são os materiais mais utilizados para encapsulamento, graças à sua capacidade de se ligar aos diversos componentes a serem encapsulados, além de sua diversidade e baixo custo (AZEREDO, 2005). As gomas são polímeros de cadeias longas, de alto peso molecular e que podem se dispersar ou dissolver em água fria ou quente, produzindo um efeito espessante ou gelificante (ZANALONI, 1992). Sua principal propriedade é dar textura aos

produtos alimentícios, sendo utilizado na estabilidade de emulsões, controle de viscosidade, cristalização, suspensão de partículas, inibição da liberação de água dos produtos alimentícios processados, podendo também funcionar como importante agente encapsulante (GLICKSMAN, 1982). Gomas e coloides de base vegetal são normalmente usados para o encapsulamento de ingredientes alimentícios por serem comestíveis, sendo a grande maioria constituinte da dieta alimentar humana (ARSHADY, 1993).

A goma arábica é um exsudado natural de *Acacia Senegal* (AHMED; RAMASWAMY; NGADI, 2005). É um polímero que consiste primariamente de ácido D-glucurônico, L-ramnose, D-galactose, e L-arabinose, com aproximadamente 5% de proteína (Figura 4). Essa fração de proteína é responsável pela propriedade de emulsificação da goma, o que a torna adequada para o encapsulamento de componentes lipídicos por atomização (SHAHIDI; HAN, 1993).

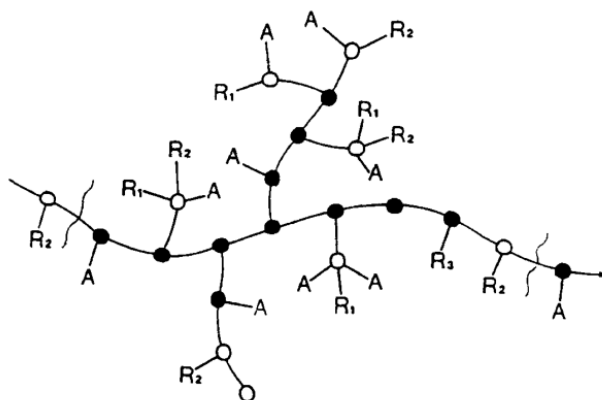


Figura 4 Representação da estrutura molecular da goma arábica

Nota: A: arabinosil, ●: β -1,3 galactose, ○: β -1,6 galactose 6-ligada, R₁: ramnose-ácido glucurônico, R₂: galactose-1,3-arabinose, R₃: arabinose-1,3-arabinose-1,3-arabinose

Fonte: Stephen e Churms (1995)

A goma arábica é normalmente preferida por produzir emulsões estáveis com a maioria dos óleos sobre uma ampla faixa de pH e também por formar um filme na interface do óleo. Por causa da eficiência de encapsulamento, a goma arábica tem sido usada normalmente para encapsular lipídios (GHARSALLAOUI et al., 2007); no entanto, o custo e o fornecimento limitado restringem o seu uso como agente encapsulante (KRISHNAN; KRISHIRSAGAR; SINGHAL, 2005). Adicionalmente, uma característica interessante e única da goma arábica é o fato de esta apresentar baixa viscosidade em soluções aquosas (SHAHIDI; HAN, 1993).

Polímeros naturais têm sido objetivo de investigação devido ao seu grande campo de aplicações, particularmente como substitutos de polímeros sintéticos, pois apresentam diversas vantagens, tais como baixo custo, baixa toxicidade, disponibilidade e biodegradabilidade (PEPPAS, 2004). Estes biopolímeros podem ser obtidos de várias fontes tais com sementes, algas, exudados de plantas e microrganismos. O uso de gomas naturais de plantas é crescente na medida em que estes materiais apresentam possibilidades diversas e rentáveis e uma grande demanda internacional (RIBEIRO et al., 2003).

A biodiversidade brasileira é uma grande promessa e ainda pouco explorada no campo de pesquisa e que pode oferecer possibilidades de novos polímeros com propriedades de interesse nas áreas farmacêutico e médica, indústrias de alimentos e na agricultura. Neste contexto, o biopolímero exudado de árvores de cajueiro (*Anacardium occidentale*), têm recebido grande atenção principalmente devido a sua similaridade com a goma arábica no que diz respeito à massa molar, conteúdo de ácido urônico, tipo de monossacarídeos, além de serem gomas exudadas e terem cadeias ramificadas bem como seu potencial como subproduto da indústria do caju (PAULA et al., 2011). A árvore do cajueiro é extensivamente cultivada no Brasil, Índia, Quênia e outros países.

O principal produto comercial é a castanha, porém existe potencial para a exploração da goma exudada (PAULA; HEATLEY; BUDD, 1998).

A composição da goma da árvore do cajueiro foi investigada e verificou-se que este polissacarídeo é rico em β -D-galactose (72%) e α -D-glicose (14%), arabinose (4.6%) e também contém raminose (3.2%) e ácido glucurônico (4.7%) (PAULA; HEATLEY; BUDD, 1998). No entanto, a proporção de monossacarídeos na goma de cajueiro varia, dependendo da fonte, idade da árvore, tempo de exudação e condições climáticas (CAMPOS et al., 2012). A caracterização estrutural mostrou que o polissacarídeo é composto principalmente de três tipos de unidades de galactanos na cadeia principal, ligados por ligações C1 e C3; C1 e C6 e C1, C3 e C6. A glicose está presente como uma cadeia lateral, com até 5 unidades (PAULA; HEATLEY; BUDD, 1998). A estrutura química do polissacarídeo está esquematizada na Figura 5.

biodegradabilidade e suas propriedades mecânicas (CUNHA; PAULA; FEITOSA, 2009). É uma goma de baixa viscosidade, comparável em muitos aspectos à goma arábica (PAULA; RODRIGUES, 1995), é prontamente solúvel em água e apresenta boas propriedades emulsificantes, adesivas e estabilizantes (MOTHÉ; RAO, 2000).

O mercado de amidos tem crescido e se aperfeiçoado nos últimos anos, levando à busca de produtos com características específicas, que atendam às exigências da indústria. O amido é um homopolímero de glicose ramificada, com α -(1→4) nas ligações lineares e α -(1→6) nas ligações ramificadas. Os amidos nativos possuem limitada utilização como agentes de encapsulamento em função da baixa solubilidade em água (SWEEDMAN et al., 2013).

A produção de amidos modificados é uma alternativa que vem sendo utilizada com o objetivo de superar uma ou mais limitações dos amidos nativos. As modificações alteram as propriedades do amido, aumentando sua utilidade nas aplicações industriais. A funcionalidade do amido pode ser modificada por meios físicos, químicos e biotecnológicos (XIE; LUI; CUI, 2005). Como resultado, os amidos modificados têm sido utilizados para controlar estes problemas de funcionalidade (SPADA et al., 2012). Uma alternativa potencial e de baixo custo para goma arábica é o uso de amido derivatizado com octenil anidrido succínico (n-OSA amido) (Figura 6).

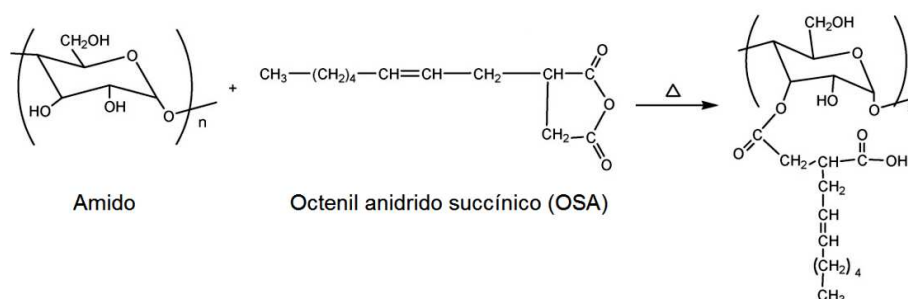


Figura 6 Estrutura química do amido esterificado com octenil anidrido succínico

Nota: A esterificação pode ocorrer nas hidroxilas de posições 2, 3 ou 6

Fonte: Shogren e Biresaw (2007)

O amido n-OSA é usualmente preparado em três etapas: o amido granular é derivatizado com octenil anidrido succínico em meio alcalino aquoso abaixo da temperatura de gelatinização; o segundo passo, a gelatinização, fornece a solubilidade ao amido esterificado e adicionalmente, reduz a viscosidade da solução; o amido é degradado no terceiro passo em um processo ácido. É um tipo de amido quimicamente modificado pela incorporação de um componente lipofílico destinado a conferir propriedades emulsificantes (ROCHA; FÁVARO-TRINDADE; GROSSO, 2012). Quando modificado com octenil anidrido succínico, o amido ceroso parcialmente hidrolisado, ganha um elemento hidrofóbico, sob a forma de grupos de octenil, resultando em moléculas inteiras com um caráter anfifílico (SWEEDMAN et al., 2013). Esta modificação dá a capacidade de ser um excelente material para a retenção de diversos componentes durante a secagem por atomização (ROCHA; FÁVARO-TRINDADE; GROSSO, 2012; SHAHIDI; HAN, 1993).

A maltodextrina é um produto parcialmente hidrolisado de amido, formado por cadeias de D-glicose (SHAHIDI; HAN, 1993). As maltodextrinas de diferentes graus de dextrose equivalente são produzidas por hidrólise ácida,

enzimática ou ainda pela combinação de ambos os processos sobre o amido (CHRONAKIS, 1998). De maneira geral, as maltodextrinas são produtos com baixa higroscopicidade, não apresentam sabor doce e são amplamente usadas para melhorar o corpo dos produtos alimentícios. Já os xaropes de milho apresentam uma leve doçura e maior capacidade de absorver umidade (MILLER; WHISTKER, 1996). Apesar da maltodextrina não promover boa retenção de compostos bioativos durante a secagem por atomização, a mesma é utilizada como material carreador secundário e é capaz de formar filme e proteger os ingredientes encapsulados da oxidação (RÉ, 1998).

A inulina é um carboidrato de reserva, naturalmente presente em diversos vegetais. Trata-se de um polímero obtido comercialmente a partir de raízes de chicória (*Cichorium intybus*) batata yacon (*Polymnia sonchifolia*) e alcachofra de Jerusalém (*Helianthus tuberosus*) (ROBERFROID, 2007). Pertencente ao grupo de polissacarídeos chamados frutanos, composta por uma cadeia principal de unidades de frutose unido por ligações glicosídicas $\beta(2-1)$ e contem um terminal β -D-frutose ou α -D-glucose. O grau de polimerização (GP) da inulina é geralmente 2-60 unidades com uma média de 12 (KAWAI et al., 2011).

A inulina ($GP_{\text{médio}} = 12$) é obtida industrialmente a partir da extração com água quente da fonte vegetal, seguida de refino e secagem. Três tipos de produtos comerciais podem ser elaborados: a inulina com alto GP ($GP_{\text{médio}} = 25$), obtida a partir de separação física; a oligofrutose ($GP_{\text{médio}} = 4$), obtida por meio da hidrólise enzimática parcial da inulina; e a mistura de inulina e oligofrutose, obtida a partir da combinação de 50% de inulina de alto GP e de 50% de oligofrutose (ROBERFROID; DELZENNE, 1998). O comprimento da cadeia afeta certas propriedades da inulina e determinadas funções e aplicações tecnológicas. Inulina de cadeia longa é termicamente mais estável, menos

solúvel e mais viscosa (WADA et al., 2005). A Figura 7 ilustra a estrutura química da inulina.

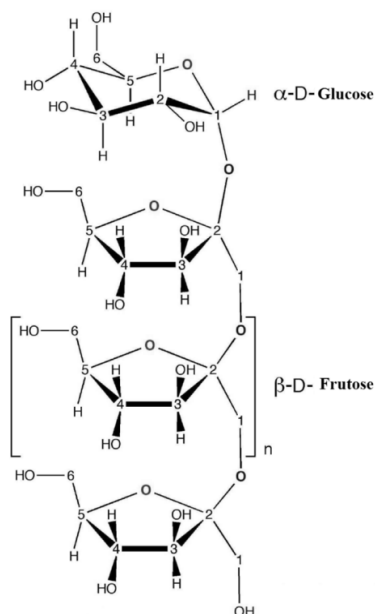


Figura 7 Estrutura química genérica da inulina ($n = 2-60$)

Fonte: Adaptado de Barclay et al. (2010)

A inulina tem atraído muita atenção das indústrias de alimentos e farmacêuticas devido aos seus vários benefícios, tais como fibras dietéticas (KIM, 2002) não digeridas no trato gastrointestinal e pela natureza prebiótica (BURITI et al., 2007; LÓPEZ-MOLINA et al., 2005). Essa natureza se deve à estimulação específica de crescimento e atividade de bactérias no cólon que beneficiam o hospedeiro, bem como a inibição do crescimento de agentes patogênicos e microrganismos prejudiciais (ROBERFROID, 2007).

A inulina em mistura com a água demonstra propriedades similares à gordura, sendo um potencial substituto (O'BRIEN et al., 2003; ZIMERI;

KOKINI, 2002). Em particular, este frutano sem sabor, aumenta a estabilidade de espuma e emulsões e oferece uma ampla faixa de benefícios, além daqueles já citados, tais como efeito nas funções digestivas, aumento de absorção de minerais, redução de risco de câncer de cólon e modulação de apetite (FRANCK; BOSSCHER, 2009).

Nos últimos anos, a tecnologia de encapsulamento tem-se mostrado de grande importância na indústria de alimentos, em particular no desenvolvimento de alimentos funcionais e saudáveis.

2.4 Transição vítrea em produtos desidratados

Transição vítrea é um estado de transição de materiais amorfos de um estado gomoso (alta mobilidade de água) para um estado vítreo relativamente rígido (baixa mobilidade de água) (ROOS, 2002; GENIN; RENÉ, 1995) e ocorre na chamada temperatura de transição vítrea (T_g). A transição vítrea é uma transição de fase de segunda ordem que ocorre sobre uma faixa de temperatura, embora uma única temperatura seja normalmente referida (ROOS, 1995).

Os materiais amorfos são sistemas de não equilíbrio e apresentam características dependentes do tempo (ROOS, 1995). Um alimento amorfo é formado em condições de não equilíbrio pela remoção do meio dispersante (como a água) ou a partir do resfriamento de uma massa fundida. Este material não está em equilíbrio termodinâmico e, portanto é instável em relação ao estado cristalino. Neste estado, o movimento molecular é altamente limitado e tenderá a se converter eventualmente em cristal com uma taxa dependente da temperatura e do teor de umidade (BHANDARI; HOWES, 1999). Este fenômeno tem sido extensivamente estudado para materiais poliméricos amorfos, e ele influencia na produção e estocagem de alimentos (SIMATOS; KAREL, 1988; ROOS;

KAREL, 1990). Na Figura 8 é representado um diagrama das mudanças na estrutura e forma física de um material.

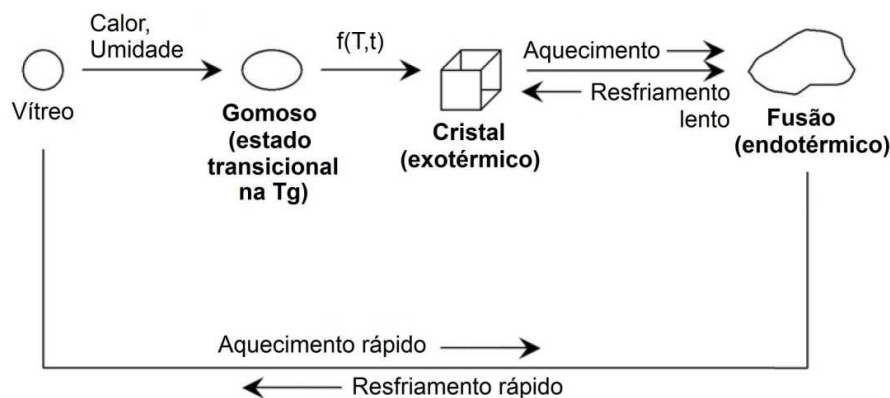


Figura 8 Mudanças de estado físico de um vidro amorfo para o estado cristalino passando pelo estado gomoso (de transição), T: temperatura, t: tempo

Fonte: Adaptado de Bhandari e Howes (1999)

A transição vítrea acima de uma temperatura específica ou teor de umidade é dependente das propriedades do material em particular (JOUPPIA; ROOS, 1994; SLADE; LEVINE, 1991). O aumento da mobilidade molecular e do volume livre resulta em mudanças endotérmicas na capacidade térmica, que podem ser detectadas por meio da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) (RAUDONUS et al., 2000; ROOS; KAREL, 1990). Nesta técnica, a T_g é caracterizada pela medida da descontinuidade na capacidade térmica.

Muitos alimentos desidratados contêm componentes amorfos. Durante o processo de secagem, se a temperatura for maior que a T_g do produto, ele permanecerá em um estado viscoelástico e poderá sofrer o risco de se tornar pegajoso. De acordo com Truong, Bhandari e Howes (2005) e Roos e Karel,

(1991), esta temperatura crítica é normalmente de 10 a 23 °C acima da Tg, o risco de pegajosidade aumenta com o aumento da diferença entre a temperatura de processo ou estocagem e a Tg (LLOYD; CHEN; HARGREAVES, 1996). Como este fenômeno de pegajosidade normalmente ocorre com pós de baixa Tg, formulações que se utilizam de aditivos de alto peso molecular pode aumentar a Tg do produto e reduzir o risco de adesividade durante a secagem por atomização, por exemplo. A Tg dos componentes pode ser tomada como um parâmetro para predizer o comportamento de um produto durante a secagem por atomização (LANGRISH; CHAN; KOTA, 2007; BUSIN; MORTAZAVI; BIMBENET, 1995).

A ocorrência de mudanças estruturais, tais como pegajosidade e colapso, em função do aumento da mobilidade molecular e diminuição da viscosidade com a transição vítrea é comum em produtos que sofrem processos de secagem (LEVINE; SLADE, 1986; ROOS, 1995). A adesividade, “caking” e cristalização estão relacionadas ao fenômeno do colapso, que ocorre quando uma matriz não pode mais suportar seu próprio peso levando a mudanças estruturais pela diminuição do volume Levine e Slade (1986).

A cristalização é uma transição de fase que ocorre com diversos compostos cristalizáveis, como a lactose por exemplo. A cristalização ocorre dependentemente do tempo quando o conteúdo de umidade excede um valor crítico (ROOS, 1995). O estado amorfo é desejável em diversos produtos e o conhecimento da sensibilidade de materiais amorfos a mudanças na temperatura e teor de umidade é de grande interesse.

A rápida evaporação na secagem por atomização produz partículas na forma amorfa. O alto conteúdo de constituintes de baixo peso molecular diminui a Tg de um material abaixo da temperatura do produto até mesmo na saída do secador. Este fato leva à existência do estado gomoso de um material amorfo, que é responsável pela coesão ou adesão entre partículas nas superfícies do

secador (TRUONG; BHANDARI; HOWES, 2005). A alta T_g de gomas, maltodextrinas, amido modificado e proteínas fornecem boa estabilidade do pó seco. O alto peso molecular de polímeros alimentícios tais como carboidratos e proteínas possuem alta T_g e são considerados estáveis. A adição destes agentes carreadores na solução ou dispersão de alimentação é importante no processo de secagem por atomização. A Figura 9 ilustra as mudanças físicas das gotículas durante o processo de secagem por atomização.

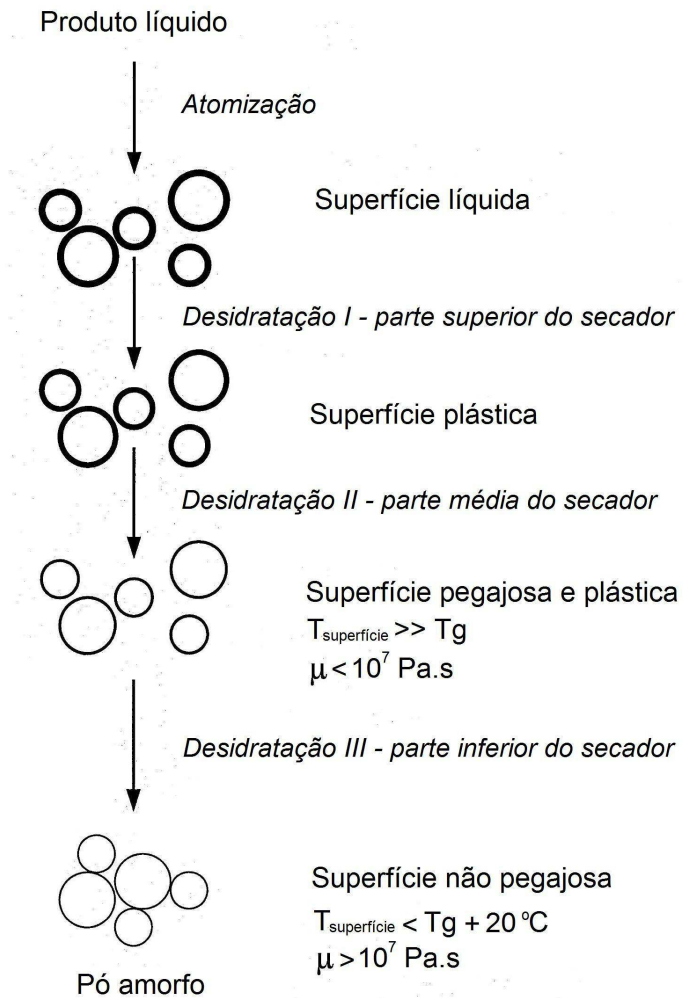


Figura 9 Representação esquemática das mudanças físicas ocorridas nas gotículas durante o processo de secagem por atomização (Desidratação I, II e III representam somente estágios arbitrários de desidratação, μ : viscosidade, T_g : temperatura de transição vítrea, $T_{\text{superfície}}$: temperatura de superfície das partículas secas)

Fonte: Adaptado de Bhandari, Datta e Howes (1997)

2.5 Isotermas de adsorção de umidade

O controle do teor de umidade de alimentos durante o processamento e estocagem é muito importante na medida em que água exerce influência nas propriedades dos alimentos e na sua qualidade e segurança (RIZVI, 1995). O estado termodinâmico da água em alimentos é representado pela relação entre a atividade de água (a_w) e o teor de umidade a temperatura e pressão constantes (FANG; COMINO; BHANDARI, 2013). Esta relação é conhecida como isoterma de adsorção de umidade e é considerada uma ferramenta básica, porém prática, na ciência de alimentos que pode ser utilizada para descrever as propriedades higroscópicas de alimentos, predizerem a estabilidade e pode selecionar ingredientes e materiais de embalagem apropriados (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2002).

O estado da água exerce um papel fundamental na conservação de alimentos. A qualidade de um alimento preservado depende do teor de umidade, da migração de umidade ou adsorção de umidade pelo alimento durante a estocagem. A extensão da adsorção ou desorção de água pelo alimento depende da pressão de vapor da água presente no alimento e do ambiente ao seu redor (BASU; SHIVARE; MUJUMDAR, 2006). O teor de umidade no qual a pressão de vapor de água presente no alimento é igual ao ambiente aquela ao seu redor é referido como teor de umidade de equilíbrio (MUJUMDAR; DEVAHASTIN, 2000). Para um dado material, de uma forma geral, o teor de umidade de equilíbrio aumenta com o aumento da umidade do ambiente e diminui com a temperatura. O fenômeno onde o teor de umidade de equilíbrio durante a adsorção é diferente daquele durante a desorção é chamado de histerese (BASU; SHIVARE; MUJUMDAR, 2006).

Cinco tipos de isotermas foram descritos por Brunauer et al. (1940) (Figura 10). O tipo 1 é a isoterma do tipo Langmuir, obtida assumindo adsorção monomolecular de um gás pelos poros sólidos em um volume finito de espaços.

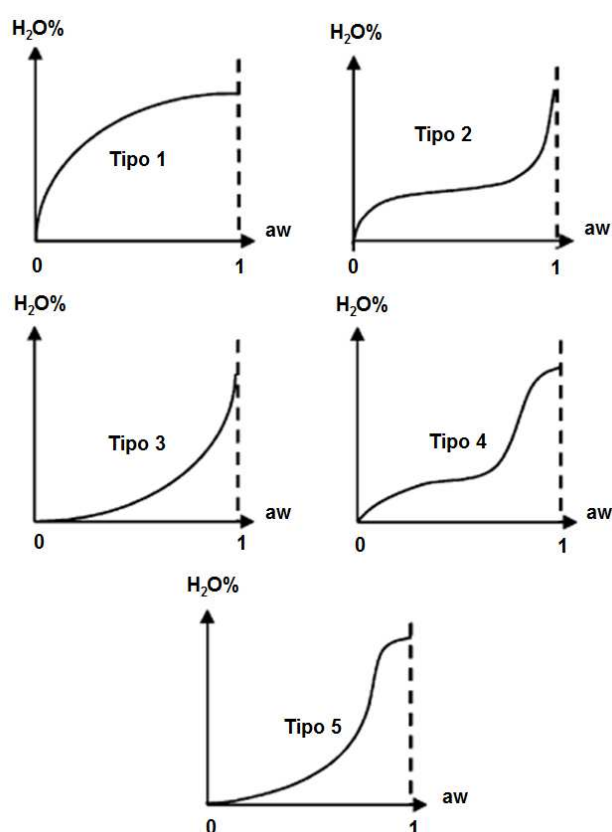


Figura 10 Tipos de isotermas

Fonte: Adaptado de Mathlouthi e Roge (2003)

O tipo 2 é uma isoterma do tipo sigmoide para produtos solúveis, que exibe uma tendência assintótica na medida em que a atividade de água varia. O tipo 3, conhecido como isoterma de Flory-Higgins, responde por um solvente ou plastificante acima da temperatura de transição vítrea. O tipo 4 de isoterma

descreve a adsorção por um sólido hidrofílico, capaz de se inchar, até um máximo de sítios de hidratação serem alcançados. O tipo 5 é a isoterma de adsorção da monocamada BET, é relacionado às isotermas do tipo 2 e 3 (BASU; SHIVARE; MUJUMDAR, 2006). Os tipos de isotermas mais comumente encontradas em alimentos são dos tipos 2, 3 e 4 (MATHLOUTHI; ROGE, 2003).

A adsorção de água em alimentos é um processo onde as moléculas de água progressivamente são combinadas de forma reversível com os sólidos dos alimentos via adsorção química, física e condensação multicamada (BERG; BRUIN, 1981). Uma isoterma pode tipicamente ser dividida em três regiões como mostrado na Figura 11. A região A representa a água ligada fortemente com entalpia de vaporização consideravelmente mais alta que a água pura. A água ligada inclui a água estrutural (água H-ligada) e água monocamada, a qual é adsorvida por grupos hidrofílicos e polares dos componentes dos alimentos (polissacarídeos, proteínas, etc.) (KINSELLA; FOX, 1986). A água ligada não é congelável e não está disponível para reações químicas ou como plastificantes. Na região B, as moléculas de água se ligam menos firmemente que a primeira zona. A entalpia de vaporização é um pouco maior que da água pura. Esta classe de água constituinte pode ser considerada como uma transição contínua da água ligada para a água livre. As propriedades da água na região C são próximas aquelas da água livre e é mantida nos vazios, capilares, fendas e fracamente ligada aos constituintes dos alimentos (MUJUMDAR, 2006).

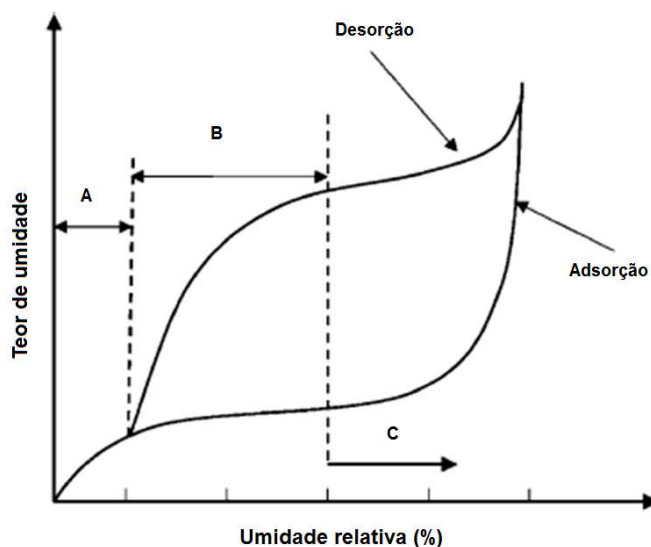


Figura 11 Uma isoterma de sorção típica mostrando o fenômeno da histerese e as suas regiões

Fonte: Adaptado de Mujumdar e Devahastin (2000)

A indústria tem grande interesse na determinação de isotermas de adsorção de umidade, pois elas fornecem dados sobre a vida de prateleira de um produto. Além disso, as isotermas podem fornecer informações sobre outras etapas do processo, incluindo a embalagem, estocagem e otimização e design de equipamentos de secagem (SPADA et al., 2012). No caso da produção de microcápsulas, que muitas vezes são incorporadas aos alimentos como ingredientes ou aditivos, é importante conhecer como estas partículas se comportam em diferentes ambientes em função da adsorção de umidade. Embora diversos modelos matemáticos existam para descrever as isotermas de adsorção de umidade para materiais de alimentos, nenhuma equação fornece a resultados precisos em toda a faixa de atividades de água e para todos os alimentos (AL-MUHTASEB et al., 2002). Labuza (1975) mostrou que nenhum modelo de isoterma pode se adequar sobre toda a faixa de umidade relativa, pois a água está

associada com a matriz dos alimentos por diferentes mecanismos na diferentes regiões de atividade de água. De um grande número de modelos disponíveis na literatura, alguns destes são mais utilizados como as equações de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB); Halsey; Oswin; Smith e Henderson.

2.6 Ingredientes funcionais

A descoberta de compostos que proporcionam benefícios à saúde oferece uma excelente oportunidade para a melhoria da saúde pública. Esta categoria de compostos, conhecidos como nutracêuticos, receberam muita atenção nos últimos anos (CHEN; REMONDETTO; SUBIRADE, 2006). A lista de compostos nutracêuticos (vitaminas, probióticos, peptídeos bioativos, antioxidantes, dentre outros) é bastante extensa e evidências científicas para suportar o conceito de ingredientes alimentícios promotores da saúde está crescendo fortemente (WILDMAN, 2006).

Em geral, tem sido proposto que um alimento seja considerado como funcional se, além de seus efeitos nutricionais inerentes, ele satisfatoriamente demonstrar capacidade de regular funções corporais de forma a auxiliar na proteção contra doenças como hipertensão, diabetes, osteoporose, câncer e coronariopatias, ou seja, são aqueles alimento consumidos na alimentação cotidiana e que podem trazer benefícios fisiológicos específicos graças à presença de ingredientes fisiologicamente ativos (SOUZA; SOUZA NETO; MAIA, 2003).

Embora a natureza do envolvimento de substâncias nutracêuticas em funções fisiológicas não esteja totalmente compreendida, é bem reconhecido que a sua adição em matrizes alimentícias como simples meio de reduzir risco de doenças é muito promissora para o benefício da sociedade (ELLIOTT; ONG, 2002). No entanto, a efetividade de produtos nutracêuticos na prevenção

de doenças depende da conservação da biodisponibilidade dos ingredientes ativos (CHEN; REMONDETTO; SUBIRADE, 2006).

A dieta é o maior foco nas estratégias de saúde pública voltadas para a manutenção de uma boa saúde no decorrer da vida, prevenindo o aparecimento precoce de doenças crônicas tais como desordens gastrointestinais, doenças cardiovasculares, câncer, osteoporose, bem como promovendo um envelhecimento mais sadio (LIU, 2003). Em muitos casos, a diferença entre a ingestão real e a recomendada de nutrientes é significativa e a prevalência de subconsumo é alta, deste modo o desenvolvimento de novos alimentos é altamente desejável (LOPEZ-RUBIO; GAVARA; LAGARON, 2006).

Atualmente, existe um grande interesse na pesquisa, desenvolvimento e comercialização de ingredientes alimentícios funcionais desde a década passada até os dias atuais (DAY et al., 2009; SHAHIDI, 2009). A adição de ácidos graxos poli-insaturados ômega-3 e ômega-6 em alimentos como ingredientes funcionais e seu consumo como suplementos dietéticos experimentou um crescimento significativo (O'BRIEN, 2009). Estes ácidos graxos têm sido associados com uma variedade de benefícios à saúde, tais como redução de doenças coronarianas, hipertensão, artrite e resposta às desordens imunológicas. Óleo de peixe, linhaça e mais recentemente, óleos de algas são as fontes de ácidos graxos ω -3 mais comumente utilizadas (RUBIO-RODRÍGUEZ et al., 2010).

2.7 Ácidos graxos ômega-3

Ácidos graxos ômega 3 (ω -3) (Figura 12) são ácidos graxos poli-insaturados que apresentam duplas ligações na cadeia carbônica principal. Os mais comuns são α -ácido linolênico (ALA, 18:3), ácido eicosapentanoico/eicosapentanoico (EPA, 20:5) e docosahexanoico (DHA, 22:6),

sendo estes dois últimos os mais bioativos. O papel importante dos ácidos graxos ômega-3 tem sido atribuído à habilidade de reduzir os riscos de doenças cardiovasculares e desordens mentais (MCCLEMENTS et al., 2009).

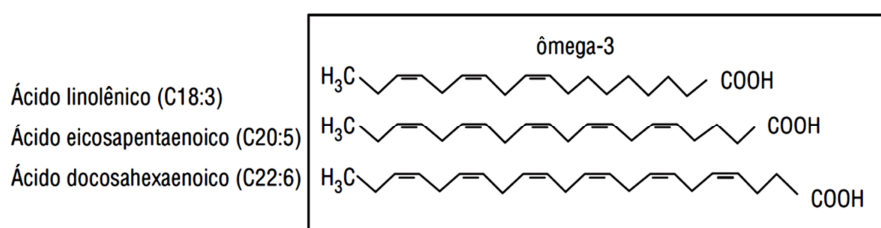


Figura 12 Estruturas dos ácidos graxos poli-insaturados ômega-3

Fonte: Adaptado de Caballero et al. (2006)

Populações com alto consumo de frutos do mar são conhecidas por apresentar baixa incidência de doenças cardiovasculares e certos tipos de câncer. A presença de ácidos graxos altamente insaturados em óleos de peixe é responsável por seus vários efeitos benéficos. O consumo destes óleos leva a redução de triacilgliceróis e possivelmente de níveis de colesterol. Deste modo, o consumo de 24 g de peixe por dia aumenta a taxa de sobrevivência a doenças coronarianas para algo em torno de 20% durante um período de 16 anos (LOPEZ-RUBIO; GAVARA; LAGARON, 2006).

Óleos de peixe, como por exemplo, de atum, são uma boa fonte de ω -3-ácidos graxos poli-insaturados, especialmente os ácidos graxos ômega-3 de cadeia longa como EPA e o DHA (KLINKESORN et al., 2004). Os ácidos graxos ω -3 são essenciais ao desenvolvimento da massa cinzenta do cérebro assim como a retina dos olhos e componentes do coração de fetos sendo originados de fitoplânctons e algas e são transferidos para os peixes por meio da cadeia alimentar. Espécies de peixes marinhos são, portanto, ricos em ácidos graxos ω -3 (LOPEZ-RUBIO; GAVARA; LAGARON, 2006).

Produtos nos quais os óleos de peixes podem ser incorporados incluem pães, produtos de cereais, molhos, leite, maioneses e molhos de saladas, biscoitos e barras alimentícias, assim como fórmulas infantis (LOPEZ-RUBIO, GAVARA; LAGARON, 2006). A utilização de óleos ricos em ácidos graxos ω -3 em alimentos é limitada devido a sua alta susceptibilidade à oxidação (KLINKESORN et al., 2004). A oxidação destes lipídios pode ser reduzida pela incorporação de antioxidantes e pelo encapsulamento deste óleo (VELASCO; DOBARGANES; MARQUEZ-RUIZ, 2000; KAGAMI et al., 2003).

