



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José do Rio Preto

LARISSA ANGÉLICA CIRELLI ZUANON

MICROENCAPSULAÇÃO DE OLEORESINA DE CÚRCUMA (*Curcuma longa L.*) EM MATRIZES DE GELATINA, GOMA ARÁBICA E COLÁGENO HIDROLISADO

São José do Rio Preto – SP

2012

LARISSA ANGÉLICA CIRELLI ZUANON

MICROENCAPSULAÇÃO DE OLEORESINA DE CÚRCUMA (*Curcuma longa L.*) EM MATRIZES DE GELATINA, GOMA ARÁBICA E COLÁGENO HIDROLISADO

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de Engenharia de Alimentos junto ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Campus de São José do Rio Preto.

Orientadora: Profa. Dra. Vânia Regina Nicoletti Telis

Co-orientadora: Dra. Cássia Roberta Malacrida

São José do Rio Preto – SP

2012

Zuanon, Larissa Angélica Cirelli.

Microencapsulação de oleoresina de cúrcuma (*Curcuma longa L*) em matrizes de galletina, goma arábica e colágeno hidrolisado. - São José do Rio Preto : [s.n.], 2012.

100 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Vânia Regina Nicoletti Telis

Coorientador: Cássia Roberta Malacrida

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Tecnologia de alimentos. 2. Microencapsulação. 3. Oleoresinas. 4. Óleos e gorduras. 5. Cúrcuma. I. Telis, Vânia Regina Nicoletti. II. Malacrida, Cássia Roberta. III. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU – 664.34

LARISSA ANGÉLICA CIRELLI ZUANON

MICROENCAPSULAÇÃO DE OLEORESINA DE CÚRCUMA (*Curcuma longa L.*) EM MATRIZES DE GELATINA, GOMA ARÁBICA E COLÁGENO HIDROLISADO

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de Engenharia de Alimentos junto ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Campus de São José do Rio Preto.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Vânia Regina Nicoletti Telis
Professor Assistente Doutor
UNESP – São José do Rio Preto
Orientador

Prof^a. Dr^a. Patrícia de Carvalho Damy
Benedetti
Professor Doutor
UNILAGO – São José do Rio Preto

Prof. Dr. Renato Alexandre Ferreira
Cabral
Professor Assistente Doutor
UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto, 03 de julho de
2012.

“Você não pode mudar o vento, mas pode ajustar
as velas do barco para chegar onde quer.”

Confúcio

Às pessoas que mais amo e admiro, meus pais Ailton e Domingas, que sempre me incentivaram nos estudos e nunca mediram esforços para proporcionar o meu crescimento e minha felicidade.

Ao Angelo, meu noivo, por todo amor, carinho e apoio diário. Por ser esta pessoa maravilhosa que Deus colocou em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida, pelas oportunidades oferecidas e pela iluminação em mais uma etapa vencida.

Em especial, à Prof. Dra. Vânia Regina Nicoletti Telis, por todo o aprendizado, seriedade e dinamismo no decorrer deste trabalho. Pelo exemplo de competência e dedicação, pela valiosa orientação, pela preocupação com o meu trabalho, pelas sugestões e pela grande amizade.

À Dra. Cássia Roberta Malacrida, pela co-orientação, pelas sugestões durante o trabalho, pela ajuda nas discussões, pela disponibilidade, amizade e pelas risadas durante este período.

À Prof. Dra. Aparecida Mauro, pelas sugestões durante o exame de qualificação, pelo aprendizado durante o acompanhamento das suas aulas na graduação pela disciplina de Estágio de Docência e pelo uso de seu laboratório e equipamentos.

Ao Prof. Dr. Renato Alexandre Ferreira Cabral, pelas sugestões durante o exame de qualificação e pela participação como membro titular da banca examinadora.

À Prof. Dra. Ana Silvia Prata Soares, pela disponibilidade em participar como membro titular da banca examinadora.

À Universidade Estadual Paulista (UNESP / IBILCE) por ter proporcionado a realização de um grande sonho.

À FAPESP pela bolsa de estudos.

Aos professores da pós-graduação, por todos os ensinamentos e por contribuírem com a minha formação e crescimento profissional.

Aos técnicos de laboratório, em especial ao Newton, pela paciência e ajuda constante.

Aos amigos de pós-graduação, Juliane, Kivia, Marina, Jaqueline, Fábria, Poliana, Victor, pelo apoio e amizade.

Aos colegas de laboratório, pelo convívio, discussões acadêmicas, momentos de descontração e pela ajuda e apoio constante.

Às pessoas que mais amo e admiro, meus pais Ailton e Domingas, que sempre me incentivaram nos estudos e nunca mediram esforços para proporcionar o melhor aos filhos. Muito obrigado pelo amparo e carinho, pela dedicação na educação dos filhos, pelo exemplo de bondade, responsabilidade e respeito.

Ao Angelo, meu noivo que tanto amo, que sempre esteve disposto a me ajudar em tudo. Muito obrigado pelo amor infinito, pelo carinho, compreensão, companheirismo verdadeiro e incentivo. Por ser meu amigo, meu cúmplice, meu admirador, me fazendo tão feliz.

Aos meus irmãos Rafael e Leila, pelos momentos felizes, pelas risadas e brincadeiras, pelo incentivo e apoio constantes e às minhas irmãs Célia, Natália, Frida e Paula pela torcida.

À minha família, pela confiança e incentivo prestados em todos os momentos, pela torcida permanente.

À minha segunda família, Sr. Armando, D. Wilma, por todos os momentos juntos, por serem pessoas tão especiais e pela torcida permanente.

E, finalmente, a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	09
LISTA DE FIGURAS	11
RESUMO	14
ABSTRACT	15
1. INTRODUÇÃO GERAL E JUSTIFICATIVA	16
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivos específicos.....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1. Microencapsulação.....	20
3.2. Métodos de microencapsulação.....	23
3.2.1. Microencapsulação por coacervação complexa.....	24
3.2.2. Microencapsulação por spray drying.....	26
3.2.3. Microencapsulação por liofilização.....	28
3.3. Oleoresina de cúrcuma.....	30
3.4. Agentes encapsulantes.....	33
3.4.1. Gelatina.....	34
3.4.2. Colágeno hidrolisado.....	35
3.4.3. Goma arábica.....	37
3.5. Comportamento reológico.....	38
3.6. Temperatura de transição vítrea (Tg).....	39
4. MATERIAL E MÉTODOS	41
4.1. Material.....	41
4.2. Metodologias.....	41
4.2.1. Produção de microcápsulas de gelatina / goma arábica por coacervação complexa.....	41
4.2.2. Produção de microcápsulas de gelatina / colágeno hidrolisado.....	44
4.2.3. Efeito do uso de ultrassom na etapa de emulsificação.....	47
4.2.4. Caracterização das microcápsulas – seleção para o teste de estabilidade.....	48
4.2.4.1. Umidade.....	48
4.2.4.2. Morfologia das microcápsulas.....	48

4.2.4.3. Eficiência de encapsulação (EE%).....	49
4.2.4.4. Solubilidade das microcápsulas.....	50
4.2.5. Comportamento Reológico das matrizes encapsulantes.....	50
4.2.6. Temperatura de transição vítrea.....	51
4.2.7. Testes de estabilidade à luz.....	51
4.2.8. Análise dos resultados.....	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1. Obtenção do material liofilizado.....	53
5.1.1. Produção de microcápsulas de gelatina / goma arábica por coacervação complexa.....	53
5.1.2. Produção de microcápsulas de gelatina / colágeno hidrolisado.....	53
5.2. Caracterização das microcápsulas liofilizadas.....	58
5.2.1. Morfologia das microcápsulas de gelatina / goma arábica coacervadas liofilizadas.....	62
5.2.2. Morfologia das microcápsulas de gelatina / colágeno hidrolisado liofilizadas.....	65
5.2.3. Eficiência de encapsulação (EE%).....	67
5.2.3.1. Eficiência de encapsulação das microcápsulas de gelatina / goma arábica coacervadas liofilizadas.....	68
5.2.3.2. Eficiência de encapsulação das microcápsulas de gelatina/colágeno hidrolisado liofilizadas.....	70
5.3. Morfologia das microcápsulas classificadas para os testes de estabilidade.....	71
5.4. Testes de estabilidade da cor à luz no material obtido por liofilização.....	74
5.5. Testes de estabilidade da cor à luz no material obtido por spray dryer.....	80
5.6. Comportamento reológico das matrizes encapsulantes.....	86
5.7. Temperatura de transição vítrea (Tg).....	88
6. CONCLUSÕES.....	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92

LISTA DE TABELAS

Capítulo 3

Tabela 3.1. Faixas de tamanho de partículas obtidos de acordo com os métodos de encapsulação.....	21
Tabela 3.2. Agentes encapsulantes utilizados para ingredientes alimentícios..	22
Tabela 3.3. Métodos de preparação de microcápsulas.....	23

Capítulo 4

Tabela 4.1. Condições utilizadas na produção de microcápsulas coacervadas..	43
Tabela 4.2. Sistemas de produção das microcápsulas por coacervação complexa.....	44
Tabela 4.3. Concentrações dos polímeros de parede.....	45
Tabela 4.4. Parâmetros da secagem em spray dryer.....	47

Capítulo 5

Tabela 5.1. Umidade, rendimento e solubilidade de microcápsulas coacervadas, elaboradas com 2,5 % de concentração de polímeros de parede. Sistema 1 (25 % de recheio); Sistema 2 (50 % de recheio), Sistema 3 (75 % de recheio) e Sistema 4 (100 % de recheio).....	59
Tabela 5.2. Umidade, rendimento e solubilidade de microcápsulas coacervadas, elaboradas com 5,0 % de concentração de polímeros de parede. Sistema 5 (25 % de recheio); Sistema 6 (50% de recheio), Sistema 7 (75 % de recheio) e Sistema 8 (100 % de recheio).....	59
Tabela 5.3. Umidade, rendimento e solubilidade de microcápsulas coacervadas, elaboradas com 7,5 % de concentração de polímeros de parede. Sistema 9 (25 % de recheio); Sistema 10 (50 % de recheio), Sistema 11 (75 % de recheio) e Sistema 12 (100 % de recheio).....	60
Tabela 5.4. Umidade, rendimento e solubilidade de microcápsulas dos sistemas A, B, C: microcápsulas com 30 % de sólidos totais e 15 % (em massa) de recheio em relação ao total de sólidos, variando a concentração de gelatina em 0, 2 e 4 %, respectivamente e B (US), (corresponde ao Sistema B com tratamento com ultrassom).....	61
Tabela 5.5. Umidade, rendimento e solubilidade de microcápsulas dos sistemas D, E e F: microcápsulas com 20 % de sólidos totais e 15 % (em massa) de recheio em relação ao total de sólidos, variando a concentração de gelatina em 0, 2 e 4 %, respectivamente.....	62

Tabela 5.6. Eficiência de Encapsulação dos Sistemas 1, 2, 3 e 4 (2,5% de concentração de material de parede).....	69
Tabela 5.7. Eficiência de Encapsulação dos Sistemas 5, 6, 7 e 8 (5,0% de concentração de material de parede).....	69
Tabela 5.8. Eficiência de Encapsulação dos Sistemas 9, 10, 11 e 12 (7,5% de concentração de material de parede).....	69
Tabela 5.9. Eficiência de Encapsulação dos Sistemas A, B e C (30% de sólidos).....	70
Tabela 5.10. Eficiência de Encapsulação dos Sistemas D, E e F (20% de sólidos).....	71
Tabela 5.11. Caracterização das micropartículas de oleoresina de cúrcuma liofilizadas no instante inicial.....	74
Tabela 5.12. Parâmetros de cor de microcápsulas de oleoresina de cúrcuma liofilizadas durante armazenamento a 25 °C sob incidência de luz.....	79
Tabela 5.13. Eficiência de Encapsulação dos Sistemas B e B (US) (30% de sólidos totais, 2% de gelatina) obtidos por spray dryer.....	80
Tabela 5.14. Caracterização das micropartículas de oleoresina de cúrcuma obtidas por spray dryer no instante inicial.....	81
Tabela 5.15. Parâmetros de cor de oleoresina de cúrcuma encapsulada por spay durante armazenamento a 25 °C sob incidência de luz.....	85
Tabela 5.16. Faixa de temperatura de transição vítrea dos Sistemas 4 e 6.....	89

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 3

Figura 3.1. Modelo esquemático de microencapsulação por coacervação complexa.....	25
Figura 3.2. Modelo esquemático de spray dryer.....	27
Figura 3.3. Estrutura básica de um liofilizador.....	30
Figura 3.4. Estrutura de curcominóides da cúrcuma.....	31
Figura 3.5. Curcumina em pó e rizomas de açafrão.....	32
Figura 3.6. Estrutura repetida da gelatina, responsável pela estrutura em tripla hélice.....	35

Capítulo 4

Figura 4.1. Fluxograma de produção das microcápsulas por coacervação.....	42
Figura 4.2. Fluxograma de produção das microcápsulas com parede de gelatina/colágeno hidrolisado.....	44

Capítulo 5

Figura 5.1. Microcápsulas coacervadas secas, elaboradas com 2,5 % de concentração de polímeros de parede. Sistema 1 (25 % de recheio); Sistema 2 (50 % de recheio), Sistema 3 (75 % de recheio) e Sistema 4 (100 % de recheio).....	54
Figura 5.2. Microcápsulas coacervadas secas, elaboradas com 5,0 % de concentração de polímeros de parede. Sistema 5 (25 % de recheio); Sistema 6 (50 % de recheio), Sistema 7 (75 % de recheio) e Sistema 8 (100 % de recheio).....	55
Figura 5.3. Microcápsulas coacervadas secas, elaboradas com 7,5 % de concentração de polímeros de parede. Sistema 9 (25 % de recheio); Sistema 10 (50 % de recheio), Sistema 11 (75 % de recheio) e Sistema 12 (100 % de recheio).....	56
Figura 5.4. Sistemas A, B e C: microcápsulas com 30 % de sólidos totais e 15 % (em massa) de recheio em relação ao total de sólidos, variando a concentração de gelatina em 0, 2 e 4 %, respectivamente.....	57
Figura 5.5. Sistemas D, E e F: microcápsulas com 20 % de sólidos totais e 15 % (em massa), de recheio em relação ao total de sólidos, variando a concentração de gelatina em 0, 2 e 4 %, respectivamente.....	58

Figura 5.6. Imagens obtidas por microscopia ótica de microcápsulas coacervadas reidratadas, com aumento de 640 vezes, elaboradas com 2,5 % de concentração de polímeros de parede. Sistema 1 (25 % de recheio); Sistema 2 (50 % de recheio), Sistema 3 (75 % de recheio) e Sistema 4 (100 % de recheio).....	63
Figura 5.7. Imagens obtidas por microscopia ótica de microcápsulas coacervadas reidratadas, com aumento de 640 vezes, elaboradas com 5,0 % de concentração de polímeros de parede. Sistema 5 (25 % de recheio); Sistema 6 (50 % de recheio), Sistema 7 (75 % de recheio) e Sistema 8 (100 % de recheio).....	64
Figura 5.8. Imagens obtidas por microscopia ótica de microcápsulas coacervadas reidratadas, com aumento de 640 vezes, elaboradas com 7,5 % de concentração de polímeros de parede. Sistema 9 (25 % de recheio); Sistema 10 (50 de % recheio), Sistema 11 (75 % de recheio) e Sistema 12 (100 % de recheio).....	65
Figura 5.9. Imagens obtidas por microscopia ótica das microcápsulas reidratadas, com aumento de 640 vezes. Sistemas A, B e C: microcápsulas com 30 % de sólidos totais e 15 % (em massa) de recheio em relação ao total de sólidos, variando a concentração de gelatina em 0, 2 e 4 %, respectivamente.....	66
Figura 5.10. Imagens obtidas por microscopia ótica de microcápsulas reidratadas, com aumento de 640 vezes. Sistemas D, E e F: microcápsulas com 20 % de sólidos totais e 15 % (em massa) de recheio em relação ao total de sólidos, variando a concentração de gelatina em 0, 2 e 4 %, respectivamente.....	67
Figura 5.11. Micropartículas coacervadas dos Sistemas 4 e 6, com aumento de 500 vezes, obtidas por liofilização.....	72
Figura 5.12. Micropartículas dos Sistemas B e B (US), com aumento de 500 vezes, obtidas por liofilização.....	73
Figura 5.13. Micropartículas dos Sistemas B e B (US), com aumento de 500 vezes, obtidas por spray dryer.....	73
Figura 5.14. Diferença na coloração apresentada pelo Sistema 4 após exposição à luz por 35 dias.....	75
Figura 5.15. Alterações na retenção de curcumina total nos Sistemas 4, 6, B e B(US) durante estocagem a 25°C com exposição à luz.....	76
Figura 5.16. Alterações globais de cor em nos Sistemas 4, 6, B e B (US) durante estocagem a 25°C com exposição à luz.....	78
Figura 5.17. Alterações na retenção de curcumina total nos Sistemas B e B (US) durante estocagem a 25°C com exposição à luz.....	82
Figura 5.18. Alterações globais de cor em nos Sistemas B e B (US) obtidos por spray dryer durante estocagem a 25°C com exposição à luz.....	84

Figura 5.19. Soluções de gelatina / colágeno hidrolisado contendo 20% de sólidos totais. Símbolos abertos = G' e símbolos fechados = G'' . A) 2% gelatina. B) 4% de gelatina..... 87

Figura 5.20. Soluções de gelatina / colágeno hidrolisado contendo 30% de sólidos totais. Símbolos abertos = G' e símbolos fechados = G'' . A) 2% gelatina. B) 4% de gelatina..... 87

Figura 5.21. Soluções de colágeno hidrolisado nas concentrações de A) 20% e B) 30%. Símbolos abertos = G' e símbolos fechados = G'' 88

RESUMO

A cúrcuma (*Curcuma longa* L.) é originária do sudeste asiático, pertencente à família das Zingiberaceae. Depois de secos, os rizomas da cúrcuma podem ser submetidos a processos de extração, dando origem a óleos essenciais ou ao seu principal pigmento, a curcumina, um corante amarelo usado na indústria de alimentos para conferir cor e sabor. A curcumina é solúvel em etanol e outros solventes orgânicos, porém é insolúvel em meio aquoso, além de apresentar instabilidade em relação a diversos fatores físicos e ambientais, como à luz, ao pH e às altas temperaturas. Com o duplo objetivo de aumentar a estabilidade do pigmento e de suas propriedades funcionais, seja durante seu armazenamento ou durante a vida de prateleira dos alimentos nos quais seja utilizado como ingrediente, bem como facilitar sua utilização em meios aquosos, neste trabalho foi estudada a microencapsulação de oleoresina de cúrcuma utilizando misturas de gelatina / goma arábica e gelatina / colágeno hidrolisado como matrizes encapsulantes e empregando como métodos de secagem a liofilização e a secagem por aspersão (spray drying). Foram determinadas as proporções de agente encapsulante e oleoresina mais adequadas ao processo e as microcápsulas foram analisadas em relação à eficiência de encapsulação, morfologia, solubilidade e estabilidade à luz. Foram produzidos doze sistemas por coacervação complexa para cápsulas de gelatina / goma arábica, cuja eficiência de encapsulação variou entre 49 e 73 %, sendo classificados os sistemas com 2,5% de material de parede e 100 % de recheio (Sistema 4) e com 5,0 % de material de parede e 50% de recheio (Sistema 6) para os testes de estabilidade à luz, no qual o Sistema 4 foi o mais estável. Nos seis sistemas produzidos para microcápsulas de gelatina / colágeno hidrolisado os valores de eficiência de encapsulação variaram entre 17 e 57 %, sendo que o que continha 30 % de sólidos totais (28% de colágeno hidrolisado e 2 % de gelatina) – Sistema B – seguiu para os testes de estabilidade à luz, juntamente com outra amostra no qual este mesmo sistema foi submetido à aplicação de ultrassom na etapa de emulsificação (Sistema B (US)), demonstrando que o Sistema B (US) foi o mais estável. Os Sistemas B e B(US) também foram submetidos à secagem por spray dryer e tiveram valores de eficiência de encapsulação de 46,49 % e 75,39 %, respectivamente. No teste de estabilidade à luz foi constatado que o Sistema B(US) foi o mais estável também para este método de secagem, confirmando que o uso do ultrassom incrementa significativamente o valor da eficiência de encapsulação, o que condiz com a maior retenção de curcumina total observada.

Palavras chave: Microencapsulação, Coacervação, Estabilidade, Ultrassom.

ABSTRACT

Turmeric (*Curcuma longa* L.) is indigenous to Southeast Asia, belonging to the family Zingiberaceae. After drying, the rhizomes of turmeric may be subjected to extraction processes, resulting in essential oils or their main pigment, curcumin, a yellow dye used in the food industry to impart color and flavor. Curcumin is soluble in ethanol and other organic solvents but insoluble in aqueous medium, in addition to be unstable with respect to various physical and environmental factors such as light, pH and high temperatures. With the dual aim of increasing the stability of the pigment and its functional properties, either during storage or during shelf life of foods in which it is used as an ingredient, and to facilitate the use in aqueous medium, it was studied the microencapsulation of turmeric oleoresin using mixtures of gelatin / arabic gum and gelatin / hydrolyzed collagen as arrays employing as encapsulants and the drying methods freeze and spray drying. Proportions of oleoresin and encapsulating agent more suited to the process were determined and the microcapsules were analyzed for the encapsulation efficiency, morphology, solubility and stability to light. Twelve systems were produced by complex coacervation to capsules of gelatin / arabic gum, whose encapsulation efficiency ranged from 49 to 73 %. The systems with 2.5 % of wall material and 100 % of filling (System 4) and the one with 5.0 % of wall material and 50 % of filling (System 6) were classified for the tests of stability to light, in which the System 4 was more stable. In the six systems to produce microcapsules with gelatin / hydrolyzed collagen the encapsulation efficiency values ranged from 17 to 57 %, and which contained 30% total solids (28 % of hydrolyzed collagen and 2 % of gelatin) - System B - followed to test of stability to light, together with another sample in which this same system was subjected to the application of ultrasound in the emulsification step (System B (US)), demonstrating that the System B (U.S.) was more stable. Systems B and B (US) were also subjected to spray drying and had encapsulation efficiency values of 46.49 % and 75.39 % respectively. In the test of light stability was found that System B (US) was also more stable to this drying method, confirming that the use of ultrasound increases significantly the value of the encapsulation efficiency, which is consistent with the greater retention of total curcumin that was observed.

Keywords: Microencapsulation, Coacervation, Stability, Ultrasound.

1. INTRODUÇÃO GERAL E JUSTIFICATIVA

No Brasil, o padrão de desenvolvimento observado nas últimas três décadas propiciou o aparecimento de um mercado de alimentos elaborados, cuja diversificação e sofisticação refletem a condição sócio-econômica de uma parcela da população que se torna significativa ao mercado, em termos de poder aquisitivo. Além disso, o intenso marketing das indústrias de alimentos vem provocando mudanças radicais nos hábitos de consumo da população urbana através das campanhas de publicidade. Considera-se o setor de insumos o principal indutor de inovações tecnológicas na indústria de alimentos (LEMOS, 1999).

A cor é um atributo de fundamental importância para ingredientes e produtos alimentícios e desempenha um importante papel sob o ponto de vista sensorial e de aceitação por parte dos consumidores (SOWBHAGYA et al., 2005).

De acordo com sua origem, os pigmentos alimentícios podem ser classificados como naturais, idênticos aos naturais ou sintéticos (SOWBHAGYA et al., 2005). As fortes restrições impostas pelo mercado ao uso de corantes sintéticos têm motivado sua crescente substituição por pigmentos naturais. No entanto, além de mais caros que os sintéticos, os pigmentos naturais são muito instáveis quimicamente (AZEREDO, 2005).

Oleoresinas são misturas de compostos como óleos voláteis, materiais resinosos e graxos não voláteis, pigmentos e outros ingredientes ativos, extraídos por solventes adequados (FERREIRA, 1991).

O açafrão (*Curcuma longa L.*) é uma planta tropical nativa da Ásia meridional, da família Zingiberaceae. Dos seus rizomas é extraído o pigmento fenólico denominado curcumina, um corante amarelo muito suscetível à luz e instável em pH > 7 (CECILIO FILHO et al., 2000).

A oleoresina da cúrcuma também sofre degradação oxidativa. Vários de seus pigmentos se decompõem sob exposição ao oxigênio; grupos hidroxila são convertidos a cetonas instáveis, que por sua vez se decompõem em compostos incolores de cadeias curtas (KSHIRSAGAR et al., 2009). Além disso, a curcumina é solúvel em etanol e em outros solventes orgânicos, porém é insolúvel em meio aquoso, o que dificulta sua aplicação em determinados sistemas alimentícios. Tais

dificuldades podem ser superadas pela microencapsulação da curcumina ou da oleoresina de cúrcuma.

A microencapsulação pode ser definida como um processo no qual uma membrana envolve pequenas partículas de sólido, líquido ou gás com o objetivo de proteger o material das condições adversas do meio, tais como luz, umidade, oxigênio e interações com outros compostos, estabilizando o produto, aumentando a vida útil e promovendo a liberação controlada do encapsulado em condições pré-estabelecidas (SANTOS; FÁVARO-TRINDADE; GROSSO, 2005).

Existem várias técnicas que podem ser utilizadas para microencapsulação de ingredientes alimentícios, sendo que a seleção do método é dependente da aplicação que será dada à microcápsula, tamanho desejado, mecanismo de liberação e propriedades físico-químicas tanto do material ativo, quanto dos agentes encapsulantes. De uma forma geral, a diferença está no tipo de envolvimento do material de recheio pelo agente encapsulante (JACKSON & LEE, 1991; RÉ, 2000).

Microencapsulação por coacervação é realizada pela separação de fases de um ou vários hidrocolóides a partir da solução inicial e a deposição subsequente da fase coacervada recém-formada em todo o ingrediente ativo, suspenso ou emulsionado no mesmo meio de reação (NORI et al., 2011).