A lista crescente de benefícios produzidos pelo consumo de ácidos graxos ômega-3 sugere que grande parte da população se beneficiaria do aumento no consumo destes componentes fazendo deles um excelente candidato para incorporação em alimentos funcionais. No entanto, diversos desafios existem na produção, transporte e estocagem de alimentos fortificados com ácidos graxos ω -3, desde que estes lipídeos são extremamente sensíveis à deterioração oxidativa. Por exemplo, DHA foi estimado ser 50 vezes mais susceptível à oxidação do que o ácido oléico (FRANKEL, 2005). Além disso, os produtos da degradação dos ácidos graxos ω -3 apresentam um limiar de percepção muito baixo e logo caracterizam um produto sensorialmente degradado. O encapsulamento de ácidos graxos tem sido um excelente método para sua estabilização (GARG et al., 2006) e permite ainda uma maior facilidade e praticidade no manuseio e na utilização destes constituintes como ingredientes em formulações alimentícias.

3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A técnica de secagem por atomização tem como principal objetivo transformar materiais líquidos em partículas em pó. Estes materiais apresentam propriedades de interesse como facilidade no transporte e manuseio, uma ampla possibilidade de utilização como ingredientes em alimentos e ainda podem ser protegidos contra o ambiente externo, seja umidade, calor ou oxigênio. A aplicação deste processo no encapsulamento de componentes que apresentam propriedades ativas e funcionais é crescente e apresenta um promissor mercado.

Neste sentido, a busca de novos biopolímeros que atendam os requisitos necessários para os materiais carreadores, como baixa reatividade, boa eficiência de encapsulamento e propriedades físicas que mantenham a sua estrutura intacta durante o processamento e estocagem, é outra área que se desenvolve em conjunto com este campo. Polímeros naturais, que possuem maior disponibilidade e menor custo e materiais que apresentam, além das características tecnológicas, outras propriedades funcionais são cada vez mais investigados.

A inulina, uma fibra dietética que possui características funcionais, bem como a goma de cajueiro, um heteropolissacarídeo, que ocorre em abundância no setor produtivo do caju no Brasil, podem se constituir como alternativas potenciais no uso como material de parede nos processos de encapsulamento.

REFERÊNCIAS

AHMED, J.; RAMASWAMY, H. S.; NGADI, O. Rheological characteristics of Arabic gum in combination with guar and xanthan gum using response surface methodology: effect of temperature and concentration. **International Journal of Food Properties**, New York, v. 8, n. 2, p. 79-192, Feb. 2005.

AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 80, n. 2, p. 118-128, June 2002.

ANAL, A; SINGH, H. Recent advances in microencapsulation of probiotics for industrial applications and targeted delivery. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 18, n. 5, p. 240-251, May 2007.

ARSHADY, R. Microcapsules for food. **Journal of Microencapsulation**, London, v. 10, n. 4, p. 413-435, Oct./Dec. 1993.

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

BAIK, M. Y. et al. Effects of antioxidants and humidity on the oxidative stability of microencapsulated fish oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 81, n. 4, p.355-360, Apr. 2004.

BARANAUSKIENE, R. et al. 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.

BARCLAY, T. et al. Inulin - a versatile polysaccharide with multiple pharmaceutical and food chemical uses. **Journal of Excipients & Food Chemicals**, Arlington, v. 1, n. 3, p. 27-50, Oct. 2010.

BASU, S.; SHIVHARE, U. S.; MUJUMDAR, A. S. Models for sorption isotherms for foods: a review. **Drying Technology**, New York, v. 24, n. 8, p. 917–930, Feb. 2006.

- BERG, C. van den; BRUIN, S. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. In: ROCKLAND, L. B.; STEWART, G. F. (Ed.). **Water activity: influences on food quality**. New York: Academic, 1981. p. 1–61.
- BERNARD, C. et al. Enhancement of emulsifying properties of whey proteins by controlling spray-drying parameters. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 25, n. 4, p. 758-763, June 2011.
- BHANDARI, B. R.; DATTA, N.; HOWES, T. Problems associated with spray drying of sugar-rich foods. **Drying Technology**, New York, v. 15, n. 2, p. 671-684, May 1997.
- BHANDARI, B. R.; HOWES, T. Implication of glass-transition for the drying and stability of dried foods. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 40, n. 1-2, p. 71–79, May/June 1999.
- BRUNAUER, S. et al. On a theory of van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 62, p. 1723–1732, July 1940.
- BUREY, P. et al. Hydrocolloid gel particles: formation, characterization, and application. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 48, n. 5, p. 361-77, May 2008.
- BURITI, F. C. A. et al. Synbiotic potential of fresh cream cheese supplemented with inulin and *Lactobacillus paracasei* in co-culture with *Streptococcus thermophilus*. **Food Chemistry**, London, v. 104, n. 4, p. 1605–1610, 2007.
- BUSIN, L.; MORTAZAVI, F.; BIMBENET, J. J. Etude expérimentale du séchage par atomisation de solution sucrées. **Industries Alimentaires et Agricoles**, Paris, v. 112, n. 7-8, p. 485-489, 1995.
- CABALLERO, R. et al. Farmacología de los ácidos grasos omega-3. **Revista Española de Cardiología**, Madrid, v. 6, p. 3-19, 2006. Supplement.

CAMPOS, D. A. et al. Study of antimicrobial activity and atomic force microscopy imaging of the action mechanism of cashew tree gum. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 90, n. 1, p. 270–274, Sept. 2012.

CHEN, L.; REMONDETTO, G. E.; SUBIRADE, M. Food protein-based materials as nutraceutical delivery systems. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 17, n. 5, p. 272–283, May 2006.

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

CUNHA, P. L. R. et al. Oxidation of cashew tree gum exudate polysaccharide with TEMPO reagent. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 18, n. 1, p. 85-92, Nov./ Oct. 2007.

CUNHA, P. L. R.; PAULA, R. C. M. de; FEITOSA, J. P. A. Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 649–660, mar./abr. 2009.

DAY, L. et al. Incorporation of functional ingredients into foods. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 20, n. 9, p. 388-395, Sept. 2009.

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

DRUSCH, S.; MANNINO, S. Patent-based review on industrial approaches for the microencapsulation of oils rich in polyunsaturated fatty acids. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 20, n. 6-7, p. 237-244, July 2009.

ELLIOTT, R.; ONG, T. J. Nutritional genomics. **British Medical Journal**, London, v. 324, n. 7351, p. 1438–1442, June 2002.

EZHILARASI, P. N. et al. Freeze drying technique for microencapsulation of *Garcinia* fruit extract and its effect on bread quality. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 117, n. 4, p. 513-520, Aug. 2013.

FANG, Z.; COMINO, P. R.; BHANDARI, B. Effect of encapsulation of D-limonene on the moisture adsorption property of β -cyclodextrin. **LWT-Food Science and Technology**, London, v. 51, n. 1, p. 164-169, Apr. 2013.

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. 67, n. 3, p. 1108-1114, Apr. 2002.

FRANCK, A.; BOSSCHER, D. Inulin. In.: CHO, S. S.; SAMUEL, P. (Ed.). **Fiber ingredients: food applications and health benefits**. Boca Raton: CRC, 2009. p. 41-60.

FRANKEL, E. **Lipid oxidation**. 2nd ed. Bridgwater: The Oily, 2005. 486 p.

FRESTEDT, J. L. et al. A whey-protein supplement increases fat loss and spares lean muscle in obese subjects: a randomized human clinical study. **Nutrition and Metabolism**, Basel, v. 5, n. 8, p. 1-7, Mar. 2008.

GAD, A. S. et al. Antioxidant activity and hepatoprotective effects of whey protein and Spirulina in rats. **Nutrition**, New York, v. 27, n. 5, p. 582-589, May 2011.

GARG, M. L. et al. Means of delivering recommended levels of long chain n-3 polyunsaturated fatty acids in human diets. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 71, n. 5, p. R66-R71, June/July 2006.

GENIN, N.; RENÉ, F. Analyse du rôle de la transition vitreuse dans les procédés de conservation agro-alimentaires. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 26, n. 4, p. 391-408, 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**, Basingstoke, v. 50, n. 3, p. 213-224, May 1999.

GLICKSMAN, M. Functional properties of hydrocolloids. In: GLICKSMAN, M. (Ed.). **Food hydrocolloids**. Florida: CRC, 1982. v. 1, p. 47-99.

GOUIN, S. Microencapsulation industrial appraisal of existing technologies and trends. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 15, n. 7-8, p. 330-347, July/Aug. 2004.

HEDE, P. D.; BACH, P.; JENSEN, A. D. Two-fluid spray atomisation and pneumatic nozzles for fluid bed coating/agglomeration purposes: a review. **Chemical Engineering Science**, New York, v. 16, n. 14, p. 3821-3842, July 2008.

HIGGINS, S. et al. Use of microencapsulated fish oil as a means of increasing n-3 polyunsaturated fatty acid intake. **Journal of Human Nutrition and Dietetics**, Oxford, v. 12, p. 265–271, Aug. 1999.

HOGAN, S. A. et al. Emulsification and microencapsulation properties of sodium caseinate/carbohydrate blends. **International Dairy Journal**, Barking, v. 11, n. 3, p. 137–144, May 2001.

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, June 2008.

JIMENEZ, M.; GARCIA, H. S.; BERISTAIN, C. I. Spray-drying microencapsulation and oxidative stability of conjugated linoleic acid. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 219, n. 6, p. 588-592, Nov. 2004.

JOUPPILA, K.; ROOS, Y. H. Glass transition and crystallization in milk powders. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v. 77, n. 10, p. 1798–1808, Oct. 1994.

KAGAMI, Y. et al. Oxidative stability, structure, and physical characteristics of microcapsules formed by spray drying of fish oil with protein and dextrin wall materials. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 68, n. 7, p. 2248-2255, Sept. 2003.

KANAKDANDE, D.; BHOSALE, R.; SINGHAL, R. S. Stability of cumin oleoresin microencapsulated in different combination of gum arabic, maltodextrin and modified starch. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 67, n. 4, p. 536-541, Feb. 2007.

KAWAI, K. et al. Effects of moisture content, molecular weight, and crystallinity on the glass transition temperature of inulin. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 83, n. 2, p. 934–939, Jan. 2011.

KIM, E. H.-J.; CHEN, X. D.; PEARCE, D. Melting characteristics of fat present on the surface of industrial spray-dried dairy powders. **Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces**, Amsterdam, v. 42, n. 1, p. 1-8, Apr. 2005.

KIM, M. The water-soluble extract of chicory affects rat intestinal morphology similarly to other non-starch polysaccharides. **Nutrition Research**, Tarrytown, v. 22, n. 11, p. 1299–1307, Nov. 2002.

KINSELLA, J. E.; FOX, P. F. Water sorption by proteins: milk and whey proteins. **Critical Reviews in Food Science & Nutrition**, Boca Raton, v. 24, n. 2, p. 91–139, 1986.

KLINKESORN, U. et al. Chemical transesterification of tuna oil to enriched omega-3 polyunsaturated fatty acids. **Food Chemistry**, London, v. 87, n. 3, p. 415-421, Sept. 2004.

KRISHNAN, S.; KRISHIRSAGAR, A. C.; SINGHAL, S. The use of gum Arabic and modified starch in the microencapsulation of food flavor agent. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 62, n. 4, p. 309-315, Dec. 2005.

LABMAQ. **Manual de operação**: secador por nebulização “spray dryer” modelo SD 5.0. Ribeirão Preto: Labmaq do Brasil - Equipamentos e Instrumentos, 2010. 62 p.

LABUZA, T. P. Interpretation of sorption data in relation to the state of constituent water. In.: DUCXK WORTH, R. (Ed.). **Water relations in food**. New York: Academic, 1975. p. 155–172.

LANGRISH, T. A. G.; CHAN, W. C.; KOTA, K. Comparison of maltodextrin and skim milk wall deposition rates in a pilote-scale spray dryer. **Powder Technology**, Lausanne, v. 179, n. 1-2, p. 84–89, Oct. 2007.

LEVINE, H.; SLADE, L. A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products (SHPs). **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 6, n. 3, p. 213–244, 1986.

LIU, R. H. Health benefits of fruit and vegetables are from additive and synergistic combinations of phytochemicals. **American Journal of Clinical Nutrition**, New York, v. 78, n. 3, p. 517S-520S, Sept. 2003.

LLOYD, R. J.; CHEN, X. D.; HARGREAVES, J. B. Glass transition and caking of spraydried lactose. **International Journal of Food Science and Technolonogy**, Oxford, v. 31, n. 4. p. 305–311, Aug. 1996.

LÓPEZ-MOLINA, D. et al. Molecular properties and prebiotic effect of inulin obtained from artichoke (*Cynara scolymus* L.). **Phytochemistry**, Oxford, v. 66, n. 12, p. 1476–1484, June 2005.

LOPEZ-RUBIO, A.; GAVARA, R.; LAGARON, J. M. Bioactive packaging: turning foods into healthier foods through biomaterials. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 17, n. 10, p. 567-575, Oct. 2006.

MASTERS, K. **Spray drying handbook**. 5th ed. London: Longman Scientific & Technical, 1991. 740 p.

MATHLOUTHI, M.; ROGE, B. Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. **Food Chemistry**, London, v. 82, n. 1, p. 61–71, July 2003.

MCCLEMENTS, D. J. et al. Structural design principles for delivery of bioactive components in nutraceuticals and functional foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 49, n. 6, p. 577-606, June 2009.

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

MOTHÉ, C. G.; RAO, M. A. Thermal behavior of gum arabic in comparison with cashew gum. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 357-358, n. 14, p. 9-13, Aug. 2000.

MUJUMDAR, A. S.; DEVAHASTIN, S. Fundamental principles of drying. In: DEVAHASTIN, S. (Ed.). **Mujumdar's practical guide to industrial drying**. Montreal: Exergex, 2000. p. 1–22.

MUJUMDAR, A. S. (Ed.). **Handbook of industrial drying**. 3rd ed. Boca Raton: CRC, 2006. 1283 p.

O'BRIEN, C. M. et al. Evaluation of the effects of fat replacers on the quality of wheat bread. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 56, n. 2-3, p. 265–267, Feb. 2003.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. 3rd ed. Florida: Taylor & Francis Group, 2009. 744 p.

PAULA, H. C. B. et al. Alginate/cashew gum floating bead as a matrix for larvicide release. **Materials Science and Engineering C**, Lausanne, v. 32, n. 6, p. 1421–1427, Aug. 2012.

PAULA, H. C. B. et al. Preparation and characterization of chitosan/cashew gum beads loaded with *Lippia sidoides* essential oil. **Materials Science and Engineering C**, Lausanne, v. 31, n. 2, p. 173–178, Mar. 2011.

PAULA, R. C. M. de; HEATLEY, F.; BUDD, P. M. Characterization of *Anacardium occidentale* exsudate polysaccharide. **Polymer International**, London, v. 45, n. 1, p. 27–35, Jan. 1998.

PAULA, R. C. M. de; RODRIGUES, J. F. Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 26, n. 3, p. 177–181, 1995.

PEPPAS, N. A. Devices based on intelligent biopolymers for oral protein delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, Amsterdam, v. 277, n. 1-2, p. 11–17, June 2004.

RAUDONUS, J. et al. Effect of oligomeric or polymeric additives on glass transition, viscosity and crystallization of amorphous isomalt. **Food Research International**, Barking, v. 33, n. 1, p. 41–51, Jan. 2000.

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

REINECCIUS, G. A. The spray drying of food flavors. **Drying Technology**, New York, v. 22, n. 6, p. 1289-1324, Feb. 2004.

REINECCIUS, T. A.; REINECCIUS, G. A.; PEPPARD, T. L. Utilization of β -Cyclodextrin for Improved Flavor Retention in Thermally Processed Foods. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 69, n. 1, p. 58-62, Jan. 2004.

RIBEIRO, R. C. C. et al. Cashew gum: a new depressor for limestone in the phosphate minerals flotation. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 16, n. 9, p. 873–875, Sept. 2003.

RIZVI, S. S. H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H. (Ed.). **Engineering properties of foods**. New York: M. Dekker, 1995. p. 223–310.

ROBERROID, M. B.; DELZENNE, N. M. Dietary fructans. **Annual Review of Nutrition**, Palo Alto, v. 18, p. 117-143, 1998.

ROBERFROID, M. B. Inulin-type fructans: functional food ingredients. **Journal of Nutrition**, Philadelphia, v. 137, p. 2493S-2502S, Nov. 2007. Suplement, 11.

ROCHA, G. A.; FÁVARO-TRINDADE, C. S.; GROSSO, C. R. F. Microencapsulation of lycopene by spray drying: Characterization, stability and application of microcapsules. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 90, n. 1, p. 37–42, Jan. 2012.

ROOS, Y. H. Glass transition-related physicochemical changes in foods. **Food Technology**, Chicago, v. 10, n. 2, p. 97–102, Oct. 1995.

ROOS, Y. H. Importance of glass transition and water activity to spray drying and stability of dairy powders. **Lait**, Les Ulis, v. 82, n. 4, p. 475–484, July/Aug. 2002.

ROOS, Y. H.; KAREL, M. Differential scanning calorimetry study of phase transitions affecting quality of dehydrated materials. **Biotechnology Progress**, New York, v. 6, n. 2, 159–163, Mar./Apr. 1990.

ROOS, Y. H.; KAREL, M. Plasticizing effect of water on thermal behaviour and crystallization of amorphous food models. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 56, n. 1, p. 38–43, Jan. 1991.

RUBIO-RODRÍGUEZ, N. et al. Production of ω -3 polyunsaturated fatty acid concentrates: a review. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Amsterdam, v. 11, n. 1, p. 1-12, Jan. 2010.

SALAMI, M. et al. Improvement of the antimicrobial and antioxidant activities of camel and bovine whey proteins by limited proteolysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 58, n. 6, p. 3297–3302, Mar. 2010.

SCHROOYEN, P. M. M.; MEER, R. V. D.; KRUIF, C. G. D. Microencapsulation: its application in nutrition. **Proceedings of the Nutrition Society**, Cambridge, v. 60, n. 4, p. 475–479, Nov. 2001.

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

SHAHIDI, F. Nutraceuticals and functional foods: whole versus processed foods. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 20, n. 9, p. 376-387, Sept. 2009.

SHOGREN, R.; BIRESAW, G. Surface properties of water soluble maltodextrin, starch acetates and starch acetates/alkenylsuccinates. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 298, n. 3, p. 170–176, May 2007.

SIMATOS, D.; KAREL, M. Characterization of the condition of water in foods: physico-chemical aspects. In: SEOW, C. C. (Ed.). **Food preservation by water activity control**. Amsterdam: Elsevier, 1988. p. 1–41.

SLADE, L.; LEVINE, H. Beyond water activity: recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 30, n. 2-3, p. 115–360, 1991.

SOUZA, P. H. M.; SOUZA NETO, M. H.; MAIA, G. A. Componentes funcionais nos alimentos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência de Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 37, n. 2, p. 127-135, jul./dez. 2003.

SPADA, J. C. et al. Study on the stability of β -carotene microencapsulated with pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 89, n. 4, p. 1166–1173, Aug. 2012.

STEPHEN A. M.; CHURMS, S. C. Gums and Mucilages. In: STEPHEN, A. M. (Ed.). **Food polysaccharides and their applications**. New York: M. Dekker, 1995. 377 p.

SWEEDMAN, M. C. et al. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 92, n. 1, p. 905–920, Jan. 2013.

THIES, C. Microencapsulation: what it is and purpose. In: VILSTRUP, P. (Ed.). **Microencapsulation of food ingredients**. Surrey: Leatherhead, 2001. p. 1-29.

TRUONG, V.; BHANDARI, B. R.; HOWES, T. Optimization of cocurrent spray drying process of sugar-rich foods. Part II—optimization of spray drying process based on glass transition concept. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 71, n. 1, p. 66–72, Nov. 2005.

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

UBBINK, J.; KRÜGER, J. Physical approaches for the delivery of active ingredients in foods. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 17, n. 5, p. 244–254, May 2006.

VELASCO, J.; DOBARGANES, C.; MARQUEZ-RUIZ, G. Oxidation of free and encapsulated oil fractions in dried microencapsulated fish oils. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 51, n. 6, p. 439-446, July 2000.

WADA, T. et al. Physicochemical characterization and biological effects of inulin enzymatically synthesized from sucrose. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 4, p. 1246-1253, Feb. 2005.

WESSELINGH, J. A.; KIIL, S.; VIGILD, M. E. **Design and development of biological, chemical, food and pharmaceutical products**. West Sussex: J. Wiley, 2007. 297 p.

WILDMAN, R. E. C. **Handbook of nutraceuticals and functional foods**. 2nd ed. New York: CRC, 2006. 560 p.

XIE, S. X.; LUI, Q.; CUI, S. W. Starch modifications and applications. In: CUI, S. W. (Ed.). **Food carbohydrates** – chemistry, physical properties, and applications. Florida: CRC, 2005. 432 p.

ZANALONI, E. Uso de gelificantes y espesantes en heladería. **Heladeria Panaderia Latinoamericana**, Buenos Aires, v. 19, n. 107, p. 39-46, 1992.

ZELLER, B. L.; SALEEB, F. Z.; LUDESCHER, R. D. Trends in development of porous carbohydrate food ingredients for use in flavor encapsulation. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 9, n. 11-12, p. 389-394, Nov. 1999.

ZIMERI, J. E.; KOKINI, J. L. The effect of moisture content on the crystallinity and glass transition temperature of inulin. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 48, n. 3, p. 299-304, May 2002.

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

**ARTIGO 1 Avaliação da aplicação de inulina e maltodextrina em sistema
encapsulante proteína-carboidrato para óleo de peixe**

**EVALUATION OF THE APPLICATION OF INULIN AND
MALTODEXTRIN IN PROTEIN:CARBOHYDRATE ENCAPSULATING
SYSTEM FOR FISH OIL**

Artigo redigido conforme normas da revista Food Research International

Resumo

Este estudo foi conduzido para avaliar a influência da substituição parcial de isolado proteico de soro (IPS) por inulina e maltodextrina, utilizados como materiais de parede, nas características de óleo de peixe encapsulado por meio de secagem por atomização. Os tratamentos IPS, IPS/maltodextrina (1:1) e IPS/inulina (1:1), foram avaliados em delineamento inteiramente casualizado com três repetições. As variáveis solubilidade e a higroscopicidade das partículas não foram afetadas pelo material de parede e alcançaram valores médios de 79% e 5,5 g/100 g, respectivamente. A substituição parcial de IPS por inulina melhorou as propriedades de molhabilidade dos pós e contribuiu para reduzir a ocorrência de óleo superficial nas partículas. O teor de óleo superficial chegou a 5,6%, 6,5% e 7,7% nas partículas produzidas com IPS/inulina, IPS/maltodextrina e IPS, respectivamente. As partículas apresentaram superfícies mais lisas, com menor ocorrência de dobras, quando a inulina estava presente. O modelo de GAB foi escolhido para o ajuste das isotermas e os valores de teor de umidade na monocamada (X_m) foram iguais a 0,036 g.g⁻¹, 0,026 g.g⁻¹ e 0,074 g.g⁻¹ para os encapsulantes IPS, IPS/maltodextrina e IPS/inulina, respectivamente. Todos os pós destes tratamentos apresentaram estrutura amorfa e as temperaturas de transição vítrea dos pós anidros encontradas foram iguais a 167,6 °C, 149,3 °C e 130,5 °C para os encapsulantes IPS, IPS/maltodextrina e IPS/inulina. A adição de inulina em substituição à maltodextrina mostrou-se como uma boa alternativa de material encapsulante secundário para óleo de peixe.

Palavras-chave: secagem, atomização, encapsulamento, frutano, proteína láctea, ômega-3, isotermas.

EVALUATION OF THE APPLICATION OF INULIN AND MALTODEXTRIN IN A PROTEIN-CARBOHYDRATE ENCAPSULATING SYSTEM FOR FISH OIL

Abstract

This study was conducted in order to evaluate the influence of the partial substitution of whey protein serum (WPS) for inulin and maltodextrin, used as wall materials, on the characteristics of fish oil encapsulated through spray drying. We evaluated three treatments, WPI, WPI/maltodextrin (1:1) and WPI/inulin (1:1), in a completely randomized design with three replicates. The solubility and hygroscopicity variables of the particles were not affected by the wall material and reached average values of 79% and 5.5 g/100 g, respectively. The partial substitution of WPI for inulin improved the wettability properties of the powders and contributed to reducing the occurrence of surface oil on the particles. The surface oil reached 5,6%, 6,5% and 7,7% for the particles produced with WPI/inulin, WPI/maltodextrin and WPI, respectively. The particles presented smoother surfaces, with a smaller number of folds, when inulin was present. The GAB model was chosen as the best adjustment model to the isotherms, with values of humidity content on the monolayer (X_m) equal to 0.036 g.g⁻¹, 0.026 g.g⁻¹ and 0.074 g.g⁻¹ for encapsulants WPI, WPI/maltodextrin and WPI/inulin, respectively. All the powders from these treatments presented amorphous structure and glass transition temperatures found for the anhydrous powders were of 167.6 °C, 149.3 °C and 130.5 °C for the encapsulants WPI, WPI/maltodextrin and WPI/inulin, respectively. The addition of inulin in substitution to the maltodextrin showed to be a good alternative as secondary encapsulating material for fish oil.

Keywords: drying, atomization, encapsulating, fructan, whey protein, omega-3, isotherms.

1 INTRODUÇÃO

A suplementação de alimentos com ácidos graxos ômega-3, especialmente o ácido docosahexanoico (DHA) e o ácido eicosapentaenoico (EPA), tem atraído muita atenção na indústria de alimentos. O óleo de peixe contém grande quantidade de ácidos graxos poli-insaturados (PUFAs) os quais apresentam efeitos benéficos à saúde humana bem documentados, incluindo prevenção de arritmia cardíaca, morte súbita por infarto do miocárdio e redução de triacilglicerídeos do sangue (DRUSCH et al., 2007; WANG et al., 2006). No entanto, a incorporação de PUFAs em alimentos processados é limitada devido à sua baixa solubilidade, sabor e aroma de peixe, propriedades insatisfatórias de manuseio e excessiva susceptibilidade à oxidação (AGHBASHLO et al., 2012; WANG; TIAN; CHEN, 2011). O encapsulamento de óleo de peixe pode torná-lo adequado para adição em alimentos fornecendo a este ingrediente características de materiais em pó.

O encapsulamento é uma técnica onde compostos sólidos e líquidos podem ser fechados em microcápsulas que liberam seu conteúdo a taxas controladas sob condições específicas. O encapsulamento, por meio da disposição de componentes dentro de um material comestível de cobertura, melhora a estabilidade do composto bioativo de fatores ambientais, retarda a evaporação de encapsulados voláteis, controla a taxa na qual o material deixa a microcápsula, melhora as propriedades de manuseio de materiais pegajosos e oleosos, facilita a estocagem e o transporte, mascara sabores e odores e isola o encapsulado de ataques químicos externos (AGHBASHLO et al., 2012; FANG; BHANDARI, 2010; TAN; CHAN; HENG, 2009). A secagem por atomização é a técnica de encapsulamento mais comumente empregada na indústria de alimentos por ser simples, fácil e de baixo custo (DRUSCH et al., 2006). Os

sólidos secos são obtidos por secagem por ar quente das gotas de líquidos. O tempo de residência das partículas é muito curto garantindo rápido contato com o ar quente (TURCHIULI et al., 2005).

Diversos materiais de parede têm sido estudados e utilizados devido a sua adequação como agente encapsulante na secagem por atomização. Os materiais de parede para o encapsulamento de óleos devem apresentar propriedades emulsificantes, alta solubilidade em água, baixa viscosidade propriedades de secagem e formação de filme (BAE; LEE, 2008; RÉ, 1998; KAGAMI et al., 2003). Típicos materiais de parede incluem proteínas e hidrocoloides. Entre as proteínas, aquelas isoladas de soro de leite apresentam-se como excelentes agentes encapsulantes para óleo/gordura e compostos voláteis (BAE; LEE, 2008; KAGAMI et al., 2003; MOREAU; ROSENBERG, 1999). As proteínas, por serem menos hidrofílicas do que carboidratos têm sido estudadas amplamente na estabilização de emulsões. Na secagem de emulsões, as proteínas são muito estudadas na combinação com carboidratos (BAIK et al., 2004; KAGAMI et al., 2003).

Os amidos hidrolisados (glicose, lactose, sólidos de xarope de glicose e maltodextrina) são geralmente adicionados como materiais de parede secundários para melhorar as propriedades de secagem (BAE; LEE, 2008). No entanto, estes carboidratos não podem ser utilizados como materiais de parede na ausência de constituintes de parede que apresentam propriedades de superfície-ativa, pois eles geralmente não mostram propriedades emulsificantes (BANGS; REINECCIUS, 1988). A incorporação de carboidratos hidrolisados em sistemas de materiais de parede tem mostrado aprimorar as propriedades de secagem da matriz de parede provavelmente por melhorar a formação de uma crosta seca ao redor das gotas e aumentar a estabilidade oxidativa pela redução da permeabilidade de oxigênio (KAGAMI et al., 2003). Maltodextrinas com baixos valores de dextrose equivalente (DE), menor que 20 são mais

apropriados, conferem melhor estabilidade física para o sistema de parede. Este material também apresenta baixo custo, alta solubilidade e forma soluções de baixa viscosidade (TURCHIULI et al., 2005).

A inulina é um carboidrato natural de estocagem encontrado em raízes de chicória, alcachofra de Jerusalém, batata yacon, trigo, aspargos e cebola (CASTRO et al., 2013; RONKART et al., 2006). É uma mistura de polissacarídeos composto de cadeias de unidades frutose (unidas por ligações β - $(2\rightarrow1)$ D-frutossil-frutose) de vários comprimentos, terminadas geralmente por uma unidade de glicose (RONKART et al., 2007). Durante a década passada muita atenção foi dada à inulina devido sua classificação como fibra dietária prebiótica e ao seu uso como macronutriente para substituir gordura e açúcar (O'BRIEN et al., 2003; ZIMERI; KOKINI, 2002). Em particular, este frutano sem sabor aumenta a estabilidade de espuma e emulsões e oferece uma ampla faixa de benefícios, além daqueles já citados, tais como efeito nas funções digestivas, aumento de absorção de minerais, redução de risco de câncer de cólon e modulação de apetite (FRANCK; BOSSCHER, 2009). A inulina pode ser uma alternativa no uso de carboidratos como material de parede secundário na secagem por spray de componentes alimentícios.

Esforços no desenvolvimento de novos materiais encapsulantes e novas formulações encapsulantes têm sido feitos. O objetivo com este estudo foi avaliar a substituição parcial de isolado proteico de soro por maltodextrina e inulina nas propriedades físicas e de manuseio de óleo de peixe encapsulado.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O óleo de peixe (Sundown Naturals, Boca Raton, EUA) utilizado como material encapsulado, possui aproximadamente 18% de ácido eicosapentaenóico

(C20:5) e 12% de ácido docosahexaenoico (C22:6) em sua composição, conforme indicação no rótulo. Este óleo não apresentava adição de antioxidantes conforme declarado pelo fornecedor. Foram utilizados como materiais de parede o isolado proteico de soro de leite (IPS) (mínimo de 90% de proteína, Alibra Ingredientes Ltda, Campinas, Brasil), a maltodextrina (Maltogil-DE10, Cargil, São Paulo, Brasil) e a inulina (inulina 92% e glicose/frutose/sacarose 8%, com grau de polimerização (DP) maior que 10, Orafti®GR, BENEIO-Orafti, Tienen, Bélgica).

2.2 Delineamento experimental

Os experimentos foram conduzidos em delineamento inteiramente casualizado com três repetições, conforme mostra a Tabela 1. Análise de variância foi realizada utilizando o software Statistica (ver. 8, Stat Soft. Inc., Tulsa, EUA) para avaliar os efeitos das formulações encapsulantes nos parâmetros estudados: viscosidade da emulsão, tamanho e morfologia da partículas, teor de umidade, higroscopicidade, molhabilidade, solubilidade, densidades de leite e compactada e óleo superficial. As diferenças entre os valores médios obtidos foram examinadas por meio de teste de médias Tukey em nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$).

Tabela 1 Composição utilizada para cada tratamento no processo de secagem por atomização

Tratamentos	Material de parede (g.100 g ⁻¹ de solução)			Material encapsulado (g.100 g ⁻¹ de solução)
	IPS	Maltodextrina	Inulina	Óleo de peixe
1	15.0	-	-	5.0
2	7.5	7.5	-	5.0
3	7.5	-	7.5	5.0

2.3 Preparo das emulsões

As soluções dos materiais de parede foram preparadas pela dissolução de IPS, maltodextrina e inulina em água destilada, para cada formulação, preparadas um dia antes da emulsificação e mantidas a temperatura ambiente por 12 horas para garantir a completa saturação das moléculas dos polímeros. O óleo foi progressivamente adicionado à solução de material de parede sob agitação a 3500 rpm durante 10 minutos usando um homogeneizador (Ultra-Turrax IKA T18 basic, Wilmington, EUA). A emulsão foi utilizada como alimentação líquida no processo de secagem por atomização. A razão da massa de óleo por massa de parede foi mantida em 1:3 (m/m). A porcentagem de sólidos (material de parede) utilizada como solução de alimentação foi de 15% (m/m) para todos os tratamentos e esteve dentro da concentração recomendada para o encapsulamento de óleos, entre 10% e 30% (ROSENBERG; YOUNG, 1993).

2.4 Encapsulamento por meio da secagem por atomização

As emulsões foram secas utilizando um secador por atomização (modelo MSD 1.0; Labmaq do Brasil, Ribeirão Preto, Brasil) equipado com bico atomizador de duplo fluído. A temperatura do ar de entrada utilizada foi de 180 °C, temperatura esta que se encontra dentro da faixa de 160 °C a 220 °C, a qual proporciona uma rápida formação de uma membrana semipermeável nas gotículas, efeito este que é desejável e proporciona melhor retenção dos componentes, segundo revisão feita por Jafari et al. (2008a). A vazão de alimentação aplicada foi de 0,85 L.h⁻¹.

2.5 Viscosidade da emulsão

As medidas reológicas foram conduzidas usando um viscosímetro de cilindro concêntrico (Brookfield DVIII Ultra, Brookfield Engineering

Laboratories, Stoughton, MA, EUA), uma câmara cilíndrica 13R/RP (19.05 mm de diâmetro e profundidade de 64.77 mm), e um *spindle* SC4-18 (17.48 mm de diâmetro e 35,53 mm de comprimento). Para cada teste, o copo de amostragem cheio (6,7 mL) e o *spindle* foram equilibrados a uma temperatura de 25 °C. As curvas de escoamento foram obtidas a uma taxa de deformação de 0,1 a 330 s⁻¹. Três corridas experimentais foram realizadas para cada material e a tensão de cisalhamento resultante foi a média dos três valores experimentais. A tensão de cisalhamento e a taxa de deformação foram obtidas usando o software Rheocalc (version V3. 1; Brookfield Engineering Laboratories, MA - EUA). A lei de potência (Equação 1) foi usada para analisar as propriedades de escoamento das emulsões e a viscosidade das amostras foi calculada como relação entre a tensão de σ e γ (Equação 2).

$$\sigma = k \cdot \gamma^n \quad (1)$$

$$\sigma = \mu \cdot \gamma \quad (2)$$

onde σ = tensão de cisalhamento (mPa), γ = taxa de deformação (s⁻¹), k = índice de consistência (Pa.sⁿ) e n = índice de comportamento de escoamento (BOURNE, 2002) e μ = viscosidade Newtoniana (mPa.s). O índice de consistência fornece uma indicação das propriedades de escoamento da mistura e, o índice de comportamento de escoamento indica a proximidade da mistura ao comportamento Newtoniano (MUSE; HARTEL, 2004).