Embora os estudos de encapsulação já se encontrem em estágio avançado com relação aos compostos de aroma, ainda são limitados em relação a outras classes de compostos. De acordo com Giese (apud SANTOS; FÁVARO-TRINDADE; GROSSO, 2005), os pigmentos páprica, urucum e cúrcuma são mais estáveis na forma encapsulada do que na forma livre. Trabalhos publicados sobre a microencapsulação de oleoresinas, incluindo alho, páprica, curcuminoides e curcumina, sugerem o uso de goma arábica, emulsificantes e diluentes como materiais de parede (KSHIRSAGAR et al., 2009). As proteínas podem estabilizar as gotas de emulsões formadas durante a etapa de homogeneização devido às suas interações com a água, com pequenos íons e com outros compostos na interface óleo/água, e desempenham papel importante, pois, de um lado, possuem baixa tensão superficial entre as interfaces formadas durante o processo de emulsificação e, por outro lado, formam uma camada monomolecular ao redor das partículas dispersas, exercendo um papel estabilizador ao reduzir o grau de coalescência. Em emulsões alimentícias, a estabilidade é usualmente conseguida através da aplicação de proteínas no papel dos principais agentes estabilizantes.

O material usado como encapsulante deve ter boa solubilidade em água, propriedades emulsificantes, ser passível de secagem e apresentar baixa viscosidade mesmo em alta concentração de sólidos. Geralmente uma única matriz encapsulante não possui todos esses requisitos e esforços têm sido realizados no sentido de encontrar misturas adequadas de proteínas e polissacarídeos em diferentes proporções (KAUSHIK; ROOS, 2007).

A gelatina é amplamente utilizada na indústria farmacêutica para encapsulação de medicamentos por suas excelentes propriedades de formação de películas, boa solubilidade em água, por ser biodegradável e formar uma fina e densa rede após a secagem (WANG et al., 2009).

A goma arábica é o material mais freqüentemente utilizado como material de parede para microencapsulação de aromas devido à sua solubilidade, baixa viscosidade, características de emulsificação e boa retenção de compostos voláteis (MADENE et al., 2006). Por outro lado, a goma arábica é relativamente cara e sua disponibilidade e custo estão sujeitos a flutuações de mercado, de modo que se recomenda a busca por alternativas de substituição (CHARVE & REINESCIUS, 2009; KAUSHIK; ROOS, 2007; MADENE et al., 2006). Esse fato justifica a mistura da goma arábica como outro tipo de polímero como, por exemplo, a gelatina, um polímero de baixo custo e grande disponibilidade no Brasil.

O colágeno hidrolisado é um composto protéico submetido a um grau de hidrólise diferente daquele utilizado na produção de gelatina. Ao contrário da gelatina, o colágeno hidrolisado não forma gel. É solúvel em água e apresenta baixas viscosidades, mesmo quando em altas concentrações, além de apresentar boas propriedades emulsificantes. Marfil (2010) verificou que o colágeno hidrolisado pode ser adicionado à gelatina sem prejudicar a formação de géis, aumentando o teor protéico sem interferir significativamente na força do gel. Ao mesmo tempo, observou que o aumento da proporção de colágeno hidrolisado em relação à gelatina aumenta a opacidade dos géis formados. Essas propriedades poderiam ser benéficas no processo de microencapsulação de pigmentos, uma vez que a baixa viscosidade pode favorecer a eficiência da atomização na etapa de secagem, ao mesmo tempo em que a maior opacidade da matriz encapsulante pode contribuir para a proteção do pigmento em relação à luz.

2. OBJETIVOS

Com base nas considerações anteriores, o objetivo geral deste trabalho foi estudar a microencapsulação de oleoresina de cúrcuma utilizando misturas de gelatina / goma arábica e gelatina / colágeno hidrolisado como matrizes encapsulantes e empregando como métodos de secagem a liofilização e a secagem por aspersão (*spray drying*).

2.1. Objetivos específicos

- 1) Otimizar as proporções de material encapsulante (misturas de gelatina/goma arábica e gelatina/colágeno hidrolisado) e encapsulado (oleoresina de cúrcuma) quanto à eficiência de encapsulação e propriedades da matriz encapsulante (viscosidade e temperatura de transição vítrea), levando em consideração o método de secagem a ser utilizado.
- 2) Avaliar o efeito da aplicação de ultrassom durante a etapa de emulsificação do pigmento na matriz encapsulante.
- 3) Avaliar as condições de processo da microencapsulação por liofilização e por *spray drying* que propiciem as melhores propriedades das microcápsulas
- 4) Estudar as características das microcápsulas obtidas, avaliando as seguintes propriedades: morfologia das microcápsulas, solubilidade, tamanho das partículas, cor e estabilidade à luz.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Microencapsulação

Encapsulação é a tecnologia de recobrir partículas sólidas ou pequenas gotas de material líquido ou gasoso, formando cápsulas em miniatura, as quais podem liberar seu conteúdo em taxas controladas sob condições específicas. Tais microcápsulas podem apresentar tamanhos variando desde frações de micron até vários milímetros, em diferentes formas, dependendo dos materiais e métodos utilizados em sua preparação. O material externo é o agente encapsulante, enquanto o ingrediente interno é o material ativo. A indústria de alimentos utiliza a microencapsulação por várias razões, sendo as principais citadas a seguir (MADENE et al., 2006; SANTOS et al., 2005, AZEREDO, 2005; SHAHIDI; HAN, 1993).

- Transformar líquidos em sólidos para uso em sistemas secos.
- Reduzir a reatividade do material ativo em relação ao ambiente (luz, oxigênio e umidade).
- Diminuir as taxas de evaporação (compostos voláteis) ou transferência de massa do material ativo para o ambiente.
- Melhorar as condições de manuseio do material ativo através da redução da higroscopicidade, prevenção da formação de aglomerados, dispersão uniforme do material ativo em misturas, principalmente quando em pequenas quantidades, dando-lhe dimensões e superfície similares às dos demais componentes, e manutenção da integridade de sua estrutura.
- Controlar a liberação do material ativo até o estímulo apropriado.
- Mascaram o sabor e o odor do material ativo.

As definições e empregos da microencapsulação têm sido ampliados, devido às novas necessidades que a indústria de alimentos apresenta em propriedades cada vez mais complexas nas formulações, que muitas vezes só podem ser conferidas através da microencapsulação (GOUIN, 2004).

A denominação do produto final de um processo de encapsulação depende do tamanho das partículas resultantes. São denominadas microcápsulas quando seu

tamanho se situa na faixa de 0,2 a 5.000 μm , macrocápsulas quando possuem tamanhos superiores a 5.000 μm , e nanocápsulas quando são menores que 0,2 μm (DESAI; PARK, 2005; AZEREDO, 2005). A Tabela 3.1 mostra as faixas de tamanhos de partículas produzidas por diferentes métodos de encapsulação.

Tabela 3.1. Faixas de tamanho de partículas obtidos de acordo com os métodos de encapsulação (BARBOSA-CANOVAS et al., 2005)

Método de encapsulação	Faixa de tamanhos (μm)
Spray drying	20-150
Extrusão Centrífuga	125-3000
Fluidização	50-10000
Extrusão	700-6000
Coacervação	1-500

A composição do agente encapsulante, o qual é basicamente um material com capacidade para formar filmes, é o principal determinante das propriedades funcionais das microcápsulas. Alguns tipos de materiais utilizados como encapsulantes são apresentados na Tabela 3.2. A capacidade dos carboidratos de absorver voláteis ou de retê-los fortemente durante o processo de secagem tem importantes aplicações na encapsulação de aromas, tornando-os os materiais de maior emprego como agentes encapsulantes (CHARVE; REINESCIUS, 2009; SHAHIDI; HAN, 1993).

A microencapsulação de pigmentos engloba o desenvolvimento da tecnologia e do processo. Tem havido progressos nesta área devido à atuação das empresas fornecedoras de pigmentos destinados a todos os campos de aplicação, incluindo pigmentos sintéticos e naturais. A microencapsulação real envolve aprisionamento completo das partículas do pigmento em uma rede protetora, que isola e estabiliza o pigmento dos fatores que comumente causam a perda da cor, como a luz, ou de outros fatores que podem causar oxidação ou instabilidade, como mudanças de pH e exposição ao oxigênio.

Tabela 3.2. Agentes encapsulantes utilizados para ingredientes alimentícios (SHAHIDI; HAN, 1993)

Carboidratos	Amido, Maltodextrinas, Xarope de milho, Dextrana, Sacarose, Ciclodextrinas
Celuloses	Carboxi metilcelulose, Metilcelulose, Etilcelulose, Nitrocelulose, Acetilcelulose, Acetato-ftalato de celulose, Acetato-butirato-ftalato de celulose
Gomas	Goma acácia, Ágar, Alginato de sódio, Carragena
Lipídeos	Ceras, Parafina, Cera de abelha, Ácido triesteárico, Diglicerídeos, Monoglicerídeos, Óleos, Gorduras, Óleos hidrogenados
Proteínas	Glúten, Caseína, Gelatina, Albumina, Hemoglobina, Peptídeos

No caso dos pigmentos, mais do que no caso de outros ingredientes, o mecanismo de liberação é, frequentemente, uma das limitações a serem consideradas. O aspecto visual do alimento, no ponto de compra ou antes do consumo, tem importância fundamental. A proteção fornecida pela encapsulação depende da matriz encapsulante, da eficiência do recobrimento e do momento exato da liberação do pigmento, a qual pode ocorrer por solubilização, mudanças de temperatura ou fratura das microcápsulas. Para que o pigmento mantenha sua função de conferir cor ao produto mesmo quando as microcápsulas estejam íntegras, a matriz encapsulante deve ser transparente e as microcápsulas devem ser muito pequenas. Diversos materiais de parede são convenientes para encapsulação de pigmentos, incluindo carboidratos, gomas, fosfolipídios e proteínas. A microencapsulação é uma área de grande potencial para a proteção de pigmentos, sejam eles sintéticos, idênticos aos naturais, ou naturais. Com o contínuo avanço na disponibilidade de novos materiais e novas tecnologias, espera-se que, no futuro, a maioria dos pigmentos passe a ser protegida pela microencapsulação (DOWNHAM; COLLINS, 2000).

Entre os métodos utilizados para caracterização das microcápsulas e posterior avaliação do processo de microencapsulação se incluem: as microscopias ótica e eletrônica de varredura, que avaliam as estruturas gerais (externa e interna); raios-X e a análise térmica, que avaliam a estrutura fina; a microscopia e a análise

de diâmetro médio e distribuição de tamanho de partículas; a cromatografia e os métodos espectroscópicos, que avaliam a composição da parede e do recheio, entre outros (THIES, 1995).

A caracterização morfológica das microcápsulas é uma análise essencial, pois através dela pode-se observar visualmente se ocorreu a formação das microcápsulas, a integridade das paredes e também a distribuição de tamanho das mesmas e do material encapsulado (ROSENBERG; TALMON, KOPELMAN, 1988).

3.2. Métodos de microencapsulação

Diversas técnicas são usadas na fabricação de microcápsulas, podendo ser classificadas como métodos físicos, químicos ou físico-químicos de acordo com a Tabela 3.3 (SHAHIDI; HAN, 1993). O processo utilizado depende grandemente das propriedades do agente encapsulante, bem como das limitações do material ativo (KING, 1995).

O uso de ultrassom na etapa de emulsificação durante a encapsulação de ingredientes alimentícios mostrou-se capaz de aumentar a estabilidade do material encapsulado e diminuir o tamanho das micro ou nanocápsulas obtidas (LERTSUTTHIWONG et al., 2008; MONGENOT; CHARRIER; CHALIER, 2000).

Tabela 3.3. Métodos de preparação de microcápsulas (SHAHIDI; HAN, 1993)

Métodos Físicos	Métodos Químicos	Métodos Físico-Químicos
Spray drying Spray chilling Cobertura por spray em leito fluidizado Extrusão Extrusão centrífuga em múltiplos orifícios Co-cristalização Liofilização	Inclusão molecular Polimerização interfacial	Coacervação (separação em fase aquosa) Envolvimento por lipossomas Separação em fase orgânica

3.2.1. Microencasulação por coacervação complexa

O termo coacervação vem do latim “co” e “acervus” significando união e agregação de partículas e foi usado primeiramente por Bungenberg de Jong e Kruyt em 1928 para descrever o fenômeno de separação espontânea de fases que ocorre quando polieletrólitos são misturados em um meio aquoso (VANDERGAER, 1974; TOLSTOGUZOV, 1991; THIES, 1995; MENGER et al., 2000; DUCEL et al., 2004; STRAUSS; GIBSON, 2004).

A coacervação é uma interação baseada na complexação que ocorre como resultado da mistura de soluções de biopolímeros com cargas opostas, formando complexos, que por repulsão do solvente precipitam, formando duas fases, sendo uma delas chamada de “rica em polímeros” contendo o coacervado precipitado e outra chamada “pobre em polímeros” na qual permanece o solvente da solução (BACHTSI; KIPARISSIDES, 1996; STOTT; WILLIAMS; BARRY, 1996; REMUNAN-LOPEZ; BODMEIER, 1996; TOLSTOGUZOV, 1991; SCHMITT et al., 1998; WANG et al., 1999; WANG et al., 2000; HASHIDZUME; OHARA; MORISHIMA, 2002; DICKINSON, 2003; STRAUSS; GIBSON, 2004).

O processo baseia-se na formação de uma emulsão (quando a fase dispersa é um líquido) ou dispersão (quando a fase dispersa é um sólido) do recheio na solução da mistura polimérica. Com a alteração das condições do meio para promover a coacervação (pH, força iônica, temperatura) ocorre a deposição do complexo ao redor dessas estruturas, formando um filme ou matriz sólidos, responsáveis pela retenção, proteção e liberação controlada do recheio (BACHTSI; KIPARISSIDES, 1996; TOLSTOGUZOV, 1991; REMUNÑAN-LOPEZ; BODMEIER, 1996; SCHMITT et. al., 1998).

A Figura 3.1 apresenta um esquema geral do processo de coacervação complexa, onde a gelatina é empregada como um dos constituintes do sistema.

Os biopolímeros ideais para serem empregados na coacervação complexa são aqueles que apresentam propriedades coloidais hidrofílicas, densidades de cargas adequadas e cadeias lineares. Alguns exemplos de biopolímeros passíveis de ser utilizados são: gelatinas, alginatos, albuminas, caseína, ágar, gomas e pectinas (VANDERGAER, 1974; THIES, 1995). Diversos sistemas de materiais de

parede já foram avaliados no processo de coacervação complexa, mas o mais estudado e compreendido é o sistema gelatina / goma arábica (GOUIN, 2004).

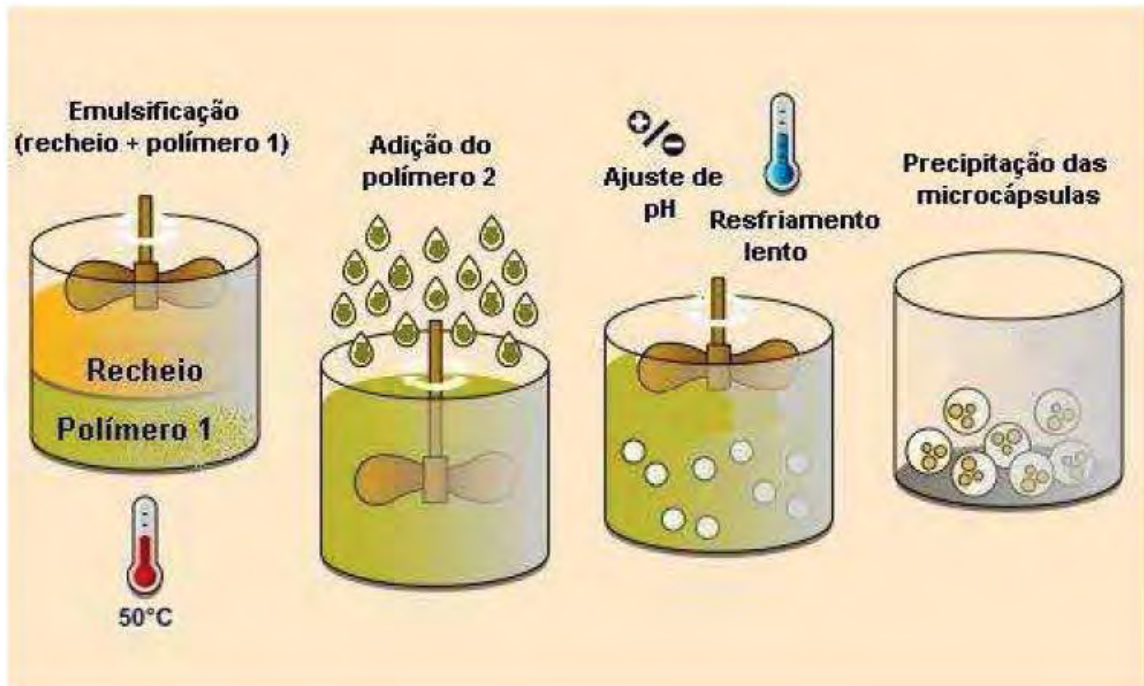


Figura 3.1. Modelo esquemático de microencapsulação por coacervação complexa (ROCHA, 2009).

A coacervação complexa utilizando o par gelatina / goma arábica só é possível em pH abaixo do ponto isoelétrico da gelatina. É nesse pH que a gelatina se torna positivamente carregada, mas a goma arábica continua negativamente carregada. O material a ser encapsulado é emulsionado na gelatina e então a goma é adicionada ao sistema. O pH é ajustado para que se forme o coacervado e a temperatura é reduzida para que as paredes da microcápsula se formem e ocorra separação de fase, após o que as partículas podem ser separadas e manuseadas. Por fim, as microcápsulas são coletadas e secas (THIES, 1995; SCHERI; MARQUEZ; MARTUCCI, 2003).

As micropartículas coacervadas são desidratadas, para que se estenda o tempo de estocagem das mesmas e para que se torne viável seu uso em produtos desidratados. Para isso podem ser utilizados os seguintes métodos de secagem: liofilização, secagem em estufa, remoção da água por solventes e secagem em

condições ambientes. Um problema desses métodos é que a maioria não permite a obtenção de partículas individualizadas, interferindo no tamanho do produto final e nas propriedades de liberação do recheio. Já com o uso de secagem em *spray dryer* é possível a obtenção de partículas individualizadas, porém, a baixa resistência física da parede restringe a aplicação desse processo para a secagem (THIES, 1995; BURGESS; PONSART, 1998).

3.2.2. Microencapsulação por spray drying

A secagem por spray drying, também chamada de atomização, é definida pela transformação de um material fluido (solução, dispersão ou pasta) em partículas secas (pó) pela aspersão desse fluido em um meio de secagem aquecido (normalmente o ar) (RÉ, 1998). Este processo é uma operação contínua que envolve a atomização do fluido e sua mistura com o ar aquecido, evaporação do solvente e separação do produto seco (BUFFO; FINNEY; REINECCIUS, 2002). A Figura 3.2 apresenta o diagrama esquemático de um spray-dryer.

O princípio da microencapsulação por spray drying baseia-se na obtenção de uma matriz que retém o composto de interesse na sua estrutura, que normalmente é do tipo “esponja”, ou seja, com o núcleo disperso ao longo da mesma (TEUNOU; PONCELET, 2002).

A formação da micropartícula por spray drying ocorre pela rápida perda de umidade da gotícula aspergida pelo atomizador e a consequente formação de uma matriz rígida composta pelo material de parede. A eficiência na retenção do recheio está associada a parâmetros do processo como temperatura de secagem e tamanho de gotícula formada, características do material de parede, como temperatura de transição vítrea, tamanho das moléculas e características do recheio como polaridade, pressão de vapor, tamanho de molécula (RÉ, 1998; CARDOSO, 2000; REINECCIUS, 1988). A retenção do recheio envolve também um fenômeno de difusão seletiva (RÉ, 1998) onde numa primeira fase, o recheio se difunde na solução do material de parede. Com a rápida perda da umidade e o início da formação da matriz, o coeficiente de difusão do recheio, comparado ao da água,

através da mesma, começa a diminuir rapidamente e assim ocorre a retenção, em paralelo à formação da parede da cápsula. As microcápsulas formadas pelo processo de spray drying apresentam tamanhos variando entre 10 e 100 μm (BUFFO ET AL et al., 2002).

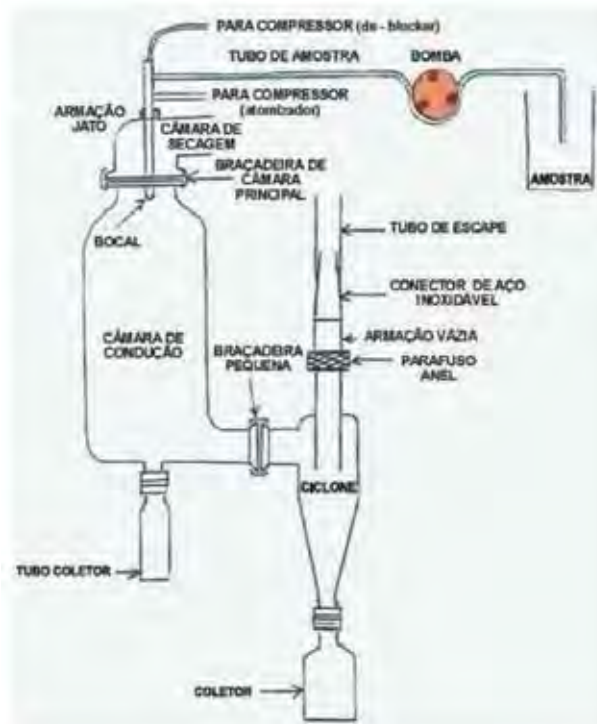


Figura 3.2. Modelo esquemático de *spray dryer* (VALDUGA; BATTESTIN; FINZER, 2003).

Esse processo pode ser utilizado, inclusive, para materiais termo-sensíveis, desde que a secagem seja muito rápida e o material de cobertura seja aquecido a temperaturas menores que 100 °C, porém, perdas podem ocorrer (JACKSON; LEE, 1991). A secagem por spray drying também se mostrou adequada para a microencapsulação de materiais biológicos, inclusive micro-organismos (FÁVARO-TRINDADE; GROSSO, 2002).

Associações entre processos de produção de microcápsulas vêm sendo empregadas para melhorar as propriedades e diversificar o uso das mesmas. Cápsulas formadas por processos como gelificação iônica, coacervação, inclusão molecular (ciclodextrinas), dentre outros, vêm sendo desidratadas por processos de

spray dryer e liofilização, muitas vezes com o propósito de aumentar a estabilidade ao armazenamento, melhorar a manuseabilidade e aplicabilidade das mesmas e, em alguns casos, visando alterações em propriedades de liberação do recheio (LAMPRECHT; SCHAEFER; LEHR, 2001; ONEDA; RÉ, 2003; BURGESS; PONSART, 1998; MARTINS, 2003).

Entre as variáveis do processo de secagem, destacam-se os de ordem operacional do equipamento, tais como: temperatura do ar de entrada e de saída, fluxo de ar, distribuição de temperatura e umidade e tempo de residência; os de ordem estrutural: geometria da câmara e tipo de ciclone e as variáveis relativas ao material a ser microencapsulado: viscosidade, solubilidade e estabilidade da solução/suspensão/emulsão formada (RÉ, 1998; CARDOSO, 2000; TEUNOU; PONCELET, 2002).

Hidrocolóides como gelatina, gomas vegetais, amidos, dextrinas e proteínas não-geleificantes, geralmente são utilizados como agentes encapsulantes neste processo (SHAHIDI; HAN, 1993; JACKSON; LEE, 1991).

3.2.3. Microencapsulação por liofilização

A liofilização é um processo delicado de conservação devido a baixas temperaturas em que a secagem ocorre. Consiste na secagem de um produto previamente congelado no qual a maior parte da água é removida por sublimação (PITOMBO, 1998; GIOIELLI; PITOMBO, 1998). O método gera produtos de excelente qualidade, uma vez que minimiza as alterações associadas a altas temperaturas (AZEREDO, 2005).

É um processo de não-equilíbrio, está sob controle cinético e envolve estados vítreos meta-estáveis ao invés de equilíbrio termodinâmico de fases (FRANKS, 1991). Portanto, o entendimento da liofilização está relacionado às questões estruturais, como as transições vítreas e os fenômenos reológicos (PITOMBO, 1989).

Na microencapsulação por liofilização a umidade da emulsão congelada é retirada por sublimação, sob vácuo e baixa umidade; o resultado é um tipo de

esponja seca, que pode facilmente ser reduzida a pó (FODA et al., 1970; DO et al., 1975). A mudança de estado físico da água pode resultar em produtos com maior suscetibilidade a oxidação (DESOBRY; NETTO, LABUZA, 1997).

Uma das maiores limitações da liofilização é a sua longa duração. As causas desse problema são o baixo desempenho de transferência de calor no interior do produto e as baixas pressões de trabalho, que fazem com que o principal mecanismo de transferência de calor seja a radiação, uma vez que existe pouca convecção e uma baixa condução entre as superfícies de contato sob vácuo (HAMMAMI; RENÉ, 1997). Segundo Koroishi (2005), a liofilização é um processo caro, que apresenta uma taxa de secagem relativamente baixa. A utilização de energia para a sublimação e para a remoção do vapor de água da câmara é que constitui um fator de alto custo.

Um sistema de liofilização é constituído basicamente de uma câmara a vácuo, um condensador, um compressor e a bomba de vácuo como apresentado na Figura 3.3. O condensador, em forma de serpentinas, condensa o vapor liberado pelo alimento transformando-o em gelo e a bomba de vácuo remove vapores não condensáveis.

O congelamento inicial do material geralmente é conduzido de forma independente do liofilizador propriamente dito, sendo o material já congelado introduzido diretamente na câmara de vácuo. Três estágios distintos caracterizam o processo de liofilização: o estágio de congelamento, o estágio de secagem primária e o estágio de secagem secundária.