2.6 Distribuição do tamanho de partículas

A distribuição do tamanho de partículas foi medida usando instrumento de espalhamento de luz laser (Mastersizer 2000, modelo Hydro 2000 UM, Malvern Instruments, Worcestershire, UK). Uma pequena amostra de pó foi

suspendida em álcool isopropílico (índice de refração 1,39) sob agitação, e a distribuição do tamanho de partículas foi monitorada durante cada medida até que sucessivas leituras tornassem-se constantes. O diâmetro médio volumétrico, $D[4,3]$, foi obtido e o espalhamento das partículas (*span*) foi calculado conforme equação (3):

$$span = \frac{[d(0,9) - d(0,1)]}{d(0,5)} \quad (3)$$

onde $d(0,9)$, $d(0,5)$ e $d(0,1)$ são diâmetros médios volumétrico a 90%, 50% e 10% do volume acumulado, respectivamente (JINAPONG; SUPHANTHARIKA; JAMMONG, 2008).

2.7 Morfologia das partículas

A morfologia das partículas foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As partículas foram imobilizadas em uma fita adesiva dupla-face e montadas sobre *stubs* do microscópio com um diâmetro de 1 cm e altura de 1 cm. As amostras foram então cobertas com ouro em câmara a vácuo e examinadas com o microscópio eletrônico de varredura (MEV 1430 VP – LEO Electron Microscopy Ltd., Cambridge, UK). O MEV foi operado a 20 kv com magnitudes de 900x a 1200x.

2.8 Teor de umidade

O teor de umidade dos pós foi determinado pelo método da Association of Official Analytical Chemists, AOAC (2007). A porcentagem de perda de peso dos pós após a secagem em estufa a 105 °C até peso constante foi obtida, e o teor de umidade (%) foi calculado.

2.9 Higroscopicidade, molhabilidade e solubilidade

A higroscopicidade foi determinada baseada no método proposto por Cai e Corke (2000) com algumas modificações. As amostras de pó de cada tratamento (aproximadamente 1 g) foram colocadas em dessecador contendo solução saturada de NaCl (75% de umidade relativa) a 25 °C. Após duas semanas, as amostras foram pesadas, e a higroscopicidade foi expressa como gramas de umidade adsorvida por 100 g de sólidos secos ($\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$). Os materiais em pó submetidos a esta avaliação foram previamente secos em estufa a 105 °C até peso constante.

A molhabilidade dos pós foi determinada utilizando-se o método descrito por Fuchs et al. (2006) com algumas modificações. As amostras em pó (0,1 g) foram espalhadas sobre a superfície de um béquer contendo 100 mL de água destilada a 20 °C sem agitação. O tempo necessário até que a última partícula de pó afundasse ou se molhasse foi usado para a comparação da extensão do tempo de molhabilidade entre as amostras.

A solubilidade dos pós em água a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) foi avaliada com base no método proposto por Eastman e Moore (1984) com algumas modificações. Um volume de 20 mL de água destilada foi medido e transferido para um béquer de 50 mL. Uma amostra de pó (2,5 g) foi pesada e adicionada ao béquer contendo água e sob agitação manual. Depois que toda a amostra havia sido adicionada, procedeu-se à agitação mecânica em velocidade mais alta por 2 minutos. O material foi então transferido para um tubo de centrífuga de 50 mL e centrifugado a 760 g por 15 minutos. Uma alíquota de 5 mL do sobrenadante foi transferida para uma placa de petri e seca em estufa a 110 °C por 4 horas. A solubilidade em água (S) foi calculada de acordo com a equação (4):

$$S (\%) = \frac{\text{gramas de sólidos no sobrenadante} \times 4}{\text{gramas de amostra}} \times 100\% \quad (4)$$

2.10 Densidades de leite e compactada

O material em pó (aproximadamente 10 mL) foi cuidadosamente adicionado a uma proveta graduada de 50 mL, previamente tarada, e este valor foi pesado. O volume, lido diretamente na proveta, foi usado para calcular a densidade de leite (ρ_{leite}) de acordo com a relação massa/volume (JINAPONG; SUPHANTHARIKA; JAMNONG, 2008). Para a densidade compactada ($\rho_{\text{compactada}}$), aproximadamente uma massa de 5 g de pó foi adicionada em uma proveta de 25 mL, sendo a amostra repetidamente batida manualmente levantando e abaixando a proveta sob seu próprio peso a uma distância vertical de 10 cm até não haver mais diferença observada no volume entre sucessivas medidas. A densidade compactada foi calculada pela razão da massa do pó pelo volume compactado (GOULA; ADAMOPOULUS, 2008).

2.11 Óleo superficial e eficiência de encapsulamento

A quantidade de óleo superficial (ou seja, óleo livre ou óleo extraível) foi determinada usando éter de petróleo como extrator (JAFARI et al., 2008b; GARCIA et al., 2006). O pó seco por atomização (2,0 g) foi disperso utilizando 25 mL de solvente em erlenmeyer e foi agitado ocasionalmente de forma manual por 10 minutos à temperatura ambiente. A dispersão foi então filtrada por meio de papel filtro Whatman no. 1. As partículas foram lavadas com 15 mL de éter de petróleo três vezes, a solução filtrada contendo o óleo extraído foi transferida para uma placa de petri e o solvente orgânico foi evaporado a temperatura ambiente. A massa de óleo superficial foi calculada com base na diferença entre o peso inicial da placa de petri limpa e aquela contendo o resíduo do óleo extraído e a sua porcentagem foi expressa em relação à massa inicial das

partículas utilizada. Neste estudo, não foi realizada análise para determinação do óleo total assumindo que todo o óleo inicial foi retido no pó pelo fato de ser não volátil e a deposição de óleo não ligado nas paredes do secador e a degradação do óleo durante a secagem por spray foi ignorada. O óleo superficial foi selecionado como critério de eficiência de encapsulamento (JAFARI et al., 2008b; JAFARI; HE; BHANDARI, 2007; AUGUSTIN; SANGUANSRI; BODE, 2006).

2.12 Isotermas de adsorção de umidade

As isotermas de adsorção foram determinadas por método gravimétrico estático usando soluções salinas saturadas a 25 °C. Sete soluções salinas saturadas (NaCl, K₂CO₃, MgCl₂, LiCl, Mg(NO₃)₂, KCl e NaNO₃) foram utilizadas com atividade de água variando entre 0,11 a 0,84. Os dados da isoterma de sorção de umidade foram correlacionados com a atividade de água usando os seguintes modelos matemáticos: GAB, Halsey, Henderson, Oswin e Smith. Os modelos utilizados para o ajuste foram selecionados de acordo com a revisão de Al-Muhtaseb, Mcminn e Magee (2002). Os parâmetros das equações foram estimados correlacionando os modelos matemáticos aos dados experimentais utilizando uma regressão não linear pelo método Quasi-Newton e nível de 5% de significância. O modelo foi considerado o mais adequado baseado no maior coeficiente de determinação (R²) e no menor módulo do desvio relativo médio (E), definido pela equação (5):

$$E = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|m_i - m_{pi}|}{m_i} \quad (5)$$

onde m_i é o valor experimental, m_{pi} é o valor predito e N é a população dos dados experimentais.

2.13 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O calorímetro exploratório diferencial (DSC60, Shimadzu Cooperation, Kyoto, Japão) foi utilizado para determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g) dos pós secos por atomização. Aproximadamente 1,5 mg de amostra foram colocadas em cadinhos de alumínio sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 50 mL min^{-1} . Um cadinho vazio foi usado como referência e uma linha de base foi construída usando um cadinho vazio sob a mesma faixa de temperatura e razão de aquecimento. As curvas foram obtidas de acordo com o seguinte programa de aquecimento: razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$; faixa de temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ e mantidas isotermicamente durante 10 minutos nessa temperatura (primeira corrida); as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente e aquecidas novamente de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (segunda corrida). A transição vítrea foi tomada na segunda corrida e no ponto médio da faixa de transição vítrea. As curvas de DSC foram examinadas na temperatura de início (T_{gi}) e na temperatura de término (T_{ge}) da região de transição vítrea. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi calculada como sendo a média dos valores de temperaturas de início e término da transição (AHMED et al., 2010; GRABOWSKI; TRUONG; DAUBERT, 2006; BHANDARI; DATTA; HOWES, 1997).

2.14 Difractometria de raio-X

Amostras dos produtos secos foram colocados em um suporte para pós cobertos com tampa de vidro. As medidas foram realizadas usando difratômetro de raio-X (modelos XDR-6000) usando radiação Cu-K α_1 com um comprimento de onda de 1.54 \AA a 30 kV e 30 mA . As amostras foram analisadas em ângulos de 4 a 40° em 2θ com um incremento de $0,02^\circ$ ($1,2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$) (RONKART et al. 2009; KAWAI et al., 2011). Foram submetidas à análise as amostras dos

encapsulantes puros (IPS, IPS/maltodextrina e IPS/inulina) e as amostras das partículas produzidas com estes mesmos encapsulantes.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Viscosidade das emulsões

A substituição parcial de IPS por maltodextrina e inulina influenciou a variação nos valores de índice de consistência ($p < 0,05$). Maior valor foi observado quando se utilizou apenas IPS na formulação, indicando que viscosidade deste tratamento foi maior quando comparada aos outros tratamentos, os quais não se diferenciaram entre si (Tabela 2). A maior viscosidade observada neste tratamento está relacionada a um maior teor de proteínas utilizado. As dispersões contendo proteínas, de uma forma geral, estão associadas a uma alta capacidade de absorção e retenção de água o que contribui para aumentar a viscosidade do meio (AÑÓN; MCMINN; MAGEE, 2001)

Tabela 2 Parâmetros reológicos obtidos utilizando o modelo da lei de potência para as emulsões de encapsulantes estudadas

Tratamentos	Comportamento reológico			
	Índice de consistência, K (mPa.s ⁿ)	Índice de comportamento de fluxo, n	R ²	E (%)
IPS	6,34 ± 0,29 ^a	0,989 ± 0,004 ^a	0,9999	1,09
IPS/maltodextrina	5,14 ± 0,01 ^b	0,973 ± 0,001 ^b	0,9989	1,99
IPS/inulina	5,02 ± 0,11 ^b	0,978 ± 0,005 ^b	0,9988	2,63

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

E: erro relativo médio

Todas as emulsões estudadas apresentaram tendência de comportamento de fluido Newtoniano, onde existe uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, visto que seus índices de comportamento

de fluído foram próximos a 1. Os valores calculados de viscosidade chegaram a 6,4 mPa.s, 5,3 mPa.s e 5,2 mPa.s para os tratamentos IPS, IPS/maltodextrina e IPS/inulina, respectivamente. Comportamento de fluído newtoniano também foi observado em emulsões contendo IPS somente e IPS/maltodextrina em diferentes razões no encapsulamento de óleo de abacate (BAE; LEE, 2008). A viscosidade da emulsão pode ter influência na eficiência de encapsulamento de componentes visto que o aumento da viscosidade a um ponto ótimo pode reduzir oscilações e circulações internas nas gotículas, melhorando a retenção, por outro lado, um aumento excessivo da viscosidade causa diminuição da retenção devido a uma formação mais lenta das gotículas e a uma maior exposição durante a atomização (JAFARI et al., 2008a).

3.2 Distribuição do tamanho de partículas

O diâmetro médio das partículas foi expresso como D[4,3] (diâmetro médio de Brouckere) e alcançaram valores de 18,6 µm, 17,3 µm a 15,6 µm para os tratamentos IPS, IPS/maltodextrina e IPS/inulina, respectivamente e foram diferentes entre si ($p < 0,05$). Outros autores encontraram valores próximos no encapsulamento de óleo de peixe usando metilcelulose e maltodextrina (27 µm) (KOLANOWSKI et al., 2006) e óleo de linhaça em goma arábica (20,6 µm a 48,8 µm para $d(0,9)$) (TONON; GROSSO; HUBINGER, 2011). As partículas foram consideradas homogêneas em função dos baixos valores de *span* (espalhamento das partículas) (2,00, 1,78, 1,70). Observou-se que o tamanho das partículas foi influenciado significativamente ($p < 0,05$) pela substituição de IPS, sendo o maior valor encontrado quando se utilizou apenas IPS como material de parede. A aplicação de maltodextrina e inulina proporcionou redução no tamanho médio das partículas. Jafari, He e Bhandari (2007) encontraram partículas com tamanho médio de 34 µm, no estudo do encapsulamento de óleo de peixe usando IPS. Menores tamanhos de partículas foram observados neste

presente estudo talvez devido à menor concentração de sólidos dissolvidos na emulsão utilizada, 15% contra 40% no estudo destes autores. O maior tamanho médio das partículas produzidas com o uso de IPS pode ser explicado e razão da maior viscosidade, onde foi observado viscosidade de 6,4 mPa.s para o tratamento IPS e 5,3 mPa.s e 5,2 mPa.s para os tratamentos adicionados de carboidratos. De acordo com Masters (1991), quanto maior a viscosidade da alimentação, maiores serão as gotas formadas durante a atomização. O controle no tamanho das partículas secas por atomização é um fator importante devido a sua grande influência na aparência, fluidez e dispersibilidade (REINECCIUS, 2004).

3.3 Morfologia das partículas

Por meio da observação das imagens feitas em microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode-se confirmar a não ocorrência de rachaduras nas partículas produzidas nas três formulações de encapsulantes estudadas, o que é importante para garantir baixa permeabilidade a gás e melhor proteção ao óleo. Verificaram-se apenas diferenças perceptíveis relativas às características da superfície de cada tratamento, sendo que de forma geral, as partículas apresentaram estruturas esféricas (Figura 1). Partículas produzidas por meio de secagem por atomização se apresentam usualmente na forma esférica, porém depende consideravelmente do carreador utilizado (PELEG, 2005; CORRIGAN, 1995). As partículas produzidas pela formulação IPS/maltodextrina apresentaram uma maior frequência de cavidades e dobras na superfície enquanto a presença de inulina na formulação levou à formação de partículas com uma superfície mais lisa. Sheu e Rosenberg (1998), no estudo do encapsulamento de caprilato de etila por atomização, demonstraram que a presença de proteína de soro melhorou a estrutura das partículas tornando-as mais lisas e reduzindo a ocorrência de dobras em micropartículas a base de maltodextrina.

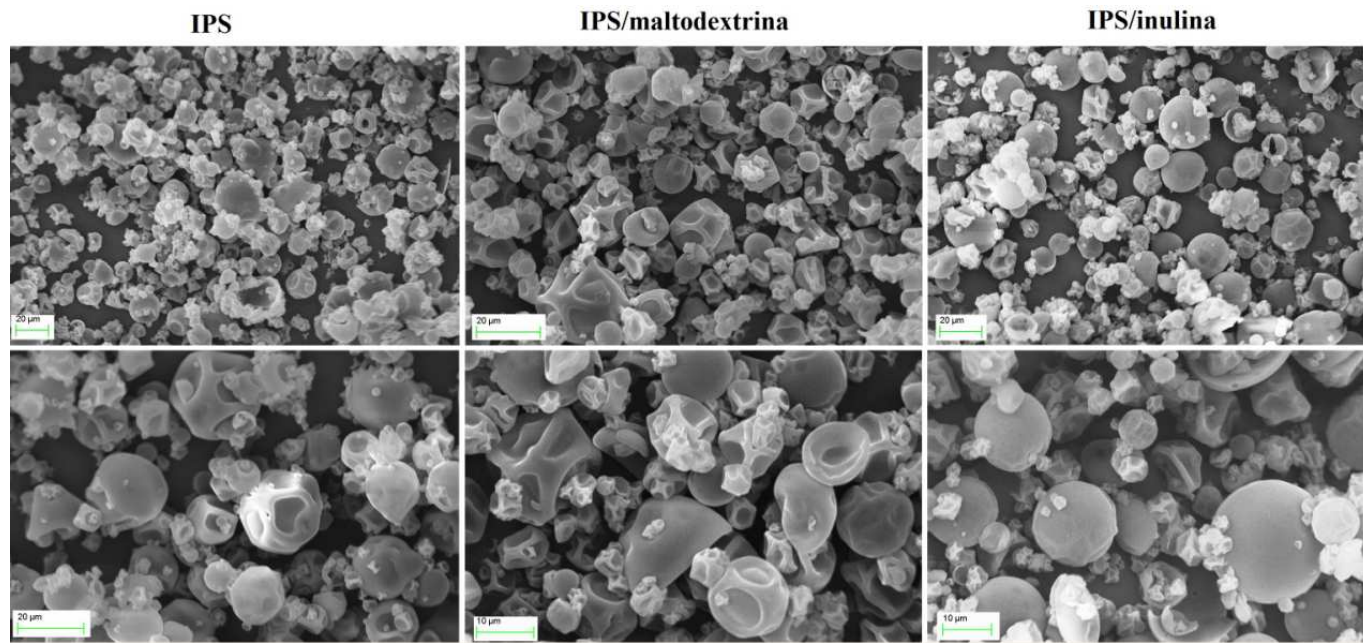


Figura 1 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das partículas produzidas com os diferentes sistemas de encapsulamento estudados

Materiais secos por meio de atomização normalmente apresentam-se como esferas ocas (RÉ, 1998). Os mecanismos associados com a formação destes vazios centrais estão relacionados à expansão das partículas durante os últimos estágios do processo de secagem. As dobras são provavelmente formadas pelo encolhimento durante os estágios iniciais do processo de secagem (RÉ, 1998; SHEU; ROSENBERG, 1998). A expansão térmica do ar dentro das partículas, também conhecido como “ballooning”, pode suavizar as dobras. A efetividade da suavização é dependente da taxa de secagem (altas taxas são favoráveis) e das propriedades viscoelásticas da matriz encapsulante. A expansão e a suavização das dobras podem ocorrer somente antes da solidificação da matriz, quando o material de parede é elástico o suficiente para permitir esta mudança estrutural (ROSENBERG; KOPLEMAN; TALMON, 1985).

De uma forma geral, quando comparada a outros encapsulantes como o amido modificado, as partículas produzidas utilizando-se proteínas lácteas apresentam menor quantidade de dobras e rugosidade, fato este que pode estar relacionado a uma maior elasticidade deste sistema de parede (JAFARI et al., 2008A; SHEU; ROSENBERG, 1998). No presente estudo, a adição de inulina pode ter contribuído para uma melhora nas propriedades viscoelásticas da matriz permitindo uma maior suavização da superfície ao final do processo de secagem, ou ainda ter contribuído para uma secagem mais rápida das partículas, evitando assim a ocorrência de encolhimento.

Verificou-se ainda que a rugosidade da superfície foi maior em partículas menores, sugerindo que a solidificação tenha ocorrido antes da expansão, fato este observado também por Teixeira et al. (2004) no encapsulamento de ácidos graxos de cadeia curta em matriz de goma arábica e maltodextrina. Rosenberg, Kopleman e Talmon (1985) reportaram que este fato pode estar atribuído aos efeitos da secagem, onde altas taxas de secagem,

associadas com o menor tamanho das partículas, normalmente proporcionam uma solidificação rápida da parede e a suavização das dobras não poderá ocorrer.

3.4 Características das partículas

Os valores médios e os desvios padrão para as variáveis resposta umidade, higroscopicidade, molhabilidade, solubilidade, densidades de leito e compactada e óleo superficial, obtidas na caracterização das partículas produzidas utilizando-se os materiais de parede IPS, IPS/maltodextrina e IPS/inulina, estão na Tabela 4.

3.4.1 Teor de umidade

O conteúdo de umidade das partículas não apresentou diferença significativa ($p > 0,05$) entre os tratamentos e alcançou valor médio de 1,5% (base seca) (Tabela 3). No estudo do encapsulamento de óleo de palma também não foi observada influência do material de parede na umidade dos pós (DIAN; SUDIN; YUSOFF, 1996). No encapsulamento de óleo de abacate com o uso de IPS e diferentes proporções de maltodextrina foram encontrados teores de umidade próximos a 2,5% sem constatar diferenças entre os tratamentos (BAE; LEE, 2008). A variação de umidade de pós secos por meio do processo de atomização sofre forte influência, principalmente, das variáveis de processo como a temperatura do ar de entrada (BOTREL et al., 2012; FRASCARELI et al., 2012; GRABOWSKI; TRUONG; DAUBERT, 2006). Verifica-se, portanto, que a alteração de materiais de parede em um processo de encapsulamento por atomização pouco influencia o teor de umidade dos pós, que por sua vez, são principalmente afetados pelas condições operacionais do equipamento.

Tabela 3 Valores médios e desvio padrão para as propriedades físicas das partículas nos diferentes tratamentos

Tratamentos	Umidade (%)	Higroscopicidade (g.100g ⁻¹)	Molhabilidade (s)	Solubilidade (%)
IPS	1,3 ± 0,1 ^a	5,9 ± 0,8 ^a	226 ± 7 ^a	78,9 ± 0,9 ^a
IPS/maltodextrina	1,7 ± 0,2 ^a	4,9 ± 0,8 ^a	130 ± 4 ^b	78,7 ± 0,8 ^a
IPS/inulina	1,5 ± 0,1 ^a	5,6 ± 0,6 ^a	112 ± 3 ^c	79,7 ± 3,2 ^a

^{a,b,c}Médias seguidas por letras diferente na mesma coluna se diferem entre si (p<0,05)

Tratamentos	Densidade de leite (g.mL ⁻¹)	Densidade compactada (g/mL ⁻¹)	Óleo superficial (%)	Tamanho de partículas D[4,3] (µm)
IPS	0,189 ± 0,002 ^c	0,270 ± 0,002 ^c	7,7 ± 0,4 ^a	18,6 ^a
IPS/maltodextrina	0,228 ± 0,001 ^a	0,315 ± 0,001 ^a	6,5 ± 0,2 ^b	17,3 ^b
IPS/inulina	0,220 ± 0,002 ^b	0,282 ± 0,003 ^b	5,6 ± 0,2 ^c	15,6 ^c

^{a,b,c}Médias seguidas por letras diferente na mesma coluna se diferem entre si (p<0,05)

3.4.2 Higroscopicidade, molhabilidade e solubilidade

A substituição parcial de IPS por maltodextrina e inulina não apresentou efeito ($p > 0,05$) na higroscopicidade das partículas, sendo que foi observado um valor médio de absorção de umidade de $5,5 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$. A adsorção de umidade é um fator crítico na vida de prateleira de compostos encapsulados, pois a água pode influenciar nos processos de oxidação. Para a umidade relativa utilizada neste experimento (75%) não foram observadas aglomeração ou alteração visível da estrutura dos pós. No entanto, a adsorção contínua de umidade pode resultar no “caking” dos pós por meio da formação de pontes líquidas entre as partículas de pó. Como estas partículas são solúveis em água, as pontes líquidas irão conter estes componentes, que aumentarão a viscosidade das pontes líquidas fazendo-as grudarem e se unirem fortemente (LISTIOHADI et al., 2005). Goula e Adamopoulos (2012) encontraram valores de higroscopicidade entre $2 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ e $8 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ para partículas de óleo de semente de romã encapsuladas em leite em pó desidratado, a $23 \text{ }^\circ\text{C}$ e 76% de umidade relativa.

A molhabilidade é caracterizada como a habilidade de reidratação de um pó em água. A capacidade das partículas de se misturarem com a água é uma das mais importantes propriedades de reconstituição (BAE; LEE, 2008). Verificou-se que o menor tamanho das partículas não contribuiu para aumentar o tempo de molhabilidade, visto que existe uma tendência de partículas menores se aglomerarem no instante de adição de água e dificultarem o processo de espalhamento da água por meio da superfície do material. Partículas produzidas com o uso de IPS/inulina, de menores tamanhos, apresentaram um tempo de molhabilidade de 112 segundos contra 130 segundos e 226 segundos de partículas produzidas com IPS/maltodextrina e IPS, respectivamente. A presença de maltodextrina e inulina promoveu redução no tempo de molhabilidade quando comparado ao tratamento contendo IPS somente, provavelmente contribuindo com uma maior presença de sítios hidrofílicos nas partículas e uma

maior interação com a água. Além disso, a maior quantidade de óleo superficial no pó produzidos com IPS pode ter contribuído com um aumento na característica hidrofóbica dificultando o espalhamento da água pela superfície destas partículas.

As partículas produzidas utilizando as diferentes formulações de materiais de parede não apresentaram diferença em sua solubilidade ($p > 0.05$), alcançando valor médio de 79,1%. Pode-se observar que as partículas apresentaram boa solubilidade apesar da natureza hidrofóbica do material encapsulado. Esta variável é fortemente influenciada pela natureza do material carreador (YOUSEFI; EMAN-DJOMEH; MOUSAVI, 2011). Os diferentes materiais utilizados neste trabalho são conhecidos por apresentar alta solubilidade em água em diversas concentrações, fato este que contribuiu para não haver diferença entre os tratamentos.

3.4.3 Densidade de leito e compactada

Verificou-se que menores densidades foram obtidas com o uso de IPS como agente encapsulante. No encapsulamento de óleo de peixe utilizando proteínas lácteas como materiais de parede, Legako e Dunford (2010) encontraram valores de densidade de leito de $0,20 \text{ g.mL}^{-1}$ enquanto Kagami et al. (2003), encontraram valores entre $0,19$ a $0,28 \text{ g.mL}^{-1}$, nestes dois casos aplicando secagem por atomização. Neste último trabalho a densidade compactada foi maior e variou entre $0,35 \text{ g.mL}^{-1}$ e $0,45 \text{ g.mL}^{-1}$, provavelmente em função da maior concentração de carreadores utilizada (33,3% de sólidos), que produz partículas mais pesadas. A menor densidade observada para o tratamento IPS pode ser explicada pelo maior tamanho médio de partículas apresentado por este material o qual tem influência direta na distribuição e compactação do pó em um leito. Comportamento similar também foi observado por Aghbashlo et al. (2013) no encapsulamento de óleo de peixe usando

diferentes formulações de materiais lácteos, onde maiores partículas apresentaram menores densidades. Na medida em que os carboidratos foram utilizados juntamente com o IPS a relação de menor densidade e maior tamanho de partículas não foi observada. As maiores densidades encontradas nas partículas produzidas com a adição de maltodextrina, quando comparadas a inulina, pode estar relacionada à morfologia destas partículas, que apresentaram uma estrutura com superfície mais ondulada em relação à inulina, o que permitiria uma maior acomodação das partículas umas às outras. A densidade compactada fornece informações importantes relacionadas ao acondicionamento, transporte e comercialização dos pós e pode ser útil na definição do peso e da quantidade ajustados para cada tipo de recipiente (FINNEY; BUFFO; REINECCIUS, 2002). Produtos produzidos pelo método de secagem por atomização precisam alcançar densidades nas quais forneçam consistente peso durante o acondicionamento (LEGAKO; DUNFORD, 2010). Quanto menor a densidade de leite, maior a quantidade de ar presente entre as partículas, o que aumenta a possibilidade de degradação oxidativa e reduz a estabilidade durante o acondicionamento (TONON; GROSSO; HUBINGER, 2011). A adição de maltodextrina e inulina favoreceu a produção de pós com maior densidade.

3.4.4 Óleo superficial e eficiência do encapsulamento

Um parâmetro importante no encapsulamento de óleos por meio da secagem por atomização é a eficiência de encapsulamento, sendo comumente determinada indiretamente por meio da extração do óleo não encapsulado. A quantidade de óleo superficial encontrada variou entre 5,6% e 7,7% em relação à massa total das partículas. Estes valores foram menores do que aqueles encontrados no encapsulamento de óleo de abacate (entre 11,4% e 15,8%) utilizando IPS como material de parede primário (BAE; LEE, 2008). Houve

influência significativa ($p < 0,05$) do material de parede na quantidade de óleo fora das cápsulas, sendo que, o uso de maltodextrina e inulina contribuiu para redução do óleo superficial. Young, Sarda e Rosenberg (1993) verificaram que as combinações de carboidratos (maltodextrina e xarope de glicose) e IPS apresentaram maiores eficiências de encapsulamento quando comparado ao uso de IPS sozinho, inclusive aumentando a eficiência de encapsulamento, durante o encapsulamento de gordura anidra de leite. Estes autores ainda concluem que a melhora nas propriedades em função da combinação destes materiais está relacionada à melhoria das propriedades de emulsificação. Maior retenção de óleo durante o encapsulamento tem sido relacionada com a velocidade de formação de uma membrana semipermeável durante o processo de secagem, que permite a perda (ou difusão) de água retendo moléculas maiores, tais como flavor e óleos (REINECCIUS, 2004; 2001). Na medida em que a concentração de material de parede utilizada permaneceu a mesma para todos os tratamentos, a velocidade de perda de água e formação da membrana deve estar relacionada às características de cada carreador e sua relação e afinidade com a água. As moléculas de maltodextrina e inulina alteraram o comportamento do IPS em relação à retenção de água durante o processo de secagem, o que proporcionou maior rendimento no encapsulamento. Ainda, a presença de mono e dissacarídeos na formulação de inulina (8% de glicose, frutose e sacarose, segundo o fabricante) pode alterar as propriedades da parede e, deste modo, facilitar a formação de crosta durante a secagem reduzindo a difusão do óleo encapsulado para a superfície das partículas. Este fato tem sido demonstrado quando ocorre a presença de lactose em determinadas formulações de encapsulantes láteos (AGHBASHLO et al., 2012; YOUNG; SARDA; ROSENBERG, 1993).

3.5 Isotermas de adsorção de umidade

O estado da água exerce uma função crucial na conservação de alimentos. A qualidade de alimentos depende do conteúdo, migração e adsorção de umidade pelo material alimentício durante a estocagem. A extensão da adsorção ou desorção da água do alimento depende da pressão atividade de água do alimento e da umidade relativa do ambiente ao redor (BASU; SHIVHARE; MUJUMDAR, 2006). Os valores dos coeficientes estimados e os parâmetros estatísticos que foram utilizados para avaliar a adequação dos modelos de sorção de partículas de óleo de peixe encapsulado estão presentes na Tabela 4. Os modelos de Guggenheim, Anderson and De Boer (GAB), Oswin e Smith apresentaram valores satisfatórios de R^2 e do desvio relativo médio (E) para todos os tratamentos.

Tabela 4 Valores estimados dos coeficientes e parâmetros estatísticos de ajuste dos modelos GAB, Halsey, Henderson, Oswin e Smith para os materiais em pó obtidos nos diferentes tratamentos

Modelos e Equação		IPS	IPS/ Maltodextrina	IPS/ inulina
$X_{eq} = \frac{X_m CK a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)}$ GAB	X_m	0,036	0,026	0,074
	C	6,096	26,416	1,440
	K	0,875	0,924	0,631
	E	12,840	6,003	18,759
	R^2	0,957	0,977	0,935
$X_{eq} = \left(\frac{a}{\ln a_w} \right)^{1/b}$ Halsey	a	-0,002	-0,002	-0,001
	b	0,071	0,071	0,071
	E	24,835	26,727	24,408
	R^2	0,807	0,809	0,746
	$X_{eq} = \left[\frac{\ln(1 - a_w)}{-a} \right]^{1/b}$ Henderson	a	9,677	8,233
b		1,439	1,899	2,796
E		18,684	18,393	19,143
R^2		0,942	0,931	0,918
$X_{eq} = a \left[\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right]^b$ Oswin		a	0,053	0,048
	b	0,539	0,519	0,520
	E	12,071	10,269	11,128
	R^2	0,954	0,971	0,925
	$X_{eq} = a + b \log[(1 - a_w)]$ Smith	a	0,009	0,011
b		-0,065	-0,055	-0,051
E		12,505	10,369	12,482
R^2		0,958	0,968	0,936

X_{eq} : teor de umidade no equilíbrio (g.g^{-1} de material seco); X_m : teor de umidade da monocamada (g.g^{-1} de material seco); C, K: constantes do modelo relacionadas a efeitos térmicos e às propriedades da monocamada; a_w : atividade de água; a, b: parâmetros do modelo; E: módulo do desvio relativo médio (%); R^2 : coeficiente de determinação

O teor de umidade na monocamada (X_m), que é um importante parâmetro na estocagem de alimentos e deterioração, alcançou valor de 0,074 g.g^{-1} quando se utilizou inulina em substituição ao IPS. Os valores de X_m indicaram que os pós apresentaram características de baixa higroscopicidade, similar a valores encontrados para produtos amiláceos, entre 0,032 g.g^{-1} e 0,130 g.g^{-1} , de acordo com dados experimentais obtidos por Lomauro, Bakshi e Labuza (1985). Valor similar de X_m a 25 °C para o modelo de GAB foi encontrado por Nogueira et al. (2007) (0,063 g.g^{-1}) no estudo do processo de

secagem de inulina, por atomização, com adição de amido modificado e maltodextrina.

O modelo de GAB foi usado para descrever o comportamento das isotermas (Figura 2). As isotermas de sorção para os tratamentos IPS e IPS/maltodextrina apresentaram característica de isotermas do tipo II (sigmoidal) para materiais biológicos e alimentícios, enquanto a isoterma obtida para o tratamento IPS/inulina apresentou isoterma do tipo III (não-sigmoidal) (ROOS, 1995). Este comportamento também foi observado por Nogueira et al. (2007), para inulina seca extraída de chicória. As partículas produzidas com IPS/inulina apresentaram a menor absorção de água em todas as umidades relativas. Percebe-se também uma alta absorção de água nos tratamentos IPS e IPS/maltodextrina quando submetidos a atividades de água superiores a 0,70. O comportamento de absorção de água pelo tratamento que continha inulina apresentou um aumento menos pronunciado nas condições estudadas.

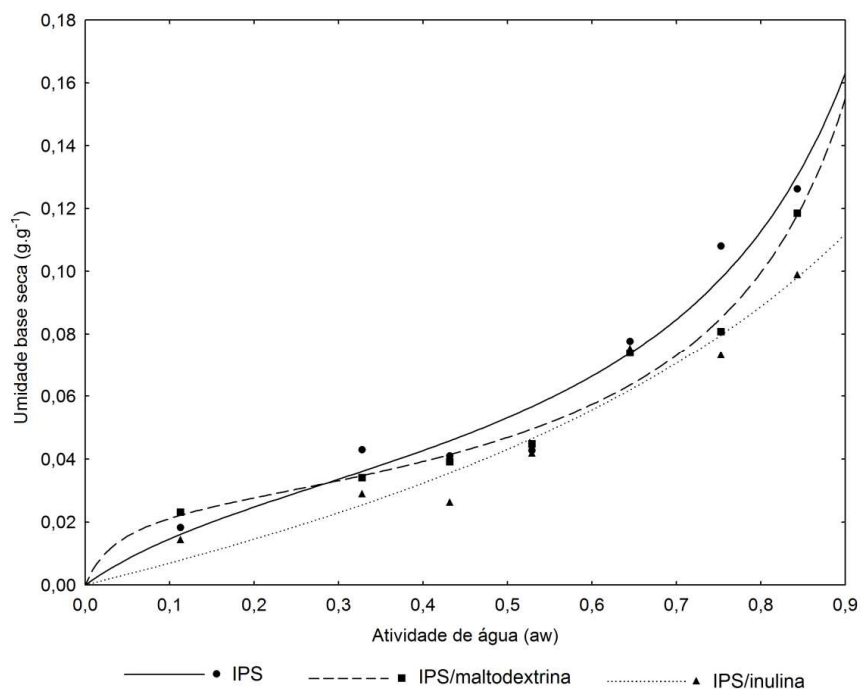


Figura 2 Isotermas de sorção das partículas produzidas utilizando os diferentes materiais de parede, ajustadas pelo modelo de GAB para todos os tratamentos

Em nenhum dos tratamentos houve mudança de fase visível com formação de blocos ou liquefação do material, até mesmo em umidade relativa de 84,3% a 25 °C. Verificou-se visualmente um início de aglomeração dos pós com diminuição de fluidez em todos os tratamentos, de forma muito semelhante, quando submetidos à umidade relativa acima de 75%.

3.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC obtidas nas três formulações de carreadores, de um modo geral, apresentaram transições típicas de segunda ordem, as quais produzem uma mudança de passo no fluxo de calor devido a alterações na

capacidade calorífica na temperatura de transição de fase (Figura 3). A temperatura de transição vítrea (T_g) foi obtida no ponto médio da faixa de transição vítrea. As curvas DSC apresentadas mostraram T_g acima de $130\text{ }^\circ\text{C}$ para os três tratamentos estudados na forma anidra, sendo estes valores próximos a $167,6\text{ }^\circ\text{C}$, $149,3\text{ }^\circ\text{C}$ e $134,4\text{ }^\circ\text{C}$ para os tratamentos IPS, IPS/maltodextrina e IPS/inulina, respectivamente.

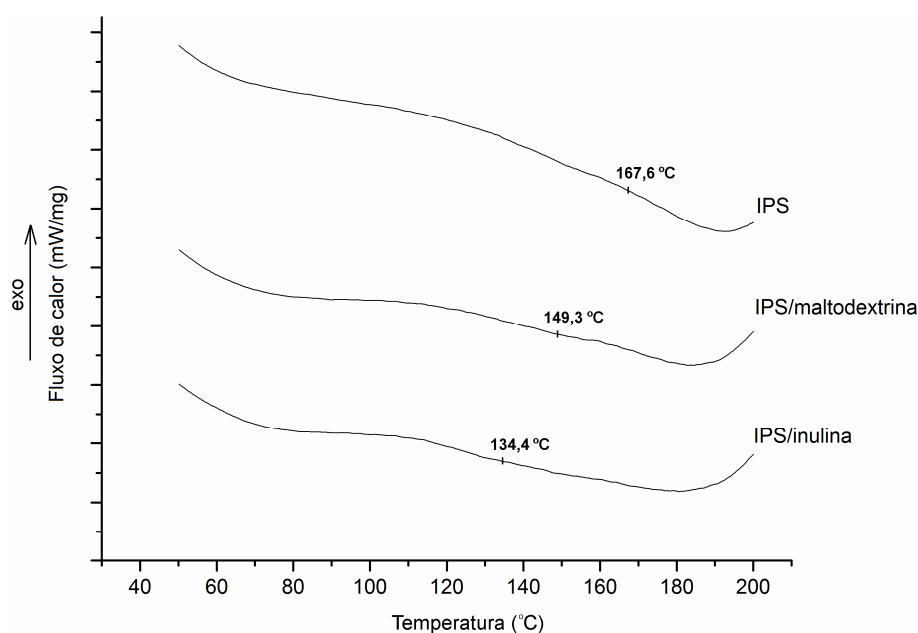


Figura 3 Curvas DSC (segunda corrida) obtidas para os pós produzidos utilizando os materiais de parede IPS, IPS/maltodextrina e IPS/inulina e os valores de T_g encontrados, a uma razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Não foram detectados picos exotérmicos ou endotérmicos, característicos de processos de cristalização e fusão, nas partículas contendo óleo de peixe em todos os tratamentos. A secagem por atomização resulta, basicamente, na formação de uma fase amorfa ou cristalina-desordenada devido

à rápida secagem das gotas submetidas ao processo de atomização (CORRIGAN, 1995). A Tg é influenciada diretamente pelo teor de umidade. No presente trabalho, os valores de Tg foram obtidos na segunda corrida de análises no DSC e, neste caso, sem o efeito plasticizante da água, sendo assim observados valores de Tg mais altos.

Verificou-se redução no valor da Tg com a adição dos carboidratos maltodextrina (DE10) e inulina (DP>10) em mistura com o IPS quando comparado ao IPS somente. Zhou e Labuza (2007) estudaram os efeitos do teor de umidade na Tg de proteínas do soro (isolada, hidrolisada e beta-lactoglobulina) com no mínimo 97% de proteínas e obtiveram modelos que representaram esta variação. Foi encontrado valor de Tg de 119 °C para IPS com conteúdo de umidade igual a 6,6 g de água/100 g de sólidos seco ($a_w = 0,23$) e, valor estimado de Tg para IPS anidro igual a 253,6 °C, com base no modelo obtido ($R^2 = 0,97$). Ross e Karel (1991) mostraram que maltodextrina com DE 5 apresentou Tg igual a 188 °C. Comparando-se os dois tratamentos contendo maltodextrina e inulina, verificou-se que a contribuição do frutano foi maior que o glicano na redução da temperatura de transição vítrea quando relacionados ao tratamento sem a adição dos carboidratos. Kawai et al. (2011) compararam os valores de Tg de inulina (cadeias de frutose) e glicanos (cadeias de glicose) anidros e verificaram que, em função da variação da massa molar, a Tg da inulina era sempre menor que a dos glicanos, indicando menor flexibilidade destes últimos. Esta diferença é causada pelos tipos de monômeros e perfis de ligação destes monômeros (LEVINE; SLADE, 1988; ORFORD et al., 1989). Ronkart et al. (2009) encontraram valor de Tg para inulina (DP 23) ao redor de 150 °C em análise de DSC com cadinhos não-herméticos, para materiais com conteúdo de umidade variando de 0,9 a 13,6 g de água/100 g de inulina seca, por outro lado Zimeri e Korini (2002) encontraram valores calculados de Tg para inulina anidra (DP>23) igual a 120 °C. A inulina (DP > 10) utilizada neste

estudo é considerada por apresentar tamanho de cadeia médio. Verificou-se, portanto, que a adição de inulina provocou abaixamento no valor de Tg dos pós produzidos por este tratamento, no entanto, este valor de temperatura não se diferenciou muito do valor encontrado para os pós produzidos com maltodextrina, material este comumente utilizado como carreador no processo de secagem por atomização.

A adição de óleo à estrutura da matriz pode contribuir também com a redução da Tg do material em função de seu efeito plasticizante, assim como ocorre com a água, o que teria diminuído a Tg de todos os três tratamentos. As interações do óleo de peixe com grupamentos hidrofóbicos do IPS podem ter contribuído para a ocorrência deste efeito. Madrigal, Sandoval e Muller (2011) no estudo do efeito do óleo de milho na Tg de amido de mandioca mostraram que a variação no teor de óleo de 1,1% a 6,6% levou à redução do valor de Tg de 201 °C para 149 °C. Estes autores atribuíram o efeito plasticizante do óleo de milho em razão das interações hidrofóbico-hidrofílicas com o amido. A temperatura de transição vítrea é influenciada por parâmetros como massa molar, estrutura química, a quantidade e tipo de plastificante presente e a estrutura física tais como ramificação, ligação cruzada e entrelaçamento das cadeias (SPERLING, 2005).

A avaliação da transição vítrea é de extrema importância para materiais em pó, pois caso a temperatura ambiente exceda a Tg, mudanças nas propriedades físicas podem ocorrer em função do estabelecimento do estado gomoso, tais como pegajosidade, cristalização e “caking” ou colapso da estrutura (NETTO; DESOBRY; LABUZA, 1998). Schaller-Povolovy, Smith e Labuza (2000) demonstraram em seus estudos que o comportamento da inulina é semelhante ao comportamento da maltodextrina no sentido de que um aumento de massa molar leva também a um aumento de sua Tg.

3.7 Difractometria de raio-X

A difratometria de raio-X foi aplicada para identificar o grau de cristalinidade alcançado nos três tratamentos de encapsulamento em comparação com os carreadores isolados. De uma forma geral, o material cristalino apresenta uma série de picos acentuados, enquanto produtos amorfos produzem um padrão de pico mais largo (CAPARINO et al., 2012). Como pode ser observado na Figura 4, todas as amostras apresentaram uma estrutura amorfa com um mínimo de organização devido à ocorrência de picos difusos e largos.

O processo de encapsulamento não proporcionou influência na cristalinidade de nenhuma das formulações testadas usando IPS, maltodextrina e inulina. Como consequência do uso da secagem por atomização, as amostras apresentam estrutura amorfa (BARCLAY et al., 2010). Os produtos amorfos são mais propensos a serem gerados durante a secagem por atomização de misturas complexas (LANGRISH; WANG, 2009). Ronkart et al. (2009) também evidenciou estrutura amorfa para inulina submetida ao processo de secagem por atomização quando o teor de umidade era menor que 15,7 g de água/g de inulina seca. Acima deste valor, verificou-se a ocorrência do processo de cristalização da estrutura. A estrutura amorfa da maltodextrina também foi obtida no trabalho de Silva et al. (2013) com o encapsulamento de óleo de oliva e suco de limão.

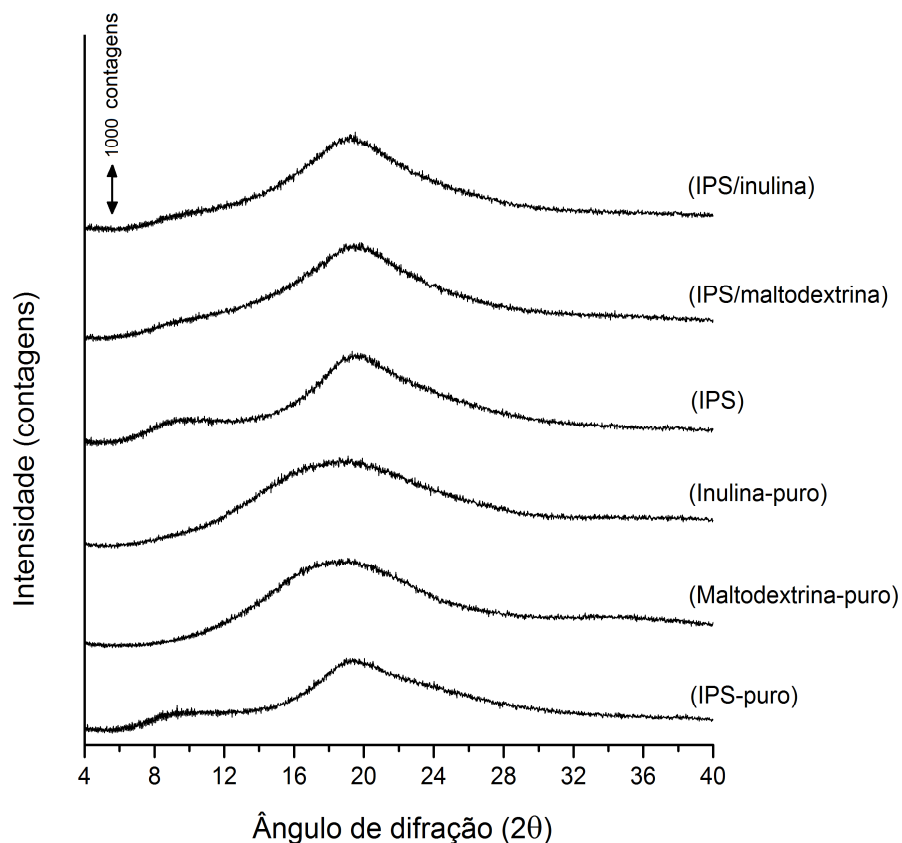


Figura 4 Difratogramas por raio-X para as amostras dos carreadores puros (IPS, IPS/maltodextrina e IPS/inulina) e para as amostras de partículas contendo óleo de peixe produzidas utilizando os mesmo agentes carreadores

É reconhecido que sólidos amorfos são em geral mais solúveis e higroscópicos. Os problemas relacionados ao uso de carboidratos de baixo peso molecular no encapsulamento são a ocorrência de “caking” e colapso estrutural bem como a re-cristalização de matrizes amorfas de carboidratos com a estocagem (DRUSCH et al., 2006). A cristalização é um processo de duas etapas com a fase inicial de nucleação e subsequente crescimento do cristal. Além do impacto negativo da nas propriedades de manuseio, ambos, “caking” e

cristalização podem levar à liberação de substâncias encapsuladas da matriz. Para o processo de encapsulamento de compostos a ocorrência de matrizes vítreas amorfas é altamente desejada (DRUSCH et al., 2006).

4 CONCLUSÕES

Os encapsulantes utilizados neste trabalho se mostraram como interessantes materiais na secagem de óleo de peixe por atomização. A higroscopicidade e a solubilidade, fatores importantes para a utilização de materiais em pó, não foram afetados pela substituição do IPS por inulina ou maltodextrina. Por outro lado, a presença de inulina contribuiu para melhorar a molhabilidade das partículas e reduzir a ocorrência de óleo superficial nas partículas. Verificou-se que as partículas se tornaram mais esféricas, com menor ocorrência de dobras, na presença de inulina. As estruturas das partículas foram consideradas amorfas e a adição de maltodextrina e inulina provocou abaixamento do valor da Tg quando comparado ao uso de somente IPS como encapsulante. A importância da adição de carboidratos como materiais de parede secundários foi reafirmada neste trabalho, mostrando como estes componentes podem complementar as características dos materiais de parede primários no encapsulamento de óleos, sendo que os pós produzidos com inulina apresentaram características superiores aos outros tratamentos. Este fato contribui para aumentar as possibilidades de novas formulações de encapsulantes e coloca a inulina, uma fibra com atividades funcionais comprovadas, como uma alternativa de encapsulante na produção de alimentos com alegações funcionais.

REFERÊNCIAS

- AGHBASHLO, M. et al. Influence of wall material and inlet drying air temperature on the microencapsulating of fish oil by spray drying. **Food and Bioprocess Technology**, New York, v. 6, n. 6, p. 1561-1569, June 2013.
- AGHBASHLO, M. et al. The correlation of wall material composition with flow characteristics and encapsulation behavior of fish oil emulsion. **Food Research International**, Barking, v. 49, n. 1, p. 379–388, Nov. 2012.
- AHMED, M. et al. Encapsulation by spray drying of bioactive components, physicochemical and morphological properties from purple sweet potato. **LWT – Food Science and Technology**, Oxford, v. 43, n. 9, p. 1307-1312, Nov. 2010.
- AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. **Food and Bioprocess Technology**, Rugby, v. 80, n. 2, p. 118-128, June 2002.
- AÑÓN, M. C.; SORGENTINI, D. A.; WAGNER, J. R. Relationship between different hydration properties of commercial and laboratory soybean isolates. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 49, n. 10, p. 4852–4858, Oct. 2001.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 17th ed. Maryland, 2007.
- AUGUSTIN, M. A.; SANGUANSRI, L.; BODE, O. Maillard reaction products as encapsulants for fish oil powders. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 71, n. 2, p. 25-32, Mar. 2006.
- 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, Dec. 2008.
- BAIK, M.-Y. et al. Effects of antioxidants and humidity on the oxidative stability of microencapsulated fish oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 81, n. 4, p. 355–360, apr. 2004.

BANGS, W. E.; REINECCIUS, G. A. Corn starch derivatives: possible wall materials for spray-dried flavor manufacture. In: REINECCIUS, G. A.; RISCH, S. J. (Ed.). **Flavor encapsulation**. Washington: American Chemical Society, 1988. 12 p.

BARCLAY, T. et al. Inulin - a versatile polysaccharide with multiple pharmaceutical and food chemical uses. **Journal of Excipients and Food Chemicals**, v. 1, n. 3, p. 27-50, 2010.

BASU, S.; SHIVHARE, U. S.; MUJUMDAR, A. S. Models for sorption isotherms for foods: a review. **Drying Technology**, New York, v. 24, n. 8, p. 917-930, Feb. 2006.

BHANDARI, B. R.; DATTA, N.; HOWES, T. Problems associated with the spray drying of sugar-rich foods. **Drying Technology**, New York, v. 15, n. 2, p. 671-84, May 1997.

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

BOURNE M. **Food texture and viscosity** - concept and measurements. London: Academic, 2002. 416 p. (Food Sciences and Technology, International Series).

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, Oct. 2000.

CAPARINO, O. A. et al. Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (Philippine 'Carabao' var.) powder. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 111, n. 1, p. 135-148, July 2012.

CASTRO, A. et al. Dietary fiber, fructooligosaccharides, and physicochemical properties of homogenized aqueous suspensions of yacon (*Smallanthus sonchifolius*). **Food Research International**, Barking, v. 50, n. 1, p. 392-400, Jan. 2013.

CORRIGAN, O. I. Thermal analysis of spray dried products. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 248, p. 245–258, Jan. 1995.

DIAN, N. L. H. M.; SUDIN, N.; YUSOFF, M. S. A. Characteristics of microencapsulated palm-based oil as affected by type of wall material. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 70, n. 4, p. 422-426, Apr. 1996.

DRUSCH, S. et al. Impact of physicochemical characteristics on the oxidative stability of fish oil microencapsulated by spray-drying. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 55, n. 26, p. 11044–11051, Dec. 2007.

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

EASTMAN, J. E.; MOORE, C. O. **Cold water soluble granular starch for gelled food composition**. U.S. Patent 4465702, 1984.

FANG, Z.; BHANDARI, B. Encapsulation of polyphenols - a review. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 21, n. 10, p. 510–523, Oct. 2010.

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. 67, n. 3, p. 1108-1114, Apr. 2002.

FRANCK, A.; BOSSCHER, D. Inulin. In: CHO, S. S.; SAMUEL, P. (Ed.). **Fiber ingredients: food applications and health benefits**. Boca Raton: CRC, 2009. p. 41-60.

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 fluidised bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 75, n. 1, p. 27-35, July 2006.

GARCIA, E. et al. Lipid composition of shark liver oil: effects of emulsifying and microencapsulation process. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 222, n. 5-6, p. 697-701, Mar. 2006.

GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G. A method for pomegranate seed application in food industries: Seed oil encapsulation. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 90, n. 4, p. 639–652, Oct. 2012.

GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G. Effect of maltodextrin addition during spray drying of tomato pulp in dehumidified air: I. Powder properties. **Drying Technology**, New York, v. 26, n. 6, p. 726-737, May 2008.

GRABOWSKI, J. A.; TRUONG, V. D.; DAUBERT, C. R. Spray-drying of amylase hydrolyzed sweet potato puree and physicochemical properties of powder. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 71, n. 5, p. E209-E217, May 2006.

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, June 2008a.

JAFARI, S. M. et al. Nano-particle encapsulation of fish oil by spray drying. **Food Research International**, Barking, v. 41, n. 2, p. 172-183, Feb. 2008b.

JAFARI, S. M.; HE, Y.; BHANDARI, B. Role of powder particle size on the encapsulation efficiency of oils during spray drying. **Drying Technology**, New York, v. 25, n. 6, p. 1081-1089, 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, Jan. 2008.

KAGAMI, Y. et al. Oxidative stability, structure, and physical characteristics of microcapsules formed by spray drying of fish oil with protein and dextrin wall materials. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 68, n. 7, p. 2248–2255, Sept. 2003.

KAWAI, K. et al. Effects of moisture content, molecular weight, and crystallinity on the glass transition temperature of inulin. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 83, n. 2, p. 934–939, Jan. 2011.

KOLANOWSKI, W. et al. Microencapsulation of fish oil by spray drying-impact on oxidative stability. Part 1. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 222, n. 3-4, p. 336-342, Feb. 2006.

LANGRISH, T. A. G.; WANG, S. Crystallization rates for amorphous sucrose and lactose powders from spray drying: a comparison. **Drying Technology**, New York, v. 27, p. 606–614, Mar. 2009.

LEKAGO, J.; DUNFORD, N. T. Effect of spray nozzle design on fish oil-whey protein microcapsule properties. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 75, n. 6, p. E394-E400, Aug. 2010.

LEVINE, H.; SLADE, L. Principles of “cryostabilization” technology from structure/property relationships of carbohydrate/water systems a review. **Cryo-Letters**, Cambridge, v. 9, n. 21, p. 21–63, 1988.

LISTIOHADI, Y. D. et al. An exploration of the caking of lactose in whey and skim milk powders. **Australian Journal of Dairy Technology**, Highett, v. 60, n. 3, p. 207-213, Oct. 2005.

LOMAURO C. J.; BAKSHI, A. S.; LABUZA, T. P. Moisture transfer properties of dry and semi-moist foods. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 50, n. 2, p. 397-400, Mar. 1985.

MADRIGAL, L.; SANDOVAL, A. J.; MULLER, A. J. Effects of corn oil on glass transition temperatures of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 85, n. 4, p. 875–884, July 2011.

MASTERS, K. **Spray drying handbook**. 5th ed. London: Longman Scientific & Technical, 1991. 740 p.

MOREAU, D. L.; ROSENBERG, M. Porosity of microcapsules with wall systems consisting of whey proteins and lactose measured by gas displacement

pycnometry. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 64, n. 3, p. 405-409, May 1999.

MUSE, M. R.; HARTEL, R. W. Ice cream structural elements that affect melting rate and hardness. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v. 87, n. 1, p. 1-10, Jan. 2004.

NETTO, F. M.; DESOBRY, S. A.; LABUZA, T. P. Effect of water content on the glass transition, caking and stickiness of protein hydrolysates. **International Journal of Food Properties**, New York, v. 1, n. 2, p. 141-161, Sept. 1998.

NOGUEIRA, R. I. et al. Adsorption isotherms of chicory inulin powder: temperature effect. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 9, n. 1, p. 37-44, 2007.

O'BRIEN, C. M. et al. Evaluation of the effects of fat replacers on the quality of wheat bread. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 56, n. 2-3, p. 265-267, Feb. 2003.

ORFORD, P. D. et al. Effect of water as a diluents on the glass transition behaviour of malto-oligosaccharides, amylase and amylopectin. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 11, n. 2, p. 91-96, Apr. 1989.

PELEG, M. Mixtures of food powders and particulates. In: ONWULATA, C. H. (Ed.). **Encapsulated and powdered foods**. Boca-Raton: CRC, 2005. p. 27-37.

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

REINECCIUS, G. A. Multiple-core encapsulation: the spray drying of food ingredients. In: VILSTRUP, P. (Ed.). **Microencapsulation of Food Ingredients**. Surrey: Leatherhead Publishing, 2001, p. 151-185.

REINECCIUS, G. A. The spray drying of food flavors. **Drying Technology**, New York, v. 22, n. 6, p. 1289-1324, 2004.

RONKART, S. N. et al. Characterization of the physical state of spray-dried inulin. **Food Biophysics**, v. 2, n. 2-3, p. 83–92, Sept. 2007.

RONKART, S. N. et al. Effect of water uptake on amorphous inulin properties. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 23, n. 3, p. 922–927, May 2009.

RONKART, S. C et al. Determination of physical changes of inulin related to sorption isotherms: An X-ray diffraction, modulated differential scanning calorimetry and environmental scanning electron microscopy study. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 63, n. 2, p. 210–217, Feb. 2006.

ROOS, Y. H. **Phase transition in foods**. San Diego: Academic, 1995. 360 p.

ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I. J.; TALMON, Y. A scanning electron microscopy study of microencapsulation. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 50, n. 1, p. 139–144, Jan. 1985.

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

ROSS, Y. H.; KAREL, M. Phase transitions of amorphous polysaccharides and sugars. **Biotechnology Progress**, New York, v. 7, n. 1, p. 49-53, Jan./Feb. 1991.

SCHALLER-POVOLNY, L. A.; SMITH, D. E.; LABUZA, T. P. Effect of water content and molecular weight on the moisture isotherms and glass transition properties of inulin. **International Journal of Food Properties**, New York, v. 3, n. 2, p. 173-192, 2000.

SHEU, T-Y.; ROSENBERG, M. Microstructure of microcapsules consisting of whey proteins and carbohydrates. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 63, n. 3, p. 491-494, may 1998.

SILVA, K. A. et al. Olive oil and lemon salad dressing microencapsulated by freeze-drying. **LWT - Food Science and Technology**, Oxford, v. 50, n. 2, p. 569-574, Mar. 2013.

SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. 4th ed. New York: J. Wiley, 2005. 845 p.

TAN, L. H.; CHAN, L. W.; HENG, P. W. S. Alginate/starch composites as wall material to achieve microencapsulation with high oil loading. **Journal of Microencapsulation**, London, v. 26, n. 3, p. 263–71, May 2009.

TEIXEIRA, M. I. et al. Characterization of short chain fatty acids microcapsules produced by spray drying. **Materials Science and Engineering: C**, Lausanne, v. 24, n. 5, p. 653-658, Nov. 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, Jan. 2011.

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

WANG, C. et al. n-3 Fatty acids from fish or fish-oil supplements, but not alpha-linolenic acid, benefit cardiovascular disease outcomes in primary- and secondary-prevention studies: a systematic review. **The American Journal of Clinical Nutrition**, New York, v. 84, n. 1, p. 5-17, July 2006.

WANG, R.; TIAN, Z.; CHEN, L. A novel process for microencapsulation of fish oil with barley protein. *Food Research International*, v. 44, n. 9, p. 2735-2741, Nov. 2011.

YOUNG, S. L.; SARDA, X.; ROSENBERG, M. Microencapsulating properties of whey protein. 2. Combination of whey proteins with carbohydrates. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v. 76, n. 10, p. 2878-2885, 1993.

YOUSEFI, S.; EMAM-DJOMEH, Z.; MOUSAVI, S. M. Effect of carrier type and spray drying on the physicochemical properties of powdered and reconstituted pomegranate juice (*Punica Granatum* L.). **Journal of Food Science and Technology**, Mysore, v. 48, n. 6, p. 677-684, Dec. 2011.

ZHOU, P.; LABUZA, T. P. Effect of water content on glass transition and protein aggregation of whey protein powders during short-term storage. **Food Biophysics**, v. 2, n. 2-3, p. 108–116, Sept. 2007.

ZIMERI, J. E.; KOKINI, J. L. The effect of moisture content on the crystallinity and glass transition temperature of inulin. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 48, n. 3, p. 299-304, May 2002.

“VERSÃO PRELIMINAR”

**ARTIGO 2 Estudo de sistema proteína: inulina no encapsulamento de
 óleo de peixe**

**STUDY OF PROTEIN: INULIN SYSTEM IN THE FISH OIL
ENCAPSULATION**

Artigo redigido conforme normas da revista Drying Technology

Resumo

A influência da temperatura do ar de entrada, teor de óleo de peixe e substituição de carreadores (isolado proteico de soro por inulina) nas propriedades físicas das partículas foi investigada. O aumento no teor de óleo provocou aumento no teor de óleo superficial o que também induziu a uma diminuição da molhabilidade, solubilidade e higroscopicidade. Inulina, em teores maiores de óleo, contribuiu para reduzir a quantidade de óleo superficial. Altas temperaturas do ar de entrada produziram partículas maiores com densidades menores. A melhor condição de operação determinada foi 185 °C de temperatura de entrada, 40% de substituição do IPS e 6% de teor de óleo. Os resultados indicaram a inulina, que apresenta propriedades funcionais, como um carreador alternativo na secagem por atomização de óleo de peixe.

Palavras-chave: secagem por atomização, ômega-3, frutano, proteína de soro, metodologia de superfície de resposta

STUDY OF PROTEIN:INULIN SYSTEM IN FISH OIL ENCAPSULATION

Abstract

The influence of air entry temperature, fish oil content and carrier substitution (whey protein isolate for inulin) was investigated in the physical properties of the particles. The increase in oil content caused a raise in surface oil content which induced the decrease in wettability, solubility and hygroscopicity. In larger oil contents, inulin contributes in decreasing of surface oil. High air entry temperatures produce larger particles with smaller densities. The best operation condition determined was of 185 °C of entry temperature, 40% of WPI substitution and 6% of oil content. The results indicated inulin, which presents functional properties, as an alternative carrier in the spray drying of fish oil.

Keywords: spray drying, omega-3, fructan, whey protein, surface response methodology

1. INTRODUÇÃO

O encapsulamento se tornou uma técnica atrativa para converter componentes dos alimentos líquidos, como óleos e flavorizantes na forma de pó de livre escoamento, os quais são fáceis de manipular e serem incorporados em sistemas alimentícios (FANG; BHANDARI, 2010; GHARSALLAOUI et al., 2007; BYLAITE; VENSKUTONS; MAPBPIERIENE, 2001). Além disso, é um processo altamente apropriado para a proteção de componentes sensíveis ao calor como óleos insaturados, corantes e aromas voláteis (FERNANDES; BORGES; BOTREL, 2013; POLAVARAPU et al., 2011; KHA; NGUYEN; ROACH, 2010; AUGUSTIN; SANGUANSRI; BODE, 2006).

A secagem por atomização é a técnica mais comum aplicada nas indústrias alimentícias e farmacêuticas como um processo de encapsulamento (GOUIN, 2004; RÉ, 1998). É caracterizada pela transformação de produto fluído em produto seco pela sua aspersão em um meio de ar quente (GOULA; ADAMAPOULOS, 2008). A produção de pós microencapsulados por meio da secagem por atomização envolve a formação de uma emulsão estável na qual o material de parede age como um estabilizante para o material a ser encapsulado e oferece as vantagens do uso de temperaturas relativamente baixas e curto tempo de residência das partículas (LEÓN-MARTÍNEZ; MÉNDEZ-LAGUNAS; RODRÍGUEZ-RAMÍREZ, 2010; HOGAN et al., 2001).

A qualidade dos produtos secos por atomização é muito dependente dos parâmetros de operação do processo de secagem tais como concentração do material de parede, concentração de material a ser encapsulado e temperaturas do processo que levam às propriedades físicas de interesse. Em geral, existe uma concentração ótima de material de interior que pode ser encapsulada eficientemente, evitando a ocorrência de material na superfície das partículas, e garantindo alto rendimento (JAFARI et al., 2008a; HOGAN et al., 2001).

Elevadas temperaturas do ar de entrada (160-220 °C) levam a uma rápida formação de uma membrana semipermeável na superfície das gotas que contribui para uma alta retenção da qualidade do produto. Quando a temperatura do ar de entrada é baixa, a taxa de evaporação baixa leva a formação de microcápsulas com membranas de alta densidade, alto teor de umidade, baixa fluidez e facilidade de aglomeração (MOFIDI; AGHAI; SARBOLOUKI, 2000). No entanto, temperaturas excessivas podem causar danos pelo calor ao produto seco e imperfeições na superfície (JAFARI et al., 2008a; DRUSCH; SERFERT; SCHWARZ, 2006).

A natureza e a composição dos materiais de parede são também fatores importantes no processo de encapsulamento. Dependendo do material a ser encapsulado e as características desejadas no produto final, o material de parede pode ser selecionado a partir de uma ampla variedade de polímeros sintéticos e naturais. Na medida em que quase todos os processos de secagem por atomização são realizados a partir de formulações de alimentação aquosas, o material de parede deve ser solúvel em água em um nível aceitável (GOUIN, 2004). Além da sua alta solubilidade, o material de parede deve possuir boas propriedades de emulsificação, formação de filme e secagem e a solução de material de parede devem apresentar baixa viscosidade (REINECCIUS, 1988).

Carboidratos, proteínas do leite e novos biopolímeros emergentes são as principais classes de materiais de parede apropriadas e disponíveis para o encapsulamento por secagem por atomização (JAFARI et al., 2008a). Os carboidratos com ausência de superfície ativa e outros devem ser quimicamente modificados ou utilizados em conjunto com agentes emulsificantes com o objetivo de encapsular materiais hidrofóbicos (HOGAN et al., 2001). As proteínas, incluindo caseinatos, gelatina e proteínas do soro apresentam propriedades tecnológicas como materiais de parede incluindo formação de filme, habilidade de interagir com a água, emulsificação e estabilização de gotas

de emulsão (JAFARI et al., 2008a; BYLAITE; VENSKUTONS; MAPBPIERIENE, 2001). Pesquisas mostram que a incorporação de carboidratos hidrolisados em sistemas de parede permite melhorar as propriedades de secagem da matriz de parede provavelmente por facilitar a formação de uma crosta seca ao redor das gotas e melhorar a estabilidade oxidativa pela redução da permeabilidade ao oxigênio (KAGAMI et al., 2003; SHEU; ROSENBERG 1995). A inulina, uma mistura de polissacarídeos composta por cadeias de unidades de fructose (ligadas por ligações β -(2 \rightarrow 1) D-frutosil-fructose) de vários tamanhos, terminadas geralmente por uma unidade de glicose (RONKART et al., 2007), é classificada como fibra alimentar e apresenta diversas propriedades tecnológicas e funcionais (FRANCK; BOSSCHER, 2009; O'BRIEN et al., 2003; ZIMERI; KOKINI, 2002) e pode ser uma agente encapsulante alternativo para uso na indústria de alimentos.

A produção de óleo de peixe encapsulado, o qual é uma rica fonte de ácidos graxos poli-insaturados de cadeia longa como o ômega-3, pode fornecer a conveniência do material sólido em pó, com reduzida oxidação, o qual ainda pode ser utilizado na formulação de produtos alimentícios. Diversos agentes carreadores têm sido empregados no encapsulamento de óleo de peixe tais como amido modificado (SERFERT et al., 2009), proteína de soro e dextrina (KAGAMI et al., 2003), celulose modificada (KOLANOWSKI; LAUFENBERG; KUNZ, 2004), dentre outros. Por outro lado, dados limitados sobre o uso de inulina como carreador em processos de encapsulamento por atomização têm sido encontrados.

O objetivo com este estudo foi examinar os efeitos da temperatura do ar de entrada, teor de óleo na emulsão e substituição de isolado proteico de soro (IPS) por inulina, usados como agente encapsulante, nas propriedades físicas de partículas secas por atomização contendo óleo de peixe.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O óleo de peixe (Sundown Naturals, Boca Raton, EUA), utilizado como material encapsulado possui aproximadamente 18% de ácido eicosapentaenóico (C20: 5) e 12% de ácido docosaheptaenóico (C22:6) em sua composição, conforme indicação no rótulo. Este óleo não apresentava adição de antioxidantes conforme declarado pelo fornecedor. Foram utilizados como materiais de parede o isolado proteico de soro de leite (IPS) (mínimo de 90% de proteína, Alibra Ingredientes Ltda, Campinas, Brasil) e a inulina (inulina 92% e glicose/frutose/sacarose 8%, com grau de polimerização maior que 10, Orafti®GR, BENEIO-Orafti, Tienen, Bélgica).

2.2 Delineamento experimental

Foi aplicada metodologia de superfície de resposta usando delineamento composto central rotacional para determinar a influência de três variáveis sobre o processo de secagem por atomização. As três variáveis independentes foram temperatura do ar de entrada (°C) (X1), substituição de IPS por inulina (%) (X2) e teor de óleo na emulsão (%) (X3). O delineamento experimental consistiu de 18 pontos, incluindo 4 repetições no ponto central (Tabela 1), e foi conduzido em ordem aleatória. As variáveis respostas foram teor de umidade, solubilidade, higroscopicidade, molhabilidade, densidade de leite, densidade compactada, óleo superficial e tamanho de partículas. Os modelos de regressão foram avaliados para cada variável resposta (RODRIGUES; IEMMA, 2012). Os termos não-significativos foram eliminados e as equações resultantes foram testadas para significância e falta de ajuste por análise de variância (ANOVA). A relação entre as variáveis independentes e as variáveis resposta foram calculadas pela equação polinomial de segunda ordem (Equação (1)):

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

onde Y é a resposta predita, β_0 é uma constante, β_i é o coeficiente linear, β_{ii} é o coeficiente quadrático, β_{ij} é o coeficiente de interação e k é o número de fatores.

Tabela 1 Delineamento experimental

No.	Variáveis codificadas			Variáveis reais		
	X ₁	X ₂	X ₃	Temperatura do ar de entrada (°C)	Substituição de IPS (%)	Teor de óleo (%)
1	-1.00	-1.00	-1.00	134	10.1	2.72
2	-1.00	-1.00	1.00	134	10.1	6.28
3	-1.00	1.00	-1.00	134	39.9	2.72
4	-1.00	1.00	1.00	134	39.9	6.28
5	1.00	-1.00	-1.00	176	10.1	2.72
6	1.00	-1.00	1.00	176	10.1	6.28
7	1.00	1.00	-1.00	176	39.9	2.72
8	1.00	1.00	1.00	176	39.9	6.28
9	-1.68	0.00	0.00	120	25.0	4.50
10	1.68	0.00	0.00	190	25.0	4.50
11	0.00	-1.68	0.00	155	0.0	4.50
12	0.00	1.68	0.00	155	50.0	4.50
13	0.00	0.00	-1.68	155	25.0	1.50
14	0.00	0.00	1.68	155	25.0	7.50
15	0.00	0.00	0.00	155	25.0	4.50
16	0.00	0.00	0.00	155	25.0	4.50
17	0.00	0.00	0.00	155	25.0	4.50
18	0.00	0.00	0.00	155	25.0	4.50

A determinação das condições ótimas para o encapsulamento de óleo de peixe foi realizada por meio da análise das variáveis afetadas significativamente em função das condições experimentais, aplicando-se a função “Response Desirability Profiling” usando o software Statistica (ver. 8, Stat Soft. Inc., Tulsa, EUA), de acordo com metodologia descrita por Derringer e Suich (1980).