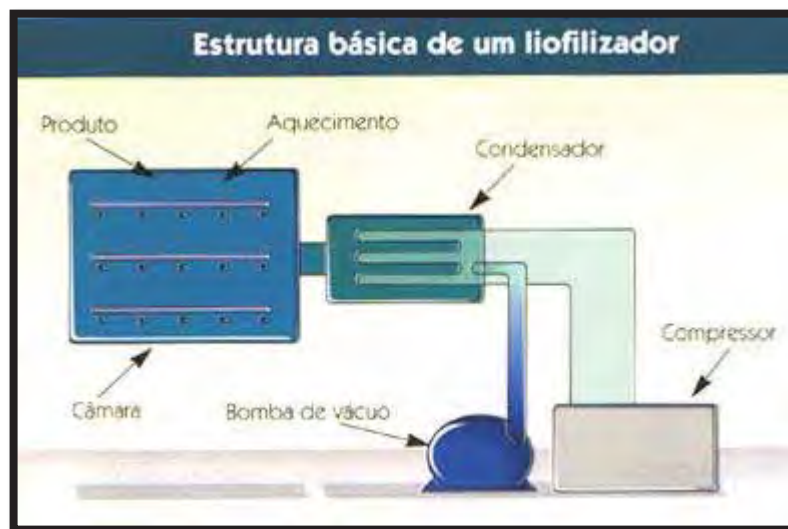


Figura 3.3. Estrutura básica de um liofilizador (VITAL; LUZ; LIMA, 2003).

3.3. Oleoresina de Cúrcuma

Os materiais utilizados como recheio das microcápsulas podem estar em qualquer estado físico e qualquer material que necessite de proteção, isolamento ou liberação controlada pode ser microencapsulado (JACKSON; LEE, 1991).

Entre os materiais que podem ser encapsulados, para aplicação na indústria alimentícia, incluem-se óleos, vitaminas, aminoácidos, hidrolisados protéicos, ácidos, aromatizantes, edulcorantes, minerais, corantes, enzimas e micro-organismos (JACKSON; LEE, 1991; AUGUSTIN et al., 2001; FÁVARO-TRINDADE, PINHO; ROCHA, 2008).

Neste trabalho, o material ativo a ser encapsulado é a oleoresina de cúrcuma. O princípio corante da cúrcuma foi isolado no século 19 e foi denominado curcumina. A denominação curcuminóides se refere a um grupo de compostos fenólicos presentes na cúrcuma, os quais são quimicamente relacionados ao seu principal ingrediente, a curcumina. Três curcuminóides foram isolados da cúrcuma: curcumina, desmetoxi-curcumina e bis-desmetoxi-curcumina, mostrados na Figura 3.4. A avaliação de curcuminóides totais pode ser feita em extrato alcoólico dos rizomas em pó por medida da densidade óptica em seu comprimento de onda de

máxima absorvância, 420 a 425 nm. A curcumina é um pó cristalino amarelo-laranja, como mostra a Figura 3.5, insolúvel em água e éter, mas solúvel em etanol e ácido acético glacial. A cúrcuma também fornece de 2 a 6 % de óleo volátil, composto principalmente das cetonas sesquiterpênicas turmerona e ar-turmerona (JAYAPRAKASHA et al., 2005; CHASSAGNEZ et al., 1997).

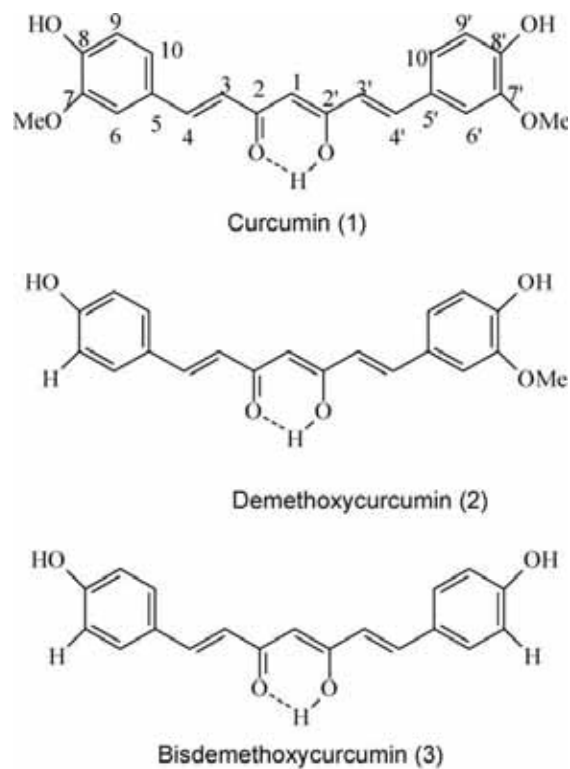


Figura 3.4. Estrutura de curcuminóides da cúrcuma (*Curcuma longa* L.) (JAYAPRAKASHA et al., 2005)



Figura 3.5. Curcumina em pó e rizomas de açafrão.

Alguns estudos demonstram que a curcumina é instável em $\text{pH} > 7$, sendo que a faixa de $4 \leq \text{pH} \leq 7$ é a que proporciona maior estabilidade à molécula, enquanto que em $\text{pH} > 7$, a velocidade de degradação é significativamente maior. Em relação à temperatura, observou-se que até $100\text{ }^\circ\text{C}$ não houve perda significativa de curcumina. Entretanto, a $125\text{ }^\circ\text{C}$ a degradação do pigmento pode atingir de 15 a 25 % em relação aos teores iniciais. No entanto, a luz é apontada como o fator de maior significância sobre a degradação da curcumina, sendo responsável por cerca de 30 % de perda do pigmento após 30 dias de exposição, enquanto se constatou 1,8 % de degradação pela ação exclusiva do oxigênio (CECILIO FILHO et al., 2000).

Lertsutthiwong et al. (2008) avaliaram o processo de formação de microcápsulas de óleo de cúrcuma usando alginato como material de parede e verificaram que a aplicação de ultrassom durante a etapa de emulsificação foi fundamental para reduzir o tamanho das nanocápsulas.

De acordo com Kshirsagar et al. (2009), o uso da oleoresina de cúrcuma apresenta vantagens sobre o uso da cúrcuma moída, no entanto tais vantagens são sobrepujadas pela sensibilidade da oleoresina a fatores como luz, calor, oxigênio e condições alcalinas. Esses autores estudaram a encapsulação da oleoresina de cúrcuma em maltodextrina por spray drying e concluíram que a estabilidade das

microcápsulas pode ser melhorada com a adição de 1 % de pululana à goma arábica durante a emulsificação.

3.4. Agentes Encapsulantes

Os agentes encapsulantes são basicamente materiais formadores de filmes que podem ser selecionados de uma ampla variedade de polímeros naturais e sintéticos (RUNGE, 2001; SHAHIDI; HAN, 1993). O tipo de material apropriado para a encapsulação é muito dependente do tipo de material a ser encapsulado, considerando a hidrofiliabilidade ou hidrofobicidade, solubilidade, etc., assim como do sistema a ser aplicado, se é sólido ou líquido, por exemplo (RUNGE, 2001). O processo utilizado para a formação das microcápsulas é também um parâmetro a ser considerado (JACKSON; LEE, 1991; MARQUARDT, 1992).

Muitos materiais podem ser utilizados como cobertura para as microcápsulas, entre eles a goma arábica, agar, alginato e carragena; os carboidratos amido, dextrinas e sacarose; as celuloses carboximetilcelulose, acetilcelulose, nitrocelulose; os lipídeos parafina, mono e diglicérides, óleos e gorduras; os materiais inorgânicos sulfato de cálcio e silicatos; as proteínas glúten, caseína, gelatina e albumina (JACKSON; LEE, 1991).

Uma encapsulação eficiente é particularmente dependente do desempenho do agente encapsulante que deve apresentar as seguintes funções: proteger o componente ativo ou núcleo da oxidação, da luz, da umidade e do contato com outras substâncias no armazenamento; prolongar o tempo de vida-de-prateleira; prevenir a perda dos componentes voláteis encapsulados; resultar em um produto final com escoamento livre, de fácil manuseio e que se incorpore em alimentos secos (KING; TRUBIANO; PERRY, 1976). Consegue cumprir estas funções o agente encapsulante que tiver propriedades emulsificantes; que forme facilmente a película envolvente; que tenha baixa viscosidade em altas concentrações de sólidos, apresente baixa higroscopicidade, seja econômico, de sabor agradável e de fácil obtenção. Um único material encapsulante não engloba todas estas propriedades,

por isso, na prática, utilizam-se combinações de materiais encapsulantes e/ou modificadores (SHAHIDI; HAN, 1993).

Rosenberg; Talmon; Kopelman (1985) observaram que para se conseguir o benefício dos ingredientes microencapsulados é necessário que se faça a escolha certa do material de parede e da técnica de encapsulação para um determinado material a ser recoberto, além do entendimento de como o material está organizado e protegido pelas microcápsulas, sendo também importante o entendimento dos efeitos das condições ambientais na estrutura e no comportamento do sistema microencapsulado.

3.4.1. Gelatina

A dissociação térmica ou química das cadeias polipeptídicas do colágeno forma o produto conhecido como gelatina. O colágeno insolúvel é convertido em gelatina solúvel por tratamentos hidrolíticos. A principal propriedade da gelatina é sua capacidade de formar géis estáveis em temperaturas menores que 40 °C, desde que a concentração de gelatina na solução seja no mínimo de 1 %; em certos casos, essa transição sol-gel é reversível (NEKLYUDOV, 2003). Os géis de gelatina contêm ligações cruzadas ou “zonas de junção” formadas pelo retorno parcial à configuração “ordenada” de tripla hélice similar às seqüências do colágeno original, separadas ao longo do contorno da cadeia por resíduos peptídicos em conformação “desordenada” (ROSS-MURPHY, 1998; RENARD; VAN DE VELDE; VISSCHERS, 2006). As propriedades da gelatina dependem do método de produção (ácido ou básico), de sua origem, do tipo e número de aminoácidos e da massa molar (COESTER et al., 2000).

Uma gelatina típica contém 14 % de umidade, 84 % de proteína e 2 % de cinzas (RIX, 1990). A proteína consiste de uma mistura de aminoácidos, dos quais glicina, prolina e hidroxiprolina são os mais abundantes. Moléculas de gelatina contêm repetidas seqüências de glicina-X-Y, onde X e Y são frequentemente os aminoácidos prolina e hidroxiprolina (Figura 3.6). As repetidas sequencias de aminoácidos de forma regular são necessárias para a formação da estrutura em

tripla hélice na gelatina e em outras proteínas da família do colágeno. Essa estrutura é que afere a habilidade de formar gel, sendo os segmentos em tripla hélice a base para as ligações cruzadas e a formação da rede tridimensional (CLARK et al., 1990).

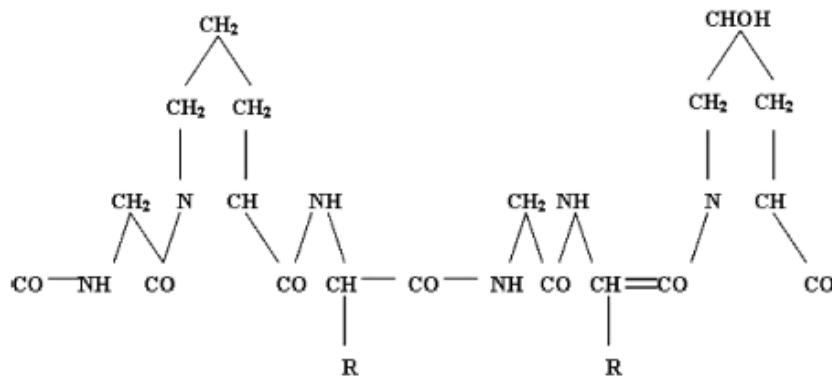


Figura 3.6. Estrutura repetida da gelatina, responsável pela estrutura em tripla hélice (BUREY, et al., 2008)

As gelatinas possuem caráter anfótero, sendo que se apresentam negativamente carregadas acima de seu ponto isoelétrico e carregadas positivamente abaixo dele. (IMESON; LEDWARD; MITCHELL., 1997; BERTAN, 2003).

Em geral, a gelatina é um ótimo candidato para a produção de microesferas por suas boas características de formação de películas, com boas propriedades plastificantes e de aderência (ESPOSITO et al., 1996). Seu caráter anfótero permite seu emprego na técnica de microencapsulação por coacervação (SHAHIDI; HAN, 1993).

3.4.2. Colágeno Hidrolisado

O colágeno é o componente principal dos tecidos conjuntivos, incluindo o tendão, as cartilagens, a pele e os tecidos vasculares.

As moléculas do colágeno (massa molar de 300.000) são hélices triplas com cerca de 300 nm de comprimento e 1,5 nm de diâmetro. A integridade mecânica das moléculas de colágeno nos tecidos é frequentemente melhorada pela associação das moléculas de colágeno em uma forma fibrilar específica e bem estabelecida, uma vez que pode ser facilmente visualizada por microscopia eletrônica. Essa forma fibrilar, onde cada molécula de colágeno está fortemente conectada à molécula vizinha, confere ao material uma alta resistência mecânica, uma vez que a força aplicada pode ser transmitida e distribuída entre as moléculas através dessas conexões. Entretanto, se o colágeno nativo for transformado em colágeno solúvel por hidrólise enzimática, ácida ou alcalina, essa resistência mecânica é perdida (FIGUEIRÓ et al., 2004; WESS; ORGEL, 2000).

A molécula de colágeno é composta de três cadeias polipeptídicas com sequências repetidas de forma GLI-X-Y ao longo de seu comprimento, onde X e Y são quaisquer resíduos de aminoácidos. Nas três cadeias que compõem o colágeno, duas são iguais e uma diferente. Cada cadeia tem 1014 resíduos associados em sequências de tripeptídeos. Cada cadeia é uma hélice levógira e as três se enrolam em uma super hélice dextrógira para dar a conformação final. O corpo principal de uma cadeia de colágeno contém uma glicina a cada três resíduos, mas existem regiões nos extremos que não apresentam essa periodicidade e são designadas como telopeptídeos. Por exemplo, o colágeno bovino tem 1014 resíduos com uma glicina a cada três posições, porém, tem 16 aminoácidos no extremo amino terminal (telopeptídeo N) e 25 no extremo carboxi terminal (telopeptídeo C) sem esta regularidade. Supõe-se que a estrutura dos telopeptídeos seja globular, embora sua conformação exata ainda seja desconhecida (OLIVO; SHIMOKOMAKI, 2002; WESS; ORGEL, 2000).

Embora a gelatina perca sua habilidade de formar gel quando se hidrolisa, o mercado está em expansão para tais produtos. Os hidrolisados de colágeno são preparados através de hidrólise enzimática controlada da gelatina, seguida de esterilização, concentração e secagem por aspensão, de modo que sua composição é muito similar à da proteína nativa (89 - 93 % de proteína, 2 % de cinzas e 5 - 9 % de água). Ao contrário de outras proteínas, o colágeno hidrolisado não possui sabor amargo e, desta maneira, pode ser usado em uma ampla variedade de produtos; possui uma viscosidade na faixa de 20 a 50 mPa.s em solução com 35 % de sólidos,

a 25 °C. É solúvel em água e pode ser usado como suplemento nutricional, agente ligante, agente espumante, emulsificante e carreador (PHILLIPS; WILLIAMS, 2000).

3.4.3. Goma Arábica

A goma arábica é um biopolímero obtido do exsudado da árvore acácia, da família Leguminosae, originária do Egito e de uso milenar. Esta goma é amplamente utilizada como aditivo alimentar. A estrutura química da goma arábica corresponde a um complexo polissacarídeo que contém pequenas quantidades de material nitrogenado. O polissacarídeo é uma cadeia ramificada, com massa molar que pode variar de 47.000 a 3.000.000 g/mol. O material nitrogenado é de caráter proteico e corresponde a até 10% da massa total. Dessa forma, a goma arábica é denominada como um complexo proteico-arabinogalactano. A fração proteica é constituída por 400 resíduos aminoácídicos, com 18 aminoácidos diferentes, dos quais 50 % correspondem a hidroxiprolina, serina e prolina, e se considera que muito provavelmente a união ao polissacarídeo ocorra pela hidroxiprolina unida a resíduos de arabinose. A goma arábica possui características estruturais que lhe permite ser adsorvida em superfícies lipofílicas, atuar como colóide protetor e, ainda, como um bom agente formador de películas; adicionalmente, apresenta baixa viscosidade e comportamento newtoniano em concentrações inferiores a 35 %. De fato, a goma arábica é um dos materiais formadores de película mais efetivos para microencapsulação (LOPERA et al., 2009; KAUSHIK; ROOS, 2007).

Esta goma é inodora, quase insípida, insolúvel em álcool etílico, mas solúvel em água e apresenta baixa viscosidade quando comparada a outros polissacarídeos de massa molar similar. Sabe-se que a goma é negativamente carregada acima de pH 2,2 e dissolve-se facilmente quando agitada em água. Ela é a única entre as gomas alimentícias que apresenta alta solubilidade e baixa viscosidade em solução, facilitando o processo de atomização (ROSENBERG; TALMON, KOPELMAN, 1990). Soluções com até 50% de concentração podem ser feitas, mas nesta concentração a dispersão apresenta características de gel (BE MILLER; WHISTLER, 1996).

A goma arábica é um dos agentes encapsulantes mais utilizados devido às suas propriedades de emulsificante e estabilizante, alta solubilidade, baixa viscosidade e pela ação protetora contra a oxidação de voláteis, durante processamento e estocagem (BUFFO; FINNEY, REINECCIUS, 2001; SANCHEZ et al., 2002).

3.5. Comportamento reológico

Os ensaios reológicos sob cisalhamento oscilatório de baixa amplitude ou também chamados de ensaios reológicos dinâmicos, podem ser utilizados para determinação das propriedades viscoelásticas dos alimentos (RAO, 1999; MOHSENIN, 1986).

A rampa de frequência é, provavelmente, o método mais comum de teste oscilatório porque mostra como o comportamento da viscosidade e da elasticidade dos materiais muda com a taxa de aplicação da deformação ou da tensão. Neste teste, a frequência é aumentada enquanto a amplitude (tensão ou deformação) é mantida constante. Rampas de frequência são usualmente utilizadas para comparação de diferentes produtos ou para comparação do efeito da adição de ingredientes e/ou processos de tratamento na viscoelasticidade dos alimentos. Os materiais usualmente apresentam características mais parecidas aos sólidos em altas frequências (STEFFE, 1996).

Quando se realiza uma varredura de frequência, mantendo-se a temperatura constante, pretende-se avaliar a estrutura do sistema com base nas curvas dos módulos de armazenamento (G') e de dissipação (G'') (TELIS; KIECKBUSCH, 1997; TELIS; TELIS-ROMERO; GABAS, 2005).

Quando se trabalha com soluções diluídas, os valores de G'' são maiores que G' por toda a faixa de frequência, sendo que nas maiores concentrações a diferença entre os módulos tende a diminuir. Para soluções concentradas, as curvas de G' e G'' se interceptam durante a varredura de frequência mostrando comportamento parecido ao dos sólidos nas frequências mais altas. Segundo Steffe (1996), o ponto em que as curvas se interceptam ocorre quando $G' = G''$ e, este ponto corresponde

a um ângulo de fase igual a $\pi/4$. Quando se trata de um gel, os valores de G' serão significativamente maiores que G'' por toda a faixa de frequência estudada.

3.6. Temperatura de transição vítrea (T_g)

Como a estabilidade de alimentos é principalmente dependente do conteúdo de água e a temperatura de transição vítrea é também altamente sensível a este parâmetro, o conceito de transição vítrea é visto como uma excelente ferramenta para compreender os mecanismos de processos em produtos alimentícios e para o controle de sua estabilidade (RIGHETTO, 2003).

A temperatura de transição vítrea é considerada uma temperatura de referência: abaixo da T_g , espera-se que o alimento seja estável; acima desta temperatura, a diferença entre a T_g e a temperatura de estocagem é que controla a velocidade das alterações físicas, químicas e biológicas do alimento. Conhecendo-se os efeitos da temperatura e da umidade sobre o estado físico e a difusão em matrizes amorfas de alimentos, pode-se estabelecer as relações existentes entre a composição do alimento e as condições de armazenamento (ROOS, 1995b).

O conhecimento atual sobre transição vítrea é essencialmente fenomenológico, muito pouco se sabe sobre os aspectos teóricos, sendo que mais recentemente maior esforço tem sido direcionado para o entendimento da natureza do estado vítreo. Estudos mostram que, em vários materiais alimentícios e biológicos, os sólidos estão em um estado amorfo metaestável que é muito sensível a mudanças na temperatura e no conteúdo de umidade. Frequentemente, o estado amorfo é o resultado da remoção de água por desidratação ou congelamento. A matriz amorfa pode existir como um material vítreo muito viscoso ou como uma estrutura amorfa “gomosa” ou “borrachuda” (COLLARES; FINZER, 2002).

O estado vítreo é uma forma da matéria que mantém a estrutura, energia e volume de um líquido, mas, cujas mudanças na energia e no volume com a temperatura são similares, em magnitude, às das de um sólido cristalino.

Um material vítreo é formado quando um líquido típico, com uma estrutura molecular desordenada, é resfriado abaixo de sua temperatura de fusão do equilíbrio

cristalino (T_m) ou temperatura de congelamento, a uma taxa suficientemente alta, de modo a não permitir a cristalização do líquido. A temperatura de transição vítrea é específica para cada material e é afetada por três principais fatores: o material plasticizante, a massa molecular e a composição. (COLLARES; FINZER, 2002).

Baseado em conceitos da ciência dos polímeros sintéticos, um plasticizante é definido como um “material incorporado em um polímero para aumentar sua viabilidade, flexibilidade e extensibilidade”. A água é um exemplo de um plasticizante que afeta a T_g de polímeros completamente amorfos e ambos, T_g e T_m , de polímeros parcialmente cristalinos (LEVINE; SLADE, 1992). A água age como um plasticizante de materiais alimentícios amorfos, e o conteúdo de água define a localização de T_g . A plasticização pela água é típica de carboidratos de baixa massa molecular, oligossacarídeos, polissacarídeos e proteínas (ROOS, 1995a).

A temperatura de transição vítrea (T_g) pode ser usada para o desenvolvimento de processos, equipamentos, embalagens adequadas e condições de estocagem para a máxima estabilidade do produto alimentício (ROOS, 1995a).

A manipulação adequada da transição vítrea, portanto, auxilia no desenvolvimento de novos produtos alimentícios e leva ao melhor controle de qualidade e melhor utilização dos ingredientes dos alimentos. Isso envolve o conhecimento dos parâmetros que podem influenciar na temperatura (T_g), onde essa transição vítrea ocorre (COLLARES; FINZER, 2002).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

Oleoresina de cúrcuma OC-50 (Corantes Naturais, Agro-Industrial Olímpia Ltda., Olímpia, Brasil) como material ativo encapsulado. Polímeros de parede: gelatina extraída de pele bovina, com força de gel de 240 bloom, colágeno hidrolisado Hidrogel (Gelita, Mococa, Brasil) e goma arábica (Synth, Brasil).

4.2. Metodologias

4.2.1. Produção de microcápsulas de gelatina / goma arábica por coacervação complexa

A metodologia utilizada para a obtenção das micropartículas por coacervação complexa pode ser observada no fluxograma da Figura 4.1 e foi baseada no trabalho de ROCHA (2009). A solução de gelatina e a oleoresina de cúrcuma foram misturadas em agitador Ultra-Turrax (IKA T25 D, Staufen, Alemanha) a 15.000 rpm, por 5 minutos, a fim de se obter uma emulsão. Em seguida, a emulsão foi misturada à solução de goma arábica em agitador magnético, adicionando-se água (o dobro do volume do sistema). O pH foi ajustado para $4,0 \pm 0,01$, com ácido clorídrico (0,5 M). Durante todo o processo a temperatura foi controlada e mantida a $50 \pm 3^{\circ} \text{C}$.

O sistema foi mantido sob agitação magnética durante o resfriamento (em banho de gelo) até atingir 10°C , depois foi protegido da luz com cobertura de papel alumínio e acondicionado em refrigerador a 3°C por 24 horas para a completa precipitação das partículas. Para a secagem do material foi retirado o excesso de água. O coacervado foi disposto em bandejas de alumínio cobertas com tampas laminadas e levado ao congelamento, em ultra freezer modelo FV 500 (Liobrás, São Carlos, Brasil) a -40°C por 24 horas. A secagem foi realizada por liofilização.

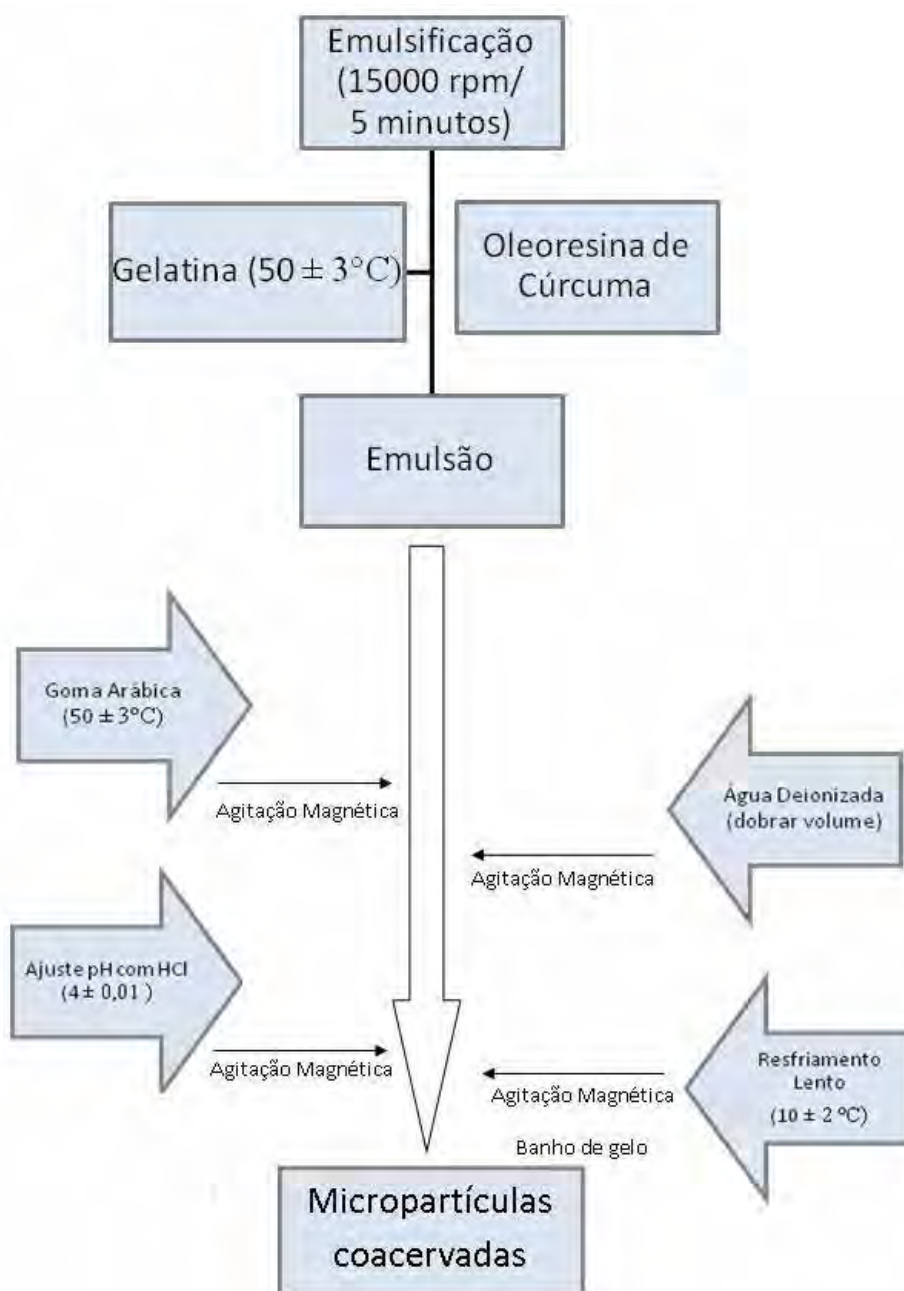


Figura 4.1. Fluxograma de produção das microcápsulas por coacervação.

As amostras permaneceram no liofilizador modelo L101 (Liobrás, São Carlos, Brasil) por 72 horas à temperatura $\leq -40^{\circ}\text{C}$ (temperatura no compressor) e pressão de aproximadamente $50 \mu\text{Hg}$. Retiradas do liofilizador, as amostras foram maceradas em almofariz, protegidas da iluminação e armazenadas em dessecador.

A Tabela 4.1 descreve as condições de produção das microcápsulas que foram baseadas no trabalho de ROCHA (2009), que estudou diferentes condições de produção de micropartículas de licopeno coacervadas utilizando gelatina e goma arábica como materiais de parede.

Tabela 4.1: Condições utilizadas na produção de microcápsulas coacervadas.

Emulsificação recheio-gelatina	Ultra-Turrax (15000 rpm / 5 minutos)
Agitação durante o processo	Agitador magnético
Temperatura durante o processo	50 ± 3 °C
pH de coacervação	4,00 ± 0,01
Temperatura final de resfriamento	10 °C
Decantação das micropartículas	Geladeira: 3 °C / 24 horas

Os sistemas diferiram entre si em relação à concentração das soluções de polímeros de parede (2,5; 5,0; 7,5 %) e à quantidade de recheio em relação ao peso total de polímeros de parede (25, 50, 75, 100 %), resultando em doze sistemas, descritos na Tabela 4.2. A proporção entre os dois materiais de parede foi mantida em 1:1 para todos os sistemas. A escolha desses valores foi baseada no trabalho realizado por ROCHA (2009) e ALVIM (2005) que estudaram diferentes concentrações de recheio e parede.

Tabela 4.2: Sistemas de produção das microcápsulas por coacervação complexa.

Sistema	Solução de polímeros de Parede (%)	Quantidade de recheio em relação à parede (%)
1	2,5	25
2	2,5	50
3	2,5	75
4	2,5	100
5	5,0	25
6	5,0	50
7	5,0	75
8	5,0	100
9	7,5	25
10	7,5	50
11	7,5	75
12	7,5	100

Para a avaliação dos sistemas foram consideradas a morfologia e a solubilidade das microcápsulas, além da eficiência de encapsulação (%EE).

4.2.2. Produção de microcápsulas de gelatina / colágeno hidrolisado

A mistura gelatina/colágeno hidrolisado foi preparada utilizando-se duas concentrações de sólidos totais: 20 % e 30 % em massa. Para cada um desses teores de sólidos totais foram preparadas dispersões de colágeno e de gelatina em separado. Os níveis de concentração avaliados são apresentados na Tabela 4.3. Cada sistema continha material de recheio (oleoresina de cúrcuma) numa proporção de 15 % em massa em relação ao total de sólidos.

Tabela 4.3. Concentrações dos polímeros de parede.

Sistema	Gelatina (%)	Colágeno (%)	Recheio
30 % de sólidos			15% em relação ao total de sólidos
A	0	30	
B	2	28	
C	4	26	
20% de sólidos			
D	0	20	
E	2	18	
F	4	16	

A quantidade requerida de gelatina para cada sistema foi dissolvida em água deionizada a 60 °C, enquanto que a de colágeno foi diluída à temperatura ambiente, sempre com o auxílio do bastão de vidro. Preparadas as soluções dos biopolímeros individuais, estas foram misturadas e pesadas, de modo que a massa contida ao final fosse de 100g; caso contrário, foi adicionada à dispersão a quantidade de água deionizada necessária para completar 100 g de solução. O fluxograma deste processo está apresentado na Figura 4.2.

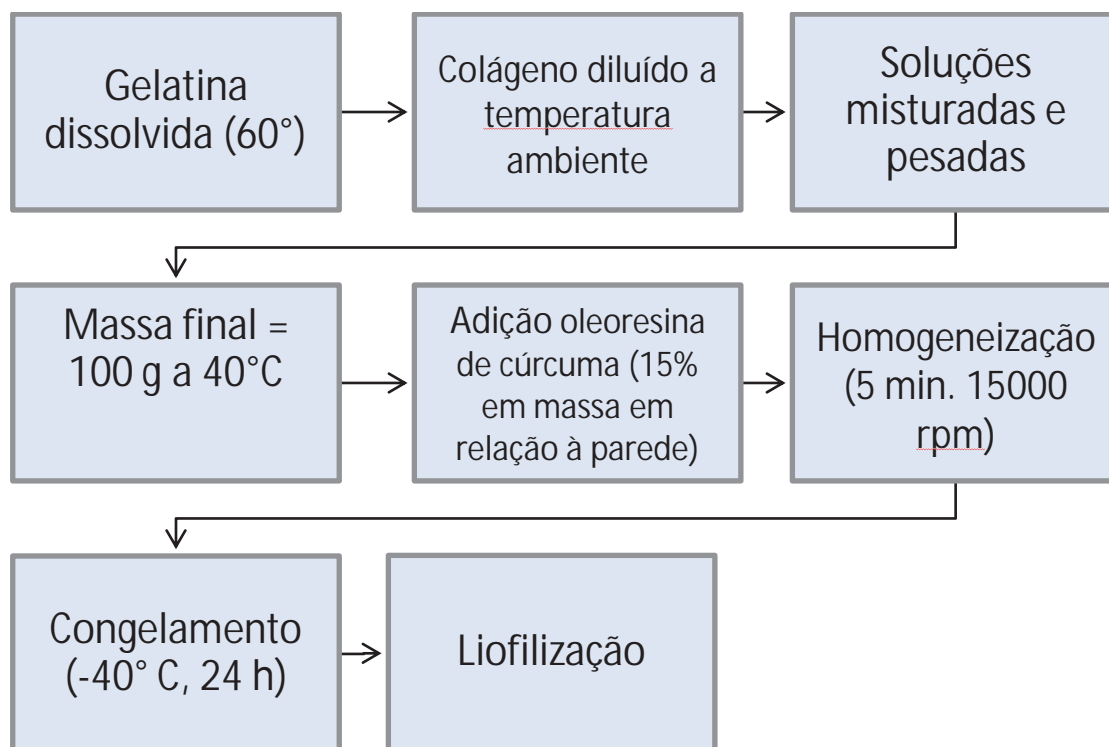


Figura 4.2. Fluxograma de produção das microcápsulas com parede de gelatina/colágeno hidrolisado.

Após este procedimento, a mistura apresentou uma temperatura de cerca de 40 °C, então foi adicionada a oleoresina de cúrcuma na concentração de 15% em massa em relação à concentração total de biopolímeros de parede. Em seguida, os sistemas foram homogeneizados em Ultra-Turrax por 5 minutos a 15000 rpm.

Para a secagem do material:

- Os sistemas A, B, C, D, E e F foram dispostos em bandejas de alumínio e cobertas com tampas laminadas e levados ao congelamento lento, em ultra freezer a -40 °C por 24 horas. A secagem foi realizada por liofilização. As amostras permaneceram no liofilizador por 72 horas. Retiradas do liofilizador, as amostras foram maceradas em almofariz, acondicionadas em embalagens de polietileno de baixa densidade, protegidas da luz e armazenadas em dessecador a temperatura ambiente. Posteriormente, constatando-se que o sistema B seguiria para os testes de estabilidade, foi empregado neste sistema também o uso de ultrassom na etapa de emulsificação, nas

condições apresentadas no item 4.2.3 e posteriormente submetido à liofilização, nas condições já descritas anteriormente.

- O sistema B, que seguiu para o teste de estabilidade, também foi preparado da mesma forma, porém foram preparadas duas amostras e em uma delas houve emprego de ultrassom na etapa de emulsificação. Então, ambas as amostras foram submetidas à secagem por spray dryer em equipamento Mini Spray Dryer B-290 (Buchi, Flawil, Suíça) seguindo os parâmetros apresentados na Tabela 4.4. Após a secagem, as amostras foram recolhidas e acondicionadas em embalagens de polietileno de baixa densidade, protegidas da luz e armazenadas em dessecador a temperatura ambiente.

Tabela 4.4. Parâmetros da secagem em spray dryer.

Temperatura de secagem	170°C
Fluxo de ar	420 L/h
Vazão de alimentação	5 mL/min
Temperatura do ar na saída	84°C
Aspiração	90%

4.2.3. Efeito do uso de ultrassom na etapa de emulsificação

Foi utilizado equipamento de ultrassom Omni Ruptor 4000 (Omni International, Georgia, USA) com sonda de 9.5 mm de diâmetro para a emulsificação do sistema contendo 30% de sólidos totais e 2 % de gelatina, que será identificado como sistema B (US). Esta amostra foi preparada da mesma forma que o sistema B, porém foi utilizado o sistema de ultrassom na etapa de emulsificação por 3 minutos, sem pulso, com potência do equipamento à 60% (180 W) e frequência de 20 kHz. Estes parâmetros foram escolhidos através de testes realizados previamente. O Sistema B (US) foi desidratado tanto pelo processo de liofilização como por spray

dryer; em seguida essas amostras seguiram para o teste de estabilidade a fim de se avaliar os efeitos do uso do ultrassom na emulsificação da amostra em lugar do uso do ultra-turrax, bem como os efeitos do processo de secagem.

4.2.4. Caracterização das microcápsulas – seleção para o teste de estabilidade

4.2.4.1. Umidade

A umidade do material encapsulado, após a saída do liofilizador ou spray dryer, foi determinada gravimetricamente em estufa a 105 °C por 6 horas (AOAC, 1995).

4.2.4.2. Morfologia das microcápsulas

Para avaliar as características morfológicas das microcápsulas foi utilizado um microscópio óptico modelo L – 2000 A (Bioval – São Paulo, Brasil) acoplado a um sistema de captura de imagem para microscópio modelo ST – 2000 (São José do Rio Preto, Brasil) para a obtenção das imagens. Uma pequena quantidade das micropartículas desidratadas foi espalhada em uma lâmina de microscopia, adicionando-se algumas gotas de água para reidratação, o que facilita a obtenção das imagens. Depois a área da lâmina contendo amostra foi recoberta com uma lamínula e visualizada no aparelho de microscopia.

Os sistemas classificados para os testes de estabilidade também foram submetidos à análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em microscópio modelo Digital Scanning Microscope (DSM) 960 (Zeiss, Germany). As imagens foram obtidas pelo programa computacional Digital Image Transfer (DitWin) 1.0 – Departamento de Ciência Metalúrgica e Materiais Puc (Rio de Janeiro, Brasil). Foi utilizada tensão de 20 Kw e Work Distance de 12 mm. Para a análise, as

amostras foram imobilizadas em suportes apropriados com ajuda de fita adesiva e recobertas com ouro em equipamento Sputer Coater modelo SCD 050 (Balzers, Jundiaí, Brasil).

4.2.4.3. Eficiência de encapsulação (%EE)

A eficiência de encapsulação foi determinada de acordo com a metodologia utilizada por KSHIRSAGAR et al. (2009) e foi calculada como a quantidade de curcumina presente nas microcápsulas (CE), em relação à curcumina inicialmente utilizada na produção das mesmas (CT) (Equação 4.1).

Sete miligramas de microcápsulas foram tomados em balão volumétrico de 25 ml e foi completado o volume usando metanol. Este balão foi, então, agitado em agitador de solução por 5 minutos para extrair o material do núcleo das microcápsulas. A solução foi deixada em repouso por duas horas no escuro, para a precipitação do material de parede e o sobrenadante foi então levado para a leitura da absorbância em espectrofotômetro UV –visível modelo SP-22 (Biospectro – São Paulo, Brasil) a 425 nm. O conteúdo de curcumina foi determinado utilizando a curva padrão.

$$EE(\%) = \frac{CE}{CT} \times 100 \quad (4.1)$$

A concentração de curcumina na oleoresina foi determinada pela absorbância a 425 nm de uma solução de oleoresina de cúrcuma em álcool metílico (0,01 mg/mL).

Para a quantificação de curcumina foi construída uma curva de calibração utilizando padrão de curcumina (Acrós Organics, EUA), com pureza de 98%, em concentrações de 0,0012 a 0,0028 mg/mL, nas mesmas condições descritas acima. A partir da linearização da curva obteve-se a equação da curva de calibração (4.2),

apresentando coeficiente de correlação de 0,9907. Assim foi possível calcular a eficiência de encapsulação de cada amostra.

$$y = 161,95x + 0,1036 \quad (4.2)$$

4.2.4.4. Solubilidade das microcápsulas

A solubilidade dos materiais encapsulados foi determinada seguindo procedimento descrito por Cano-Chauca et al. (2005), onde 1 g de amostra foi adicionado a 100 mL de água destilada à 40°C e agitada por 5 minutos em agitador magnético. A solução foi filtrada com papel de filtro e uma alíquota de 20 mL do filtrado foi transferida para placa de Petri previamente tarada sendo, em seguida, aquecida em estufa a 105°C por 5 horas. A porcentagem solubilizada foi calculada por diferença de massa.

Os sistemas que obtiveram melhores resultados quanto à morfologia, eficiência de encapsulação e solubilidade seguiram para os testes de estabilidade.

4.2.5. Comportamento reológico das matrizes encapsulantes

Os ensaios reológicos foram realizados em duplicata para as soluções de material de parede dos sistemas A, B, C, D, E e F, enfatizando que os três primeiros possuíam 20% de sólidos totais, variando a concentração de gelatina em 0, 2 e 4% em cada um, enquanto os três restantes continham 30% de sólidos totais e concentração de gelatina de 0, 2 e 4%. Foi utilizado um reômetro de tensão controlada AR2000EX (TA Instruments, Delaware, USA) com geometria cone e placa (60 mm, gap 52 µm). Foram determinados espectros mecânicos em rampas

de frequências entre 0,1 a 10 rad s⁻¹ com deformação constante de 1 % e temperatura de 20 °C.

4.2.6. Temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea foi determinada para as microcápsulas desidratadas dos sistemas coacervados que seguiram para o teste de estabilidade, ou seja, Sistema 4 e Sistema 6. Foi utilizado um calorímetro diferencial de varredura DSC8000 (Perkin Elmer, Shelton, USA) com leitura entre -50°C a 90°C, e taxa de aquecimento de 20°C/min, utilizando uma cápsula de alumínio vazia como referência. As amostras foram previamente acondicionadas em cápsulas de alumínio e em pequenos recipientes contendo uma massa conhecida, e ficaram expostas à uma solução saturada de cloreto de lítio (LiCl) em recipiente hermético a uma atividade de água (Aw) de 0,11 a 25°C. O material foi pesado a cada 5 dias até que atingisse o equilíbrio, o que foi verificado quando a diferença da última pesagem foi inferior a 5%, o que ocorreu após 22 dias. Então as cápsulas de alumínio foram fechadas hermeticamente. As análises foram realizadas em triplicatas e a Tg calculada como o ponto médio da faixa de temperatura correspondente à transição.

4.2.7. Testes de estabilidade à luz

Amostras dos materiais encapsulados foram acondicionados em embalagens de polietileno de baixa densidade, seladas e armazenadas em câmara de temperatura controlada a 25°C, sob incidência de luz a 3500 lux com uso de lâmpadas fluorescentes de 15 W a uma distância de 16 cm, distribuídas uniformemente pela câmara, assegurando que a iluminação atingisse todas as amostras igualmente, por um período de 35 dias, retirando-se amostras para avaliação a cada 7 dias. Para estudo da estabilidade, foram avaliados os conteúdos

de curcumina total e cor. O conteúdo de curcumina total foi determinado seguindo metodologia descrita por Kshirsagar et al. (2009), já descrita anteriormente.

A análise de cor foi realizada por medidas objetivas da cor em colorímetro Hunter (D25-2, HunterLab, USA) com observador a 10° e iluminante D 65. Foram determinados o parâmetro L (luminosidade) e as coordenadas cromáticas a (+a = vermelho; -a = verde) e b (+b = amarelo, -b = azul). Esses parâmetros foram utilizados para calcular a saturação de cor (C), o ângulo de tonalidade cromática (h) e a diferença global de cor (ΔE) conforme as equações 4.2, 4.3 e 4.4 a seguir.

$$C = \sqrt{(a^2) + (b^2)} \quad (4.2)$$

$$h = \text{tg}^{-1} \left(\frac{b}{a} \right) \quad (4.3)$$

$$\Delta E = \sqrt{[(L_o - L)^2 + (a_o - a)^2 + (b_o - b)^2]} \quad (4.4)$$

4.2.8. Análise dos resultados

Os resultados obtidos das determinações analíticas foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias foram testadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade utilizando o programa Minitab 15 Statistical Software (MINITAB, State College – PA, EUA).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Obtenção do material liofilizado

5.1.1. Produção de microcápsulas de gelatina / goma arábica por coacervação complexa

Foram produzidos doze sistemas de coacervação complexa, identificados como: 1, 2, 3 e 4 com parede 2,5 % e recheios 25, 50, 75 e 100 % em relação ao peso total de polímeros de parede, respectivamente (Figura 5.1); 5, 6, 7 e 8 com parede 5,0 % e recheios 25, 50, 75 e 100 % (Figura 5.2) e sistemas 9, 10, 11 e 12 com parede 7,5 % e recheios 25, 50, 75 e 100 % (Figura 5.3).

Para todos os sistemas produzidos houve formação de precipitado e sobrenadante límpido.

Analisando os resultados de morfologia, solubilidade e eficiência de encapsulação, foi possível determinar os melhores sistemas para serem avaliados em relação à estabilidade.

5.1.2. Produção de microcápsulas de gelatina / colágeno hidrolisado

Foram produzidos seis sistemas, identificados como A, B e C com 30 % de sólidos totais e 15 % (em massa) de recheio em relação ao total de sólidos, variando a concentração de gelatina em 0, 2 e 4 %, respectivamente (Figura 5.4) e sistemas D, E e F com 20 % de sólidos totais e 15 % (em massa) de recheio em relação ao total de sólidos, variando a concentração de gelatina em 0, 2 e 4 %, respectivamente (Figura 5.5).

Analisando os resultados de morfologia, solubilidade e eficiência de encapsulação, foi possível determinar os melhores sistemas para serem avaliados em relação à estabilidade.

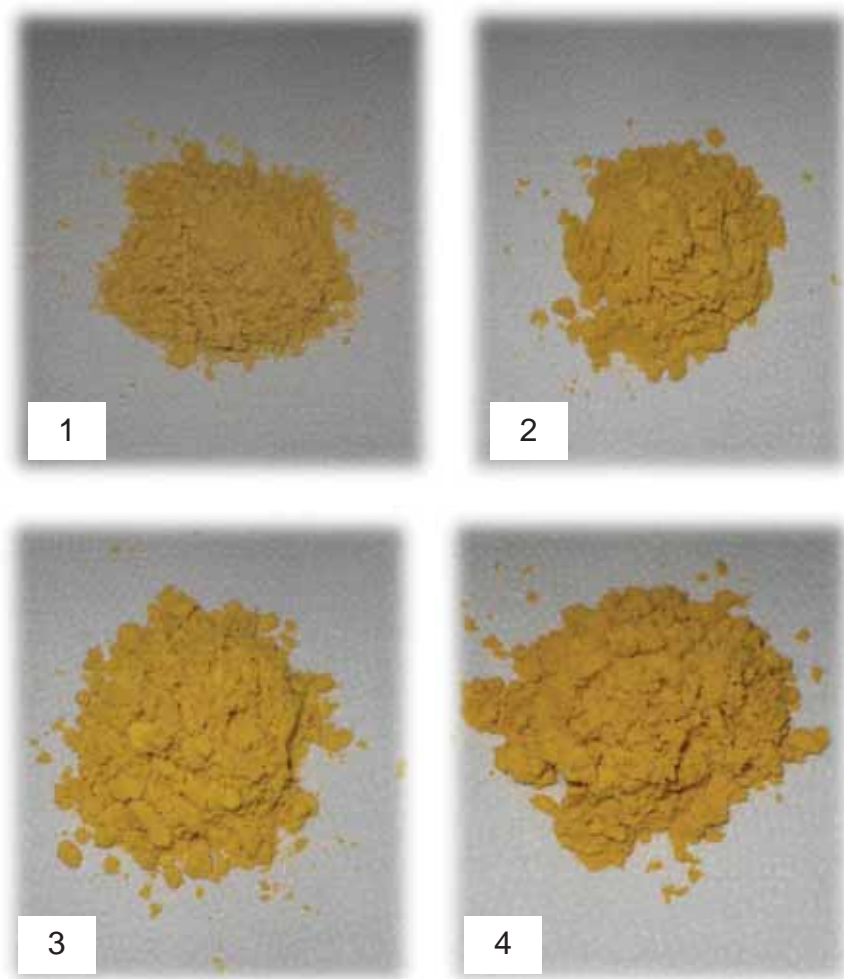


Figura 5.1. Microcápsulas coacervadas secas, elaboradas com 2,5 % de concentração de polímeros de parede. Sistema 1 (25 % de recheio); Sistema 2 (50 % de recheio), Sistema 3 (75 % de recheio) e Sistema 4 (100 % de recheio).

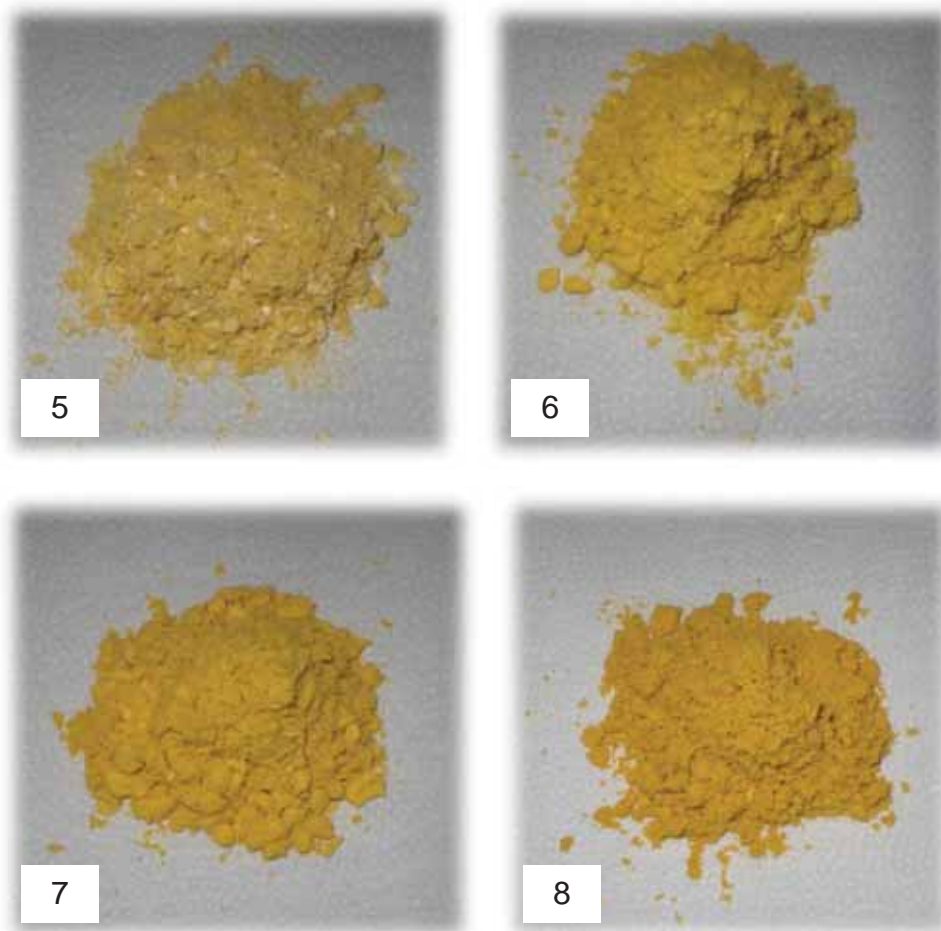


Figura 5.2. Microcápsulas coacervadas secas, elaboradas com 5,0 % de concentração de polímeros de parede. Sistema 5 (25 % de recheio); Sistema 6 (50% de recheio), Sistema 7 (75 % de recheio) e Sistema 8 (100 % de recheio).