2.3 Preparo das emulsões e secagem por atomização

As soluções dos materiais de parede foram preparadas pela dissolução de IPS e inulina em água destilada, para cada formulação, preparadas um dia antes da emulsificação e mantidas a temperatura ambiente por 12 horas para garantir a completa saturação das moléculas dos polímeros. O óleo foi progressivamente adicionado à solução de material de parede sob agitação a 3500 rpm durante 10 minutos usando um homogeneizador (Ultra-Turrax IKA T18 basic, Wilmington, EUA). A emulsão foi utilizada como alimentação líquida no processo de secagem por atomização. A concentração de materiais de parede e óleo variou de acordo com o delineamento experimental (Tabela 1). A porcentagem de sólidos (material de parede) utilizada como solução de alimentação foi de 15% (m/m) para todos os tratamentos e esteve dentro da concentração recomendada para o encapsulamento de óleos, 10% a 30% (ROSENBERG; YOUNG, 1993). As emulsões foram secas utilizando um secador por atomização (modelo MSD 1.0; Labmaq do Brasil, Ribeirão Preto, Brasil) equipado com bico atomizador de duplo fluído. A temperatura do ar de entrada variou conforme o delineamento experimental (120 °C a 190 °C) e a taxa de alimentação foi mantida em 0,85 L.min⁻¹.

2.4 Caracterização das partículas

2.4.1 Teor de umidade

O teor de umidade dos pós foi determinado pelo método da Association of Official Analytical Chemists, AOAC (2007). A porcentagem de perda de peso dos pós após a secagem em estufa a 105 °C até peso constante foi obtida, e o teor de umidade (%) foi calculado.

2.4.2 Óleo superficial e eficiência de encapsulamento

A quantidade de óleo superficial (ou seja, óleo livre ou óleo extraível) foi determinada usando éter de petróleo como extrator (JAFARI et al., 2008b; GARCIA et al., 2006). O pó seco por atomização (2,0 g) foi disperso utilizando 25 mL de solvente em erlenmeyer e foi agitado ocasionalmente de forma manual por 10 minutos à temperatura ambiente. A dispersão foi então filtrada por meio de papel filtro Whatman no. 1. As partículas foram lavadas com 15 mL de éter de petróleo três vezes, a solução filtrada contendo o óleo extraído foi transferida para uma placa de petri e o solvente orgânico foi evaporado a temperatura ambiente. A massa de óleo superficial foi calculada com base na diferença entre o peso inicial da placa de petri limpa e aquela contendo o resíduo do óleo extraído e a sua porcentagem foi expressa em relação à massa inicial das partículas utilizada. Neste estudo, não foi realizada análise para determinação do óleo total assumindo que todo o óleo inicial foi retido no pó pelo fato de ser não volátil e a deposição de óleo não ligado nas paredes do secador e a degradação do óleo durante a secagem por spray foi ignorada. O óleo superficial foi selecionado como critério de eficiência de encapsulamento (JAFARI et al., 2008b; JAFARI; HE; BHANDARI, 2007; AUGUSTIN; SANGUANSRI; BODE, 2006).

2.4.3 Higroscopicidade, molhabilidade e solubilidade

A higroscopicidade foi determinada baseada no método proposto por Cai e Corke (2000) como algumas modificações. As amostras de pó de cada tratamento (aproximadamente 1 g) foram colocadas em dessecador contendo solução saturada de NaCl (75,29% de umidade relativa) a 25 °C. Após duas semanas, as amostras foram pesadas, e a higroscopicidade foi expressa como gramas de umidade adsorvida por 100 g de sólidos secos ($\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$). Os

materiais em pó submetidos a esta avaliação foram previamente secos em estufa a 105 °C até peso constante.

A molhabilidade dos pós foi determinada utilizando o método de Fuchs et al. (2006) com algumas modificações. As amostras em pó (0,1 g) foram espalhadas sobre a superfície de um béquer contendo 100 mL de água destilada a 20 °C sem agitação. O tempo necessário até que a última partícula de pó afundasse ou se molhasse foi usado para a comparação da extensão de molhabilidade entre as amostras.

A solubilidade dos pós em água a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) foi avaliada com base no método proposto por Eastman e Moore (1984) com algumas modificações. Um volume de 20 mL de água destilada foi medido e transferido para um béquer de 50 mL. Uma amostra de pó (2,5 g) foi pesada e adicionada ao béquer contendo água e sob agitação manual. Depois que toda a amostra havia sido adicionada, procedeu-se à agitação mecânica em velocidade mais alta por 2 minutos. O material foi então transferido para um tubo de centrífugo de 50 mL e centrifugado a 760 g por 15 minutos. Uma alíquota de 5 mL do sobrenadante foi transferida para uma placa de petri e seca em estufa a 110 °C por 4 horas. A solubilidade em água (S) foi calculada de acordo com a equação (2):

$$S (\%) = \frac{\textit{gramas de sólidos no sobrenadante} \times 4}{\textit{gramas de amostra}} \times 100\% \quad (2)$$

2.4.4 Densidades de leite e compactada

O material em pó (aproximadamente) 10 mL foi cuidadosamente adicionado a uma proveta graduada de 50 mL, previamente tarada, e este valor foi pesado. O volume, lido diretamente na proveta, foi usado para calcular a densidade de leite (ρ_{leite}) de acordo com a relação massa/volume (JINAPONG;

SUPHANTHARIKA; JAMNONG, 2008). Para a densidade compactada ($\rho_{compactada}$), aproximadamente uma massa de 5 g de pó foi adicionada em uma proveta de 25 mL, sendo a amostra repetidamente batida manualmente levantando e abaixando a proveta sob seu próprio peso a uma distância vertical de 10 cm até não haver mais diferença observada no volume entre sucessivas medidas. A densidade compactada foi calculada pela razão da massa do pó pelo volume compactado (GOULA; ADAMOPOULUS, 2008).

2.4.5 Distribuição do tamanho de partículas

A distribuição do tamanho de partículas foi medida usando instrumento de espalhamento de luz laser (Mastersizer 2000, modelo Hydro 2000 UM, Malvern Instruments, Worcestershire, UK). Uma pequena amostra de pó foi suspensa em álcool isopropílico (índice de refração 1,39) sob agitação, e a distribuição do tamanho de partículas foi monitorada durante cada medida até que sucessivas leituras tornassem-se constantes. O diâmetro médio volumétrico, $D[4,3]$, foi obtido e o espalhamento das partículas (*span*) foi calculado conforme equação (3):

$$span = \frac{[d(0,9) - d(0,1)]}{d(0,5)} \quad (3)$$

onde $d(0,9)$, $d(0,5)$ e $d(0,1)$ são diâmetros médios volumétricos a 90%, 50% e 10% do volume acumulado, respectivamente (JINAPONG; SUPHANTHARIKA; JAMMONG, 2008).

2.5 Morfologia das partículas

A morfologia das partículas foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As partículas foram imobilizadas em uma fita adesiva dupla-face e montadas sobre *stubs* do microscópio com um diâmetro de

1 cm e altura de 1 cm. As amostras foram então cobertas com ouro em câmara a vácuo e examinadas com o microscópio eletrônico de varredura (MEV 1430 VP – LEO Electron Microscopy Ltd., Cambridge, UK). O MEV foi operado a 20 kv com magnitudes de 900x a 1200x.

2.6 Isotermas de adsorção de umidade

As isotermas de adsorção foram determinadas por método gravimétrico estático usando soluções salinas saturadas a 25 °C. Sete soluções salinas saturadas (NaCl, K₂CO₃, MgCl₂, LiCl, Mg(NO₃)₂, KCl e NaNO₃) foram utilizadas com atividade de água variando entre 0,11 a 0,84. Os dados da isoterma de sorção de umidade foram correlacionados com a atividade de água usando os seguintes modelos matemáticos: GAB, Halsey, Henderson, Oswin e Smith. Os modelos utilizados para o ajuste foram selecionados de acordo com a revisão de Al-Muhtaseb, Mcminn e Magee (2002). O modelo foi considerado o mais adequado baseado no maior coeficiente de determinação (R²) e no menor módulo do desvio relativo médio (E), definido pela equação (4):

$$E = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|m_i - m_{pi}|}{m_i} \quad (4)$$

onde m_i é o valor experimental, m_{pi} é o valor predito e N é a população dos dados experimentais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análises das superfícies de resposta

Os valores encontrados para as variáveis estudadas estão descritos na Tabela 2. Os coeficientes da regressão codificados para a equação polinomial de segunda ordem, os valores da razão F_{cal}/F_{tab} e os coeficientes de determinação, foram calculados e relatados. Os termos não significativos ($p > 0,05$) foram eliminados da equação. Apenas os modelos obtidos para as variáveis densidade compactada e tamanho de partículas foram considerados não preditivos com valor de R^2 menor que 0,70. Os demais modelos apresentados foram considerados preditivos mostrando regressão significativa e baixos valores residuais e foram utilizados para descrever o comportamento das variáveis estudadas em relação às respostas encontradas (Tabela 3). Os gráficos de superfície de resposta foram apresentados apenas para as variáveis que foram utilizadas no estudo da otimização das condições operacionais de secagem: óleo superficial, higroscopicidade, molhabilidade e solubilidade.

Tabela 2 Valores obtidos para as variáveis resposta estudadas

#	Umidade (%)	Óleo superficial (%)	Higroscopicidade (g.100 ⁻¹)	Molhabilidade (s)	Solubilidade (%)	Densidade de leite (g.mL ⁻¹)	Densidade compactada (g.mL ⁻¹)	D[4,3] (µm)
1	1,89	4,9	11,9	124	82,3	0,208	0,295	10,3
2	0,44	9,4	10,0	127	77,7	0,213	0,341	11,3
3	1,12	4,5	11,9	153	80,3	0,232	0,383	10,5
4	1,09	8,8	11,0	50	73,0	0,221	0,372	10,1
5	1,15	4,8	11,7	215	81,5	0,170	0,259	10,2
6	0,05	11,5	9,5	62	73,6	0,193	0,298	13,7
7	0,10	5,0	11,7	160	82,6	0,178	0,259	11,2
8	0,05	7,6	11,0	80	79,4	0,224	0,316	10,9
9	1,89	6,6	10,6	125	78,8	0,201	0,338	9,7
10	0,05	7,6	10,5	134	78,0	0,196	0,294	12,6
11	1,53	8,4	11,6	160	78,3	0,184	0,295	13,6
12	0,65	6,8	10,8	58	78,2	0,225	0,378	9,8
13	0,49	2,4	11,1	253	84,2	0,198	0,317	9,8
14	0,15	13,9	9,1	40	71,9	0,201	0,292	15,6
15	0,30	6,4	10,3	185	79,1	0,201	0,321	9,6
16	0,35	7,1	10,9	175	78,3	0,199	0,322	10,6
17	0,30	7,5	10,3	185	77,7	0,195	0,322	11,0
18	0,35	7,2	10,1	155	78,2	0,202	0,324	11,1

Tratamentos conforme descrito na Tabela 1

Tabela 3 Coeficientes para regressão de segunda ordem codificada para as respostas significantes

Coeficientes	Umidade (%)	Óleo superficial (%)	Higroscopicidade (g.100 ⁻¹)	Molhabilidade (s)	Solubilidade (%)	Densidade de leite (g.mL ⁻¹)	Densidade compactada (g.mL ⁻¹)	D[4,3] (µm)
β0	0,31**	7,23**	10,49**	175,1**	78,51**	0,200**	0,318**	10,80**
β1	-0,46 **	ns	ns	ns	ns	-0,009**	-0,024**	0,63**
β11	0,21**	ns	ns	-17,1**	ns	ns	ns	ns
β2	-0,19**	-0,54**	ns	-18,8**	ns	0,010**	0,020**	-0,67**
β22	0,26**	ns	0,37**	-24,2**	ns	ns	ns	ns
β3	-0,23**	2,75**	-0,66**	-50,6**	-3,20**	0,005*	ns	1,00**
β33	ns	ns	ns	-11,0**	ns	ns	ns	0,52*
β12	ns	ns	ns	ns	1,68**	ns	ns	ns
β13	ns	ns	ns	ns	ns	0,009**	ns	ns
β23	0,31**	-0,54*	0,30*	ns	ns	ns	ns	ns
Fcal/Ftab	8,01	13,72	4,45	3,96	23,97	3,35	3,61	1,74
R ²	0,93	0,91	0,76	0,82	0,92	0,76	0,64	0,63

1-temperatura entrada, 2-porcentagem de substituição de soro, 3-teor de óleo na emulsão

ns: não significativo (p>0.05).

**Significativo em 5% de probabilidade.

*Significativo em 10% de probabilidade.

3.2 Caracterização das microcápsulas

Todos os valores de teor de umidade encontrados para os tratamentos estudados se encontravam abaixo de 2,0%, similares aqueles encontrados por Frascareli et al. (2012) (0,76%-3,23%) no encapsulamento de óleo de café em goma arábica. A diferenciação nos valores de água nas partículas sofreu influência maior ($p < 0,05$) da variável temperatura do ar de entrada. Com o aumento na temperatura, ocorre também um aumento no gradiente de temperatura entre o ar e o produto atomizado, resultando em uma maior transferência de calor e massa acelerando assim a taxa de evaporação de água. Resultados semelhantes foram observados por Aghbashlo et al. (2013) na secagem por atomização de óleo de peixe em proteínas lácteas e por Sousa et al. (2008) na secagem por atomização de polpa de tomate. No entanto, o teor de umidade é aumentado novamente em valores muito altos de temperatura. Este fato está relacionado com o aumento da velocidade de formação da crosta que passa a dificultar a saída de água do produto atomizado. O aumento no teor de óleo ocasionou redução na umidade, provavelmente em função da hidrofobicidade deste componente. A substituição de IPS por inulina também influenciou o teor de umidade das partículas. Foram observados valores de teor de umidade maiores com o uso de encapsulantes contendo alta concentração de IPS e também em alta concentração de inulina. No primeiro caso, a habilidade de ligação às moléculas de água pela proteína faz com que sua saída da partícula seja dificultada; no segundo caso, a presença de inulina contribuiu para uma formação mais rápida da crosta em função do tamanho menor de suas cadeias, fazendo com que o caminho de saída da água resultante fosse dificultado. Goula e Adamopoulos (2010) relataram aumento no teor de umidade com o aumento na concentração de maltodextrina na produção de suco de laranja em pó e concluíram que este fato pode ser atribuído a uma maior dificuldade da água se difundir por meio das moléculas de maltodextrina. A variação de umidade entre

os tratamentos, no presente trabalho, pode ser considerada de baixa amplitude e não foi decisiva para a definição do melhor processo, visto que o máximo de umidade observado se encontrava em uma faixa de valor considerada segura para o não crescimento de microrganismos bem como para o não desenvolvimento de alterações no produto em função do teor de água inicial.

A quantidade de óleo presente na superfície das partículas sofreu influência ($p < 0,05$) da variação da porcentagem de substituição de soro (negativa) e em maior intensidade do teor de óleo adicionado à emulsão no início do processo (positiva). Em ambos os casos houve influência apenas do termo linear das variáveis (Figura 1). Deste modo, maiores valores no teor de óleo da emulsão favoreceram a ocorrência de uma maior quantidade de óleo superficial nas partículas. Em altos teores de óleo, a quantidade de material de parede utilizada pode não ser insuficiente para cobrir totalmente as gotas de óleo na emulsão e conseqüentemente reduzir a eficiência de encapsulamento. Comportamento similar foi observado por Minemoto et al. (2002) no encapsulamento de ácido linoleico e por Tonon, Grosso e Hubinger (2011) no encapsulamento de óleo de linhaça, ambos utilizando goma arábica como material de parede. Verificou-se ainda que a interação entre estas duas variáveis também foi significativa ($p < 0,10$). Quando se utilizaram altos teores de óleo, a substituição de IPS por inulina foi favorável à redução da ocorrência de óleo superficial. A inulina, por ser uma mistura de moléculas de tamanhos menores, pode ter dificultado a saída do óleo das partículas tornando a estrutura mais compacta. Quando se utiliza altas concentrações de material a ser encapsulado, a diminuição da eficiência de retenção tem sido atribuída à grande quantidade de material próximo à superfície de secagem, o que torna curto o caminho de difusão para a interface ar e partículas (JAFARI et al., 2008a).

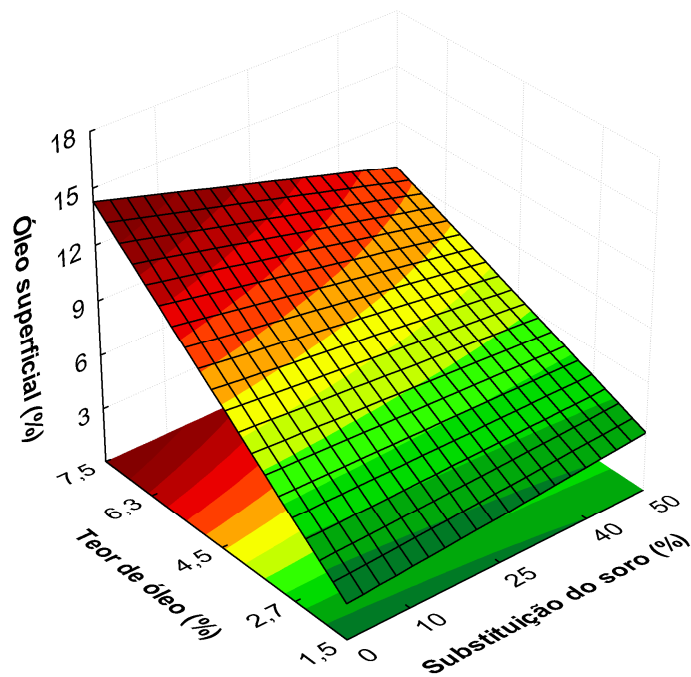


Figura 1 Superfície de resposta para óleo superficial nas partículas na temperatura do ar de entrada de 155 °C

O aumento no teor de óleo influenciou negativamente a característica de absorção de água pelas partículas, ou seja, quando se utilizou maior concentração de óleo na emulsão a higroscopicidade dos pós foi reduzida (Figura 2).

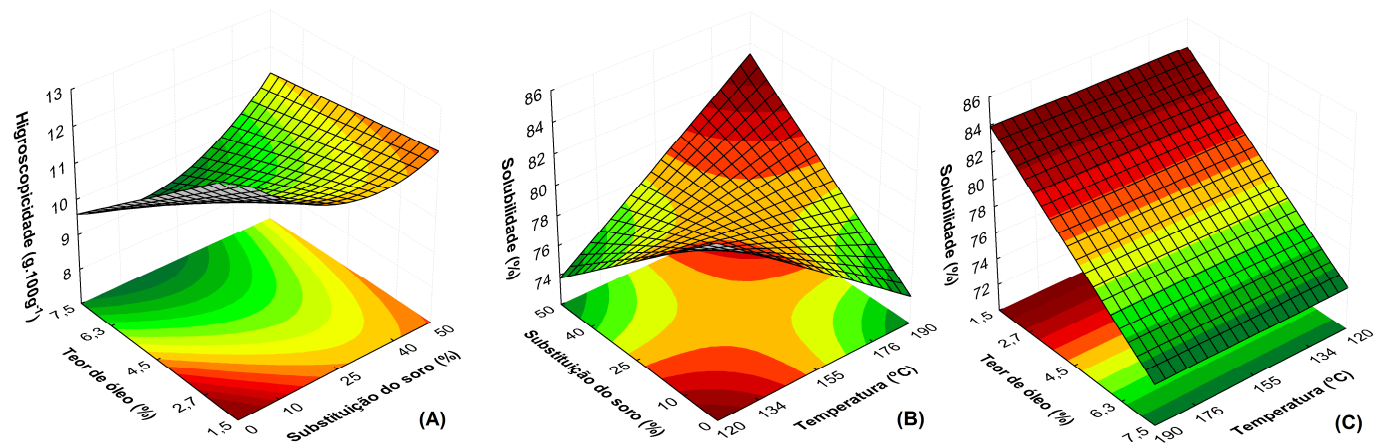


Figura 2 Superfícies de resposta para higroscopicidade ($\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$), com temperatura do ar de entrada de $155 \text{ }^\circ\text{C}$ (A) e para a solubilidade (%), com teor de óleo de 4,5% (B) e com substituição de soro de 25% (C)

Este fato está relacionado à presença de uma maior quantidade de óleo superficial nas partículas em consequência do maior teor de óleo aplicado. Neste caso, a superfície das partículas, na presença deste óleo não encapsulado, apresenta uma característica mais hidrofóbica e com isso a absorção de umidade fica reduzida. Este comportamento foi observado também no encapsulamento de óleo de café, no entanto valores maiores (13,83%-17,37%) foram encontrados (FRASCARELI et al., 2012), provavelmente em função da utilização de goma arábica como material de parede, a qual possui uma grande capacidade de interagir com a água.

Verificou-se ainda, influência positiva do termo quadrático da variável substituição de IPS nesta resposta. Um mínimo de absorção de água foi estimado quando se utilizaram valores intermediários de inulina em substituição ao IPS, no entanto, com uma pequena variação em função do teor de óleo. A propriedade de absorção de água é um fator importante na estocagem de pós, na medida em que a oxidação dos lipídeos e a fluidez das partículas são influenciadas por esta variável. Os valores obtidos para a higroscopicidade estiveram entre $9,1 \text{ g.}100 \text{ g}^{-1}$ e $11,9 \text{ g.}100 \text{ g}^{-1}$. Partículas secas por atomização podem facilmente absorver umidade do ar ambiente e a menos que precauções necessárias sejam tomadas, a superfície dos pós pode se tornar pegajosa e a aglomeração dos pós podem ocorrer (GOULA; ADAMAPOULOS, 2008).

A solubilidade dos pós sofreu forte influência do teor de óleo na emulsão sendo observada redução desta propriedade na medida em que aumentava o teor de óleo inicial. Tal fato está relacionado com a característica hidrofílica das partículas, visto que a dissolução dos pós está intimamente ligada à afinidade que seus componentes possuem pela água. Neste caso, maiores quantidades de óleo nas partículas, e conseqüentemente de óleo superficial, conforme já discutido, podem dificultar ou reduzir a solubilidade dos pós. Os valores encontrados variaram de 71,9% a 84,2%. Foi observado também que a

interação entre a quantidade de inulina adicionada e a temperatura do ar utilizada apresentou efeito sobre a solubilidade. Verificaram-se nestes casos que maiores valores de solubilidade foram estimados quando alta porcentagem de substituição de soro por inulina foram aplicadas e em maiores temperaturas (Figura 2). A inulina, por ser um componente com propriedades hidrofílicas contribui para uma maior solubilidade dos pós. Este comportamento está de acordo com Johnston e Duckworth (1985) e Favaro-Trindade et al. (2010) que relataram que moléculas pequenas e altamente polares são prontamente solúveis em água.

A habilidade de pós secos por atomização se misturar com a água é uma das propriedades físicas de importância relacionada à sua reconstituição. O tempo de instantaneização, medido por meio da molhabilidade dos pós, está relacionado com a capacidade do pó ser molhado pela água e conseqüentemente se dissolver, ou seja, é caracterizada pela habilidade de se reidratar em água (GAIANI et al., 2007).

A ocorrência de maiores tempos contribui para uma solubilização ineficiente do pó e possivelmente em uma rejeição por parte dos consumidores. Foram encontrados valores variando de 40 s a 253 s, obtidos para os tratamentos com concentrações de óleo de 1,5% e 7,5%, respectivamente, ambos com temperatura de 155 °C e 25% substituição de IPS. Foram observados tempos de molhabilidade variando entre 1140 s e 2220 s no encapsulamento de óleo vegetal (TURCHIULI et al., 2005) e entre 457 s e 1083 s no encapsulamento de óleo de abacate (BAE; LEE, 2008) ambos por atomização. Estes tempos de molhabilidade, mais longos que os obtidos no presente trabalho, podem estar relacionados à maior quantidade de massa empregada (1,0 g de partículas ao invés de 0,1 g em 100 mL de água) na metodologia, o que faz com que o tempo para que todas as partículas se molhassem fosse maior. O fator que mais influenciou a variação da molhabilidade foi o teor de óleo, sendo que, foi

observado por meio da análise dos resultados que quanto maior a quantidade de óleo adicionada à emulsão menor o tempo gasto para os pós se molharem (Figura 3).

Quando materiais hidrofílicos em pó, tais como proteína de soro e carboidratos solúveis, são adicionados na água, principalmente quando não sofreram processo de instantaneização e apresentam partículas de tamanhos reduzidos, estes materiais tendem a formar grumos que são úmidos na parte externa e secos na parte interna o que dificulta o espalhamento da água através das partículas que forma estes grumos. Em geral, é conhecido também que a água encontra dificuldades em molhar a superfície de pós muito finos devido a sua alta tensão superficial (SCHUBERT, 1993). Deste modo, a presença de óleo superficial nas partículas pode ter contribuído para reduzir a formação de grumos pela redução da molhabilidade do pó apenas o suficiente para que ele se disperse uniformemente na solução. Foram percebidos, ainda, máximos de tempos de molhabilidade estimados quando se aplicavam valores intermediários de temperatura do ar de entrada (próximos a 155 °C) e substituição de IPS (próximos de 30%) em uma dada condição. O uso de altas temperaturas pode contribuir com a maior ocorrência de aglomeração dos pós quando adicionado em água, na medida em que, contribuiu para a produção de partículas com uma superfície mais seca.

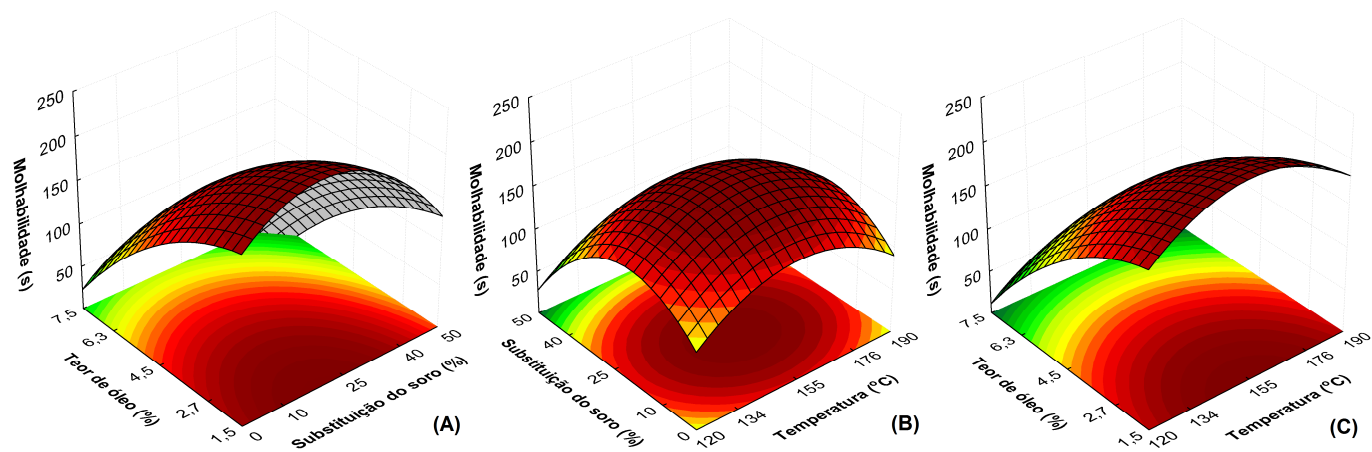


Figura 3 Superfícies de resposta para molhabilidade (s), com temperatura do ar de entrada de 155 °C (A), com teor de óleo de 4,5 % (B) e com substituição de soro de 25 % (C)

As densidades de leite e compactada das partículas foram positivamente influenciadas pela composição do material de parede, ou seja, pela substituição de IPS por inulina. Verificou-se que, quanto maior a presença de inulina nas partículas maior era a densidade observada. As moléculas de inulina são menores quando comparadas às moléculas do IPS, devido a este fato, existe uma maior possibilidade de acomodação do material encapsulante nos espaços vazios, permitindo à formação de estruturas mais compactas e de maior densidade. Observaram-se valores entre 0,170 g.mL⁻¹ e 0,232 g.mL⁻¹ para a densidade de leite e 0,259 g.mL⁻¹ e 0,383 g.mL⁻¹ para a densidade compactada. Cai e Corke (2000), verificaram densidades compactadas variando entre 0,52 g.mL⁻¹ a 0,67 g.mL⁻¹ no encapsulamento de pigmentos batacianina por atomização utilizando maltodextrina. Os valores maiores observados por Cai e Corke (2000) quando comparados ao presente trabalho, podem estar relacionados ao uso de somente maltodextrina como material carreador por estes autores, cuja estrutura molecular é reduzida e conseqüentemente produz partículas mais compactadas. Verificou-se ainda uma influência negativa do termo linear da temperatura do ar de entrada, onde de uma forma geral, menores valores de densidades foram obtidas com a aplicação de maiores temperaturas. Altas temperaturas promovem uma rápida expansão do ar nas partículas e também uma secagem mais rápida da crosta, este fato leva à formação de partículas maiores com maiores espaços vazios no seu interior (LEÓN-MARTÍNEZ; MÉNDEZ-LAGUNAS; RODRÍGUEZ-RAMÍREZ, 2010). Segundo Reineccius (2001), secagens em condições que resultam em taxas de secagens mais rápidas produzem partículas maiores quando comparadas a condições de secagens mais lentas, e também criam uma estrutura rígida mais rápida e não permite que as partículas se encolham durante a secagem. Quanto mais compactado o leite, ou seja, maior densidade, menor é a probabilidade de

ar preso na estrutura e conseqüentemente menor possibilidade de contato do oxigênio com o óleo.

O tamanho médio das partículas foi influenciado pelas três variáveis estudadas. O aumento da temperatura levou à produção de partículas maiores, sendo este fato, consequência de uma maior expansão do ar interno nas partículas. Alguns autores também justificam os maiores tamanhos apresentados pelas partículas nestas condições em função da rápida formação da crosta na superfície da gota dificultando o encolhimento do material (AGHSHALO et al., 2013; CHEGINI; GHOBADIAN, 2005). A maior concentração de inulina provocou uma redução no tamanho das partículas provavelmente em função do menor tamanho das cadeias deste componente, que permitiu um maior empacotamento da estrutura. O óleo adicionado, que geralmente se acomoda dentro da matriz carreadora, permite uma maior mobilidade das cadeias e conseqüentemente pode ter facilitado a expansão da partícula. A magnitude da expansão das partículas, após o encolhimento que ocorre no início do processo de secagem, é dependente da taxa de secagem e das propriedades viscoelásticas do material. A expansão pode ocorrer somente antes da solidificação da matriz, quando o material de parede é elástico o suficiente para permitir esta mudança estrutural (ROSENBERG; KOPELMAN; TALMON, 1985). Valores observados para o diâmetro volumétrico médio das partículas e para o diâmetro médio relativo a 90% do volume acumulado variaram de 9,6 µm a 15,6 µm e 23,0 µm a 33,4 µm respectivamente. A homogeneidade da distribuição do tamanho das partículas foi medida por meio do espalhamento (span), sendo observados valores abaixo de 3,50, o que indica alta homogeneidade. Valores similares para $d(0,9)$ (20,56 µm a 48,80 µm) foram encontrados por Tonon, Grosso e Hubinger (2011) no estudo do encapsulamento de óleo de linhaça.

3.3 Processo de otimização

As variáveis utilizadas para a determinação das condições otimizadas de processo foram àquelas relacionadas à reconstituição e dispersão dos pós (solubilidade, molhabilidade e higroscopicidade) bem como a quantidade de óleo superficial nas partículas. As variáveis teor de umidade, densidades de leite e compactada e distribuição no tamanho das partículas mesmo sendo significativas e preditivas para descrever a influência dos fatores estudados não foram utilizadas no processo de otimização. Deste modo, a determinação das condições ótimas foi conduzida considerando, de forma conjunta, um mínimo de óleo superficial, higroscopicidade e tempo de molhabilidade e um máximo de solubilidade das partículas. A avaliação simultânea das respostas experimentais forneceram as curvas de contornos para os valores dos fatores que produziram a condição otimizada (Figura 4).

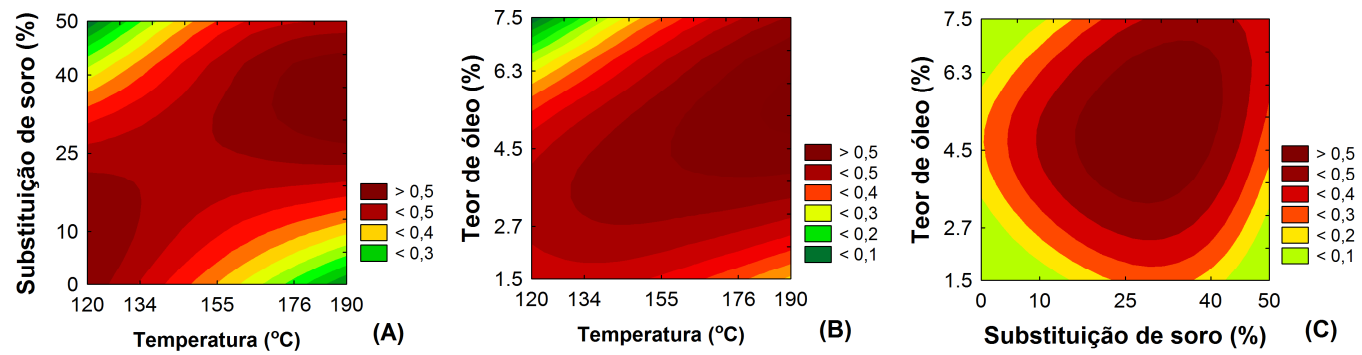


Figura 4 Curvas de contorno para a resposta da função “desirability” no processo otimizado, com teor de óleo de 4,5 % (A), substituição de soro de 25 % (B) e temperatura do ar de entrada de 155°C (C)

Por meio da avaliação desta função, as medidas ótimas encontradas para o encapsulamento de óleo de peixe em matriz de IPS e inulina foram temperatura do ar de entrada de 185 °C (1,45), 40% (1,00) de substituição do soro por inulina (9% de IPS e 6% de inulina na emulsão) e 6% (0,85) de teor de óleo de peixe na emulsão. Aplicando estas condições otimizadas foram observados os seguintes valores preditos para as variáveis respostas: 78,2% de solubilidade, 45 segundos de tempo de molhabilidade, 10,8 g.100 g⁻¹ de higroscopicidade, e 8,6% de óleo superficial nas partículas.

3.4 Caracterização das partículas produzidas nas condições otimizadas

As partículas produzidas nas condições otimizadas foram caracterizadas em função da morfologia e da absorção de umidade por meio da visualização ao microscópio eletrônico de varredura e da determinação da isoterma de adsorção de umidade, respectivamente.

Verificou-se que as partículas produzidas apresentaram formas esféricas e com ocorrência de pequenas dobras e cavidades em algumas destas partículas, no entanto, a maioria apresentou superfície relativamente lisa (Figura 5). Nenhuma evidência de fissuras ou rachaduras foi encontrada. Sheu e Rosenberg (1998) também observaram estruturas semelhantes no encapsulamento de caprilato de etila com o uso de IPS e maltodextrina como encapsulantes e ainda verificaram que, com o aumento da quantidade de IPS a superfície destas partículas se tornou mais lisa e sem cavidades. As dobras e cavidades são provavelmente formadas pelo encolhimento durante os estágios iniciais do processo de secagem e podem ser suavizadas em função de altas taxas de secagem favoráveis e das propriedades viscoelásticas da matriz (RÉ, 1998; SHEU; ROSENBERG, 1998).