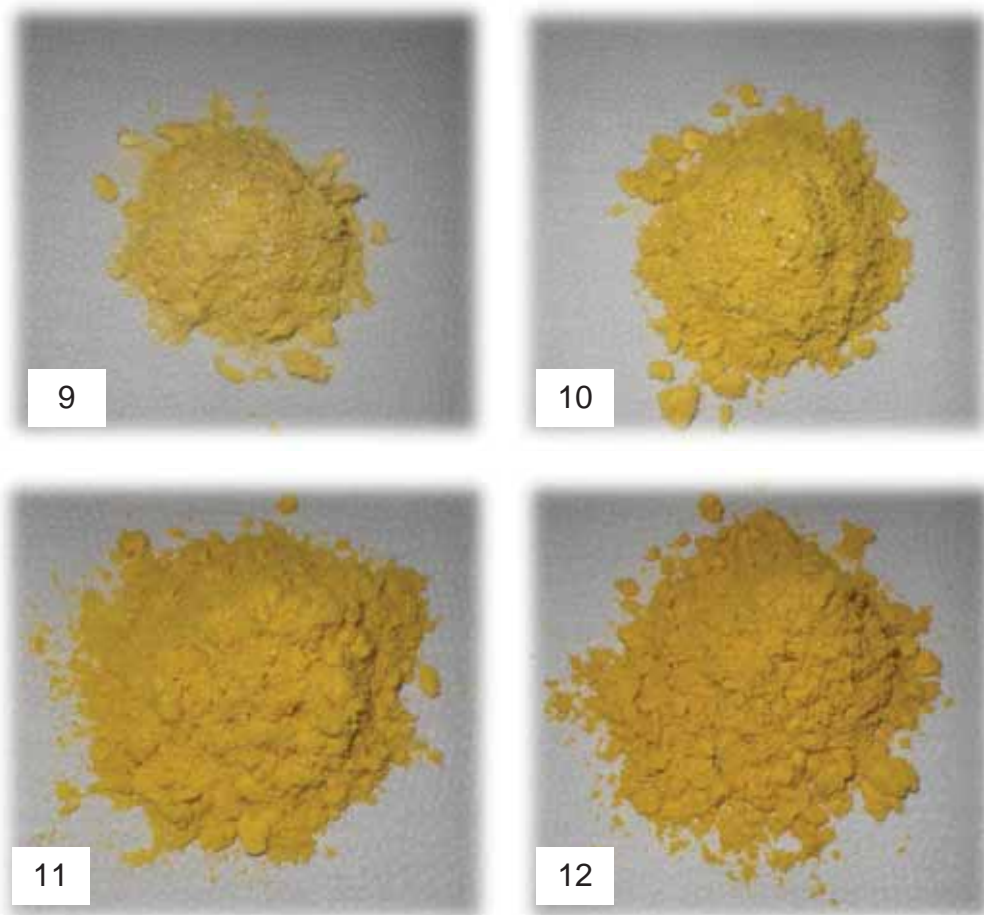


Figura 5.3. Microcápsulas coacervadas secas, elaboradas com 7,5 % de concentração de polímeros de parede. Sistema 9 (25 % de recheio); Sistema 10 (50 % de recheio), Sistema 11 (75 % de recheio) e Sistema 12 (100 % de recheio).

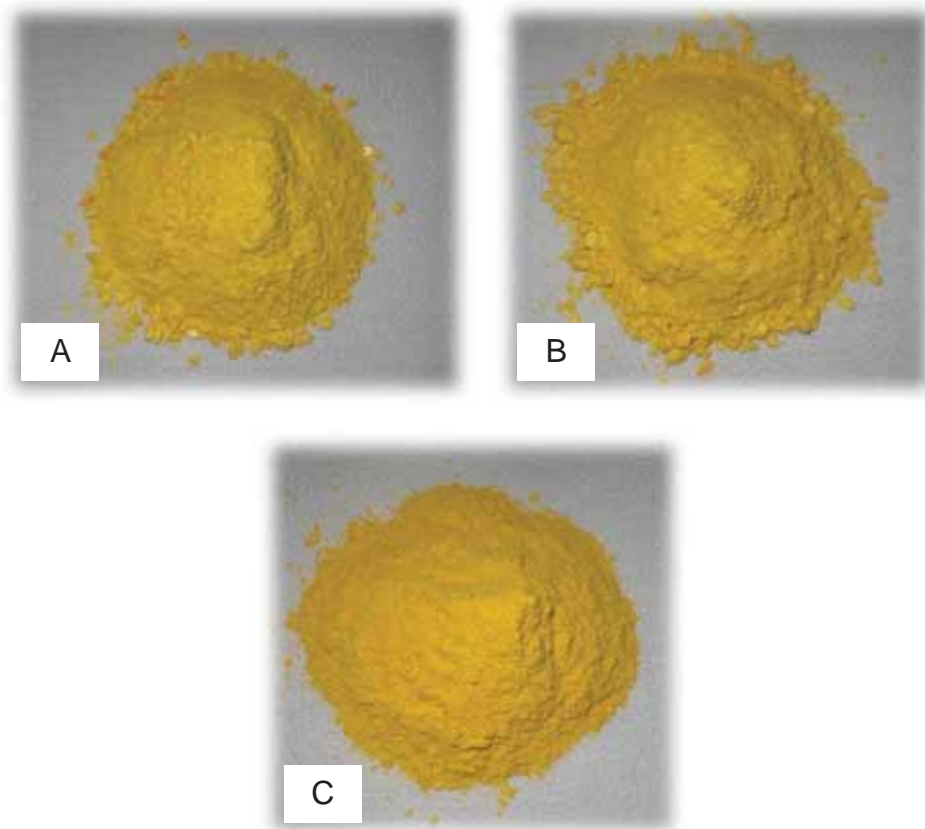


Figura 5.4. Sistemas A, B e C: microcápsulas com 30 % de sólidos totais e 15 % (em massa) de recheio em relação ao total de sólidos, variando a concentração de gelatina em 0, 2 e 4 %, respectivamente.

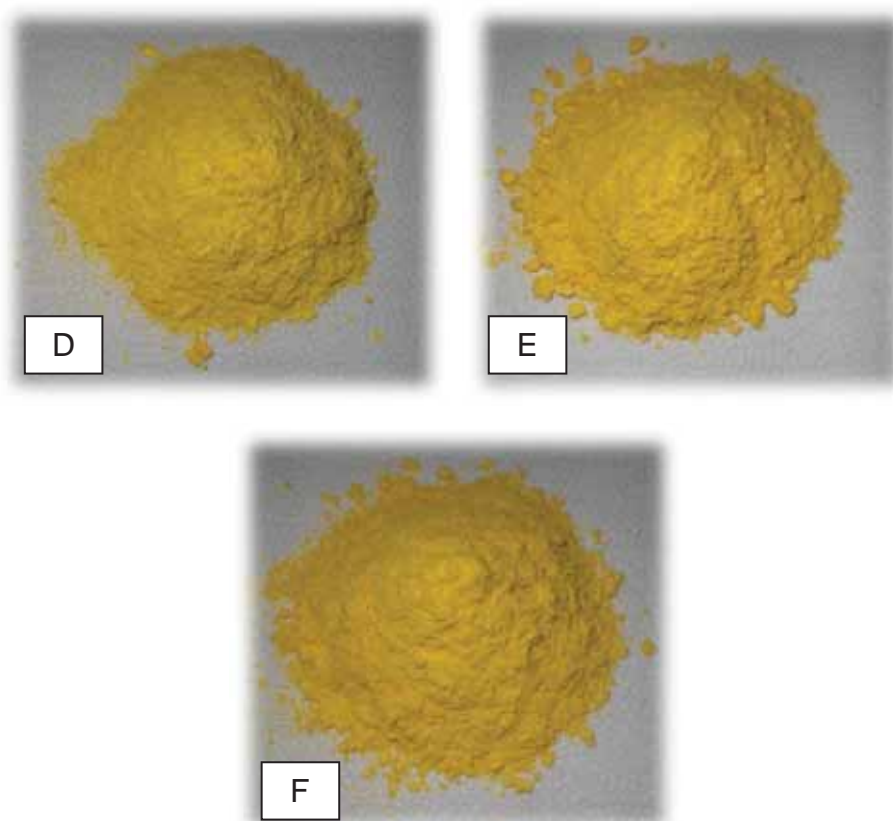


Figura 5.5. Sistemas D, E e F: microcápsulas com 20 % de sólidos totais e 15 % (em massa), de recheio em relação ao total de sólidos, variando a concentração de gelatina em 0, 2 e 4 %, respectivamente.

5.2. Caracterização das microcápsulas liofilizadas

As Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 apresentam os resultados de umidade (em base seca), rendimento (%) e solubilidade (%) das micropartículas resultantes da encapsulação por liofilização de oleoresina de cúrcuma utilizando o método de coacervação complexa em diferentes proporções de gelatina/goma arábica. Já as Tabelas 5.4 e 5.5 caracterizam, em relação aos mesmos parâmetros, as microcápsulas de oleoresina de cúrcuma liofilizadas tendo como material de parede gelatina/colágeno hidrolisado, também em diferentes proporções.

Tabela 5.1. Umidade, rendimento e solubilidade de microcápsulas coacervadas, elaboradas com 2,5 % de concentração de polímeros de parede. Sistema 1 (25 % de recheio); Sistema 2 (50 % de recheio), Sistema 3 (75 % de recheio) e Sistema 4 (100 % de recheio).

Sistema	Umidade ¹ (% bs)	Rendimento (%)	Solubilidade ² (%)
1	1,43 ± 0,22 ^c	85,7	86,6 ± 3,1 ^b
2	1,97 ± 0,05 ^{ac}	80,1	90,4 ± 0,19 ^{ab}
3	2,11 ± 0,03 ^{bc}	83,9	86,5 ± 1,0 ^b
4	2,48 ± 0,24 ^{ab}	82,7	96,8 ± 0,33 ^a

¹ Média ± erro padrão (n = 3).

² Média ± erro padrão (n = 2).

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente (Teste de Tukey, p < 0,05).

Tabela 5.2. Umidade, rendimento e solubilidade de microcápsulas coacervadas, elaboradas com 5,0 % de concentração de polímeros de parede. Sistema 5 (25 % de recheio); Sistema 6 (50% de recheio), Sistema 7 (75 % de recheio) e Sistema 8 (100 % de recheio).

Sistema	Umidade ¹ (% bs)	Rendimento (%)	Solubilidade ² (%)
5	2,71 ± 0,17 ^b	87,3	90,9 ± 1,55 ^a
6	3,34 ± 0,03 ^a	82,6	95,0 ± 0,76 ^a
7	3,24 ± 0,12 ^a	90,9	92,1 ± 0,8 ^a
8	3,08 ± 0,06 ^{ab}	93,6	90,1 ± 0,8 ^a

¹ Média ± erro padrão (n = 3).

² Média ± erro padrão (n = 2).

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente (Teste de Tukey, p < 0,05).

Tabela 5.3. Umidade, rendimento e solubilidade de microcápsulas coacervadas, elaboradas com 7,5 % de concentração de polímeros de parede. Sistema 9 (25 % de recheio); Sistema 10 (50 % de recheio), Sistema 11 (75 % de recheio) e Sistema 12 (100 % de recheio).

Sistema	Umidade ¹ (% bs)	Rendimento (%)	Solubilidade ² (%)
9	3,85 ± 0,08 ^a	84,8	86,8 ± 0,9 ^b
10	3,86 ± 0,04 ^a	89	94,4 ± 0,65 ^a
11	3,93 ± 0,04 ^a	95,2	91,2 ± 1,35 ^{ab}
12	3,75 ± 0,12 ^a	91,3	88,7 ± 1,35 ^{ab}

¹ Média ± erro padrão (n = 3).

² Média ± erro padrão (n = 2).

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente (Teste de Tukey, p < 0,05).

Em todos os sistemas coacervados a umidade apresentou variação entre 1,43 e 3,93 %, mostrando que quanto maior a concentração de sólidos, maior a umidade das micropartículas após a secagem por liofilização. Os sistemas com 7,5 % de concentração de polímeros de parede não apresentaram diferença significativa entre si quanto à umidade, diferentemente dos demais sistemas. Com relação à solubilidade foram obtidos altos valores, acima de 86%, não sendo verificada diferença significativa apenas nos sistemas elaboradas com 5,0 % de concentração de material de parede.

Tabela 5.4. Umidade, rendimento e solubilidade de microcápsulas dos sistemas A, B, C: microcápsulas com 30 % de sólidos totais e 15 % (em massa) de recheio em relação ao total de sólidos, variando a concentração de gelatina em 0, 2 e 4 %, respectivamente e B (US), (corresponde ao Sistema B com tratamento com ultrassom).

Sistema	Umidade ¹ (% bs)	Rendimento (%)	Solubilidade ² (%)
A	2,02 ± 0,02 ^a	92,3	83,9 ± 0,50 ^a
B	1,99 ± 0,04 ^a	94,7	86,7 ± 1,69 ^a
C	1,70 ± 0,16 ^a	89,8	82,7 ± 1,95 ^a
B (US)	1,34 ± 0,04 ^b	93,3	88,3 ± 0,38 ^a

¹ Média ± erro padrão (n = 3).

² Média ± erro padrão (n = 2).

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente (Teste de Tukey, p < 0,05).

Em se tratando dos sistemas produzidos a partir de gelatina/colágeno hidrolisado (Tabela 5.4), foi feita a caracterização também, do sistema B com o emprego de ultrassom – B (US) – na etapa de homogeneização que, como será demonstrado adiante, apresentou características de eficiência de encapsulação, solubilidade e morfologia, que o levaram ao estudo da influência do ultrassom nos parâmetros estudados no teste de estabilidade.

O Sistema B (US) apresentou diferença significativa quanto à umidade, apresentando a menor porcentagem deste parâmetro em comparação com os sistemas contendo 30% de sólidos totais. Quanto à solubilidade, as amostras não apresentaram diferença significativa.

Nos sistemas com 20% de sólidos totais (Tabela 5.5), o sistema D, sem adição de gelatina, apresentou diferença significativa quanto à umidade, enquanto que no parâmetro solubilidade as amostras não apresentaram diferença significativa.

Tabela 5.5. Umidade, rendimento e solubilidade de microcápsulas dos sistemas D, E e F: microcápsulas com 20 % de sólidos totais e 15 % (em massa) de recheio em relação ao total de sólidos, variando a concentração de gelatina em 0, 2 e 4 %, respectivamente.

Sistema	Umidade ¹ (% bs)	Rendimento (%)	Solubilidade ² (%)
D	1,12 ± 0,03 ^b	92,9	84,7 ± 0,95 ^a
E	1,47 ± 0,04 ^a	94,5	86,6 ± 1,95 ^a
F	1,47 ± 0,06 ^a	88,9	86,9 ± 1,15 ^a

¹ Média ± erro padrão (n = 3).

² Média ± erro padrão (n = 2).

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente (Teste de Tukey, p < 0,05).

5.2.1. Morfologia das microcápsulas de gelatina / goma arábica coacervadas liofilizadas

Foi possível observar, por microscopia ótica, que as microcápsulas dos Sistemas 1 ao 7 eram esféricas, multinucleadas e com parede definida (Figuras 5.6 e 5.7). O Sistema 8 apresentou a formação de microcápsulas heterogêneas e com paredes muito irregulares (Figura 5.7). As microcápsulas dos Sistemas 9 ao 12, com maior concentração de polímeros de parede (7,5 %) diferiram das demais em relação ao formato, se apresentando sem forma definida (Figura 5.8). Rocha (2009) também observou microcápsulas não esféricas para sistemas de coacervação de licopeno em gelatina e goma arábica, com concentração de polímeros igual a 7,5 %. De acordo com Schmitt et al. (1998), polímeros em excesso podem ocasionar um excedente de cargas, prejudicando a formação do complexo. Além disso, Rocha (2009) observou que o aumento da viscosidade, causado pela alta concentração de polímeros em solução também pode interferir na formação das micropartículas, uma vez que a mobilidade das macromoléculas pode diminuir a ponto da competição com as moléculas do solvente se tornar maior. Em estudos de coacervação complexa utilizando gelatina e quitosana como materiais de parede, Remunan-Lopez e

Bodmeier (1996) também concluíram que a quantidade total de polímeros de parede é decisiva para a formação das micropartículas coacervadas.

Alguns sistemas apresentaram a formação de algumas microcápsulas praticamente sem recheio, principalmente os Sistemas 1, 5 e 9, que continham baixa concentração de recheio (25 %). Este comportamento também observado por Alvim (2005) e Rocha (2009), para micropartículas coacervadas com 25 % de recheio.

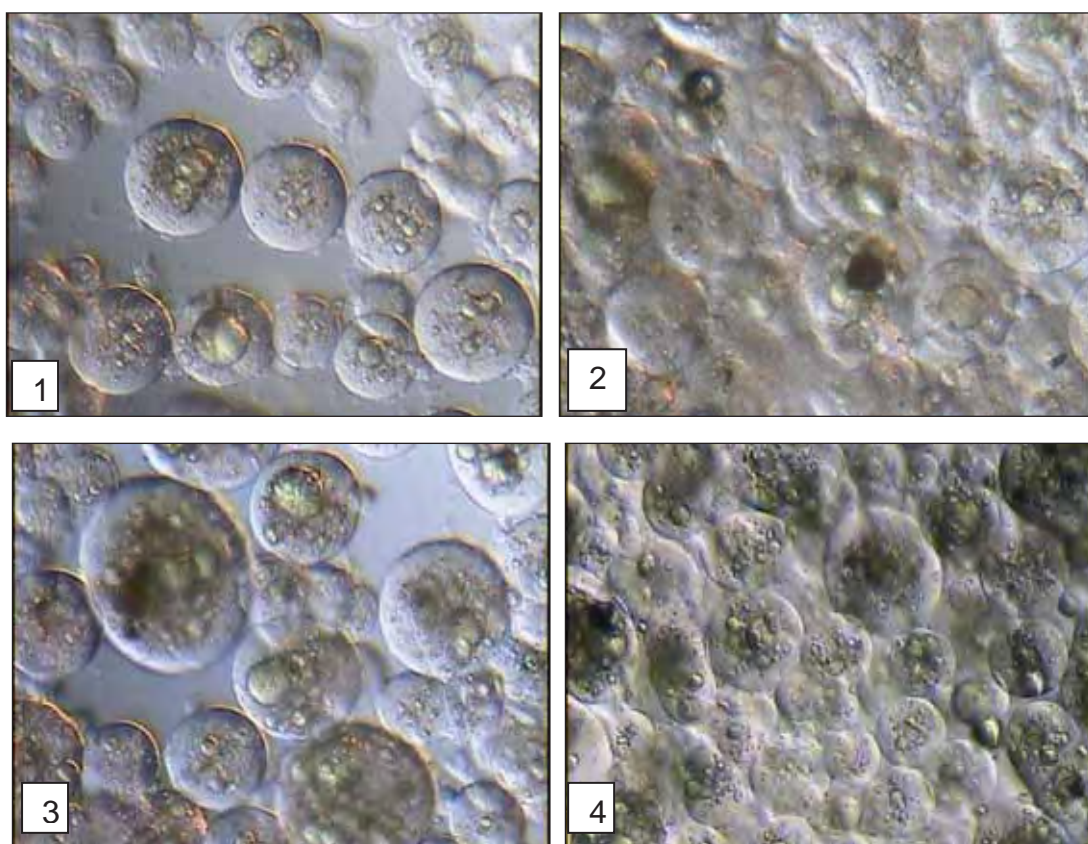


Figura 5.6. Imagens obtidas por microscopia ótica de microcápsulas coacervadas reidratadas, com aumento de 640 vezes, elaboradas com 2,5 % de concentração de polímeros de parede. Sistema 1 (25 % de recheio); Sistema 2 (50 % de recheio), Sistema 3 (75 % de recheio) e Sistema 4 (100 % de recheio).

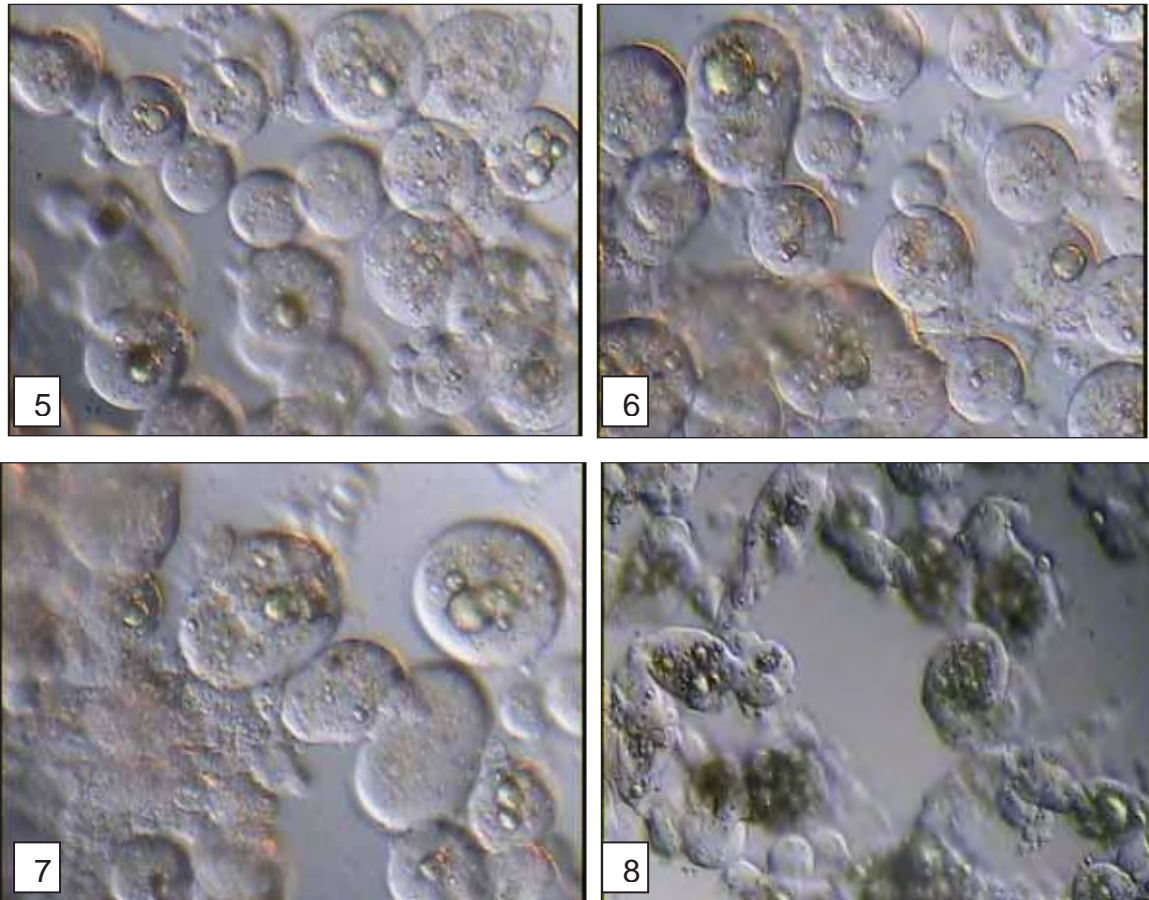


Figura 5.7. Imagens obtidas por microscopia ótica de microcápsulas coacervadas reidratadas, com aumento de 640 vezes, elaboradas com 5,0 % de concentração de polímeros de parede. Sistema 5 (25 % de recheio); Sistema 6 (50 % de recheio), Sistema 7 (75 % de recheio) e Sistema 8 (100 % de recheio).

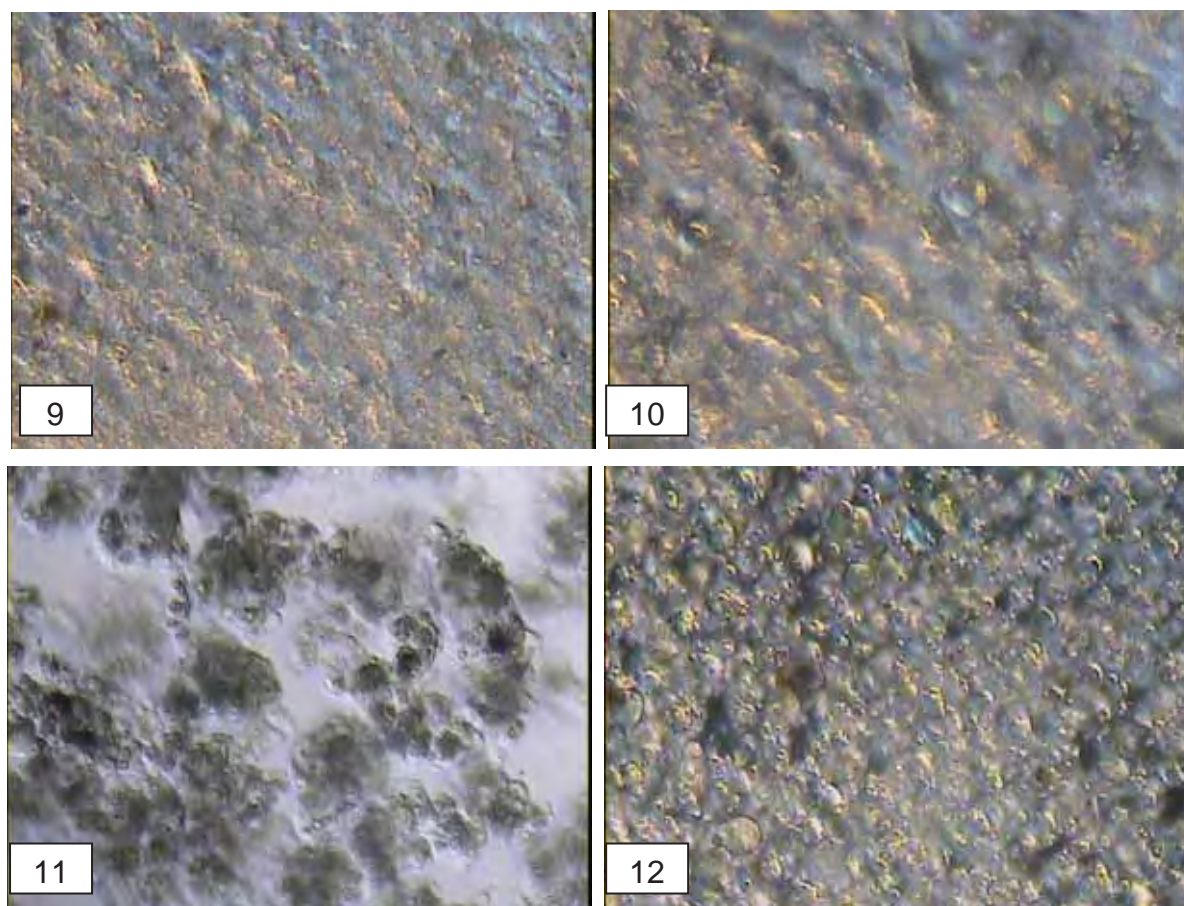


Figura 5.8. Imagens obtidas por microscopia óptica de microcápsulas coacervadas reidratadas, com aumento de 640 vezes, elaboradas com 7,5 % de concentração de polímeros de parede. Sistema 9 (25 % de recheio); Sistema 10 (50 % de recheio), Sistema 11 (75 % de recheio) e Sistema 12 (100 % de recheio).

5.2.2. Morfologia das microcápsulas de gelatina / colágeno hidrolisado liofilizadas

As imagens obtidas por microscopia óptica das micropartículas de oleoresina de cúrcuma e gelatina/colágeno hidrolisado são apresentadas nas Figuras 5.9 e 5.10. As microcápsulas produzidas nos sistemas gelatina/colágeno hidrolisado, não formaram cápsulas “reais”, como as que foram produzidas por coacervação complexa. Porém, é possível observar a formação de algumas esferas nos sistemas, principalmente naqueles que continham 2 % de gelatina (Sistemas B e E).

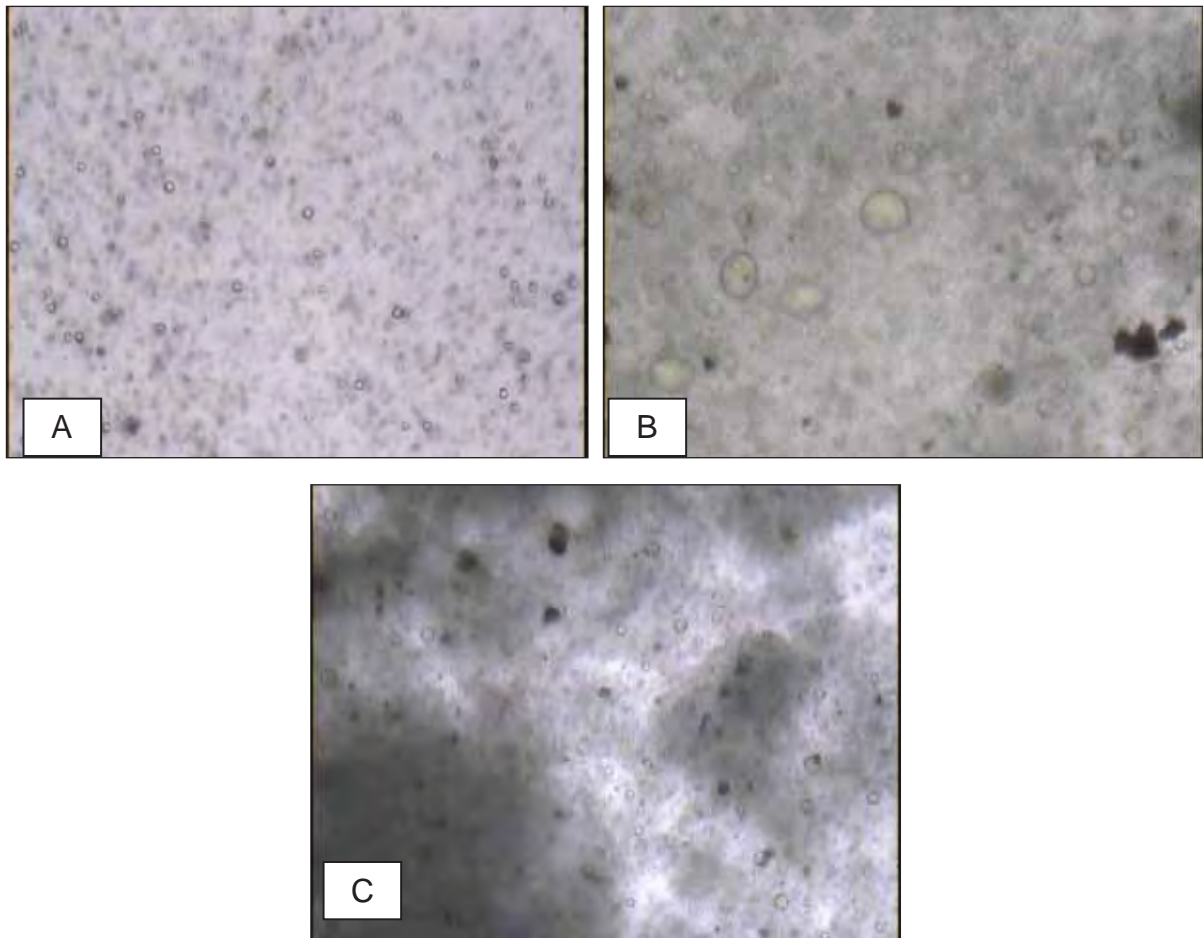


Figura 5.9. Imagens obtidas por microscopia ótica das microcápsulas reidratadas, com aumento de 640 vezes. Sistemas A, B e C: microcápsulas com 30 % de sólidos totais e 15 % (em massa) de recheio em relação ao total de sólidos, variando a concentração de gelatina em 0, 2 e 4 %, respectivamente.

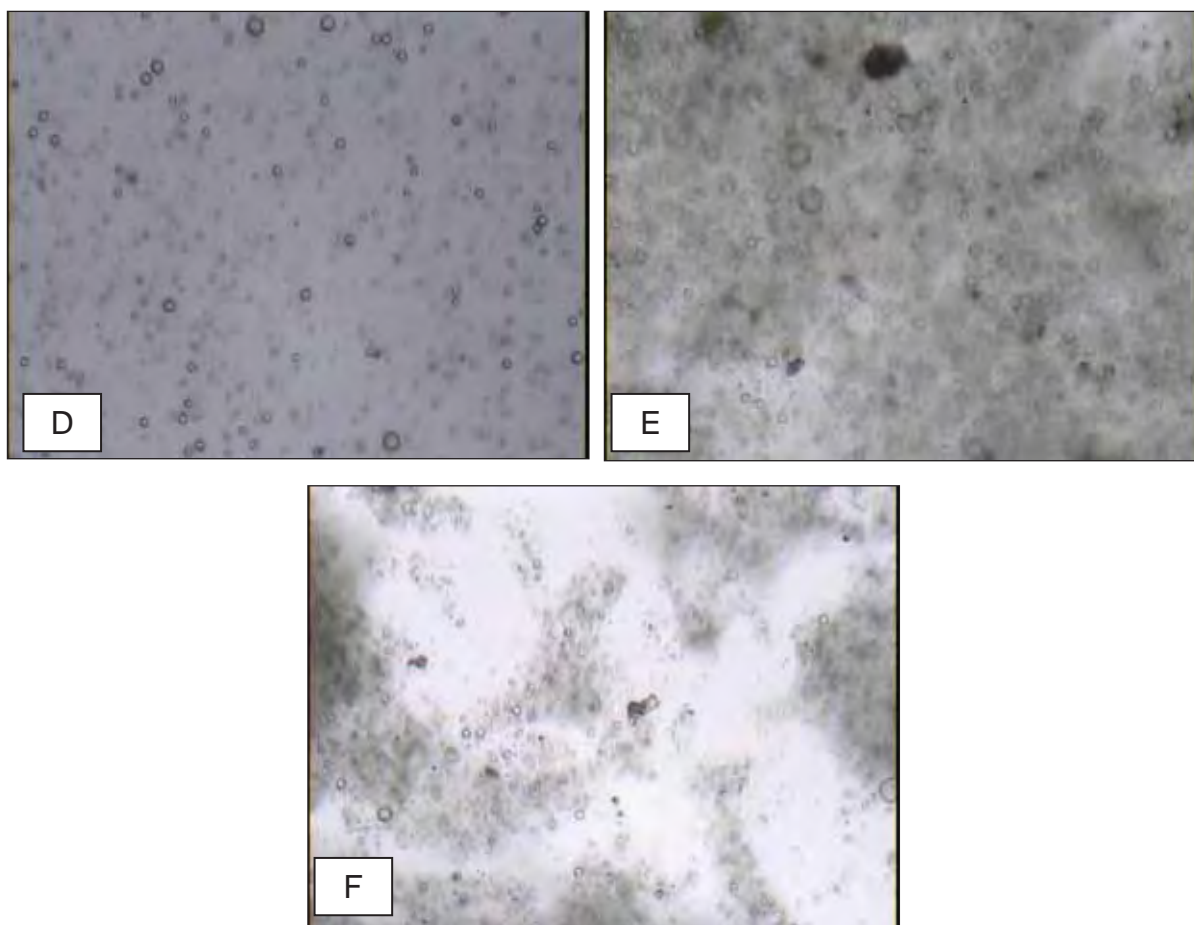


Figura 5.10. Imagens obtidas por microscopia ótica de microcápsulas reidratadas, com aumento de 640 vezes. Sistemas D, E e F: microcápsulas com 20 % de sólidos totais e 15 % (em massa) de recheio em relação ao total de sólidos, variando a concentração de gelatina em 0, 2 e 4 %, respectivamente.

5.2.3. Eficiência de encapsulação (EE%)

A eficiência de encapsulação, em conjunto a avaliação morfológica e de solubilidade das microcápsulas, foi utilizada para determinar os melhores sistemas tanto das micropartículas produzidas a partir dos sistemas de gelatina/goma arábica, como naqueles que utilizaram gelatina/colágeno hidrolisado como material de parede, que seguiram, neste estudo, para a etapa que avaliará a estabilidade das microcápsulas à luz.

5.2.3.1. Eficiência de encapsulação das microcápsulas de gelatina / goma arábica coacervadas liofilizadas

Os valores de eficiência de encapsulação variaram entre 49 e 73% nos sistemas analisados.

Constatou-se que os maiores valores encontrados foram para os Sistemas 8, 11 e 12, porém, na avaliação morfológica observou-se a formação de partículas disformes, inviabilizando a escolha desses sistemas para o estudo da estabilidade. Dessa forma, foram selecionados os Sistemas 4 e 6, que reuniram bons valores de eficiência de encapsulação em conjunto com a homogeneidade das partículas formadas. Foi verificado também que, os sistemas com maior concentração de material de parede apresentaram maiores valores de eficiência de encapsulação.

Rocha (2009) e Alvim (2005) também encontraram altos valores de eficiência de encapsulação para sistemas de coacervação complexa de licopeno e de oleoresina de páprica, com condições de processamento similares aos deste estudo.

Na encapsulação de limoneno por liofilização utilizando matrizes de goma arábica, sacarose e gelatina, as porcentagens de retenção variaram de 4,2 a 75,3% conforme diferentes proporções dos agentes encapsulantes (KAUSHIK; ROSS, 2007).

Kshirsagar et al. (2009) encapsularam oleoresina de cúrcuma com goma arábica e maltodextrina por atomização e obtiveram eficiências de encapsulação entre 48%, para a maltodextrina e 72%, para a goma arábica. Com relação às diferentes combinações de goma arábica e maltodextrina, os resultados demonstraram que quanto maior a quantidade de goma arábica na mistura, maior a porcentagem de retenção de curcumina.

Nos sistemas com 2,5% de concentração de material de parede, os Sistemas 1, 2, 3 e 4 apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$), destacando que os Sistemas 2 e 3, quando comparados entre si não apresentaram diferença, como mostra a Tabela 5.6.

Já nos sistemas com 5,0% de material de parede, apenas o Sistema 8 diferiu estatisticamente dos demais (Tabela 5.7). As porcentagens de eficiência de encapsulação também variaram entre os sistemas 9, 10, 11 e 12 também variaram

significativamente, não sendo observada diferença significativa ($p < 0,05$) apenas entre os sistemas 11 e 12.

Tabela 5.6. Eficiência de Encapsulação dos Sistemas 1, 2, 3 e 4 (2,5% de concentração de material de parede).

Sistema	Eficiência de encapsulação (%)
1	52,85 ± 1,03 ^c
2	58,02 ± 1,09 ^b
3	58,62 ± 1,21 ^b
4	64,47 ± 1,18 ^a

Média ± erro padrão (n = 3).

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

Tabela 5.7. Eficiência de Encapsulação dos Sistemas 5, 6, 7 e 8 (5,0% de concentração de material de parede).

Sistema	Eficiência de encapsulação (%)
5	53,30 ± 1,25 ^b
6	57,44 ± 1,09 ^b
7	55,82 ± 1,21 ^b
8	65,88 ± 1,44 ^a

Média ± erro padrão (n = 3).

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

Tabela 5.8. Eficiência de Encapsulação dos Sistemas 9, 10, 11 e 12 (7,5% de concentração de material de parede).

Sistema	Eficiência de encapsulação (%)
9	55,93 ± 1,22 ^b
10	49,38 ± 1,10 ^c
11	72,75 ± 1,23 ^a
12	69,15 ± 1,05 ^a

Média ± erro padrão (n = 3).

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

5.2.3.2. Eficiência de encapsulação das microcápsulas de gelatina / colágeno hidrolisado liofilizadas

Nas Tabelas 5.9 e 5.10 são apresentados os valores da eficiência de encapsulação obtidos para as microcápsulas de gelatina e colágeno, sendo que os valores de eficiência de encapsulação variaram entre 17 e 57 %.

Também foi observado que, quanto maior a concentração de oleoresina de cúrcuma adicionada, assim como a concentração de sólidos totais utilizada, maior a eficiência de encapsulação. Os Sistemas A, B e C diferiram significativamente entre si, observando-se que o aumento da proporção de gelatina adicionada contribuiu para o aumento significativo da eficiência de encapsulação. Embora o Sistema C, tenha apresentado maior valor de eficiência de encapsulação, tornou-se inviável, já que após a secagem por liofilização apresentou a formação de um material muito rígido e de difícil manuseio. Já nos sistemas contendo 30% de sólidos totais, a adição de gelatina aos sistemas demonstrou aumento significativo de eficiência, porém não houve diferença significativa quanto ao aumento da concentração de 2 para 4% da concentração deste encapsulante, além disso, foram constatados baixos valores para o parâmetro em questão. O Sistema F apresentou o valor mais alto de eficiência entre os sistemas com 20% de sólidos totais, porém também se tornou de difícil manuseio em decorrência da estrutura rígida formada após a liofilização

Tabela 5.9. Eficiência de Encapsulação dos Sistemas A, B e C (30% de sólidos).

Sistema	Eficiência de encapsulação (%)
A	25,07 ± 1,13 ^c
B	42,83 ± 1,10 ^b
C	56,21 ± 1,12 ^a

Média ± erro padrão (n = 3).

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente (Teste de Tukey, p < 0,05).

Tabela 5.10. Eficiência de Encapsulação dos Sistemas D, E e F (20% de sólidos).

Sistema	Eficiência de encapsulação (%)
D	17,41 ± 1,08 ^b
E	34,20 ± 1,10 ^a
F	37,97 ± 1,41 ^a

Média ± erro padrão (n = 3).

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente (Teste de Tukey, p < 0,05).

Através dos dados obtidos na avaliação da eficiência de encapsulação, e com a constatação da inviabilidade do uso dos sistemas com concentração de gelatina de 4% (Sistemas C e F) foi selecionado o Sistema B (30% de sólidos totais, dos quais 28% correspondem a colágeno hidrolisado e 2% a gelatina) para seguir adiante com os testes de estabilidade. Além disso, como este sistema apresentou os melhores valores de eficiência de encapsulação e boas condições de manuseio, foi elaborado o Sistema B (US), que se trata de uma amostra preparada nas mesmas condições do Sistema B, porém com a aplicação de ultrassom na etapa de emulsificação, possibilitando estudar as vantagens proporcionadas por esta operação na estabilidade das micropartículas à luz.

5.3. Morfologia das microcápsulas classificadas para os testes de estabilidade

Os sistemas que foram analisados quanto à estabilidade foram submetidos à análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. As imagens de cada sistema são apresentadas nas Figuras 5.11, 5.12 e 5.13.

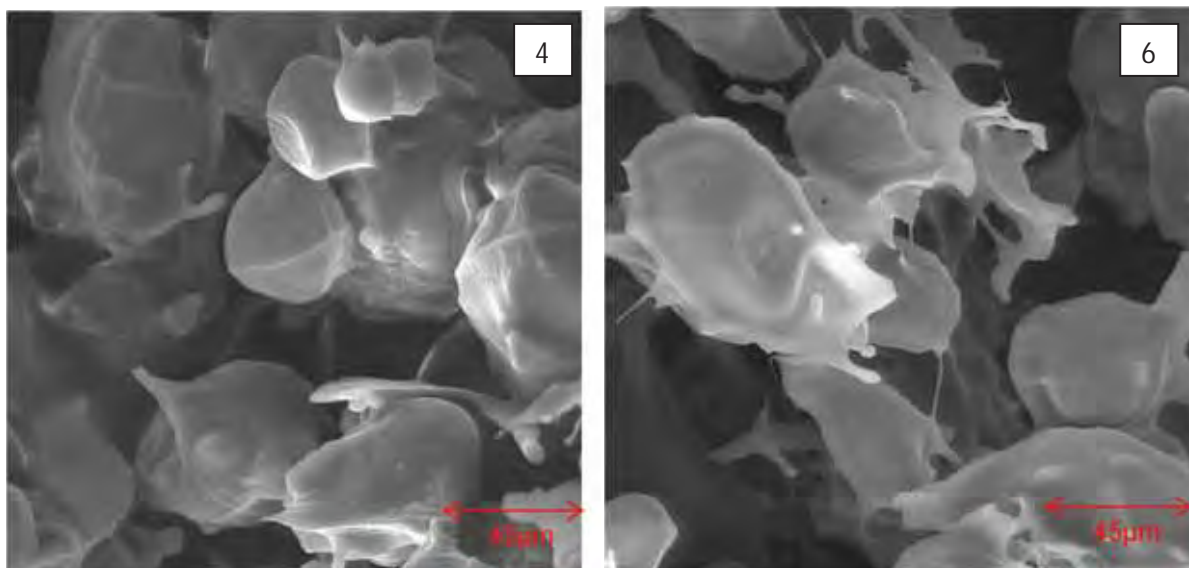


Figura 5.11. Micropartículas coacervadas dos Sistemas 4 e 6, com aumento de 500 vezes, obtidas por liofilização.

Através das imagens foram calculados os diâmetros médios das partículas. No Sistema 4 as partículas apresentaram um diâmetro médio de 46 μm . Já, o Sistema 6, apresentou partículas com média de 53 μm .

Nos Sistemas B e B (US) liofilizados não foi possível encontrar o diâmetro médio das partículas, pois estes sistemas se apresentaram muito heterogêneos e sem forma definida após a secagem.

Avaliando a Figura 5.13, é possível ver que nas microcápsulas formadas por spray dryer, os Sistemas B e B (US) apresentaram partículas de tamanhos médios de 18 e 16 μm , ou seja, valores bem inferiores aos dos Sistemas 4 e 6 que são coacervados. Isso ocorre porque o sistema de secagem por spray dryer proporciona a produção de partículas pequenas, pois as amostras úmidas são atomizadas através de um bico aspersor com diâmetro de 1,5 mm, no caso do equipamento utilizado neste trabalho, o que não acontece no caso da coacervação, processo no qual as micropartículas se formam antes do processo de secagem e dos sistemas não coacervados que são liofilizados, pois as amostras são dispostas em bandejas e depois, este material seco é triturado manual ou mecanicamente. Além disso as microcápsulas tinham superfície arredondada, porém com formação de dentes ou concavidades e variaram em tamanho, mesmo comportamento observado por Rocha; Fávaro-Trindade; Grosso (2012) na microencapsulação de licopeno por

spray dryer. O aparecimento de dentes na superfície é atribuída a rápida evaporação de gotas de líquido durante o processo de secagem em atomizador (ROSENBERG et al., 1985).

As imagens também mostram que o sistema com emprego do ultrassom foi o que apresentou o menor tamanho de partícula.

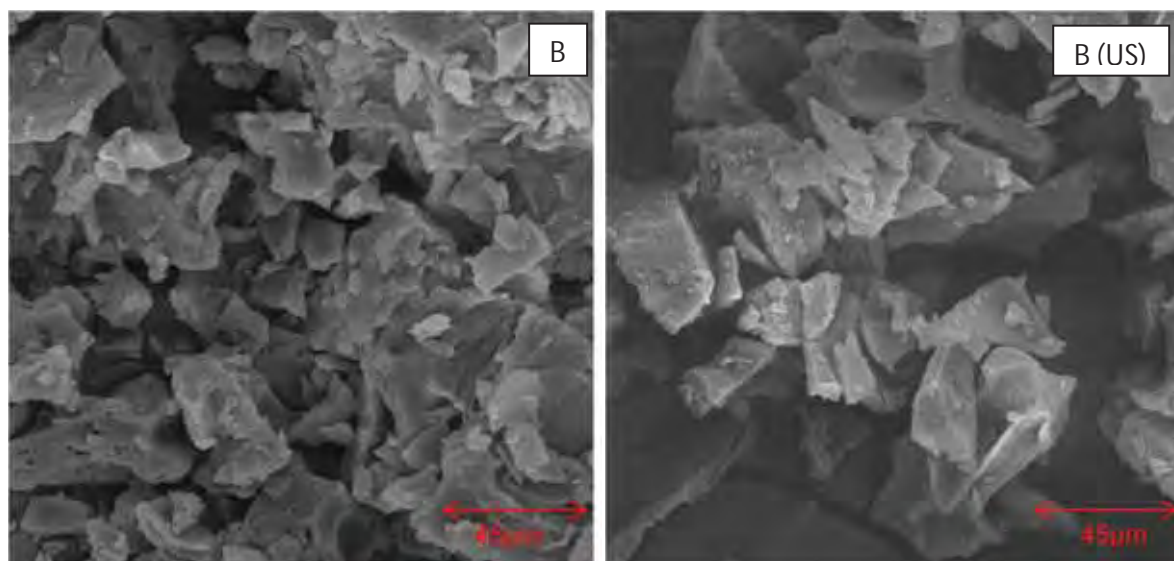


Figura 5.12. Micropartículas dos Sistemas B e B (US), com aumento de 500 vezes, obtidas por liofilização.

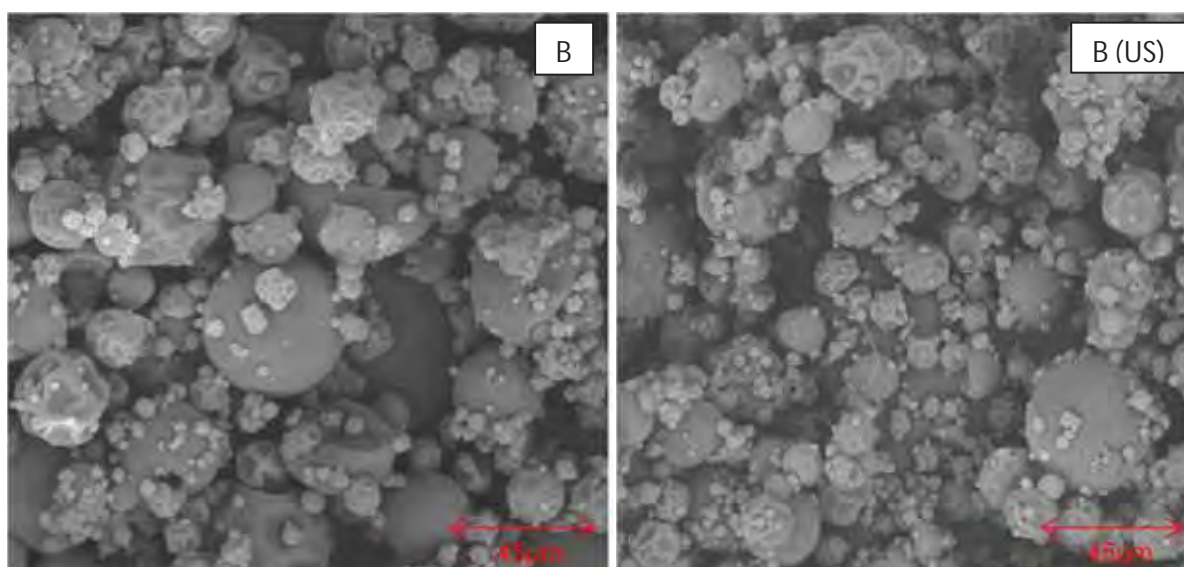


Figura 5.13. Micropartículas dos Sistemas B e B (US), com aumento de 500 vezes, obtidas por spray dryer.

5.4. Testes de estabilidade da cor à luz no material obtido por liofilização

As características físico-químicas iniciais das micropartículas de oleoresina de cúrcuma que seguiram para os testes de estabilidade, ou seja, Sistemas 4 e 6 (coacervados) e B e B (US), são apresentadas na Tabela 5.11.

Tabela 5.11. Caracterização das micropartículas de oleoresina de cúrcuma liofilizadas no instante inicial.

	<i>Sistemas</i>			
	4	6	B	B(US)
Umidade (% bs)²	3,34 ± 0,03 ^a	2,48 ± 0,24 ^b	1,99 ± 0,04 ^{cb}	1,34 ± 0,04 ^c
Curcumina (mg/g)¹	93,76 ± 0,93 ^b	89,82 ± 1,32 ^b	119,1 ± 2,85 ^a	177,02 ± 4,53 ^a
Parâmetros de cor²				
<i>L</i>	74,95 ± 0,04 ^c	75,42 ± 0,01 ^c	81,52 ± 0,00 ^b	83,16 ± 0,0 ^a
<i>a</i>	11,06 ± 0,04 ^c	11,23 ± 0,00 ^b	11,92 ± 0,01 ^a	11,08 ± 0,00 ^c
<i>b</i>	56,28 ± 0,01 ^d	58,27 ± 0,03 ^c	70,08 ± 0,02 ^a	66,23 ± 0,03 ^b
<i>h</i>	78,88 ± 0,04 ^c	79,09 ± 0,00 ^b	80,34 ± 0,01 ^a	80,51 ± 0,00 ^a
<i>C</i>	57,35 ± 0,00 ^d	59,34 ± 0,05 ^c	71,09 ± 0,02 ^a	67,15 ± 0,03 ^b
Solubilidade (%)³	96,8 ± 0,33 ^a	95,0 ± 0,76 ^a	86,7 ± 1,69 ^c	88,3 ± 0,38 ^b
Rendimento (%)	82,7	82,6	94,7	93,3

¹ Média ± erro padrão (n = 4).

² Média ± erro padrão (n = 3).