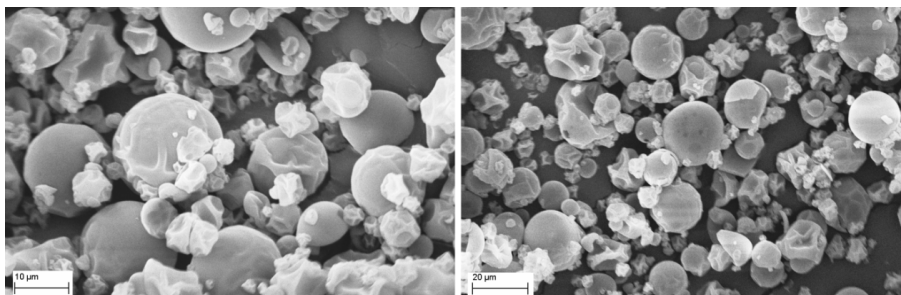


Figura 5 Visualização ao microscópio eletrônico de varredura das partículas produzidas nas condições otimizadas: temperatura do ar de entrada de 185 °C, 40% de substituição do soro por inulina e 6% de teor de óleo de peixe na emulsão

A isoterma de sorção de umidade foi construída para as partículas produzidas nas condições otimizadas. O modelo de GAB foi escolhido como o melhor modelo para explicar o comportamento da isoterma em função de seu alto coeficiente de determinação (R^2) e menor desvio relativo médio (E) (Tabela 4). A isoterma obtida é uma isoterma sigmoide (Figura 6) característica do tipo II (ROOS, 1995). Zhou e Labuza (2007) e Foster, Bronlund e Paterson (2005) também verificaram a ocorrência de isotermas do tipo sigmoide para IPS em pó.

Tabela 4 Valores estimados dos coeficientes e parâmetros estatísticos de ajuste dos modelos GAB, Halsey, Henderson, Oswin e Smith para os partículas produzidas nas condições otimizadas

Modelos	Equação	IPS (60): Inulina (40)	
GAB	$X_{\varepsilon q} = \frac{X_m CK a_w}{(1 - Ka_w)(1 - Ka_w + CK a_w)}$	X _m	0,065
		C	4,456
		K	0,746
		E	14,794
		R ²	0,943
Halsey	$X_{\varepsilon q} = \left(\frac{a}{\ln a_w} \right)^{1/b}$	a	-0,002
		b	0,071
		E	27,871
		R ²	0,619
Henderson	$X_{\varepsilon q} = \left[\frac{\ln(1 - a_w)}{-a} \right]^{1/b}$	a	2,502
		b	4,401
		E	16,949
		R ²	0,878
Oswin	$X_{\varepsilon q} = a \left[\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right]^b$	a	0,073
		b	0,461
		E	21,597
		R ²	0,930
Smith	$X_{\varepsilon q} = a + b \log[(1 - a_w)]$	a	0,019
		b	-0,075
		E	20,665
		R ²	0,932

X_{eq}: teor de umidade no equilíbrio (g.g⁻¹ de material seco); X_m: teor de umidade da monocamada (g.g⁻¹ de material seco); C, K: constantes do modelo relacionadas a efeitos térmicos e às propriedades da monocamada; a_w: atividade de água; a, b: parâmetros do modelo; E: módulo do desvio relativo médio (%); R²: coeficiente de determinação.

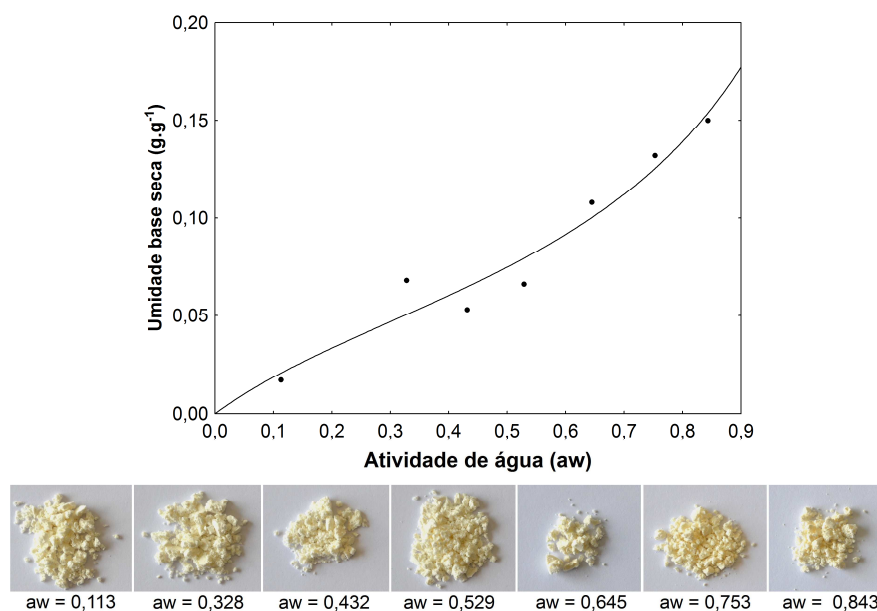


Figura 6 Isoterma de adsorção de umidade (modelo de GAB) para o tratamento otimizado e imagens dos pós em cada umidade relativa, após duas semanas

A adição de 40% de inulina à formulação de IPS não provocou mudanças no comportamento das isotermas quando comparado ao uso de IPS somente, como discutido acima, mantendo uma isoterma do tipo sigmoide. O valor de teor de umidade obtida na monocamada, que se relaciona com a disponibilidade de sítios ativos de ligação com a água, foi de 0,065 g.g⁻¹. A estrutura física dos pós não foi drasticamente alterada com o aumento da adsorção de umidade. Não foi observada mudança de estado visível no pó, indicando que a temperatura de transição vítrea da formulação utilizada pode não ter sido excedida até mesmo na maior umidade relativa aplicada no experimento (aw = 0,843 a 25 °C). Este fato reforça a possibilidade de aplicação de IPS em conjunto com inulina na formulação de carreadores para o

encapsulamento de materiais por meio de secagem por atomização, mantendo a integridade do produto durante a estocagem

4. CONCLUSÕES

A substituição de isolado proteico de soro por inulina teve efeito positivo sobre diversas variáveis estudadas. A presença de inulina foi favorável na redução do óleo superficial das partículas quando se aumentou a quantidade do teor de óleo na emulsão. A ocorrência de óleo superficial nas partículas contribuiu fortemente para a redução do tempo de molhabilidade, da solubilidade e higroscopicidade das partículas. A adição de baixas concentrações de inulina à formulação do material de parede reduziu a absorção de água. Aumento na temperatura do processo favoreceu a formação de partículas maiores e conseqüentemente com menores densidades. As condições otimizadas de processo determinadas foram: temperatura do ar de entrada de 185 °C, 40% de substituição do soro por inulina e 6% de teor de óleo de peixe na emulsão. Nestas condições as partículas apresentaram uma superfície lisa e sem rachaduras. O modelo de GAB foi usado para explicar o comportamento da isoterma de adsorção de umidade. O uso de inulina como agente carreador no processo de secagem por atomização de óleo de peixe demonstrou-se ser uma alternativa potencial com base nas propriedades físicas apresentadas e, aliadas às suas características funcionais já comprovadas, é de grande interesse o uso deste polímero em formulações alimentícias.

REFERÊNCIAS

- AGHBASHLO, M. et al. Influence of wall material and inlet drying air temperature on the microencapsulating of fish oil by spray drying. **Food and Bioprocess Technology**, New York, v. 6, n. 6, p. 1561-1569, June 2013.
- AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 80, n. 2, p. 118-128, June 2002.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 17th ed. Maryland, 2007.
- AUGUSTIN, M. A.; SANGUANSRI, L.; BODE, O. Maillard reaction products as encapsulants for fish oil powders. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 71, n. 2, p. 25-32, Mar. 2006.
- 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, Dec. 2008.
- BYLAITE, E.; VENSKUTONS, P. R.; MAPBPIERIENE, R. Properties of caraway (*Curum carvi* L.) essential oil encapsulated into milk protein-based matrices. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 212, n. 6, p. 661-670, June 2001.
- CAI, Y. Z.; CORKE, H. Production and properties of spray-dried *Amaranthusbetacyanin* pigments. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 65, n. 7, p. 1248-125, Oct. 2000.
- CHEGINI, G. R.; GHOBADIAN, B. Effect of spray-drying conditions on physical properties of orange juice powder. **Drying Technology**, New York, v. 23, n. 3, p. 657-668, Mar. 2005.
- DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, Milwaukee, v. 12, n. 4, p. 214-219, Oct. 1980.

DRUSCH, S.; SERFERT, Y.; SCHWARZ, K. Microencapsulation of fish oil with n-octenylsuccinate-derivatised starch: Flow properties and oxidative stability. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 108, n. 6, p. 501–512, June 2006.

EASTMAN, J. E.; MOORE, C. O. **Cold water soluble granular starch for gelled food composition**. U.S. Patent 4465702, 1984.

FANG, Z.; BHANDARI, B. Encapsulation of polyphenols - a review. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 21, n. 10, p. 510–523, Oct. 2010.

FAVARO-TRINDADE, C. S. et al. The use of spray drying technology to reduce bitter taste of casein hydrolysate. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 24, n. 4, p. 336-340, June 2010.

FERNANDES, R. V. B. F.; BORGES, S. V.; BOTREL, D. A. Influence of spray drying operating conditions on microencapsulated rosemary essential oil properties. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 33, p. 171-178, Feb. 2013. Supplement, 1.

FOSTER, K. D.; BRONLUND, J. E.; PATERSON, A. H. J. The prediction of moisture sorption isotherms for dairy powders. **International Dairy Journal**, Barking, v. 15, n. 4, p. 411–418, Apr. 2005.

FRANCK, A.; BOSSCHER, D. Inulin. In. CHO, S. S.; SAMUEL, P. (Ed.). **Fiber ingredients: food applications and health benefits**. Boca Raton: CRC, 2009. p. 41-60.

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 fluidised bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 75, n. 1, p. 27-35, July 2006.

GAIANI, C. et al. Relationships between dairy powder surface composition and wetting properties during storage: importance of residual lipids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 55, n. 16, p. 6561–6567, Aug. 2007.

GARCIA, E. et al. Lipid composition of shark liver oil: effects of emulsifying and microencapsulation process. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 222, n. 5-6, p. 697-701, Mar. 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.

GOUIN, S. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 15, n. 7-8, p. 330-347, Aug. 2004.

GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G. Effect of maltodextrin addition during spray drying of tomato pulp in dehumidified air: II. Powder properties. **Drying Technology**, New York, v. 26, n. 6, p. 726-737, May 2008.

GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G. A new technique for spray drying orange juice concentrate. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Amsterdam, v. 11, n. 2, p. 342–351, Apr. 2010.

HOGAN, S. A. et al. Microencapsulating properties of sodium caseinate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 49, n. 4, p. 1934–1938, Apr. 2001.

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, June 2008a

JAFARI, S. M. et al. Nano-particle encapsulation encapsulation of fish oil by spray drying. **Food Research International**, Barking, v. 41, n. 2, p. 172-183, Mar. 2008b.

JAFARI, S. M.; HE, Y.; BHANDARI, B. Role of powder particle size on the microencapsulation efficiency of oil during spray drying. **Drying Technology**, New York, v. 25, n. 6, p. 1081-1089, 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, Jan. 2008.

JOHNSTON, K. A.; DUCKWORTH, R. B. The influence of soluble components on water sorption hysteresis. In: SIMATOS, D.; MULTON, J. L. (Ed.). **Properties of water in foods in relation to quality and stability**. Dordrecht: Martinus-Nijhoff, 1985. p. 65-82.

KAGAMI, Y. et al. Oxidative stability, structure, and physical characteristics of microcapsules formed by spray drying of fish oil with protein and dextrin wall materials. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 68, n. 7, p. 2248-2255, Sept. 2003.

KHA, T. C.; NGUYEN, M. H.; ROACH, P. Effects of spray drying conditions on the physicochemical and antioxidant properties of the Gac (*Momordica cochinchinensis*) fruit aril powder. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 98, n. 3, p. 385-392, June 2010.

KOLANOWSKI, W.; LAUFENBERG, G.; KUNZ, B. Fish oil stabilization by microencapsulation with modified cellulose. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, Abingdon, v. 55, n. 4, p. 333-343, June 2004.

LEÓN-MATÍNEZ, F. M.; MÉNDEZ-LAGUNAS, L. L.; RODRÍGUEZ-RAMÍREZ, J. Spray drying of nopal mucilage (*Opuntia ficus-indica*): effects on powder properties and characterization. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 81, n. 4, p. 864-870, July 2010.

MINEMOTO, Y. et al. Oxidation of linoleic acid encapsulated with gum arabic or maltodextrin by spray-drying. **Journal of Microencapsulation**, London, v. 19, n. 2, p. 181-189, Mar./Apr. 2002.

MOFIDI, N.; AGHAI, M.; SARBOLOUKI, M. N. Mass preparation and characterization of alginate microspheres. **Process Biochemistry**, London, v. 35, n. 9, p. 885–888, May 2000.

O'BRIEN, C. M. et al. Evaluation of the effects of fat replacers on the quality of wheat bread. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 56, n. 2-3, p. 265–267, Feb. 2003.

POLAVARAPU, S. et al. Physicochemical characterization and oxidative stability of fish oil and -extra virgin olive oil microencapsulated by sugar beet pectin. **Food Chemistry**, London, v. 127, n. 4, p. 1694-1705, Aug. 2011.

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

REINICCIUS, G. A. Multiple-core encapsulation – the spray drying of food ingredients. In: VILSTRUP, P. (Ed.). **Microencapsulation of Food Ingredients**. Surrey: Leatherhead, 2001. p. 151–185.

REINECCIUS, G. A. Spray-drying of food flavors. In: REINECCIUS, G. A.; RISCH, S. J. (Ed.). **Flavor encapsulation**. Washington: American Chemical Society, 1988. p. 55–66.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Experimental design and process optimization**. Campinas: Ed. Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor. 2012. 326 p.

RONKART, S. N. et al. Characterization of the physical state of spray-dried inulin. **Food Biophysics**, v. 2, n. 2-3, p. 83–92, Sept. 2007.

ROOS, Y. H. **Phase transition in foods**. San Diego: Academic, 1995. 360 p.

ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I. J.; TALMON, Y. A Scanning electron microscopy study of microencapsulation. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 50, n. 1, p. 139–144, Jan. 1985.

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

SCHUBERT, H. Instantization of powdered food products. **International Chemical Engineering**, New York, v. 33, n. 1, p. 28–45, Mar. 1993.

SERFERT, Y. et al. Process engineering parameters and type of n-octenylsuccinate-derivatised starch affect stability of microencapsulated long chain polyunsaturated fatty acids. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 95, n. 3, p. 386-392, Dec. 2009.

SHEU, T-Y.; ROSENBERG, M. Microstructure of microcapsules consisting of whey proteins and carbohydrates. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 63, n. 3, p. 491-494, May 1998.

SOUSA, A. S. et al. Spray-dried tomato powder: reconstitution properties and colour. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 51, n. 4, p. 807-814, June/Aug. 2008.

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, Jan. 2011.

TURCHIULI, C., M. et al. Oil encapsulation by spray drying and fluidised bed agglomeration. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Amsterdam, v. 6, n. 1, p. 29– 35, Mar. 2005.

ZHOU, P.; LABUZA, T. P. Effect of water content on glass transition and protein aggregation of whey protein powders during short-term storage. **Food Biophysics**, v. 2, n. 2-3, p. 108–116, Sept. 2007.

ZIMERI, J. E.; KOKINI, J. L. The effect of moisture content on the crystallinity and glass transition temperature of inulin. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 48, n. 3, p. 299-304, May 2002.

“VERSÃO PRELIMINAR”

ARTIGO 3 Aplicação de goma de cajueiro como encapsulante de óleo de peixe

**APPLICATION OF CASHEW TREE GUM AS FISH OIL
ENCAPSULANT**

Artigo redigido conforme normas da revista Journal of Food Engineering

RESUMO

O objetivo com esta pesquisa foi avaliar as características de partículas contendo óleo de peixe utilizando goma de cajueiro como material de parede em comparação com goma arábica e amido modificado. Foi aplicado delineamento inteiramente casualizado, com três repetições, para avaliar a influência destes materiais na viscosidade da emulsão, teor de umidade, propriedades de reconstituição, tamanho e morfologia de partículas e presença de óleo superficial. A viscosidade da dispersão contendo goma de cajueiro (7,9 mPa.s) se mostrou intermediária entre o amido modificado e a goma arábica, esta última de maior valor (19,4 mPa.s). Utilizando-se a goma de cajueiro o tamanho de partículas dos pós produzidos foram maiores (29,9 μm) e a porcentagem de óleo superficial alcançou valor igual a 6,9%, similar ao amido modificado e menor que a goma arábica (11,5%); a higroscopicidade e a solubilidade foram maiores e chegaram a 15% (g de água/g matéria seca) e 85%, respectivamente. O perfil dos ácidos graxos do óleo de peixe encapsulado foi alterado após a secagem, com perdas dos ácidos graxos ômega-3, somente quando se utilizou o amido modificado como material de parede. As partículas produzidas se apresentaram na forma esférica com algumas cavidades em todos os tratamentos. A utilização de goma de cajueiro como possível agente encapsulante pode ser recomendada com base nos resultados obtidos neste trabalho.

Palavras-chave: secagem por atomização, amido modificado, goma arábica, ômega-3, morfologia

APPLICATION OF CASHEW TREE GUM AS FISH OIL ENCAPSULANT

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the characteristics of particles containing fish oil using cashew tree gum as wall material in comparison to arabic gum and modified starch. We applied a completely randomized design with three replicates in order to evaluate the influence of these materials in emulsion viscosity, humidity content, reconstitution properties, size and particle morphology and surface oil. The viscosity of the dispersion containing cashew tree gum (7.9 mPa.s) was intermediate between the modified starch and the arabic gum, the last with a higher value (19.4 mPa.s). Using cashew tree gum, the size of the powder particles were larger (29.9 μm) and the surface oil percentage reached the value of 6.9%, similar to that of modified starch and lower than that of arabic gum (11.9%); hygroscopicity and solubility were larger and reached 15% (g of water/g of dry matter) and 85%, respectively. The fatty acid profile of the encapsulated fish oil was altered after drying, with loss of the omega-3 fatty acids, when using modified starch as wall material. In all treatments, the particles produced presented a spherical form with a few cavities. The use of cashew tree gum as a possible encapsulating agent may be recommended based on the results obtained in this work.

Keywords: spray drying, modified starch, arabic gum, omega-3, morphology.

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de encapsulamento tem sido utilizada na indústria de alimentos para fornecer ingredientes líquidos e sólidos com uma efetiva barreira contra fatores ambientais tais como oxigênio, luz e radicais livres (DESAI; PARK, 2005). O processo de encapsulamento é composto pela formação de uma estrutura multicomponente consistindo, no geral, de duas substâncias: a preservada (ativo) e a protetora (carreador) (ADAMIEC; KALEMBRA, 2006).

Dentre as tecnologias de encapsulamento, a secagem por atomização é a mais comumente aplicada por ser um método econômico, de produção contínua para a preservação de componentes e pela disponibilização do ingrediente em uma matriz de cobertura (AHMED et al., 2010; CAI; CORKE, 2000). A secagem por atomização se refere à remoção da umidade do material fluído (solução, dispersão ou pasta) pela sua quebra em pequenas gotículas na presença de ar quente para obter o pó seco (ROCHA; FÁVARO-TRINDADE; GROSSO, 2012). A alimentação na forma de líquido é bombeada para a câmara de secagem por meio de um sistema de atomização (RÉ, 1998). É utilizado na indústria de alimentos para garantir a estabilidade microbiológica de produtos, reduzirem o risco de degradações químicas e biológicas, reduzirem os custos de transporte e estocagem e obter um produto com propriedades específicas na forma de pó (PARAMITA et al., 2010).

O sistema de parede para encapsulamento de aditivos em alimentos é geralmente feito de compostos que apresentam grupos hidrofílicos e/ou hidrofóbicos, o qual cria uma estrutura semelhante a uma rede (BARANAUSKIENÉ, et al., 2007) e pode ser selecionado a partir de uma variedade de polímeros dependendo do material interno e das características desejadas da microcápsula (YANG; XIAO; DING, 2009). Os carboidratos, incluindo amidos modificados e hidrolisados, derivados de celulose, gomas e

ciclodextrinas; e proteínas incluindo proteínas do soro, caseínatos e gelatina são os principais materiais de parede usados na secagem por atomização (JAFARI et al., 2008b). Além disso, novos biopolímeros emergentes têm sido investigados no estudo do encapsulamento por meio de secagem por atomização tais como goma konjac para óleo de laranja doce (YANG; XIAO; DING, 2009), goma mesquita para óleo essencial de cardamomo (BERISTAIN; GARCIA; VERNON-CARTER, 2001) e pectina de beterraba açucareira para óleo de peixe (DRUSCH, 2007).

Capsul[®] é um amido ceroso parcialmente hidrolisado e derivatizado com anidrido octenil succínico para obter propriedades lipofílicas (SOOTTITANTAWAT et al., 2005) conferindo propriedades emulsificantes e sendo prontamente solúvel em água. Este material de parede oferece vantagens sendo relativamente de baixo custo, com aroma brando e baixa viscosidade em alto conteúdo de sólidos. A goma arábica tem sido o ingrediente mais popular e comum no encapsulamento de óleos utilizando secagem por atomização, no entanto seu alto custo e disponibilidade limitada dificultam seu uso (JAFARI et al., 2008b). A goma arábica produz emulsões estáveis com a maioria dos óleos sob uma ampla faixa de pH e também forma um filme visível na interface do óleo (KANAKDANDE; BHOSALE; SINGHAL, 2007).

A goma da árvore de cajueiro, denotada também como goma de cajueiro, é um polissacarídeo exsudado de árvores *Anacardium occidentale*. Esta planta é extensivamente cultivada no Brasil, Índia, Quênia e outros lugares (PAULA; HEATLEY; BUDD, 1998). A goma de cajueiro se constitui de uma cadeia de heteropolissacarídeos acidificados e ramificados de baixa viscosidade, comparável em muitos aspectos à goma arábica (CUNHA; PAULA; FEITOSA, 2009), interage com a água e apresenta propriedades emulsificantes, adesivas e estabilizantes (MOTHÉ; RAO, 2000). A composição do polissacarídeo brasileiro foi investigada e mostrou-se rica em β -D-galactose (72%), α -D-glicose (14%),

arabinose (4,6%), e também, contém raminose (3,2%) e ácido galacturônico (4,7%) (PAULA; HEATLEY; BUDD, 1998). No entanto, a proporção de monossacarídeos na goma de cajueiro varia dependendo da fonte, idade da árvore, tempo de exsudação e condições climáticas (CAMPOS et al., 2012). A possibilidade do uso de goma de cajueiro como substituto de baixo preço para a goma arábica é muito interessante (PAULA; RODRIGUES, 1995).

O óleo de peixe contém altas quantidades de ácidos graxos poli-insaturados ômega-3 que apresentam documentados efeitos benéficos na saúde humana (DRUSCH et al., 2007). No entanto, sua incorporação em alimentos processados é limitada devido a sua baixa solubilidade e excessiva susceptibilidade à oxidação (AGHBASHLO et al., 2013). Neste contexto, a tecnologia de encapsulamento pode melhorar as propriedades dos óleos, transformando-os em pós manuseáveis. Uma área de crescente interesse é o desenvolvimento de polímeros alternativos que podem ser considerados naturais e que podem encapsular óleo eficientemente (RÉ, 1998).

Portanto, O objetivo com este trabalho foi investigar o potencial de aplicação de goma de cajueiro no encapsulamento de óleo de peixe, um componente funcional que contém altas quantidades de ácidos graxos poli-insaturados de cadeia longa, tais como o ômega-3, avaliando as propriedades físicas, morfológicas e químicas das partículas produzidas em comparação com os carreadores comumente usados, goma arábica e amido modificado.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O óleo de peixe (Sundown Naturals, Boca Raton, EUA), foi utilizado como material encapsulado e não apresentava adição de antioxidantes conforme declarado pelo fornecedor. Foram utilizados como materiais de parede o amido modificado (Capsul®; National Starch Food Innovation, São Paulo, Brasil), a goma arábica (Colloides Naturels Brasil, São Paulo, Brasil) e a goma da árvore de cajueiro (isolado, purificado e seco na Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil).

2.2 Delineamento experimental

Foi aplicado o delineamento inteiramente casualizado, com três repetições, para avaliar a influência dos materiais de parede amido modificado, goma arábica e goma de cajueiro nas variáveis: viscosidade de emulsão, teor de umidade, propriedades de reconstituição (higroscopicidade, molhabilidade, solubilidade e densidades de leito e compactada), tamanho de partícula e óleo superficial. A análise de variância foi realizada utilizando-se o software Statistica (ver. 8, Stat Soft. Inc., Tulsa, EUA) para avaliar os efeitos das formulações encapsulantes nos parâmetros estudados. As diferenças entre os valores médios obtidos foram examinadas por meio de teste de médias Tukey em nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$). A tabela 1 descreve a relação dos materiais utilizados em cada experimento.

Tabela 1 Composição utilizada para cada tratamento no processo de secagem por atomização

Tratamentos	Material de parede (g.100 g ⁻¹ de solução)			Material encapsulado (g.100 g ⁻¹ de solução)
	Goma arábica	Goma de cajueiro	Amido modificado	Óleo de peixe
1	15,0	-	-	6,0
2	-	15,0	-	6,0
3	-	-	15,0	6,0

2.3 Preparo das emulsões

As soluções dos materiais de parede foram preparadas pela dissolução de amido modificado, goma arábica e goma de cajueiro em água destilada, para cada formulação, preparadas um dia antes da emulsificação e mantidas a temperatura ambiente por 12 horas para garantir a completa saturação das moléculas dos polímeros. O óleo foi progressivamente adicionado à solução de material de parede sob agitação a 3500 rpm durante 10 minutos usando um homogeneizador (Ultra-Turrax IKA T18 basic, Wilmington, EUA). A emulsão foi utilizada como alimentação líquida no processo de secagem por atomização. A porcentagem de sólidos (material de parede) utilizada na solução de alimentação foi de 15% (m/m) para todos os tratamentos e este valor se encontra dentro da concentração de materiais de parede recomendada para encapsulamento de óleos, 10% a 30% (ROSENBERG; YOUNG, 1993). A concentração de óleo aplicada foi de 6% (m/m) baseado no total de emulsão. Embora a razão típica de material de parede e encapsulado de 4:1 (m/m) seja a mais usualmente adotada para o encapsulamento de óleos (JAFARI et al., 2008b), uma concentração de óleo relativamente maior foi utilizada neste experimento para investigar a possibilidade desta aplicação.

2.4 Encapsulamento por meio de secagem por atomização

As emulsões foram secas utilizando um secador por atomização (modelo MSD 1.0; Labmaq do Brasil, Ribeirão Preto, Brasil) equipado com bico atomizador de duplo fluido. A temperatura do ar de entrada utilizada foi de 185 °C, estando dentro de uma faixa de temperatura (160 °C-220 °C) dita suficiente para permitir uma rápida formação da membrana semipermeável, a qual é desejável (JAFARI et al., 2008b), a vazão de alimentação foi mantida a 0,85 L.min⁻¹.

2.5 Viscosidade das emulsões

As medidas reológicas foram conduzidas usando um viscosímetro de cilindro concêntrico (Brookfield DVIII Ultra, Brookfield Engineering Laboratories, Stoughton, MA, EUA), uma câmara cilíndrica 13R/RP (19,05 mm de diâmetro e profundidade de 64,77 mm), e um *spindle* SC4-18 (17,48 mm de diâmetro e 35,53 mm de comprimento). Para cada teste, o copo de amostragem cheio (6,7 mL) e o *spindle* foram equilibrados a uma temperatura de 25 °C. As curvas de escoamento foram obtidas a uma taxa de deformação de 0,1 a 330 s⁻¹. Três corridas experimentais foram realizadas para cada material e a tensão de cisalhamento resultante foi média dos três valores experimentais. A tensão de cisalhamento (σ) e a taxa de deformação (γ) foram obtidas usando o software Rheocalc (version V3. 1; Brookfield Engineering Laboratories, MA - EUA). A lei de potência (Equação 1) foi usada para analisar as propriedades de escoamento das emulsões e a viscosidade das amostras foi calculada como relação entre a tensão de σ e γ (Equação 2).

$$\sigma = k \cdot \gamma^n \quad (1)$$

$$\sigma = \mu \cdot \gamma \quad (2)$$

onde σ = tensão de cisalhamento (mPa), γ = taxa de deformação (s^{-1}), k = índice de consistência ($Pa \cdot s^n$) e n = índice de comportamento de escoamento (BOURNE, 2002) e μ = viscosidade Newtoniana (mPa.s). O índice de consistência fornece uma indicação das propriedades de escoamento da mistura e, o índice de comportamento de escoamento indica a proximidade da mistura ao comportamento Newtoniano (MUSE; HARTEL, 2004).

2.6 Distribuição do tamanho de partículas

A distribuição do tamanho de partículas foi medida usando instrumento de espalhamento de luz laser (Mastersizer 2000, modelo Hydro 2000 UM, Malvern Instruments, Worcestershire, UK). Uma pequena amostra de pó foi suspendida em álcool isopropílico (índice de refração 1,39) sob agitação, e a distribuição do tamanho de partículas foi monitorada durante cada medida até que sucessivas leituras tornassem-se constantes. O diâmetro médio volumétrico, $D[4,3]$, foi obtido e o espalhamento das partículas (*span*) foi calculado conforme equação (3):

$$span = \frac{[d(0,9) - d(0,1)]}{d(0,5)} \quad (3)$$

onde $d(0,9)$, $d(0,5)$ e $d(0,1)$ são diâmetros médios volumétrico a 90%, 50% e 10% do volume acumulado, respectivamente (JINAPONG; SUPHANTHARIKA; JAMNONG, 2008).

2.7 Morfologia das partículas

A morfologia das partículas foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As partículas foram imobilizadas em uma fita

adesiva dupla-face e montadas sobre *stubs* do microscópio com um diâmetro de 1 cm e altura de 1 cm. As amostras foram então cobertas com ouro em câmara a vácuo e examinadas com o microscópio eletrônico de varredura (MEV 1430 VP – LEO Electron Microscopy Ltd., Cambridge, UK). O MEV foi operado a 20 kv com magnitudes de 900x a 1200x.

2.8 Teor de umidade

O teor de umidade dos pós foi determinado pelo método da Association of Official Analytical Chemists, AOAC (2007). A porcentagem de perda de peso dos pós após a secagem em estufa a 105 °C até peso constante foi obtida, e o teor de umidade (%) foi calculado.

2.9 Higroscopicidade, molhabilidade e solubilidade

A higroscopicidade foi determinada baseada no método proposto por Cai e Corke (2000) como algumas modificações. As amostras de pó de cada tratamento (aproximadamente 1 g) foram colocadas em dessecador contendo solução saturada de NaCl (75,29% de umidade relativa) a 25 °C. Após duas semanas, as amostras foram pesadas, e a higroscopicidade foi expressa como gramas de umidade absorvida por 100 g de sólidos secos ($\text{g}\cdot 100 \text{ g}^{-1}$). Os materiais em pó submetidos a esta avaliação foram previamente secos em estufa a 105 °C até peso constante.

A molhabilidade dos pós foi determinada utilizando o método de Fuchs et al. (2006) com algumas modificações. As amostras em pó (0,1 g) foram espalhadas sobre a superfície de um béquer contendo 100 mL de água destilada a 20 °C sem agitação. O tempo necessário até que a última partícula de pó afundasse ou se molhasse foi usado para a comparação da extensão de molhabilidade entre as amostras.

A solubilidade dos pós em água a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) foi avaliada com base no método proposto por Eastman e Moore (1984) com algumas modificações. Um volume de 20 mL de água destilada foi medido e transferido para um béquer de 50 mL. Uma amostra de pó (2,5 g) foi pesada e adicionada ao béquer contendo água e sob agitação manual. Depois que toda a amostra havia sido adicionada, procedeu-se à agitação mecânica em velocidade mais alta por 2 minutos. O material foi então transferido para um tubo de centrífuga de 50 mL e centrifugado a 760 g por 15 minutos. Uma alíquota de 5 mL do sobrenadante foi transferida para uma placa de petri e seca em estufa a 110 °C por 4 horas. A solubilidade em água (S) foi calculada de acordo com a equação (4):

$$S (\%) = \frac{\textit{gramas de sólidos no sobrenadante} \times 4}{\textit{gramas de amostra}} \times 100\% \quad (4)$$

2.10 Densidades de leito e compactada

O material em pó, aproximadamente 10 mL, foi cuidadosamente adicionado a uma proveta graduada de 50 mL, previamente tarada, e este valor foi pesado. O volume, lido diretamente na proveta, foi usado para calcular a densidade de leito (ρ_{leito}) de acordo com a relação massa/volume (JINAPONG; SUPHANTHARIKA; JAMNONG, 2008). Para a densidade compactada ($\rho_{\text{compactada}}$), aproximadamente uma massa de 5 g de pó foi adicionada em uma proveta de 25 mL, sendo a amostra repetidamente batida manualmente levantando e abaixando a proveta sob seu próprio peso a uma distância vertical de 10 cm até não haver mais diferença observada no volume entre sucessivas medidas. A densidade compactada foi calculada pela razão da massa do pó pelo volume compactado (GOULA; ADAMOPOULUS, 2008).

2.11 Óleo superficial e eficiência de encapsulamento

A quantidade de óleo superficial (ou seja, óleo livre ou óleo extraível) foi determinada usando éter de petróleo como extrator (JAFARI et al., 2008b; GARCIA et al., 2006). O pó seco por atomização (2,0 g) foi disperso utilizando 25 mL de solvente em erlenmeyer e foi agitado ocasionalmente de forma manual por 10 minutos à temperatura ambiente. A dispersão foi então filtrada por meio de papel filtro Whatman no. 1. As partículas foram lavadas com 15 mL de éter de petróleo três vezes, a solução filtrada contendo o óleo extraído foi transferida para uma placa de petri e o solvente orgânico foi evaporado a temperatura ambiente. A massa de óleo superficial foi calculada com base na diferença entre o peso inicial da placa de petri limpa e aquela contendo o resíduo do óleo extraído e a sua porcentagem foi expressa em relação à massa inicial das partículas utilizada. Neste estudo, não foi realizada análise para determinação do óleo total assumindo que todo o óleo inicial foi retido no pó pelo fato de ser não volátil e a deposição de óleo não ligado nas paredes do secador e a degradação do óleo durante a secagem por spray foi ignorada. O óleo superficial foi selecionado como critério de eficiência de encapsulamento (JAFARI et al., 2008b; JAFARI; HE; BHANDARI, 2007; AUGUSTIN; SANGUANSRI; BODE, 2006).