³ Médias seguidas de letras diferentes na mesma linha diferem estatisticamente (Teste de Tukey, p < 0,05).

O material que foi submetido a aplicação do ultrassom – B (US) – foi o que apresentou o menor valor de umidade e apresentou diferença significativa quando comparado aos sistemas obtidos por coacervação complexa. Este mesmo sistema

foi o que apresentou a maior concentração de curcumina, seguido pelos sistemas B, 4 e 6. O Sistema B (US) se apresentou ligeiramente menor nos parâmetros de cor *b* e *C* apenas em comparação ao Sistema B, parâmetros que diferiram significativamente ($p < 0,05$) dos demais sistemas aos quais foi comparado.

Com respeito à solubilidade, os sistemas obtidos por coacervação, 4 e 6, se mostraram os mais solúveis e se apresentaram diferentes significativamente neste contexto em relação aos sistemas B e B (US). Quando comparados os Sistemas B e B (US), o segundo, foi o que apresentou melhor solubilidade.

Valores de solubilidade superiores a 90% têm sido relatados em materiais encapsulados com maltodextrina (CANO-CHAUCA et al., 2005).

A estabilidade à luz quanto ao conteúdo de curcumina e cor foi avaliada durante armazenamento dos materiais encapsulados à 25°C sob exposição à luz por 35 dias.

A Figura 5.14 mostra um exemplo do Sistema 4 da diferença de cor percebida visualmente nas amostras, após passados 35 dias de exposição à luz. Esta diferença visual foi confirmada pelos valores iniciais significativamente menores ($p < 0,05$) dos parâmetros *b* (amarelo) e *C* (saturação da cor) nos instantes inicial e após 35 dias, como mostra a Tabela 5.12.

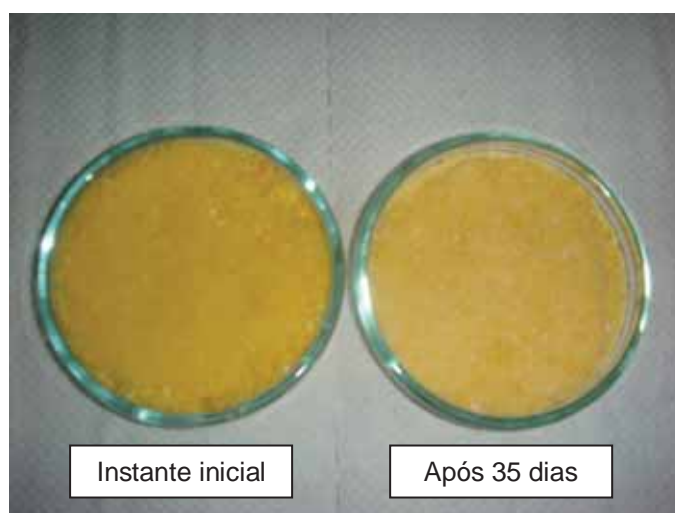


Figura 5.14. Diferença na coloração apresentada pelo Sistema 4 após exposição à luz por 35 dias.

De acordo com a Tabela 5.11, o Sistema B (US) foi o que apresentou maior retenção de curcumina no instante inicial. Com o passar dos 35 dias este sistema também foi o que menos sofreu degradação do pigmento, com perda de apenas 28% (Figura 5.15). Já o Sistema 6 foi o que apresentou maior degradação (72%) após os 35 dias de exposição à luz, seguidos pelo sistema 4, B e, por último, como já discutido o sistema B (US). Isso evidencia a vantagem do uso do ultrassom no preparo das amostras, que proporciona maior retenção da curcumina nos instantes inicial e final quando as amostras são expostas à luz, o que condiz com maior proteção das micropartículas à esse tipo de degradação.

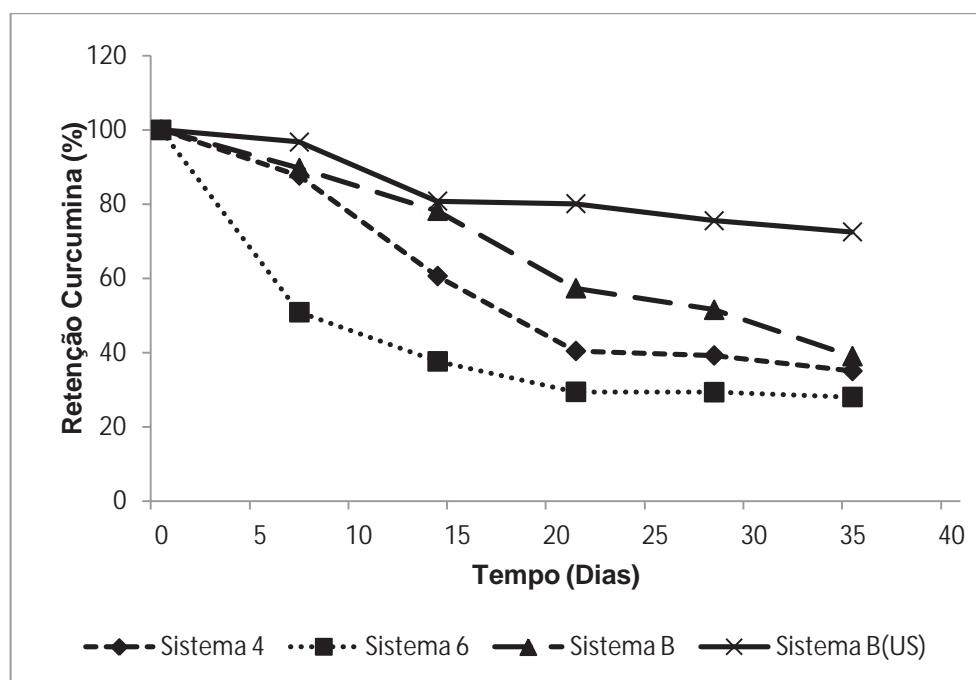


Figura 5.15. Alterações na retenção de curcumina total nos Sistemas 4, 6, B e B(US) durante estocagem a 25°C com exposição à luz.

As mudanças nos parâmetros de cor dos materiais encapsulados durante estocagem a 25°C com exposição à luz são mostradas na Tabela 5.12. Após 35 dias de armazenamento, todas as amostras apresentaram aumento significativo ($p < 0,05$) do parâmetro L . Aumentos nos valores de L são indicativos de descoloração das amostras. Assim, tanto as amostras encapsuladas com gelatina/goma arábica (Sistemas 4 e 6 coacervados) quanto aquelas com gelatina/colágeno hidrolisado (B

e B(US)) perderam o brilho, tornando-se mais claras com o tempo de armazenamento, independentemente do uso de ultrassom.

Os valores de a e b , ou seja, o vermelho e amarelo da cor, respectivamente, diminuíram. As diminuições no parâmetro a foram significativas ($p < 0,05$) apenas no Sistema 4, e no parâmetro b foram significativas em todos os sistemas estudados. A intensidade cromática (C) variou bastante nos sistemas, apresentando perda significativa para todas as amostras.

O ângulo de tonalidade cromática (h) diminuiu significativamente ($p < 0,05$) em todos os materiais encapsulados durante o tempo de estocagem. Isso significa que não houve um deslocamento da coloração das amostras com relação à tonalidade amarela. Como todos os sistemas apresentaram alterações significativas no parâmetro h , essas variações indicam que, apesar de continuarem com a coloração amarela, ocorreram mudanças acentuadas de tonalidade.

A diferença global de cor (ΔE) considera as diferenças nos valores dos parâmetros L , a e b no início e durante o tempo de armazenamento. Assim, baixos valores de ΔE indicam mudanças de pouca intensidade na cor dos materiais encapsulados. De acordo com a Figura 5.16, o sistema com o emprego do ultrassom B (US) foi o que apresentou menor variação na cor durante armazenamento, apresentando um $\Delta E = 7,40$ após 35 dias de estocagem. O Sistema B, por sua vez, apresentou elevada variação na cor ($\Delta E = 18,70$), o que evidencia a diminuição na perda de cor quando é utilizada a aplicação de ultrassom na etapa de emulsificação da amostra. No Sistema 6 foi evidenciado um alto valor de ΔE já na primeira semana, enquanto que, no Sistema 4, isso ocorreu entre o 14° e 28° dias. Já nos Sistemas B e B (US) a maior perda foi evidenciada nas últimas semanas.

Com base nestes resultados, é possível afirmar que, entre os Sistemas 4 e 6 coacervados, o Sistema 4 se apresentou como o mais estável. Já o uso do ultrassom no Sistema B (US) agregou maior estabilidade a este sistema, comparado à qualquer um dos outros três que passaram pelos testes de estabilidade.

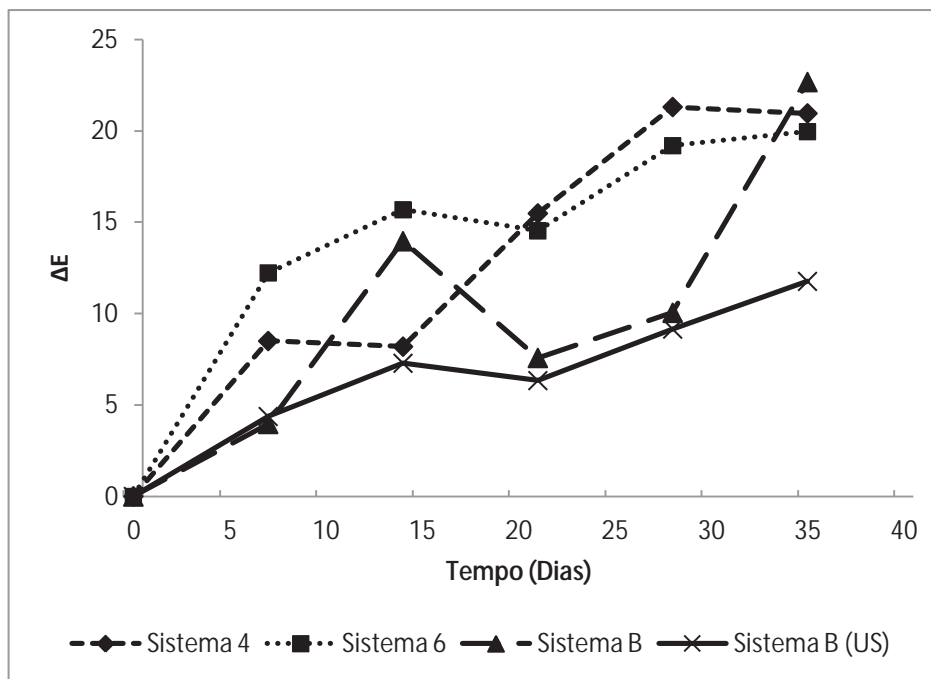


Figura 5.16. Alterações globais de cor em nos Sistemas 4, 6, B e B(US) durante estocagem a 25°C com exposição à luz.

Tabela 5.12. Parâmetros de cor de microcápsulas de oleoresina de cúrcuma liofilizadas durante armazenamento a 25 °C sob incidência de luz.

Sistemas	L		a		b		h _{ab}		C	
	0 d	35 d	0 d	35 d	0 d	35 d	0 d	35 d	0 d	35 d
4	74,95 ^{Db}	78,20 ^{Ca}	11,06 ^{Ca}	9,87 ^{Bb}	56,28 ^{Ba}	35,60 ^{Db}	78,88 ^{Da}	74,49 ^{Cb}	57,35 ^{Da}	36,94 ^{Db}
6	75,43 ^{Cb}	78,44 ^{Ca}	11,23 ^{Ba}	10,29 ^{Ab}	58,27 ^{Ca}	38,56 ^{Cb}	79,09 ^{Ca}	75,05 ^{Bb}	59,34 ^{Ca}	39,91 ^{Cb}
B	81,52 ^{Ab}	84,07 ^{Ba}	11,92 ^{Aa}	8,88 ^{Cb}	70,08 ^{Aa}	47,75 ^{Bb}	80,34 ^{Ba}	79,46 ^{Ab}	71,09 ^{Aa}	48,57 ^{Bb}
B(US)	81,16 ^{Bb}	84,5 ^{Aa}	11,08 ^{Ca}	9,92 ^{Bb}	66,23 ^{Ba}	54,60 ^{Ab}	80,51 ^{Aa}	79,69 ^{Ab}	67,15 ^{Ba}	55,49 ^{Ab}

¹ Valores médios (n = 3).

² Médias seguidas de letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem estatisticamente (Teste de Tukey, p < 0,05).

³ Médias seguidas de letras maiúsculas diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente (Teste de Tukey, p < 0,05).

5.5. Testes de estabilidade da cor à luz no material obtido por spray dryer

O Sistema B, que foi selecionado como o melhor sistema anteriormente no item 5.2.3.2 e consiste em microcápsulas com 30 % de sólidos totais e 15 % (em massa) de recheio com concentração de gelatina de 2% e 28% de colágeno hidrolisado, foi submetido à secagem por Spray Dryer, assim como o seu correspondente com emprego de ultrassom, Sistema B (US), para posterior avaliação e comparação destes sistemas e de seus métodos de secagem.

As características físico-químicas iniciais das micropartículas de oleoresina de cúrcuma dos Sistemas B e B (US) são apresentadas na Tabela 5.14.

Os valores de eficiência de encapsulação dos sistemas B e B (US) estão apresentados na Tabela 5.13, confirmando que o uso do ultrassom durante o preparo da amostra, antes da secagem, incrementa significativamente o valor da eficiência de encapsulação, o que condiz com a maior retenção de curcumina total apresentada na Tabela 5.14.

Tabela 5.13. Eficiência de Encapsulação dos Sistemas B e B (US) (30% de sólidos totais, 2% gelatina) obtidos por spray dryer

Sistema	Eficiência de encapsulação (%)
B	46,49 ± 1,40 ^b
B (US)	75,39 ± 1,06 ^a

¹ Média ± erro padrão (n = 3).

² Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente (Teste de Tukey, p < 0,05).

Tabela 5.14. Caracterização das micropartículas de oleoresina de cúrcuma obtidas por spray dryer no instante inicial.

	<i>Sistemas</i>	
	B	B(US)
Umidade (% bs)³	6,22 ± 0,08 ^a	3,49 ± 0,04 ^b
Curcumina (mg/g)¹	266,42 ± 2,43 ^b	342,84 ± 13,58 ^a
Parâmetros de cor²		
L	91,58 ± 0,00 ^a	91,23 ± 0,03 ^b
a	2,42 ± 0,01 ^b	4,54 ± 0,01 ^a
b	43,13 ± 0,05 ^b	44,10 ± 0,09 ^a
h	86,79 ± 0,02 ^a	84,11 ± 0,03 ^b
C	43,19 ± 0,05 ^b	44,34 ± 0,09 ^a
Solubilidade (%)³	96,8 ± 1,10 ^b	99,0 ± 0,50 ^a
Rendimento (%)	61,75	65,07

¹ Média ± erro padrão (n = 4).

² Média ± erro padrão (n = 3).

³ Média ± erro padrão (n = 2).

⁴ Médias seguidas de letras diferentes na mesma linha diferem estatisticamente (Teste de Tukey, p < 0,05).

O material que obteve a aplicação do ultrassom, mais uma vez, foi o que apresentou o menor valor de umidade e apresentou diferença significativa quando comparado ao Sistema B. Apesar dos baixos valores encontrados para os parâmetros de cor *a* e *b*, em comparação com os valores obtidos na secagem por liofilização, ambos os sistemas apresentaram altas concentrações de curcumina, com destaque para o Sistema B (US), que apresentou diferença significativa neste parâmetro. Isso pode ser atribuído também aos tamanhos das partículas, que se apresentaram bem menores que nos sistemas liofilizados, o que facilita a extração do pigmento durante a lavagem dos pós com metanol, fator também atribuído à solubilidade, no qual os sistemas não diferiram significativamente entre si e ambos possuíam altos valores para este parâmetro.

A estabilidade à luz quanto ao conteúdo de curcumina e cor também foi avaliada durante armazenamento dos materiais encapsulados à 25°C sob exposição à luz por 35 dias.

As diferenças de cor não puderam ser percebidas visualmente nas amostras, no instante inicial e após 35 dias de exposição à luz. Isso é confirmado quando observa-se que o valor de L , que, apesar de apresentar diferença significativa, não apresentou aumento para evidenciar o escurecimento das amostras após os 35 dias de armazenamento com luz, como mostra a Tabela 5.15.

A Figura 5.17 mostra as alterações na retenção de curcumina total nos Sistemas B e B (US) obtidos por spray dryer durante armazenamento à 25°C sob a incidência de luz. Pode-se notar que a maior queda ocorreu na primeira semana em ambos os sistemas, porém, no sistema em que ocorreu o emprego do ultrassom as perdas foram menores.

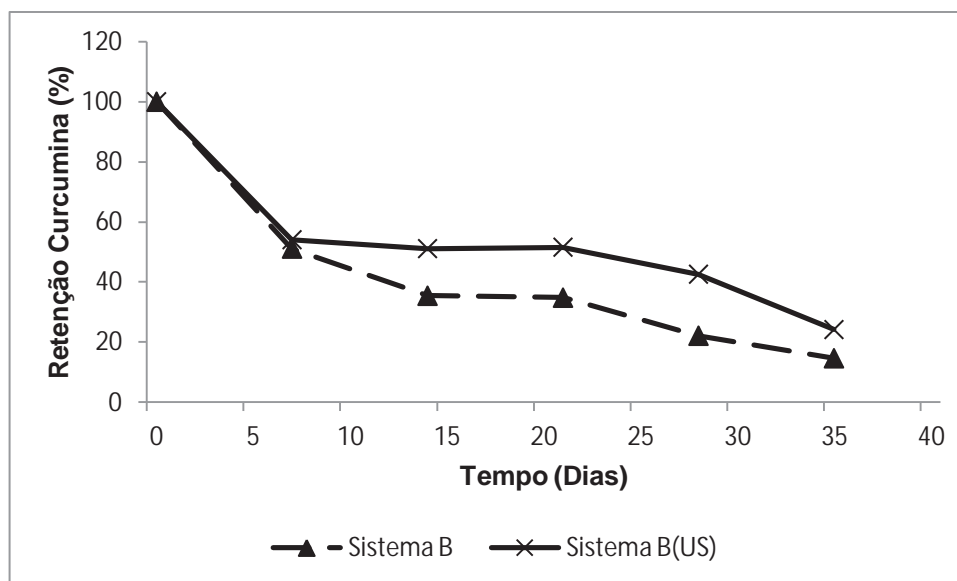


Figura 5.17. Alterações na retenção de curcumina total nos Sistemas B e B(US) durante estocagem a 25°C com exposição à luz.

As mudanças nos parâmetros de cor dos materiais encapsulados por spray dryer durante estocagem a 25°C com exposição à luz são mostradas na Tabela 5.15.

Os valores de a e b diminuíram significativamente, assim como ocorreu nos sistemas liofilizados, porém com maior intensidade, já que nos sistemas liofilizados as perdas nestes parâmetros se deram em torno de 10 e 18% e nos sistemas obtidos por spray dryer estas perdas chegaram a 70 e 36%, respectivamente. As diminuições nos parâmetros a e b foram significativas ($p < 0,05$). A intensidade cromática (C) variou bastante nos sistemas, apresentando perda significativa para todas as amostras.

O ângulo de tonalidade cromática (h) diminuiu significativamente ($p < 0,05$) em ambos os materiais encapsulados durante o tempo de estocagem. Isso significa que não houve um deslocamento da coloração das amostras da direção à tonalidade amarela. Como todos os sistemas apresentaram alterações significativas no parâmetro h , essas variações indicam que ocorreram mudanças acentuadas apenas na tonalidade.

Na diferença global de cor (ΔE), de acordo com a Figura 5.18, o sistema com o emprego do ultrassom B (US) foi o que apresentou maior variação na cor durante armazenamento, apresentando um $\Delta E = 6,90$ após 35 dias de estocagem. O Sistema B, por sua vez, apresentou variação um pouco menor, de 5,89. Estes valores permitem observar que, apesar de o Sistema B (US) ter a maior retenção de curcumina inicial, foi o sistema com maior degradação do pigmento, em relação ao Sistema B, após corridos os 35 dias de exposição à luz.

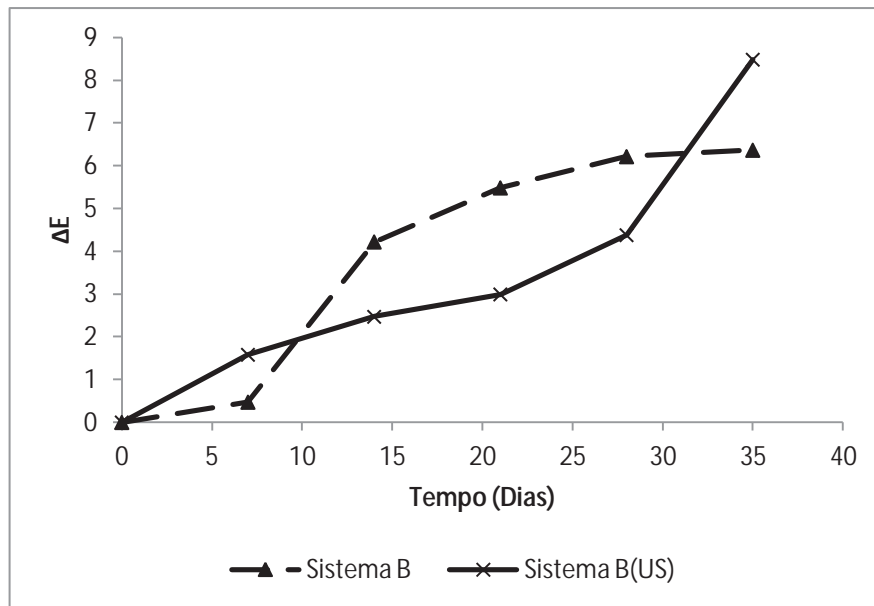


Figura 5.18. Alterações globais de cor em nos Sistemas B e B(US) obtidos por spray dryer durante estocagem a 25°C com exposição à luz.

Tabela 5.15. Parâmetros de cor de oleoresina de cúrcuma encapsulada por spray durante armazenamento a 25 °C sob incidência de luz.

Sistemas	L		a		b		h _{ab}		C	
	0 d	35 d	0 d	35 d	0 d	35 d	0 d	35 d	0 d	35 d
B	91,58 ^{Aa}	90,72 ^{Ab}	2,42 ^{Ba}	0,69 ^{Bb}	43,12 ^{Ba}	37,06 ^{Ab}	86,79 ^{Ab}	88,93 ^{Aa}	43,19 ^{Ba}	37,07 ^{Ab}
B(US)	91,35 ^{Ba}	89,88 ^{Bb}	4,54 ^{Aa}	1,61 ^{Ab}	44,10 ^{Aa}	36,28 ^{Bb}	84,11 ^{Bb}	87,45 ^{Ba}	44,34 ^{Aa}	36,32 ^{Bb}

¹ Valores médios (n = 3).

² Médias seguidas de letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem estatisticamente (Teste de Tukey, p < 0,05).

³ Médias seguidas de letras maiúsculas diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente (Teste de Tukey, p < 0,05).

5.6. Comportamento reológico das matrizes encapsulantes

As Figuras 5.19 e 5.20 apresentam o comportamento dos módulos G' e G'' referentes aos sistemas compostos por gelatina e colágeno hidrolisado, nas concentrações totais de 20 % e 30 %, respectivamente. Chama-se a atenção para a escala dos gráficos os quais permitem observar que a maior concentração de sólidos elevou os valores de G' e G'' de forma global.

Como era esperado, o módulo de armazenamento (G') foi sempre maior que o de dissipação (G'') nos sistemas que continham gelatina, evidenciando a capacidade de formação de gel desse polímero. Observou-se também que, à medida que a concentração de gelatina aumentou, houve um aumento nos valores de G' (módulo no platô). É sabido que a extensão do platô reflete a estrutura da rede formada por interações intermoleculares não-covalentes em soluções de gelatina (BOHIDAR; DUBIN; OSADA, 2003). Esta estrutura de rede é o fator que proporciona melhor aprisionamento do pigmento e que explica a maior retenção de curcumina nos sistemas com maior concentração de gelatina, como foi demonstrado nos resultados da eficiência de encapsulação.

A capacidade de formação de gel da gelatina fica evidenciada quando observamos o comportamento de suspensões contendo apenas colágeno hidrolisado nas concentrações de 20 e 30%. Observou-se que os valores de G' e G'' foram praticamente nulos, sendo os valores de G'' maiores que G' , de modo similar ao comportamento de soluções diluídas (Figura 5.21).

Por outro lado, apesar de não possuir capacidade de formação de gel, a presença do colágeno hidrolisado nas matrizes encapsulantes favorece o aumento dos módulos de elasticidade quando em presença da gelatina. Isso pode ser observado comparando-se as Figuras 5.19A e 5.20A entre si, as quais contêm a mesma concentração de gelatina (2 %), porém diferentes concentrações de colágeno (18 e 28 %, respectivamente). Verifica-se que o módulo de armazenamento do sistema contendo 2 % de gelatina e 28 % de colágeno (Figura 5.20A) é bem maior que aquele correspondente ao sistema com 2 % de gelatina e 18 % de colágeno (Figura 5.19A). O mesmo pode ser observado comparando-se as Figuras 5.19B e 5.20B. Nas Tabelas 5.9 e 5.10 se observa que o aumento da

concentração de colágeno, para as mesmas concentrações de gelatina, também favoreceu a eficiência de encapsulação.

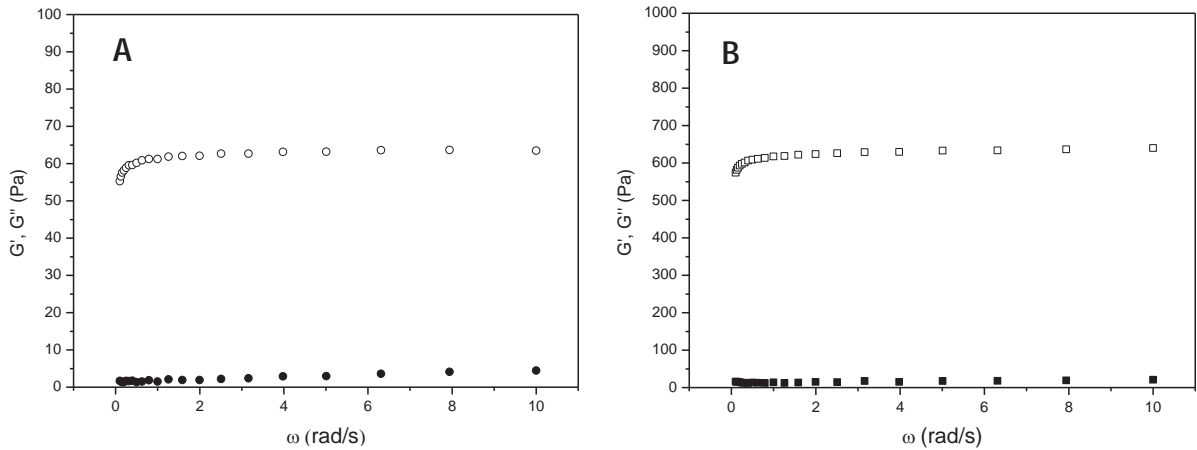


Figura 5.19. Soluções de gelatina / colágeno hidrolisado contendo 20% de sólidos totais. Símbolos abertos = G' e símbolos fechados = G'' . A) 2% gelatina. B) 4% de gelatina.

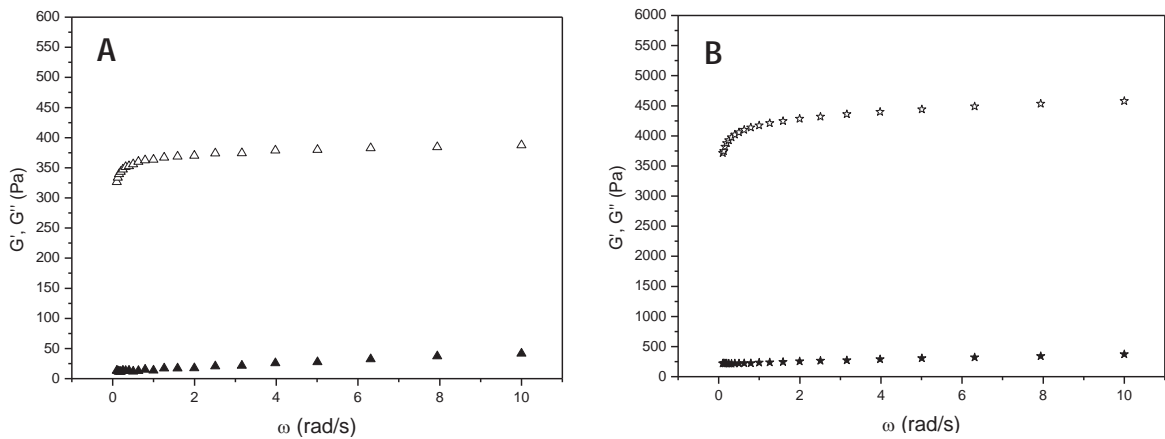


Figura 5.20. Soluções de gelatina / colágeno hidrolisado contendo 30% de sólidos totais. Símbolos abertos = G' e símbolos fechados = G'' . A) 2% gelatina. B) 4% de gelatina.

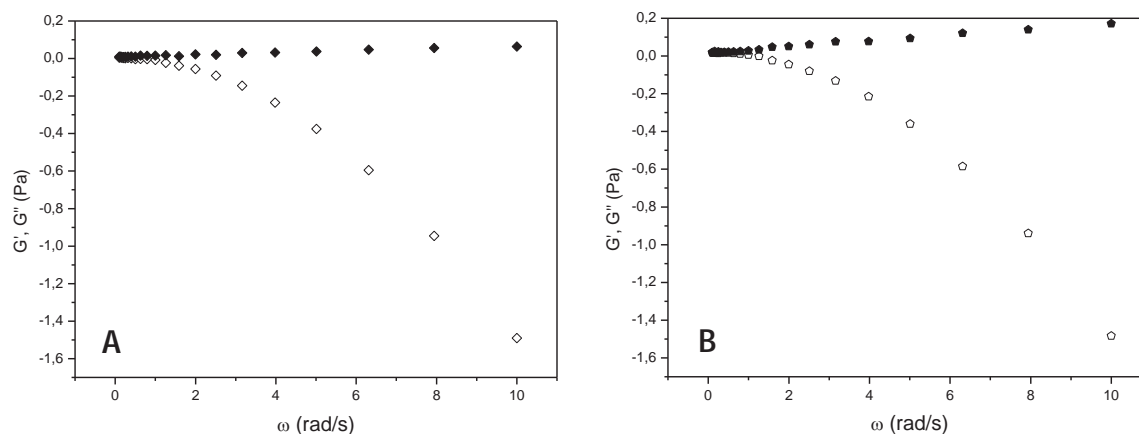


Figura 5.21. Soluções de colágeno hidrolisado nas concentrações de A) 20% e B) 30%. Símbolos abertos = G' e símbolos fechados = G''

5.7. Temperatura de Transição Vítreia (T_g)

Todos os sistemas submetidos aos testes de estabilidade foram analisados quanto à temperatura de transição vítrea, porém foram obtidos resultados apenas para os sistemas 4 e 6. Estes dois sistemas foram submetidos à análise da T_g após atingir o equilíbrio em umidade relativa de 11% com LiCl à 25°C, como apresentado na Tabela 5.16. O Sistema 4 apresentou T_g média de -1,10 °C, diferindo estatisticamente em relação ao Sistema 6, no qual foi verificada uma T_g média de 1,30.

O Sistema 4 foi formulado com 100 % de material de recheio em relação ao material de parede, enquanto o Sistema 6 apresenta apenas 50 % de recheio em relação ao material de parede. Em princípio poderíamos afirmar que a oleoresina atua como um plasticizante, reduzindo a T_g do Sistema 4 em relação à do Sistema 6. Por outro lado, observa-se que a umidade de equilíbrio do Sistema 4 foi muito maior do que a do Sistema 6. Sendo assim, o efeito plasticizante da água predomina, causando a redução da T_g . Esses resultados mostram que um estudo mais detalhado do processo de sorção de água e seu efeito sobre a temperatura de transição vítrea das microcápsulas obtidas com diferentes proporções entre material

de recheio e material de parede deve ser conduzido. Essas informações podem ser úteis para ajudar a prever a estabilidade das microcápsulas.

Tabela 5.16. Faixa de temperatura de transição vítrea dos Sistemas 4 e 6.

Sistema	Faixa de Temperatura de Transição Vítrea (°C)			Umidade (bs)
	T _{g_i}	T _{g_m}	T _{g_f}	
4	-1,60 ± 0,38 ^b	-1,10 ± 0,02 ^b	0,60 ± 1,52 ^a	8,39%
6	0,40 ± 0,05 ^a	1,30 ± 0,15 ^a	2,41 ± 0,15 ^a	3,49%

Valores médios (n = 3).

Médias seguidas de letras minúsculas diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente (Teste de Tukey, p < 0,05).

6. CONCLUSÕES

- Nos sistemas produzidos por coacervação complexa utilizando gelatina / goma arábica como material de parede verificou-se eficiências de encapsulação acima de 49 %. As microcapsulas formadas apresentaram morfologias variadas conforme as diferentes proporções de material de parede e recheio, sendo que a maioria dos sistemas analisados foi formada por microcápsulas esféricas, multinucleadas e com parede definida.
- Nos sistemas produzidos para as microcápsulas de gelatina / colágeno hidrolisado os valores de eficiência de encapsulação foram relativamente menores, sendo possível observar a formação de algumas microcápsulas esféricas nestes sistemas, principalmente naqueles que continham 2 % de gelatina.
- Nos testes de estabilidade à luz dos sistemas obtidos por liofilização o sistema com emprego de ultrassom na emulsificação foi o mais estável com melhor retenção de curcumina, maior solubilidade e partículas menores, enquanto que, entre os coacervados, o mais estável foi o que continha 2,5 % de material de parede e 100 % de recheio (Sistema 4), com maiores valores para retenção de curcumina, solubilidade e menor tamanho de partícula.
- Entre as microcápsulas submetidas aos testes de estabilidade as coacervadas apresentaram diâmetro médio de 46 e 53 μm . Já as microcápsulas formadas por spray dryer apresentaram partículas de tamanhos médios inferiores, de 18 e 16 μm , com superfície arredondada, porém com formação de dentes ou concavidades.
- Os dois sistemas que foram obtidos por spray dryer obtiveram valores de eficiência de encapsulação de 46,49 e 75,39%, sendo que o valor maior foi obtido para o que foi submetido à aplicação de ultrassom durante a emulsificação, confirmando que o uso do ultrassom durante o preparo da

amostra, antes da secagem, incrementa significativamente o valor da eficiência de encapsulação, o que condiz com a maior retenção de curcumina total observada.

REFERÊNCIAS

- ALVIM, I. D. **Produção e caracterização de micropartículas obtidas por spray drying e coacervação complexa e seu uso para alimentação de larvas de peixes**. 2005. Tese (Doutorado)-Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. Arlington: AOAC, 1995.
- AUGUSTIN, M. A. et al. Microencapsulation of food ingredients. **Food Australia**, North Sydney, v. 53, n. 6, p. 220-223, 2001.
- AZEREDO, H. M. C. Encapsulação: aplicação à tecnologia de alimentos. **Alimentos e Nutrição**, Marília, v. 16, n. 1, p. 89-97, 2005.
- BACHTSI, A. R.; KIPARISSIDES, C. Synthesis and release studies of oil containing poly(vinyl alcohol) microcapsules prepared by coacervation. **Journal of Controlled Release**, Amsterdam, v. 38, p. 49-58, 1996.
- BARBOSA-CÁNOVAS G. V. et al. **Food powders physical properties, processing, and functionality**. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2005. p. 199-217.
- BE MILLER, J. N.; WHISTLER, R. L. Carbohydrates. In: FENNEMA, O. R. **Food chemistry**. 3. ed. New York: Marcel Dekker, 1996. cap. 4, p. 157-224.
- BERTAN, L. C. **Desenvolvimento e caracterização de filmes simples e compostos a base de gelatina, ácidos graxos e breu branco**. 2003. Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- BOHIDAR, H.; DUBIN, P.; OSADA, Y. **Polymer gels fundamentals and applications**. Washington, DC: American Chemical Society, 2003.
- BUFFO, R. A.; FINNEY, J.; 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, 2002.
- BUFFO, R. A. et al. Effects of agglomeration on the properties of spray-dried encapsulated flavours. **Flavour and Fragrance Journal**, Chichester, v. 17, p. 292-299, 2002.
- BURGESS, D. J.; PONSART, S. Beta-Glucuronidase activity following complex coacervation and spray drying microencapsulation. **Journal of Microencapsulation**, London, v. 15, n. 5, p. 569-579, 1998.

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. 5, p. 420-428, 2005.

CARDOSO, F. S. N. **Produção de microencapsulados de amido com recobrimento em leite fluidizado**. 2000. Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

CECILIO FILHO, A. B. et al. Cúrcuma: planta medicinal, condimentar e de outros usos potenciais. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 30, n. 1, p. 171-175, 2000.

CHARVE, J.; REINESCIUS, G. Encapsulation performance of proteins and traditional materials for spray dried flavors. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 57, p. 2486-2492, 2009.

CHASSAGNEZ, A. L. M. et al. Extração de oleoresina de cúrcuma (*Curcuma longa* L) com CO₂ supercrítico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 17, n. 4, p. 2-11, 1997.

CLARK, A. H. et al. Shear modulus-concentration relationships for biopolymer gels. Comparison of independent and cooperative crosslink descriptions. In: BURCHARD, W.; ROSS-MURPHY, S. B. **Physical networks: polymers and gels**. New York: Elsevier Applied Science, 1990. p. 209-219.

COESTER, C. J. et al. Gelatin nanoparticles by two step desolvation. **Journal of Microencapsulation**, London, v. 17, n. 2, p. 187-193, 2000.

COLARES, F. P.; FINZER, J. R. D. Revisão: a transição vítrea em produtos alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 5, p. 117-130, 2002.

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

DESOBRY, S. A.; NETTO, F. M.; LABUZA, T. P. Comparison of spray-drying, drum-drying and freeze-drying for β -carotene encapsulation and preservation. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 62, n. 12, p. 1158-1162, 1997.

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

DO, J. Y. et al. Freeze-dehydrated and compressed sour cherries. **Journal of Food Technology**, Oxford, v. 10, p. 191-201, 1975.

DOWNHAM, A.; COLLINS, P. Colouring our foods in the last and next millennium. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 35, p. 5-2, 2000.

DUCEL, V. et al. Evidence and characterization of complex coacervates containing plant proteins: application to the microencapsulation of oil droplets. **Colloids and**

Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects, Amsterdam, v. 232, n. 2-3, p. 239-247, 2004.

DZIEZAK, J. D. New spice alternative maximizes flavor and stability. **Food Technology**, Chicago, v. 42, n. 9, p. 104-106, 1988.

ESPOSITO, E. et al. Gelatin microspheres: influence of preparation parameters and thermal treatment on chemico-physical and biopharmaceutical properties. **Biomaterials**, Surrey, v. 17, n. 20, p. 2009-2020, 1996.

FÁVARO-TRINDADE, C. S.; GROSSO, C. R. F. Microencapsulation of *L. acidophilus* (La-05) and *B. Lactis* (Bb-12) and evaluation of their survival at the pH values of the stomach and in bile. **Journal of Microencapsulation**, London, v. 19, n. 4, p. 485-494, 2002.

FÁVARO-TRINDADE, C. S.; PINHO, S. C.; ROCHA, G. A. Microencapsulação de ingredientes alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 11, n. 2, p. 103-112, 2008.

FERREIRA, S. R. S. **Extração de óleo essencial de pimenta-do-reino com dióxido de carbono líquido subcrítico**. 1991. Tese (Doutorado)-Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

FIGUEIRÓ, S. D. et al. On the physico-chemical and dielectric properties of glutaraldehyde crosslinked galactomannan-collagen films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 56, p. 313-320, 2004.

FODA, Y. H.; HAMED, M. G. E.; ABD-ALLAH, M. A. Preservation of orange and guava juices by freeze-drying. **Food Technology**, Amsterdam, v. 24, n. 12, p. 74-80, 1970.

FRANKS, F. Hydration phenomena: an update and implication for the food process industry. In: LEVINE, N. **Water relationships in foods**. New York: Plenum Press, 1991. p.1-19.

GIOIELLI, L. A.; PITOMBO, R. N. M. Conservação de alimentos pelo controle da umidade. In: BARUFFALDI, R.; OLIVEIRA, M. N. **Fundamentos de tecnologia de alimentos**. São Paulo: Atheneu, 1998. (Série Ciência, Tecnologia, Engenharia de Alimentos e Nutrição, 3).

GOUIN, S. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. **Food Science and Technology**, London, v. 15, p. 330-347, 2004.

HAMMAMI, C.; RENÉ, F. Determination of freeze-drying process variables for strawberries. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 32, p. 133-154, 1997.

HASHIDZUME, A.; OHARA, T.; MORISHIMA, Y. Coacervation of hydrophobically modified polyanions by association with nonionic surfactants in water. **Langmuir**, Washington, DC, v. 18, p. 9211-9218, 2002.

- IMESON, A. P.; LEDWARD, D. A.; MITCHELL, J. R. On the nature of the interaction between some anionic polysaccharides and proteins. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 28, p. 661-667, 1997.
- JACKSON, L.S.; LEE, K. Microencapsulation and food industry. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, London, v. 24, n. 4, p. 289-297, 1991.
- JAYAPRAKASHA, G. K. et al. Chemistry and biological activities of *C. longa*. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 16, p. 533-548, 2005.
- KAUSHIK, V.; ROOS, Y. H. Lipid encapsulation in glassy matrices of sugar-gelatin systems in freeze-drying. **International Journal of Food Properties**, Philadelphia, v. 11, n. 2, p. 363-378, 2007.
- KING, A. H. Encapsulation of food ingredients. In: RISCH, S. J.; REINECCIUS, G. A. (Ed.). **Encapsulation and controlled release of food ingredients**. Washington, DC: American Chemical Society, 1995. p. 26-39. (ACS Symposium Series).
- KING, W.; TRUBIANO, P.; PERRY, P. Modified starch-encapsulating agents offer superior emulsification, filming, and low surface oil. **Food Product Development**, Chicago, v. 10, p. 54-57, 1976.
- KOROISHI, E. T. **Estudo do processo de liofilização**: aplicação para suco de laranja. 2005. Dissertação (Mestrado)-Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- KSHIRSAGAR, A. C. et al. Efficacy of pullulan in emulsification of turmeric oleoresin and its subsequent microencapsulation. **Food Chemistry**, London, v. 113, p. 1139-1145, 2009.
- LAMPRECHT, A.; SCHÄFER, U. F.; LEHR, C.-M. Characterization of microcapsules by confocal laser scanning microscopy: structure, capsule wall composition and encapsulation rate. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, London, v. 49, p. 1-9, 2000.
- LAMPRECHT, A.; SCHÄFER U.; LEHR, C.-M. Influences of process parameters on preparation of microparticle used as a carrier system for ω 3 unsaturated fatty acid ethyl esters used in supplementary nutrition. **Journal of Microencapsulation**, London, v. 18, n. 3, p. 347-357, 2001.
- LEMOS, A. L. S. C. **Obtenção e avaliação de óleo-resina de páprica**. 1999. Tese (Doutorado)-Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- LERTSUTTHIWONG, P. et al. Preparation of alginate nanocapsules containing turmeric oil. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 74, p. 209-214, 2008.
- LEVINE, H.; SLADE, L. Glass transitions in foods. In: SCHWARTZBERG, H. G.; HARTEL, R. W. **Physical chemistry of foods**. New York: Marcel Dekker, 1992. p. 83-221.

- LOPERA, S. et al. Desarrollo y caracterización de micropartículas de ácido fólico formadas por secado por aspersión, utilizando goma arábiga y maltodextrina como materiales de pared. **Vitae**, Medellín, v. 16, n. 1, p. 55-65, 2009.
- MADENE, A. et al. Flavour encapsulation and controlled release – a review. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 41, p. 1–21, 2006.
- MARFIL, P. H. M. **Estudo reológico de sistemas gelatina/colágeno/amido para obtenção de géis e aplicação em gomas dietéticas de gelatina**. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2010.
- MARQUARDT, U. The use of micro-encapsulated ingredients and additives in food. **International Food Ingredients**, Maarsse, n. 4, p. 17-19, 1992.
- MARTINS, F. **Estudo do processo de encapsulação do bioaroma de gorgonzola em b-ciclodextrina e em lipossomas**. 2003. Tese (Doutorado)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- MENGER, F. M. et al. A sponge morphology in an elementary coacervate. **Langmuir**, Washington, DC, v. 16, p. 9113-9116, 2000.
- MOHSENIN, N. N. Physical properties of plant and animal materials. 2. ed. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1986. 841 p.
- MONGENOT, N.; CHARRIER, S.; CHALIER, P. Effect of ultrasound emulsification on cheese aroma encapsulation by carbohydrates. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 48, p. 861-867, 2000.
- NEKLYUDOV, A. D. Nutritive fibers of animal origin: collagen and its fractions as essential components of new and useful food products. **Applied Biochemistry and Microbiology**, New York, v. 39, n. 3, p. 229-238, 2003.
- NORI, M. P. et al. Microencapsulation of propolis extract by complex coacervation. **Food Science and Technology**, London, v. 44, n. 2, p. 429, 2011.
- OLIVO, R.; SHIMOKOMAKI, M. **No caminho da pesquisa**. 2. ed. Cocal do Sul: Imprint, 2002. v. 1, 155 p.
- ONEDA, F.; RÉ, M. I. The effect of formulation variables on the dissolution and physical properties of spray-dried microspheres containing organic salts. **Powder Technology**, Lausanne, v. 130, p. 377-384, 2003.
- PHILLIPS, G. O; WILLIAMS, P. A. **Handbook of hydrocolloids**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2000.
- PITOMBO, R. N. M. A liofilização como técnica de conservação de material de pesquisa. **Ciência e Cultura**, São Paulo, v. 41, p. 427-431, 1989.

PITOMBO, R. N. M. **Relações entre água e propriedades mecânicas da carne bovina liofilizada**. 1998. Tese (Livre Docência)-Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

RAO, M. A. Role of solids fraction in rheology of dispersions. In: _____. **Rheology of fluid and semisolid foods: principles and applications**. New York: Springer, 1999. p. 35-41. (Food Engineering Series).

RÉ, M. I. Cápsulas inteligentes. **Ciência Hoje**, São Paulo, v. 27, n. 162, p. 24-29, 2000.

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

REINECCIUS, G. A. Spray drying of food flavors. In: RISCH, S. J.; REINECCIUS, G. A. (Ed.). **Flavor encapsulation**. Washington, DC: American Chemical Society, 1988. (ACS Symposium Series, 370).

REMUNAN-LÓPEZ, C.; BODMEIER, R. Effect of formulation and process variables on the formation of chitosan-gelatin coacervates. **International Journal of Pharmaceutics**, Amsterdam, v. 135, p. 63-72, 1996.

RENARD, D.; VAN DE VELDE, F.; VISSCHERS, R. W. The gap between food gel structure, texture and perception. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 20, p. 423-431, 2006.

RIGHETTO, A. M. **Caracterização físico-química e estabilidade de suco de acerola verde microencapsulado por atomização e liofilização**. 2003. Dissertação (Mestrado)-Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

RIX, A. Gelling and whipping agents. In: JACKSON, E. B. **Sugar confectionery manufacture**. Glasgow: Van Nostrand Reinhold, 1990. p. 57-76.

ROCHA, G. A. **Produção, caracterização, estabilidade e aplicação de microcápsulas de licopeno**. 2009. Dissertação (Mestrado)-Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

ROCHA, G.; 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, p. 37-42, 2012.

ROOS, Y. H. Characterization of food polymers using state diagrams. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 24, n. 3, p. 339-360, 1995a.

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

- ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I. J.; TALMON, Y. Factors affecting retention in spraydrying microencapsulation of volatile materials. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 38, p. 1288-1294, 1990.
- ROSENBERG, M.; TALMON, Y.; KOPELMAN, I. J. A scanning electron microscopy study of microencapsulation. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 50, p. 139-144, 1985.
- ROSENBERG, M.; TALMON, Y.; KOPELMAN, I. J. The microstructure of spraydried microcapsules. **Food Microstructure**, Chicago, v. 7, p. 15-23, 1988.
- ROSS-MURPHY, S. B. Structure-property relationships in food biopolymer gels and solutions. **Journal of Rheology**, New York, v. 39, n. 6, p. 1451-1463, 1998.
- SANCHEZ, C. et al. Structure and rheological properties of acacia gum dispersions. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 16, p. 257-267, 2002.
- SANTOS, A. B.; FÁVARO-TRINDADE, C. S.; GROSSO, C. R. F. Preparo e caracterização de microcápsulas de oleoresina de páprica obtidas por atomização. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 2, p. 322-326, 2005.
- SCHERI, D. P. R.; MARQUEZ, M. O. M.; MARTUCCI, E. T. Microencapsulação de óleo essencial de laranja: seleção de material de parede. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, Campinas, v. 23, p. 1-6, 2003.
- SCHMITT, C. et al. Structure and technofunctional properties of protein-polysaccharide complexes: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, London, v. 38, p. 689-753, 1998.
- SHAHIDI, F.; HAN, X.-Q. Encapsulation of food ingredients. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, London, v. 33, n. 6, p. 501-547, 1993.
- SOWBHAGYA, H. B. et al. Stability of water-soluble turmeric colourant in an extruded food product during storage. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 67, p. 367-371, 2005.
- STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering**. East Lansing: Freeman Press, 1996. 418 p.
- STOTT, P. W.; WILLIAMS, A. C.; BARRY, B. W. Characterization of complex coacervates of some tricyclic antidepressants and evaluation of their potential for enhancing transdermal flux. **Journal of Controlled Release**, Amsterdam, v. 41, p. 215-227, 1996.
- STRAUSS, G.; GIBSON, S. M. Plant phenolics as cross-linkers of gelatin gels and gelatin-based coacervates for use as food ingredients. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v.18, p. 81-89, 2004.
- TELIS, V. R. N.; KIECKBUSCH, T. G. Viscoelasticity of frozen/thawed egg yolk. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 62, n. 3, p. 458-460, 1997.

- TELIS, V. R. N.; TELIS-ROMERO, J.; GABAS, A. L. Solids rheology for dehydrated food and biological materials. **Drying Technology**, New York, v. 23, n. 4, p. 759-780, 2005.
- TEUNOU, E.; PONCELET, D. Batch and continuous fluid bed coating – review and state of art. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 53, p. 325-340, 2002.
- THIES, C. Complex coacervation. In: THIES, C. (Ed.). **How to make microcapsules**: lecture and laboratory manual. Sant Louis, 1995. Chap. 5, p. 1-43.
- TOLSTOGUSOV, V. B. Functional properties of food proteins and roles of proteinspolisaccharides. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 4, p. 429-468, 1991.
- VALDUGA, A. T.; BATTESTIN, V.; FINZER, J. R. D. Secagem de extratos de ervamate em secador por atomização. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 2, p. 184-189, 2003.
- VANDERGAER, J. E. Encapsulation by coacervation. In: _____. (Ed.). **Microencapsulation**: processes and applications. New York: Plenum Press, 1974. p. 1-20.
- VITAL, A.; LUZ, F.; LIMA, M. **Secagem–liofilização**. fev. 2003. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/Alimentus/feira/opconser/liof.htm>>. Acesso em: 16 jun. 2012.
- WANG, Y. et al. Effects of salt on polyelectrolyte-micelle coacervation. **Macromolecules**, Washington, DC, v. 32, p. 7128-7134, 1999.
- WANG, Y. et al. Polyelectrolyte-micelle coacervation: effects of micelle surface charge density, polymer molecular weight, and polymer/surfactant ratio. **Macromolecules**, Washington, DC, v. 33, p. 3324-3331, 2000.
- WANG, Y. et al. Study on microencapsulation of curcumin pigments by spray drying. **European Food Research Technology**, Berlin, v. 29, n. 3, p. 391-396, 2009.
- WESS, T. J.; ORGEL, J. P. Changes in collagen structure: drying, dehydrothermal treatment and relation to long term deterioration. **Thermochimica Acta**, Maryland, v. 365, p. 119-128, 2000.