2.12 Determinação do perfil de ácidos graxos

Dissolveu-se, em tubo criogênico de capacidade de 2 mL, aproximadamente 14 mg do óleo em 100 uL de uma solução de etanol (95%)/hidróxido de potássio 1 mol/L (5%). Após agitação em vórtex por 10 s, o óleo foi hidrolisado em um forno de microondas doméstico, à potência de 80 W, durante 5 minutos. Após resfriamento, adicionou-se 400 µL de ácido clorídrico a

20 %, NaCl (~20 mg) e 600 μL de acetato de etila. Após agitação em vórtex por 10 s e repouso por 5 min, uma alíquota de 300 μl da camada orgânica foi retirada, colocada em tubos de microcentrífuga e seco por evaporação, obtendo-se assim os ácidos graxos livres, adaptado de Christie (1982). Os ácidos graxos livres foram metilados com 100 μL de trifluoreto de boro (BF_3) metanólico (14%) e aquecidas durante 10 minutos em banho de água a 60 °C. Foram em seguida diluídos com 400 μL de metanol e analisados por Cromatografia Gasosa. As análises foram realizadas em um Cromatógrafo a Gás HP7820 equipado com detector por ionização de chamas. Utilizou-se uma coluna INNOWAX (HP) (15 m x 0,25 mm x 0,20 μm) com gradiente de temperatura: início a 120 °C, 7 °C.min⁻¹ até 240 °C; injetor (split de 1/30) a 250 °C e detector a 260 °C. Hidrogênio como gás de arraste (2 mL.min⁻¹) e volume de injeção de 1 μL . A identificação dos picos foi feita por comparação com padrões de ácidos graxos metilados SUPELCO37. A avaliação de degradação dos ácidos graxos do óleo de peixe após o tratamento de secagem por atomização foi realizada com base na comparação das áreas relativas dos picos (%).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Viscosidade das emulsões

A solução contendo goma arábica na concentração de 15%, utilizada no estudo, apresentou comportamento de um fluido newtoniano. O índice de comportamento de fluxo (n) para a solução contendo goma arábica indicou um comportamento de fluido newtoniano ($n = 0,983$). Os valores n para a emulsão contendo amido modificado e goma de cajueiro foram menores, sendo que estas apresentaram comportamento mais próximo a fluídos pseudoplásticos ($n < 1$) (Tabela 2). O comportamento de fluídos pseudoplásticos deve-se ao maior alinhamento das moléculas em direção ao fluxo formado, induzindo maior fluidez do líquido e menor atrito (NSOFOR; OSUJI, 1997). A viscosidade aparente das soluções de amido modificado, goma arábica e goma de cajueiro alcançaram valores iguais a 5,6 mPa.s, 7,9 mPa.s e 19,4 mPa.s, respectivamente. Comportamentos de fluxo similares foram encontrados para goma arábica na secagem por atomização de óleo de café (FRASCARELI et al., 2012) e linhaça (TONON; GROSSO; HUBINGER, 2011).

Tabela 2 Parâmetros reológicos obtidos utilizando o modelo da lei de potência para as emulsões de encapsulantes estudadas

Tratamentos	Comportamento reológico			
	Coefficiente de consistência, k (mPa.s ^{n})	Índice de comportamento de fluxo, n	R^2	E (%)
Amido modificado	$7,66 \pm 0,01^c$	$0,937 \pm 0,009^{ab}$	0,9980	2,858
Goma arábica	$21,78 \pm 0,01^a$	$0,983 \pm 0,004^a$	0,9992	1,136
Goma cajueiro	$16,36 \pm 0,01^b$	$0,864 \pm 0,056^b$	0,9991	1,892

Valores seguidos de letras diferentes na mesma coluna se diferem entre si ($p < 0,05$). E: erro relativo médio.

3.2 Distribuição no tamanho de partículas

Verificou-se que maiores tamanhos de partículas foram obtidos para partículas de óleo de peixe encapsuladas com goma de cajueiro, seguidas de amido modificado e goma arábica (Tabela 3). A distribuição das partículas foi considerada homogênea, com base nos valores do span (3,50-2,17). Rodrigues e Grosso (2008) no estudo de encapsulamento de extratos de café utilizando goma arábica e goma de cajueiro como carreadores também observaram tamanhos de partículas maiores para a goma de cajueiro (62,1 μm) quando comparado à goma arábica (42,8 μm). Os maiores valores de tamanho de partículas observados dos referidos autores quando comparados com este presente trabalho podem estar relacionados ao uso de uma maior concentração de sólidos (30 %) e uma maior taxa de vazão de entrada (10 L.h⁻¹). Tonon, Grosso e Hubinger (2011) encontraram valor de distribuição do tamanho de partículas (d0,9) igual a 20,8 μm , no encapsulamento de óleo de linhaça em goma arábica, em condições similares de secagem por atomização. A ocorrência de partículas menores leva à ocorrência de maior área superficial e pode levar a uma maior possibilidade de ocorrência de óleo não encapsulado, no entanto, partículas muito grandes tornam-se difíceis de dissolverem e podem afetar sensorialmente o produto que as contém.

Tabela 3 Medidas de distribuição no tamanho de partículas

Tratamentos	D[4,3] (μm)	d(0,9) (μm)	span
Amido modificado	10,27 \pm 0,03 ^b	25,94 \pm 0,10 ^b	3,50 \pm 0,01
Goma arábica	8,83 \pm 0,02 ^c	21,90 \pm 0,05 ^c	3,21 \pm 0,02
Goma cajueiro	29,90 \pm 0,04 ^a	62,77 \pm 0,07 ^a	2,17 \pm 0,01

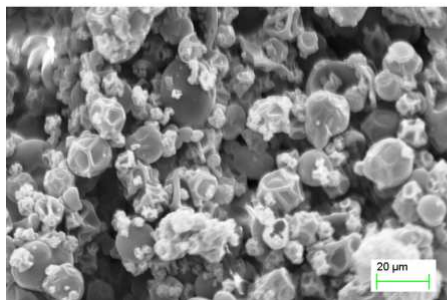
^{a,b,c}Médias seguidas por letras diferente na mesma coluna se diferem entre si (p<0,05).

3.3 Morfologia das partículas

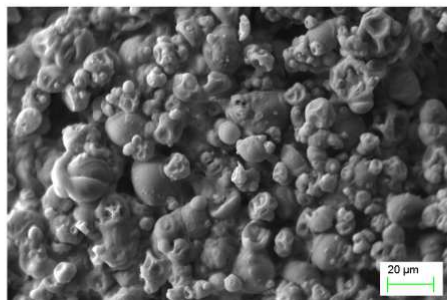
A microscopia é a única técnica que fornece informações diretas a respeito do tamanho e forma das partículas (BARANAUSKIENÉ et al., 2006). As partículas produzidas utilizando os diferentes materiais de parede apresentaram formas relativamente esféricas (Figura 1). A ocorrência de dobras na superfície pôde ser observada nos três tratamentos, em maior frequência nas partículas de menor tamanho. As partículas produzidas com goma de cajueiro apresentaram cavidades mais profundas e menor quantidade de dobras quando comparado aos outros dois tratamentos.

A formação de partículas ocas é característica do processo de secagem por atomização e ocorre pela formação de um vacúolo dentro das partículas após a formação da crosta e, a partir de então, as partículas sofrem expansão quando a temperatura excede o ponto de ebulição da água (NIJDAM; LANGRISH, 2006).

Amido modificado



Goma arábica



Goma cajueiro

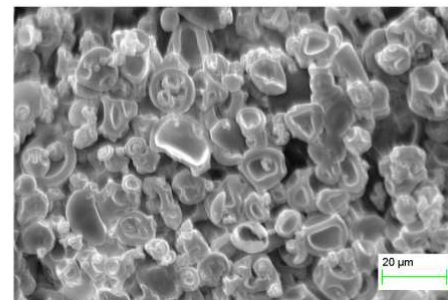


Figura 1 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das partículas produzidas com os diferentes sistemas de encapsulamento estudados

A expansão térmica, também conhecida como “balloning”, pode suavizar as dobras e cavidades, no entanto é dependente da taxa de secagem e das propriedades viscoelásticas da matriz de parede (ROSENBERG; TALMON; KOPELMAN, 1985). Estruturas semelhantes foram observadas por Tonon, Grosso e Hubinger (2011) no encapsulamento de óleo de linhaça em matriz de goma arábica e por Krishnan, Bhosale e Singhal no encapsulamento de oleoresina de cardamomo em maltodextrina, goma arábica e amido modificado.

Não foram observadas rachaduras ou fissuras nas partículas, fato este que tem grande influência no encapsulamento, proteção e manutenção das substâncias ativas dentro da matriz do carreador. De acordo com Hassan e Mumford (1996), matrizes muito rígidas não conseguem formar uma crosta porosa durante o processo de secagem e se rompem facilmente em tratamentos de altas temperaturas. A composição do material de parede, os parâmetros de secagem e o encolhimento desigual no início do processo de secagem são fatores responsáveis pela formação de cavidades na superfície das partículas secas por atomização (LEE; ROSENBERG, 2000; ROSENBERG; SHEU, 1996). Os resultados revelaram um grau aparente de aglomeração individual entre as partículas, em maior grau nas partículas produzidas com goma arábica como material carreador seguidas em menor grau pela goma de cajueiro e pelo amido modificado. Esta variação observada se deve basicamente à higroscopicidade, ou seja, às propriedades de absorção de umidade e à temperatura de transição vítrea dos materiais.

3.4 Características das partículas

Os valores médios e desvios obtidos para as variáveis resposta, na avaliação das características das partículas produzidas em cada tratamento, estão dispostas na tabela 4.

Tabela 4 Valores médios e desvios padrão para umidade, viscosidade e propriedades físicas das partículas contendo óleo de peixe

Tratamentos	Umidade (%)	Higroscopicidade (g.100g ⁻¹)	Molhabilidade (s)	Solubilidade (%)
Amido modificado	0,29 ± 0,07 ^a	11,4 ± 0,1 ^c	91 ± 2 ^b	83,2 ± 0,6 ^a
Goma arábica	0,17 ± 0,01 ^b	14,6 ± 0,2 ^b	78 ± 3 ^c	75,2 ± 0,4 ^b
Goma cajueiro	0,15 ± 0,01 ^c	15,1 ± 0,2 ^a	177 ± 3 ^a	84,3 ± 0,8 ^a

^{a,b,c}Médias seguidas por letras diferente na mesma coluna se diferem entre si (p<0,05).

Tratamentos	Densidade de leite (g.mL ⁻¹)	Densidade compactada (g/mL ⁻¹)	Óleo superficial (%)
Amido modificado	0,201 ± 0,007 ^c	0,321 ± 0,002 ^c	6,9 ± 0,1 ^b
Goma arábica	0,295 ± 0,003 ^b	0,454 ± 0,004 ^b	11,5 ± 0,1 ^a
Goma cajueiro	0,318 ± 0,002 ^a	0,511 ± 0,006 ^a	6,9 ± 0,1 ^b

^{a,b,c}Médias seguidas por letras diferente na mesma coluna se diferem entre si (p<0,05).

3.4.1 Teor de umidade

O teor de umidade das partículas produzidas, recém saídas do equipamento de secagem por atomização foi menor que 0,3% para todos os tratamentos (Tabela 4). Teores de umidade variando entre 2,08% e 2,89% foram observados para encapsulamento de óleo de peixe em matriz protéica (AGHBASHLO et al., 2012), entre 0,26% e 3,16% para óleo essencial de alecrim encapsulado usando goma arábica (FERNANDES; BORGES; BOTREL, 2013) e entre 1,96% e 2,54% no encapsulamento de flavorizante em goma arábica e maltodextrina (BRINGAS-LANTIGUA et al., 2011). Apesar da diferença do teor de umidade entre os tratamentos, os valores observados foram muito baixos, fato este que pode garantir a conservação química e biológica destes produtos, sem possíveis alterações na estrutura. O conteúdo de umidade de pós produzidos por meio da secagem por atomização é amplamente influenciado pela umidade do ar e pela temperatura do processo de secagem (FINNEY; BUFFO; REINECCIUS, 2002), variáveis estas que foram mantidas constantes. Neste caso, a pequena diferença na umidade observada entre os pós está relacionada à afinidade do material pela água e à difusividade da água naquela matriz. A formação da crosta pode ter ocorrido mais rapidamente no amido o que levou a um maior teor de umidade neste tratamento.

3.4.2 Higroscopicidade, molhabilidade e solubilidade

O produto desidratado mais higroscópico foi o obtido utilizando a goma de cajueiro, alcançando valor de 15,1 g de água por 100 g de material seco. Frascareli et al. (2012) observaram valor de higroscopicidade para goma arábica de 14,7 g.100 g⁻¹ em condições de secagem por atomização de óleo de cafés semelhantes. Fernandes, Borges e Botrel (2013) observaram valores entre 15,9 g.100g⁻¹ e 18,9 g.100 g⁻¹ para goma arábica no encapsulamento de óleo de alecrim. A absorção de água pelos encapsulantes é uma variável importante, pois

está relacionada à estabilidade dos pós e ao seu comportamento durante a estocagem.

Os pós produzidos com goma de cajueiro apresentaram o maior tempo de molhabilidade, ou seja, foi necessário um maior tempo para que estas partículas fossem penetradas pela água. A molhabilidade, também conhecida como umectabilidade, está relacionada principalmente ao conteúdo e características da gordura presentes no alimento, bem como a fatores físicos, especialmente tamanhos e formas das partículas e temperatura da água de reconstituição (VISSOTTO et al., 2006). O maior tempo gasto neste tratamento pode estar relacionado ao maior tamanho das partículas que poderia dificultar a dispersão e penetração da água na estrutura; partículas menores possuem maior superfície de contato que diminuiu o tempo de molhabilidade, apesar de susceptíveis à formação de grumos que dificultam a mistura da água. A capacidade das microcápsulas de se misturarem com a água é uma das mais importantes propriedades de reconstituição (BAE; LEE, 2008).

As partículas produzidas com goma de cajueiro e amido foram as mais solúveis. A solubilidade é um dos parâmetros utilizados para verificar a capacidade do pó para manter-se em mistura homogênea com a água, ou seja, a estabilidade da mistura. De uma forma geral, esta variável é altamente influenciada pelo tipo de carreador (YOUSEFI; EMAM-DJOMEH; MOUSAVI, 2011) e consequente presença de sítios hidrofílicos na estrutura da matriz. A goma de cajueiro e o amido modificado, que apresentaram solubilidade estatisticamente igual ($p > 0,05$), apresentam estruturas que facilitam a interação com a água. A goma de cajueiro é constituída basicamente de carboidratos e este tipo de amido modificado, apesar da adição de sítios hidrofóbicos, apresenta cadeias de glicose com menor grau de polimerização em relação a amidos nativos, o que facilita a sua dissolução pela água. Por outro lado, a goma arábica possui radicais hidrofóbicos de aminoácidos em sua estrutura que podem ter

influenciado mais fortemente a redução de sua solubilidade. Oliveira et al. (2009) encontraram altos valores de solubilidade (91,3%-96,4%) de suco de caju em pó utilizando goma de cajueiro e maltodextrina como carreadores.

3.4.3 Densidades de leito e compactada

Maiores valores de densidades foram observadas para as partículas produzidas com goma de cajueiro. Este fato pode ser devido a uma menor expansão ocorrida nestas partículas durante o processo de secagem, tornando as partículas em si mais pesadas. Por outro lado, a menor densidade das partículas utilizando amido modificado como carreador pode ser explicado pela expansão das bolhas ocorrida dentro das partículas devido a uma maior velocidade de secagem e mais rápida formação da crosta. Aghbashlo et al. (2012) observaram densidades de leito variando entre 0, 239 g.mL⁻¹ e 0, 274 g.mL⁻¹ para partículas de óleo de peixe em diferentes matrizes. A densidade de leito é importante para considerações no acondicionamento e no transporte e indica quanto material, em função da massa, irá caber dentro de um container de volume específico, sendo influenciada pela geometria e tamanho das partículas (FINNEY; BUFFO; REINECCIUS, 2002). No caso da densidade compactada a diferença entre a densidade de leito está no fato de que o pó é compactado antes da medição de sua densidade e é sempre maior em função da compactação e consequente diminuição do volume ocupado pelas partículas.

3.4.4 Óleo superficial e eficiência de encapsulamento

Em relação ao uso de gomas como carreadoras, verificou-se uma menor quantidade de óleo superficial nas partículas produzidas com a goma de cajueiro. Este tratamento foi aquele que apresentou também o maior tamanho de partículas. Segundo Anwar e Kunz (2011) menores partículas produzidas por meio da secagem por atomização implicam em maior área superficial, o que

pode levar a uma maior quantidade de óleo não encapsulado. A presença de óleo superficial é crítica para a estabilidade do pó, pois as gotas de óleo na superfície das partículas pode ser menos protegida contra o oxigênio atmosférico. No entanto, a rápida formação da crosta dificulta a difusão dos glóbulos de gordura para a superfície das partículas e, além da taxa de secagem, o tipo de material de parede tem grande influência na eficiência de encapsulamento (AGHBASHLO et al., 2012). Neste sentido, a utilização da goma de cajueiro e do amido modificado pode ter contribuído para a formação mais rápida da crosta e alcançando uma menor porcentagem de óleo superficial igual a 6,9% para ambos os tratamentos. Garcia et al. (2006) obtiveram partículas secas por atomização, contendo óleo de fígado de tubarão e encapsulado em sistema goma arábica/maltodextrina/gelatina apresentando 5,4% de óleo superficial. Anwar e Kunz (2011) encontraram óleo superficial ao redor de 2,6% para óleo de peixe quando utilizaram amido modificado e polissacarídeos de soja.

3.5 Determinação do perfil de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos do óleo de peixe puro (não submetido ao processo de secagem) e do óleo extraído das cápsulas após o processo de secagem por atomização foi investigado para avaliar o grau de alteração destes componentes. O óleo puro apresentou o seguinte perfil de ácidos graxos principais: C14:0-mirístico (6.2%); C16:0-palmítico (14.8%); C16:1-palmitoleico (9.0%); C18:0-esteárico (3,0%); C18:1-oleico (13.5%); C18:2-linoleico (1.9%); C18:3-linolênico (3.3%); C20:0-araquídico (2.5%); C20:5-eisopentaenoico (15.2%) (EPA); C23:0-tricosanoico (2.3%); C22:6-docosahexaenoico (11.8%) (DHA), C24:1-tetracosanoico (2.1%). Dentre os ácidos graxos ômega-3, verificou-se que houve uma perda considerável destes compostos funcionais apenas no tratamento em que se utilizou amido modificado como material de parede. Estas perdas chegaram a 32,0%, 34,6% e

32,2% para os ácidos graxos linolênico, EPA e DHA, respectivamente (Figura 2). Os demais tratamentos apresentaram perfil semelhante, sem perdas significativas entre eles e em relação ao óleo puro.

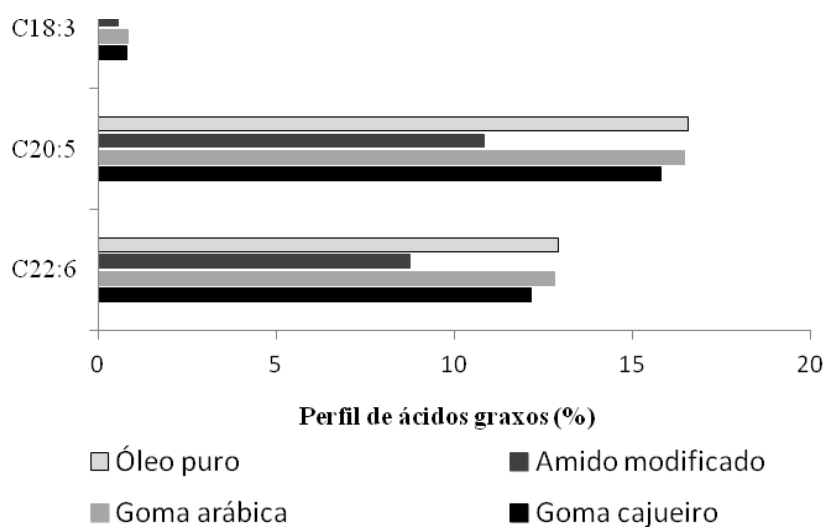


Figura 2 Perfil de ácidos graxos ômega-3 (%) do óleo de peixe puro e do óleo de peixe extraído das microcápsulas nos diferentes materiais de parede

Segundo Serfert, Drusch e Schwarz (2009), a estabilização química de óleos encapsulados ricos em ácidos graxos poli-insaturados de cadeia longa só pode ser alcançada levando em consideração as características heterogêneas dos diferentes sistemas de parede durante o encapsulamento, estocagem e aplicação final. Os autores mostraram ainda, que a autoxidação pode ocorrer já nos primeiros estágios do processo de encapsulamento em si, fato este também observado por Kolanowski et al. (2006), no estudo do encapsulamento de óleo de peixe usando metilcelulose e maltodextrina como materiais de parede. Com base nos resultados obtidos, onde somente um tratamento favoreceu a perda de

ácidos graxos poli-insaturados após a secagem, reforça-se a informação de que o tipo de encapsulante é de extrema importância para a proteção do material encapsulado. A maior perda de componentes pelo amido modificado pode ser explicada pela ocorrência de formação de espuma durante o processo de homogeneização em comparação aos outros tratamentos, fato este que pode ter facilitado o contato do oxigênio com o óleo de peixe e contribuído para acelerar o processo de oxidação durante a secagem em altas temperaturas.

4. CONCLUSÕES

A utilização de goma de cajueiro como possível agente encapsulante foi reforçada com base nos resultados obtidos neste trabalho. Observou-se que a goma de cajueiro quando comparada à goma arábica, material comumente utilizado no processo de encapsulamento, apresentou uma menor viscosidade (7,9 mPa.s), maiores solubilidade e menor porcentagem de óleo superficial. A solubilidade alcançou valores próximos a 84%, similares ao amido modificado, bem como a eficiência de encapsulamento de óleo de peixe igual a 76%. Por outro lado, a goma de cajueiro apresentou a mais alta higroscopicidade e maior tempo de molhabilidade (177 s). A morfologia dos pós se mostrou como partículas relativamente esféricas e sem fissuras, no entanto com presença de cavidades. O tamanho de partículas quando se utilizou goma de cajueiro (29,9 μm) foi maior que as demais. O perfil dos ácidos graxos do óleo de peixe encapsulado foi alterado somente quando se utilizou o amido modificado como material de parede, onde perdas do componente ômega-3 foram observadas. A busca por novos biopolímeros para aplicações na indústria de alimentos é grande e a goma de cajueiro é uma alternativa viável para o encapsulamento de compostos bioativos em alimentos.

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, 2006.

AGHBASHLO, M. et al. Influence of wall material and inlet drying air temperature on the microencapsulating of fish oil by spray drying. **Food and Bioprocess Technology**, New York, v. 6, n. 6, p. 1561-1569, June 2013.

AGHBASHLO, M. et al. The correlation of wall material composition with flow characteristics and encapsulation behavior of fish oil emulsion. **Food Research International**, Barking, v. 49, n. 1, p. 379–388, Nov. 2012.

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

ANWAR, S. H.; KUNZ, B. The influence of drying methods on the stabilization of fish oil microcapsules: comparison of spray granulation, spray drying, and freeze drying. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 105, n. 2, p. 367-378, July 2011.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 17th ed. Maryland, 2007.

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

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, Dec. 2008.

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.

BARANAUSKIENÉ, R. et al. 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.

BERISTAIN, C. I.; GARCIA, H. S.; VERNON-CARTER, E. J. Spray-dried Encapsulation of Cardamom (*Elettaria cardamomum*) Essential Oil with Mesquite (*Prosopis juliflora*) Gum. **LWT-Food Science and Technology**, Oxford, v. 34, n. 6, p. 398-401, Sept. 2001.

BOURNE M. **Food texture and viscosity** - concept and measurements. London: Academic, 2002. 416 p. (Food Sciences and Technology, International Series).

BRINGAS-LANTIGUA, M. et al. Influence of spray-dryer air temperatures on encapsulated mandarin oil. **Drying Technology**, New York, v. 29, n. 5, p. 520–526, Mar. 2011

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, Oct. 2000.

CAMPOS, D. A. et al. Study of antimicrobial activity and atomic force microscopy imaging of the action mechanism of cashew tree gum. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 90, n. 1, p. 270–274, Sept. 2012.

CHRISTIE, W. W. **Chromatographic and spectroscopic analysis of lipids: general principles**. Oxford: Pergamon, 1982. p. 25-49.

CUNHA, P. L. R.; PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. P. A. Polysaccharides from brazilian biodiversity: an opportunity to change knowledge into economic value. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 649–660, mar. 2009.

DESAI, K. G. H.; PARK, H. J. Encapsulation of vitamin C in tripolyphosphate cross-linked chitosan microspheres by spray drying. **Journal of Microencapsulation**, London, v. 22, n. 2, p. 179-192, Mar. 2005.

DRUSCH, S. Sugar beet pectin: a novel emulsifying wall component for microencapsulation of lipophilic food ingredients by spray-drying. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 21, n. 7, p. 1223–1228, Oct. 2007.

DRUSCH, S. et al. Impact of physicochemical characteristics on the oxidative stability of fish oil microencapsulated by spray drying. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 55, n. 26, p. 11044–11051, Dec. 2007.

EASTMAN, J. E.; MOORE, C. O. **Cold water soluble granular starch for gelled food composition**. U.S. Patent 4465702, 1984.

FERNANDES, R. V. B.; BORGES, S. V.; BOTREL, D. A. Influence of spray drying operating conditions on microencapsulated rosemary essential oil properties. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 33, p. 171-178, fev. 2013. Supplement, 1.

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. 67, n. 3, p. 1108-1114, 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 fluidised bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 75, n. 1, p. 27-35, July 2006.

GARCIA, E. et al. Lipid composition of shark liver oil: effects of emulsifying and microencapsulation process. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 222, n. 5-6, p. 697-701, Mar. 2006.

GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G. Effect of maltodextrin addition during spray drying of tomato pulp in dehumidified air: II. Powder properties. **Drying Technology**, New York, v. 26, n. 6, p. 726-737, May 2008.

HASSAN, H. M.; MUMFORD, C. J. Mechanism of drying of skin-forming materials; the significance of skin formation and a comparison between three types of material. **Drying Technology**, New York, v. 14, n. 7-8, p. 1763–1777, 1996.

JAFARI, S. M. et al. Nano-particle encapsulation of fish oil by spray drying. **Food Research International**, Barking, v. 41, n. 2, p. 172-183, Feb. 2008a.

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, June 2008b.

JAFARI, S. M.; HE, Y.; BHANDARI, B. Role of powder particle size on the microencapsulation efficiency of oil during spray drying. **Drying Technology**, New York, v. 25, n. 6, p. 1081-1089, 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, Jan. 2008.

KANAKDANDE, D.; BHOSALE, R.; SINGHAL, R. S. Stability of cumin oleoresin microencapsulated in different combination of gum arabic, maltodextrin and modified starch. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 67, n. 4, p. 536–541, Feb. 2007.

KOLANOWSKI, W. et al. Microencapsulation of fish oil by spray drying-impact on oxidative stability. Part 1. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 222, n. 3-4, p. 336-342, Feb. 2006.

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.

LEE, S. J.; ROSENBERG, M. Preparation and some properties of water-insoluble, whey protein-based microcapsules. **Journal of Microencapsulation**, London, v. 17, n. 1, p. 29–44, Jan./Feb. 2000.

MOTHÉ, C. G.; RAO, M. A. Thermal behavior of gum arabic in comparison with cashew gum. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 357-358, n. 14, p. 9-13, Aug. 2000.

MUSE, M. R.; HARTEL, R. W. Ice cream structural elements that affect melting rate and hardness. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v. 87, n. 1, p. 1-10, Jan. 2004.

NIJDAM, J. J.; LANGRISH, T. A. J. The effect of surface composition on the functional properties of milk powders. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 77, n. 4, p. 919-925, Dec. 2006.

NSOFOR, L. M.; OSUJI, C. M. Stability, rheology and chemical properties of soymilk concentrates developed from sprouted soybeans. **Journal of Food Science and Technology**, Mysore, v. 34, n. 1, p. 33-40, 1997.

OLIVEIRA, M. A. et al. Addition of cashew tree gum to maltodextrin-based carriers for spray drying of cashew apple juice. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 44, n. 3, p. 641-645, Mar. 2009.

PARAMITA, V. et al. Effect of Additives on the Morphology of spray-dried powder. **Drying Technology**, New York, v. 28, n. 3, p. 323-329, Mar. 2010.

PAULA, R. C. M. D. de; RODRIGUES, J. F. Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 26, n. 3, p. 177-181, 1995.

PAULA, R. C. M. de; HEATLEY, F.; BUDD, P. M. Characterization of *Anacardium occidentale* exudate polysaccharide. **Polymer International**, London, v. 45, n. 1, p. 27-35, Jan. 1998.

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

ROCHA, G. A.; FÁVARO-TRINDADE, C. S.; GROSSO, C. R. F. Microencapsulation of lycopene by spray drying: Characterization, stability and application of microcapsules. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 90, n. 1, p. 37-42, Jan. 2012.

RODRIGUES, R. A. F.; GROSSO, C. R. F. Cashew gum microencapsulation protects the aroma of coffee extracts. **Journal of Microencapsulation**, London, v. 25, n. 1, p. 13–20, Feb. 2008.

ROSENBERG, M.; SHEU, T. Y. Microencapsulation of volatiles by spray drying in whey protein-based wall systems. **International Dairy Journal**, Barking, v. 6, n. 3, p. 273–284, Mar. 1996.

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

ROSENBERG, M.; TALMON, Y.; KOPELMAN, I. J. A scanning electron microscopy study of microencapsulation. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 50, n. 1, p. 139-144, Jan. 1985.

SERFERT, Y.; DRUSCH, S.; SCHWARZ, K. Chemical stabilisation of oils rich in long-chain polyunsaturated fatty acids during homogenisation, microencapsulation and storage. **Food Chemistry**, Easton, v. 113, n. 4, p. 1106–1112, Apr. 2009.

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

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, Jan. 2011.

VISSOTTO, F. A. et al. Evaluation of the influence of lecithination and agglomeration on the physical properties of a cocoa powder beverage (cocoa powder beverage lecithination and agglomeration). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 3, p. 666-671, July/Sept. 2006.

YANG, J.; XIAO, J.; DING, L. 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, July 2009.

YOUSEFI, S.; EMAM-DJOMEH, Z.; MOUSAVI, S. M. Effect of carrier type and spray drying on the physicochemical properties of powdered and reconstituted pomegranate juice (*Punica Granatum* L.). **Journal of Food Science and Technology**, Mysore, v. 48, n. 6, p. 677-684, Dec. 2011.

“VERSÃO PRELIMINAR”

ARTIGO 4 Estudo das propriedades físicas de diferentes carreadores no encapsulamento de óleo de peixe usando secagem por atomização

**STUDY OF PHYSICAL PROPERTIES OF DIFFERENT CARRIERS IN
THE FISH OIL ENCAPSULATION USING SPRAY DRYING**

Artigo redigido conforme normas da revista Carbohydrate Polymers

RESUMO

O uso do biopolímero goma de cajueiro em comparação ao amido modificado e à goma arábica, comumente utilizados no processo de encapsulamento, foi investigado. O objetivo com esta pesquisa foi avaliar as propriedades físicas das partículas como isotermas de adsorção de umidade, temperatura de transição vítrea (T_g) e organização estrutural das partículas contendo óleo de peixe. O modelo de GAB foi escolhido para descrever o comportamento das isotermas de sorção de umidade, que apresentaram isotermas tipo II para amido modificado e goma de cajueiro e tipo III para goma arábica. O uso das duas gomas como materiais de parede favoreceram maiores absorções de água em altas umidades relativas, sendo que não foi verificada mudança de estado visível, apenas para as partículas produzidas com a goma de cajueiro. O valor de teor de umidade na monocamada foi o mais alto para goma arábica ($0,181 \text{ g.g}^{-1}$), e semelhantes para amido modificado e goma de cajueiro ($0,065 \text{ g.g}^{-1}$ e $0,069 \text{ g.g}^{-1}$, respectivamente). Verificou-se ainda que as temperaturas de transição vítrea para as partículas anidras de goma arábica, amido modificado e goma de cajueiro foram iguais a $128 \text{ }^\circ\text{C}$, $137 \text{ }^\circ\text{C}$ e $184 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Os pós produzidos em todos os tratamentos estudados apresentaram estrutura amorfa sem organização. As microcápsulas produzidas com a utilização da goma de cajueiro como agente carreador possuem propriedades físicas de interesse, como alta T_g e estrutura amorfa, tornando-o potencial agente encapsulante em processos de secagem.

Palavras-chave: atomização, óleo de peixe, goma arábica, amido modificado, transição vítrea, isoterma

STUDY OF PHYSICAL PROPERTIES OF DIFFERENT CARRIERS IN FISH OIL ENCAPSULATION USING SPRAY DRYING

ABSTRACT

The use of cashew tree gum biopolymer in comparison to modified starch and arabic gum, commonly used in the encapsulating process, was investigated. The objective was to evaluate the physical properties of the particles as humidity absorption isotherms, glass transition temperature (T_g) and the structural organization of the particles containing fish oil. The GAB model was chosen to describe the behavior of the humidity sorption isotherms, which presented type II isotherms for modified starch and cashew tree gum and type III for arabic gum. The use of both gums as wall material favor larger water absorptions at high relative humidity, not verifying change in the visible state, only for the particles produced from cashew tree gum. The humidity value in the monolayer was higher for arabic gum (0.181 g.g^{-1}), and similar for modified starch and cashew tree gum (0.065 g.g^{-1} and 0.069 g.g^{-1} , respectively). We also verified that the glass transition temperatures for the anhydrous particles of arabic gum, modified starch and cashew tree gum were $128 \text{ }^\circ\text{C}$, $137 \text{ }^\circ\text{C}$ and $184 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively. The powders produced in all studied treatments presented amorphous structure with no organization. The microcapsules produced using cashew tree gum as carrier agent present interesting physical properties, such as high T_g and amorphous structure, becoming a potential encapsulating agent in drying processes.

Keywords: atomization, fish oil, arabic gum, modified starch, glass transition, isotherm

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de secagem por atomização é a mais comumente utilizada na indústria de alimentos e um dos mais antigos métodos de encapsulamento (JAFARI et al., 2008). O mérito deste processo se deve a características como disponibilidade do equipamento, baixo custo de processo, ampla escolha de sólidos carreadores, boa retenção de voláteis e estabilidade de componentes (REINECCIUS; REINECCIUS; PEPPARD, 2004). A utilização da secagem por atomização possibilita a minimização de volume/massa, e ainda baixos requerimentos de estocagem e transporte.

A técnica de secagem por atomização é categorizada como um sistema de encapsulamento vítreo, a qual utiliza carboidratos em estado amorfo vítreo para reter compostos (YULIANI et al., 2004). Algumas propriedades de encapsulantes tais como temperatura de transição vítrea (T_g) e estrutura física exercem funções importantes na transformação de pós secos por atomização durante o processamento e estocagem. Um material amorfo sofre mudança de um estado vítreo muito viscoso para um estado gomoso na T_g e a mobilidade molecular é aumentada na medida em que a viscosidade diminui o que pode resultar em mudanças estruturais (ROSS, 1995). A alta viscosidade da matriz, no estado vítreo, não permite a ocorrência de reações controladas pela difusão. Na medida em que a temperatura aumenta acima da T_g , diversas mudanças tais como aumento do volume livre e calor específico são verificadas. Estes fatores controlam várias transformações estruturais dependentes do tempo, tais como, pegajosidade, colapso e cristalização (TONON et al., 2009).

Muitos alimentos desidratados contêm componentes amorfos. Durante o processo de secagem, se a temperatura for maior que a T_g do produto, ele permanecerá em um estado viscoelástico e poderá sofrer o risco de se tornar pegajoso. De acordo com Truong, Bhandari e Howes (2005) e Roos e Karel,

(1991), esta temperatura crítica é normalmente de 10 a 23 °C acima da Tg, o risco de pegajosidade aumenta com o aumento de $T - T_g$ (LLOYD; CHEN; HARGREAVES, 1996). Como este fenômeno de pegajosidade normalmente ocorre com pós de baixa Tg, formulações que se utilizam de aditivos de alto peso molecular podem aumentar a Tg de um produto e reduzir o risco de adesividade durante a secagem por atomização, por exemplo. A Tg pode ser tomada como um parâmetro para prever o comportamento de um produto durante a secagem por atomização (LANGRISH; CHAN; KOTA, 2007; BUSIN; MORTAZAVI; BIMBENET, 1995).

Os carboidratos são os materiais mais utilizados para encapsulamento, graças à sua capacidade de se ligar aos componentes bioativos, além de sua diversidade e baixo custo (AZEREDO, 2005). As gomas são polímeros de cadeias longas, de alto peso molecular e que podem se dispersar ou dissolver em água fria ou quente, produzindo um efeito espessante ou gelificante (ZANALONI, 1992). Sua principal propriedade é dar textura aos produtos alimentícios, sendo utilizadas na estabilidade de emulsões, controle de viscosidade, cristalização, suspensão de partículas, inibição da liberação de água dos produtos alimentícios processados, podendo também funcionar como importante agente encapsulante (GLICKSMAN, 1982). Gomas e colóides de base vegetal são normalmente usados para o encapsulamento de ingredientes alimentícios por serem comestíveis, sendo a grande maioria constituinte da dieta alimentar humana (ARSHADY, 1993).

A investigação de novos biopolímeros, como materiais de encapsulamento alternativos, tem despertado a atenção em diversas áreas. A goma de cajueiro apresenta um grande potencial de utilização como material carreador em processos de secagem por atomização. Este heteropolissacarídeo, constituído basicamente de moléculas de galactose, glicose, arabinose, raminose e ácido glucurônico (PAULA; HEATLEY; BUDD, 1998), apresenta

características reológicas, biodegradabilidade e propriedades mecânicas de interesse industrial (CUNHA; PAULA; FEITOSA, 2009). É uma goma de baixa viscosidade, comparável em muitos aspectos à goma arábica (PAULA; RODRIGUES, 1995), é prontamente solúvel em água e apresenta boas propriedades emulsificantes, adesivas e estabilizantes (MOTHÉ; RAO, 2000). Com este trabalho objetivou-se avaliar as propriedades físicas da goma de cajueiro utilizada como carreadora de óleo de peixe no processo de secagem por atomização. As características avaliadas foram comparadas com as características de outros materiais de parede já bem estabelecidos, como a goma arábica e o amido modificado.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O óleo de peixe (Sundown Naturals, Boca Raton, EUA), foi utilizado como material encapsulado e não foi adicionado de antioxidantes conforme fornecedor. Foram utilizados como materiais de parede o amido modificado (Capsul®; National Starch Food Innovation, São Paulo, Brasil), a goma arábica (Colloides Naturels Brasil, São Paulo, Brasil) e a goma da árvore de cajueiro (isolado, purificado e seco na Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil).

2.2 Delineamento experimental

Foi aplicado o delineamento inteiramente casualizado para avaliar a influência da composição dos materiais de parede (Tabela 1) amido modificado, goma arábica e goma de cajueiro nas propriedades físicas das partículas.

Tabela 1 Composição utilizada para cada tratamento no processo de secagem por atomização

#	Material de parede (g.100 g ⁻¹ de solução)			Material encapsulado (g.100 g ⁻¹ de solução)
	Goma arábica	Goma de cajueiro	Amido modificado	Óleo de peixe
1	15,0	-	-	6,0
2	-	15,0	-	6,0
3	-	-	15,0	6,0

2.3 Preparo das emulsões

As soluções dos materiais de parede foram preparadas pela dissolução de amido modificado, goma arábica e goma de cajueiro em água destilada, para cada formulação, preparadas um dia antes da emulsificação e mantidas a temperatura ambiente por 12 horas para garantir a completa saturação das moléculas dos polímeros. O óleo foi progressivamente adicionado à solução de material de parede sob agitação a 3500 rpm durante 10 minutos usando um homogeneizador (Ultra-Turrax IKA T18 basic, Wilmington, EUA). A emulsão foi utilizada como alimentação líquida no processo de secagem por atomização. A porcentagem de sólidos (material de parede) utilizada na solução de alimentação foi de 15% (m/m) para todos os tratamentos e este valor se encontra dentro da concentração de materiais de parede recomendada para encapsulamento de óleos, 10% a 30% (ROSENBERG; YOUNG, 1993). A concentração de óleo aplicada foi de 6 % (m/m) baseado no total de emulsão. Embora a razão típica de material de parede e encapsulado de 4:1 (m/m) seja a mais usualmente adotada para o encapsulamento de óleos (JAFARI et al., 2008), uma concentração de óleo relativamente maior foi utilizada neste experimento para investigar a possibilidade desta aplicação.

2.4 Encapsulamento por meio de secagem por atomização

As emulsões foram secas em secador por atomização (modelo MSD 1.0; Labmaq do Brasil, Ribeirão Preto, Brasil) equipado com bico atomizador de duplo fluído. A temperatura do ar de entrada utilizada foi de 185 °C, estando dentro de uma faixa de temperatura (160 °C-220 °C) dita suficiente para permitir uma rápida formação da membrana semipermeável, a qual é desejável (JAFARI et al., 2008), a vazão de alimentação foi mantida a 0,85 L.min⁻¹.

2.5 Isotermas de adsorção de umidade

As isotermas de adsorção foram determinadas por método gravimétrico estático usando soluções salinas saturadas a 25 °C. Sete soluções salinas saturadas (NaCl, K₂CO₃, MgCl₂, LiCl, Mg(NO₃)₂, KCl e NaNO₃) foram utilizadas com atividade de água variando entre 0,11 a 0,84. Os dados da isoterma de sorção de umidade foram correlacionados com a atividade de água usando os seguintes modelos matemáticos: GAB, Halsey, Henderson, Oswin e Smith. Os modelos utilizados para o ajuste foram selecionados de acordo com a revisão de Al-Muhtaseb, Mcminn e Magee (2002). Para a avaliação do comportamento das isotermas de adsorção de umidade, os parâmetros das equações foram estimados correlacionando-se os modelos matemáticos aos dados experimentais utilizando uma regressão não linear pelo método Quasi-Newton e nível de 5% de significância utilizando o Statistica (ver. 8, Stat Soft. Inc., Tulsa, EUA). O modelo foi considerado o mais adequado baseado no maior coeficiente de determinação (R²) e no menor módulo do desvio relativo médio (E), definido pela equação (1):

$$E = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|m_i - m_{pi}|}{m_i} \quad (1)$$

onde m_i é o valor experimental, m_{pi} é o valor predito e N é a população dos dados experimentais.

2.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O calorímetro exploratório diferencial (DSC60, Shimadzu Cooperation, Kyoto, Japão) foi utilizado para determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g) dos pós secos por atomização. Aproximadamente 1,5 mg de amostra foram colocadas em cadinhos de alumínio sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 50 mL min^{-1} . Um cadinho vazio foi usado como referência e uma linha de base foi construída usando um cadinho vazio sob a mesma faixa de temperatura e razão de aquecimento. As curvas foram obtidas de acordo com o seguinte programa de aquecimento: razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$; faixa de temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$ a 110 $^{\circ}\text{C}$ e mantidas isotermicamente durante 10 minutos nessa temperatura (primeira corrida); as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente e aquecidas novamente de 25 $^{\circ}\text{C}$ a 250 $^{\circ}\text{C}$ a uma razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (segunda corrida). A transição vítrea foi tomada na segunda corrida e no ponto médio da faixa de transição vítrea. As curvas de DSC foram examinadas na temperatura de início (T_{gi}) e na temperatura de término (T_{ge}) da região de transição vítrea. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi calculada como sendo a média dos valores de temperaturas de início e término da transição (AHMED et al., 2010; GRABOWSKI; TRUONG; DAUBERT, 2006; BHANDARI; DATTA; HOWES, 1997).

2.7 Difractometria de raio-X

Amostras dos produtos secos foram colocados em um suporte para pós cobertos com tampa de vidro. As medidas foram realizadas usando difratômetro de raio-X (modelos XDR-6000) usando radiação Cu-K α_1 com um comprimento

de onda de 1.54 Å a 30 kV e 30 mA. As amostras foram analisadas em ângulos de 4 a 40° em 2θ com um incremento de 0,02° ($1,2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$) (RONKART et al. 2009; KAWAI et al., 2011).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Isotermas de sorção de umidade

Os valores estimados dos coeficientes e os parâmetros estatísticos utilizados para avaliar a adequação dos modelos para o comportamento de adsorção de umidade das partículas contendo óleo de peixe nos diferentes tratamentos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 Valores estimados dos coeficientes e parâmetros estatísticos de ajuste dos modelos GAB, Halsey, Henderson, Oswin e Smith para os materiais em pó obtidos nos diferentes tratamentos

Modelos e equações		Amido modificado	Goma arábica	Goma cajueiro
$X_{eq} = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)}$ GAB	X _m	0,065	0,181	0,069
	C	5,429	0,574	7,035
	K	0,747	0,720	0,848
	E	5,065	12,829	10,314
	R ²	0,980	0,974	0,968
$X_{eq} = \left(\frac{a}{\ln a_w} \right)^{1/b}$ Halsey	A	-0,003	-0,003	-0,003
	b	0,077	0,072	0,072
	E	31,612	31,740	25,782
	R ²	0,596	0,933	0,755
$X_{eq} = \left[\frac{\ln(1 - a_w)}{-a} \right]^{1/b}$ Henderson	A	2,370	2,697	4,371
	b	4,466	3,301	1,768
	E	20,934	26,938	17,098
	R ²	0,888	0,964	0,929
$X_{eq} = a \left[\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right]^b$ Oswin	A	0,077	0,070	0,100
	b	0,442	0,694	0,498
	E	7,450	28,951	11,700
	R ²	0,972	0,966	0,968
$X_{eq} = a + b \log[(1 - a_w)]$ Smith	A	0,023	-0,013	0,022
	b	-0,076	-0,123	-0,111
	E	8,965	18,416	12,003
	R ²	0,971	0,974	0,964

X_{eq}: teor de umidade no equilíbrio (g.g⁻¹ de material seco); X_m: teor de umidade da monocamada (g.g⁻¹ de material seco); C, K: constantes do modelo relacionadas a efeitos térmicos e às propriedades da monocamada; a_w: atividade de água; a, b: parâmetros do modelo; E: módulo do desvio relativo médio (%); R²: coeficiente de determinação

As curvas de isoterma para os encapsulantes amido e goma de cajueiro apresentaram curva do tipo II (sigmoidal) enquanto a goma arábica apresentou curva do tipo III (não sigmoidal) (ROOS, 1995). Pode-se observar que a absorção de umidade das gomas arábica e de cajueiro aumenta consideravelmente em atividades de água (a_w) acima de 0,7, já a absorção de água do amido aumenta de forma relativamente constante com a variação da umidade relativa do meio. A isoterma tipo III é característica de interações fracas entre adsorbato-adsorvente (RAO; RIZVI; DATTA, 2005; YAÑEZ-

FERNÁNDEZ; OROZCO-ÁLVAREZ; VELÁSQUEZ-SÁNCHEZ, 2006). Em baixos valores de a_w , na superfície do carboidrato, a água pode ser adsorvida em sítios polares enquanto em altos valores de atividade de água ($> 0,7$), a dissolução dos carboidratos ocorre (AYRANCI; AYRANCI; DOGANTAN, 1990). León-Martínez, Méndez-Lagunas e Rodríguez-Ramírez (2010) também observaram isotermas do tipo III para mucilagem de palma seca por atomização, a qual é constituída de uma mistura de carboidratos complexos.

O modelo que melhor se ajustou às variações dos dados nas isotermas dos três tratamentos foi o modelo de GAB (Figura 1), quando considerados de forma conjunta o menor valor do desvio relativo médio (E) e o maior valor do coeficiente de determinação (R^2). O modelo de GAB também apresentou um bom ajuste ao comportamento das isotermas de partículas de oleoresina de páprica secas por atomização usando goma arábica e isolado proteico de soja (RASCÓN et al., 2011). Com relação aos parâmetros GAB, representados na Tabela 5, pode-se observar que X_m , teor de umidade da monocamada, da goma arábica foi muito alto, quando comparado aos outros dois tratamentos, indicando maior disponibilidade de sítios ativos de ligação com a água (QUIRIJNS et al., 2005). De uma forma geral produtos contendo amido apresentam baixos valores de X_m , como mandioca ($0,057 \text{ g.g}^{-1}$), por exemplo (QUIRIJNS et al., 2005), este fato foi observado para as partículas produzidas com amido modificado, sendo este comportamento seguido também pela goma de cajueiro.

O modelo de GAB fornece importantes informações para produtos alimentícios, na medida em que a estimação do teor de umidade da monocamada (X_m) e sua respectiva atividade de água são importantes para definir as condições apropriadas de estocagem (KAYA; KAHYAOGU, 2005). O valor do teor de umidade na monocamada é um valor crítico onde os alimentos desidratados são mais estáveis.

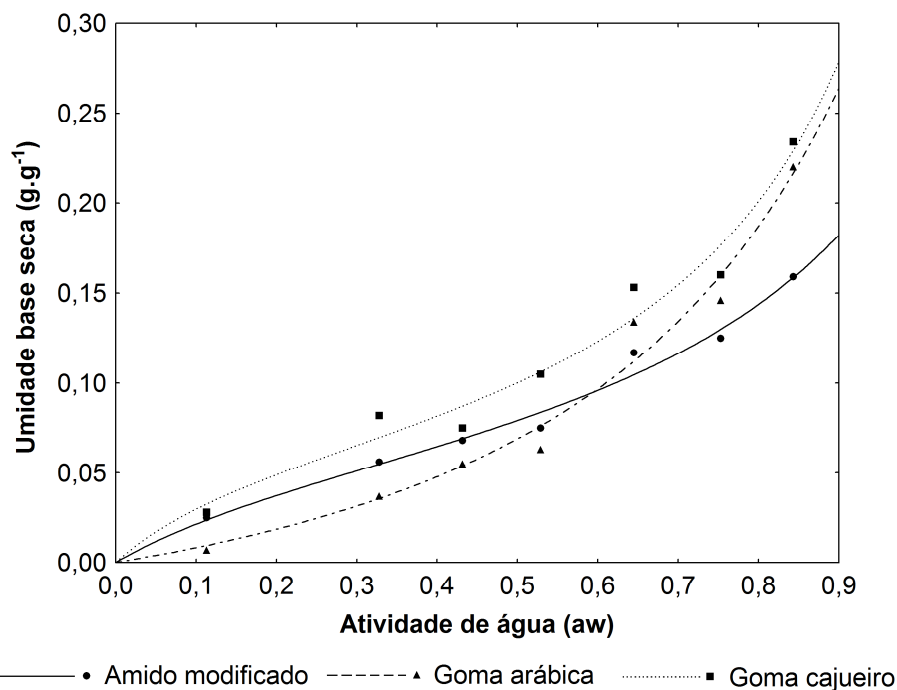


Figura 1 Isotermas de sorção das partículas produzidas utilizando os diferentes materiais de parede, ajustadas pelo modelo de GAB para todos os tratamentos

A goma de cajueiro apresentou um maior teor de água absorvida em todas as umidades relativas estudadas, indicando que é um material bastante higroscópico. No entanto, pôde-se verificar por meio das características físicas dos pós submetidos às diferentes umidades, que não houve mudança de estado nas partículas produzidas com esta goma (Figura 2), sendo o único tratamento que se manteve visivelmente na forma de um pó vítreo, caracterizando-se como um material pouco higrossensível.

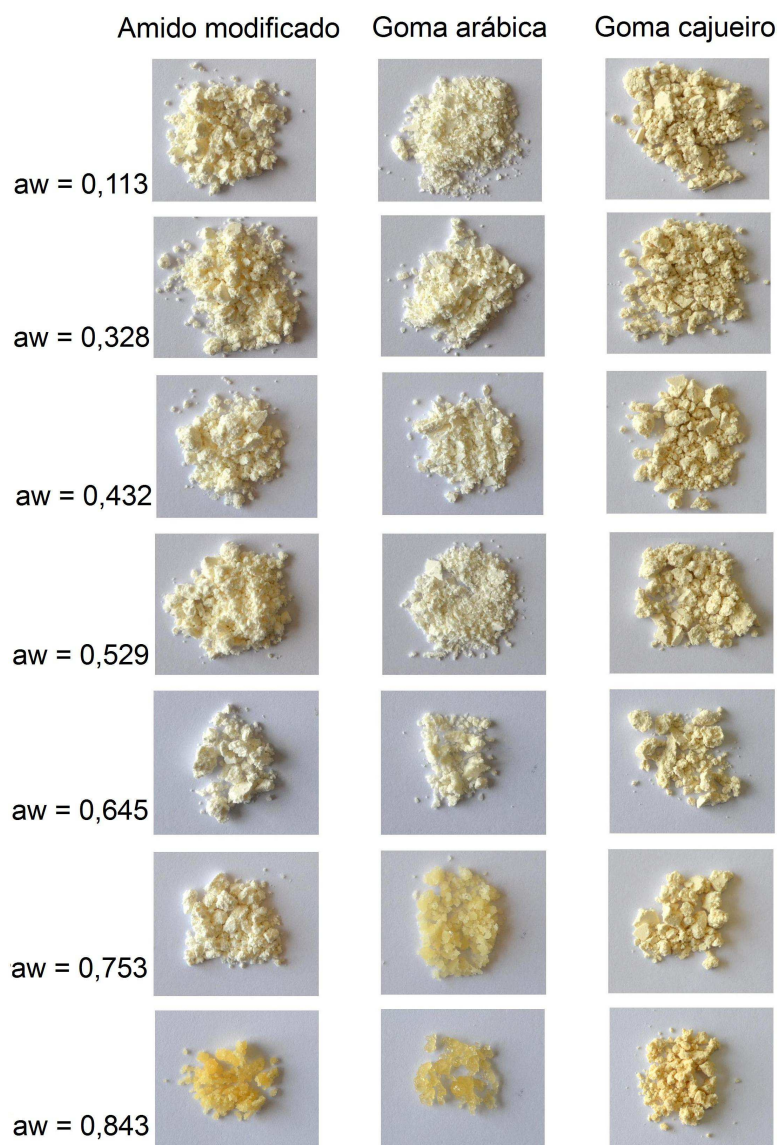


Figura 2 Estrutura física dos pós produzidos com os encapsulantes amido modificado, goma arábica e goma de cajueiro em diferentes atividades de água durante a determinação das isotermas de adsorção de umidade, após duas semanas

Neste caso, os tratamentos amido modificado e goma arábica sofreram mudanças visíveis do estado vítreo para o gomoso em função da absorção de umidade, ou seja, suas temperaturas de transição vítrea passaram a ser menores que 25 °C, temperatura de estudo das isotermas. Os pós produzidos goma arábica sofreram mudança perceptível de estado já em atividade de água de 0,75. Este fato coloca a goma de cajueiro como uma alternativa interessante no encapsulamento de compostos ativos secos por atomização.

3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os valores de temperatura de transição vítrea (T_g) encontrados, com base nas curvas de DSC obtidas (Figura 3), foram iguais a 184,2 °C, 137,1 °C e 128,1 °C para as partículas contendo os encapsulantes goma de cajueiro, amido modificado e goma arábica, respectivamente. Neste trabalho, os altos valores encontrados para T_g são devido à medida desta temperatura para os materiais de parede em condição anidra. A água exerce forte influência na T_g em função do seu efeito plasticizante, um aumento no teor de umidade leva à redução na T_g e conseqüentes alterações no produto seco. Mothé e Rao (2000) estudaram o comportamento térmico de goma arábica e goma de cajueiro e encontraram valores de T_g iguais a 126 °C e 163 °C, respectivamente, para estes materiais na ausência de água. Verifica-se deste modo que a substituição de goma arábica por goma de cajueiro é uma alternativa potencial e vantajosa quando comparados os valores de T_g destas matrizes poliméricas. Silva et al. (2013) verificaram que, durante o encapsulamento de óleo de oliva e suco de limão, o uso de duas formulações de carreadores C (12,5 g de maltodextrina e 7,5 g de goma arábica) e D (10 g de maltodextrina e 8,5 g de goma arábica) não provocou diferenças no valor de T_g das partículas que esteve próximo a 147 °C. Aghbashlo et al. (2012) encontraram valor de T_g para óleo de peixe livre igual a -8 °C. Estes autores verificaram também que a T_g das microcápsulas foram praticamente iguais aos

seus respectivos materiais de paredes sem óleo, evidenciando a não ocorrência de modificação ou interação entre o óleo de peixe e os materiais de parede utilizados (leite desnatado, lactose e sacarose).

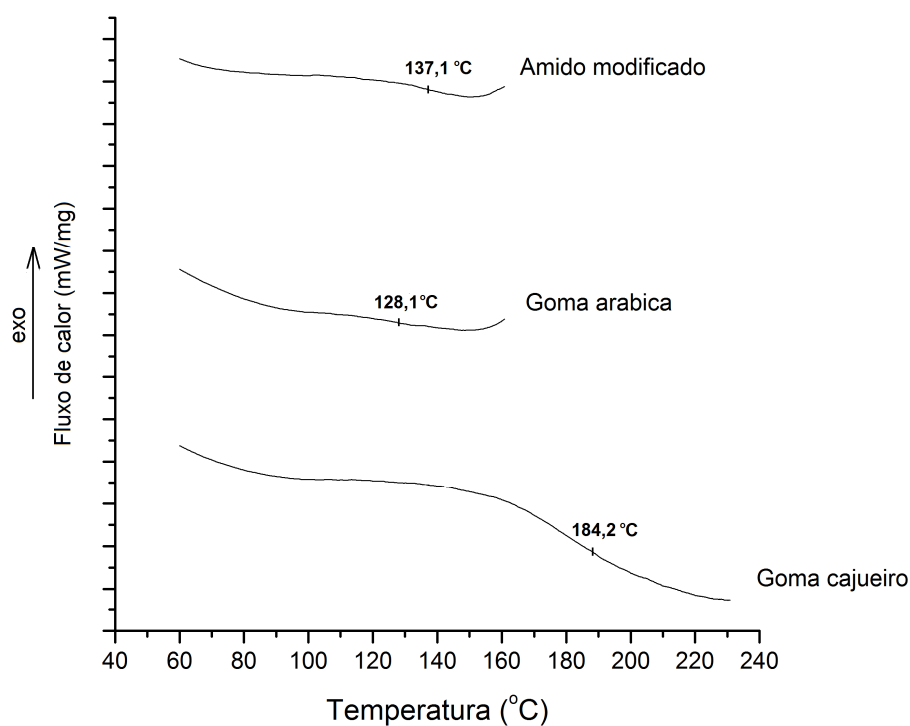


Figura 3 Curvas de DSC (segunda corrida) obtidas para os pós produzidos utilizando os materiais de parede amido modificado, goma arábica e goma de cajueiro, a uma razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹

Um material amorfo sofre mudança do estado muito viscoso (vítreo) para o estado gomoso na temperatura de transição vítrea, onde a mobilidade aumenta e a viscosidade diminui. Esta transformação resulta em mudanças estruturais tais como pegajosidade e colapso (ROOS, 1995). Polímeros no estado amorfo ou parcialmente cristalinos passam por meio da temperatura de transição vítrea na medida em que a temperatura ou o teor de umidade aumentam

(PARTANEN et al., 2002). Em situações onde temperatura ambiente se encontra acima da Tg, pós contendo óleo de peixe, podem liberá-lo da matriz e assim acelerar a oxidação destes lipídeos, em função de mudanças estruturais (DRUSCH; SERFERT; SCHWARZ, 2006). Auxiliares de secagem, tais como gomas e maltodextrinas e outros carboidratos, são amplamente adicionados nas formulações submetidas à secagem por atomização para aumentar a temperatura de transição vítrea de produtos secos e assim superar os problemas de pegajosidade (CAPARINO et al., 2012).

3.3 Difractometria de raio-X

A característica da estrutura física dos pós produzidos aplicando-se os materiais de parede amido modificado, goma arábica e goma de cajueiro, foi avaliada por meio da metodologia de difração de raio-X. É possível verificar a ocorrência de pico difuso e largo característico de materiais com estruturas amorfas, com muito pouco ou nenhum grau de cristalinidade e organização (Figura 4). Todos os três polímeros de carboidrato utilizados como materiais carreadores apresentaram comportamento semelhante.

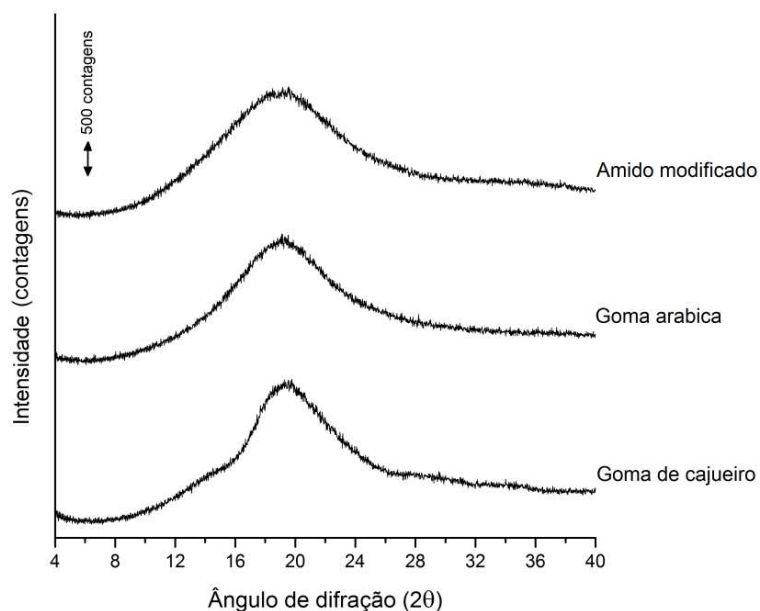


Figura 4 Difrátogramas de raio-X para o pó produzido utilizando os carreadores estudados

Resultados semelhantes foram observados por Cano-Chauca et al. (2005) na secagem de polpa de manga por atomização. Os autores verificaram que a aplicação de 12% de maltodextrina e 12% de goma arábica como materiais de parede também produziram pós com características amorfas. Suco de maracujá seco por atomização usando amido modificado como carreador também se mostrou com estrutura amorfa, mesmo após 25 dias de estocagem (BORRMANN et al., 2013). Polímeros com alto peso molecular e alta viscosidade proporcionam aumento da Tg, o que favorece as condições para o estado amorfo. A mudança do estado amorfo para o estado cristalino ocorre acima da Tg (REINECCIUS; RISCH, 1995). O processo de secagem por meio da atomização tende a produzir produtos secos no estado amorfo metaestável devido ao tempo insuficiente para cristalização dos componentes

(JAYASUNDERA et al., 2011). O nível de cristalinidade de materiais secos por atomização depende das condições de secagem e das características dos produtos, como ,por exemplo, a presença de altas concentrações de açúcares (BHANDARI; DATTA; HOWES, 1997).

A manutenção de produtos desidratados no estado amorfo vítreo é de interesse, visto que as amostras se tornam pegajosas e formam aglomerados na medida em que componentes vítreos passam para o estado gomoso, se liquefazem e conseqüentemente alcançam o estado cristalino com o objetivo de atingir estados energeticamente mais estáveis (BORRMANN et al., 2013). Além do impacto negativo nas propriedades de manuseio, ambos os fenômenos, “caking” e cristalização podem levar à liberação de substâncias encapsuladas da matriz (DRUSCH; SERFERT; SCHWARZ, 2006).

4. CONCLUSÕES

A utilização de goma de cajueiro com material de parede em processos de secagem por atomização é uma alternativa viável e vai de encontro com a busca de novos biopolímeros. A temperatura de transição vítrea (T_g) encontrada para as microcápsulas produzidas com este biopolímero ($184\text{ }^\circ\text{C}$), na forma anidra, encontra-se em uma faixa de grande interesse para processos de secagem por atomização, enquanto as T_g para amido e goma arábica encontradas foram menores e iguais a $137\text{ }^\circ\text{C}$ e $128\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. As partículas produzidas com a goma de cajueiro apresentaram maior adsorção de umidade, sendo o produto mais higroscópico, no entanto menos higrossensível, não sendo observadas alterações de estado físico deste pó durante as análises de determinação das isotermas de adsorção de umidade. Os tratamentos goma arábica e amido modificado sofreram mudança de estado perceptível visualmente em atividades de água a partir de 0,75 e 0,84, respectivamente, enquanto que, para a goma de cajueiro não foi percebida mudança estrutural. O modelo que melhor se ajustou ao comportamento foi o modelo de GAB, com isotermas do tipo II para goma de cajueiro e amido modificado e do tipo III para a goma arábica. A estrutura física dos pós produzidos em todos os três tratamentos apresentou-se no estado amorfo sem organização estrutural. A goma de cajueiro apresenta características físicas de interesse para a utilização como carreador na secagem de produtos alimentícios.

REFERÊNCIAS

AGHBASHLO, M. et al. The correlation of wall material composition with flow characteristics and encapsulation behavior of fish oil emulsion. **Food Research International**, Barking, v. 49, n. 1, p. 379–388, Nov. 2012.

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

AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 80, n. 2, p. 118-128, June 2002.

ARSHADY, R. Microcapsules for food. **Journal of Microencapsulation**, London, v. 10, n. 4, p. 413-435, Oct./Dec.1993.

AYRANCI, E.; AYRANCI, G.; DOGANTAN, Z. Moisture sorption isotherm of dried apricot, fig and raisin at 20 °C and 36 °C. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 55, n. 6, p. 1591–1593, Nov. 1990.

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

BHANDARI, B. R.; DATTA, N.; HOWES, T. Problems associated with the spray drying of sugar-rich foods. **Drying Technology**, New York, v. 15, n. 2, p. 671–84, 1997.

BORRMANN, D. et al. Microencapsulation of passion fruit (*Passiflora*) juice with n-octenylsuccinate-derivatised starch using spray-drying. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 91, n. 1, p. 23–27, jan. 2013.

BUSIN, L.; MORTAZAVI, F.; BIMBENET, J. J. Etude expérimentale du séchage par atomisation de solution sucrées. **Industries Alimentaires et Agricoles**, Paris, v. 112, n. 7-8, p. 485-489, jul./ago. 1995.

CANO-CHAUCA, M. et al. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization.

Innovative Food Science and Emerging Technologies, Amsterdam, v. 6, n. 4, p. 420-428, Dec. 2005.

CAPARINO, O. A. et al. Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (Philippine 'Carabao' var.) powder. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 111, n. 1, p. 135-148, July 2012.

CUNHA, P. L. R.; PAULA, R. C. M. de; FEITOSA, J. P. A. Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 649-660, mar. 2009.

DRUSCH, S.; SERFERT, Y.; SCHWARZ, K. Microencapsulation of fish oil with n-octenylsuccinate-derivatised starch: Flow properties and oxidative stability. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, p. 501-512, 2006.

GLICKSMAN, M. Functional properties of hydrocolloids. In: GLICKSMAN, M. (Ed.). **Food hydrocolloids**. Florida: CRC, 1982. v. 1, p. 47-99.

GRABOWSKI, J. A.; TRUONG, V. D.; DAUBERT, C. R. Spray-drying of amylase hydrolyzed sweet potato puree and physicochemical properties of powder. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 71, p. E209-E217, 2006.

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

JAYASUNDERA, M. et al. The effects of proteins and low molecular weight surfactants on spray drying of model sugar-rich foods: powder production and characterisation. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 104, n. 2, p. 259-271, 2011.

KAWAI, K. et al. Effects of moisture content, molecular weight, and crystallinity on the glass transition temperature of inulin. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 83, n. 2, p. 934-939, Jan. 2011.

KAYA, S.; KAHYAOGU, T. Thermodynamic properties and sorption equilibrium of pestil (grape leather). **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 71, n. 2, p. 200-207, Nov. 2005.

LANGRISH, T. A. G.; CHAN, W. C.; KOTA, K. Comparison of maltodextrin and skim milk wall deposition rates in a pilote-scale spray dryer. **Powder Technology**, Lausanne, v. 179, n. 1-2, p.84–89, Oct. 2007.

LEÓN-MARTÍNEZ, F. M.; MÉNDEZ-LAGUNAS, L. L.; RODRÍGUEZ-RAMÍREZ, J. Spray drying of nopal mucilage (*Opuntia ficus-indica*): Effects on powder properties and characterization. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 81, n. 4, p. 864–870, July 2010.

LLOYD, R. J.; CHEN, X. D.; HARGREAVES, J. B. Glass transition and caking of spray-dried lactose. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 31, n. 4, p. 305–311, Aug. 1996.

MOTHÉ, C. G.; RAO, M. A. Thermal behavior of gum arabic in comparison with cashew gum. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 357-358, n. 14, p. 9-13, Aug. 2000.

PARTANEN, R. et al. Encapsulation of sea buckthorn kernel oil in modified starches. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, n. 3, p. 219-223, Mar. 2002.

PAULA, R. C. M. de; HEATLEY, F.; BUDD, P. M. Characterization of *Anacardium occidentale* exsudate polysaccharide. **Polymer International**, London, v. 45, n. 1, p. 27–35, Jan. 1998.

PAULA, R. C. M. de; RODRIGUES, J. F. Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 26, n. 3, p. 177–181, 1995.

QUIRIJNS, E. J. et al. Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 85, n. 11, p. 1805–1814, 2005.

RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H; DATTA, A. K. **Engineering properties of foods**. 3rd ed. New York: M. Dekker, 2005. 738 p.

RASCÓN, M. P. et al. Carotenoid retention and storage stability of spray-dried encapsulated paprika oleoresin using gum Arabic and Soy protein isolate as wall materials. **LWT - Food Science and Technology**, Oxford, v. 44, n. 2, p. 549-557, 2011.

REINECCIUS, G. A.; RISCH, S. J. **Encapsulation and controlled release of food ingredients**. Chicago: ACS Symposium Series, 1995. v. 590, 590 p.

REINECCIUS, T. A.; REINECCIUS, G.A.; PEPPARD, T. L. Utilization of β -Cyclodextrin for improved flavor retention in thermally processed foods. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 69, n. 1, p. 58-62, Jan. 2004.

RONKART, S. N. et al. Effect of water uptake on amorphous inulin properties. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 23, n. 3, p. 922–927, May 2009.

ROOS, Y. H.; KAREL, M. Plasticizing effect of water on thermal behaviour and crystallization of amorphous food models. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 56, n. 1, p. 38–43, Jan. 1991.

ROOS, Y. H. **Phase transition in foods**. San Diego: Academic, 1995. 360 p.

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

SILVA, K. A. et al. Olive oil and lemon salad dressing microencapsulated by freeze-drying. **LWT - Food Science and Technology**, Oxford, v. 50, n. 2, p. 569-574, Mar. 2013.

TONON, R. V. et al. Water sorption and glass transition temperature of spray dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 94, n. 3-4, p. 215–221, Oct. 2009.

TRUONG, V.; BHANDARI, B. R.; HOWES, T. Optimization of cocurrent spray drying process of sugar-rich foods. Part II—optimization of spray drying process based on glass transition temperature. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 71, n. 1, p. 66–72, Nov. 2005.

YAÑEZ-FERNÁNDEZ, J.; OROZCO-ÁLVAREZ, C.; VELÁSQUEZ-SÁNCHEZ, M. Isotermas de sorción de mucílago de nopal (*Opuntia ficus-indica* (L.) Mill) deshidratado. **Ciencia y Tecnología de Alimentos**, La Habana, v. 3, n. 16, p. 34–37, 2006.

YULIANI, S. et al. Application of microencapsulated flavor to extrusion product. **Food Reviews International**, New York, v. 20, n. 2, p. 163-185, 2004.

ZANALONI, E. Uso de gelificantes y espesantes en heladería. **Heladería Panadería Latinoamericana**, Buenos Aires, v. 19, n. 107, p. 39-46, 1992.

“VERSÃO PRELIMINAR”

CONCLUSÃO GERAL

A avaliação da utilização de inulina como substituto e material complementar ao isolado proteico de soro se mostrou uma possibilidade viável, visto que melhorou algumas propriedades das partículas como a ocorrência de menor quantidade de óleo superficial e menor tempo de molhabilidade. A adição de carboidratos como materiais de parede secundários é necessária para a melhora de propriedades de secagem das partículas também pela formação de um filme protetor durante este processo e a inulina é um potencial substituto para a maltodextrina, pois além de suas propriedades tecnológicas apresenta ainda propriedades funcionais.

O uso de goma de cajueiro, um heteropolissacarídeo, extraído de árvores desta fruta, também foi avaliado neste trabalho. Seu uso como material de parede em processos de encapsulamento, também pode ser considerado uma alternativa, visto que suas propriedades tecnológicas se assemelham às propriedades da goma arábica, um encapsuante bastante aplicado. O alto valor de temperatura de transição vítrea das microcápsulas de goma de cajueiro aliada à menor higrossensibilidade torna-o um material potencialmente adequado como auxiliar em processos de secagem. A disponibilidade deste biopolímero no Brasil é grande, visto o mercado consolidado que existe para o caju e seus produtos, o que reforça a necessidade de estudos para aplicações deste material.