



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

Caroline Pereira Moura Aranha

**Microencapsulação por gelificação iônica e interação eletrostática do corante
de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.)**

São José do Rio Preto
2015

Caroline Pereira Moura Aranha

**Microencapsulação por gelificação iônica e interação eletrostática do corante
de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.)**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de 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 (Área de concentração: Engenharia de Alimentos).

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Vânia Regina Nicoletti
Telis

**São José do Rio Preto
2015**

Aranha, Caroline Pereira Moura.

Microencapsulação por gelificação iônica e interação eletrostática do corante de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) / Caroline Pereira Moura Aranha. -- São José do Rio Preto, 2015

116 f. : il., tabs.

Orientador: Vânia Regina Nicoletti Telis

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Tecnologia de alimentos. 2. Microencapsulação. 3. Buriti. 4. Alginatos. 5. Pectina. 6. Soro do leite. 7. Atomização. I. Telis, Vânia Regina Nicoletti. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 664.09

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Caroline Pereira Moura Aranha

**Microencapsulação por gelificação iônica e interação eletrostática do corante
de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.)**

COMISSÃO EXAMINADORA
DEFESA DE DOUTORADO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR

Prof^ª. Dr^ª. Vânia Regina Nicoletti Telis
Presidente e Orientadora - IBILCE

Prof. Dr. Paulo Henrique Mariano Marfil
Membro titular - UFTM

Prof. Dr. Rodrigo Corrêa Basso
Membro titular - UNIFAL

Prof. Dr. José Francisco Lopes Filho
Membro titular - IBILCE

Prof^ª. Dr^ª. Maria Aparecida Mauro
Membro titular - IBILCE

São José do Rio Preto, 04 de maio de 2015

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”

(Madre Teresa de Calcutá)

Dedico este trabalho a minha família, pelo incentivo e apoio que me deram, além de nunca terem medido esforços para que eu pudesse completar mais essa jornada.

Agradecimentos

Agradeço a Deus e a Nossa Senhora Aparecida pelo dom da vida;

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Vânia Regina Nicoletti Telis pelo incentivo, pela orientação, compreensão e pelos ensinamentos que levo para minha vida pessoal e profissional;

Aos membros da banca examinadora, pela disposição em participar da banca de defesa da tese de doutorado e correção deste trabalho;

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

Aos colegas da pós-graduação e aos companheiros das jornadas no laboratório (Larissa, Tiago, Jaqueline, Mírian, Kívia e Poliana), pelos momentos de amizade, carinho, tristezas e alegrias;

A todos os professores, técnicos e funcionários do DETA que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso pela ajuda na técnica de gelificação iônica e interação eletrostática;

Ao Prof. Dr. Eloi da Silva Feitosa, pela ajuda na análise de potencial zeta;

Ao Prof. Dr. Miguel Jafelicci Júnior, pela ajuda na análise de tensão superficial;

À pesquisadora, Dr^a. Izabela Dutra Alvim, pela ajuda na análise de tamanho de partícula;

Ao Prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral, pela ajuda na análise de FTIR-ATR.

As empresas Danisco (pectina), FMC Biopolymer (alginato) e Alibra (proteína do soro de leite) que contribuíram com a doação de materiais utilizados no desenvolvimento desta tese;

Aos meus pais, pela força, confiança, dedicação e ajuda que me deram em todos os momentos;

Ao meu irmão Rodrigo, pela cumplicidade e apoio incondicional;

Ao Douglas, meu querido, pela paciência e compreensão;

À minha família riopretense, Bárbara, Riva e Mônica, pela companhia e amizade durante esses anos;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pela bolsa de doutorado, processo nº 2013/09627-6;

Enfim, a todas às pessoas que me apoiaram de alguma forma até hoje e contribuíram para a realização deste trabalho. A todos vocês, minha eterna gratidão.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi estudar o processo de microencapsulação por gelificação iônica associada à interação eletrostática do corante extraído da polpa de buriti. Primeiramente realizou-se a determinação da tensão superficial, propriedades reológicas e densidade das dispersões de alginato e pectina e suas emulsões com azeite de buriti. Para a etapa de gelificação iônica foram avaliadas duas alternativas de biopolímeros: alginato e pectina de baixo teor de esterificação amidada, sendo ambos gelificados na presença de íons cálcio. Como material de recheio foi utilizado o azeite de buriti, o qual foi extraído dos frutos pelo método de Bligh-Dyer. Em seguida, as microcápsulas produzidas foram recobertas, por interação eletrostática, com concentrado de proteínas do soro de leite (WPC). As condições de adsorção das proteínas na superfície das partículas de alginato ou de pectina foram definidas pela análise do potencial Zeta das dispersões de proteína e de polissacarídeos. Com esta análise também se encontrou o ponto isoelétrico das proteínas do soro de leite. O processo de atomização para gelificação iônica foi realizado com diferentes valores de vazão de ar comprimido e de alimentação. A influência desses parâmetros nas características das micropartículas de azeite de buriti produzidas com alginato:WPC e pectina:WPC foi avaliada pelas determinações: dos números adimensionais (Reynolds, Weber e Ohnesorge); do diâmetro médio das partículas obtidas somente pela gelificação iônica e após a interação com WPC; da eficiência de encapsulação e retenção de carotenoides; e dos parâmetros de cor (a^* , b^* , L^* , C e h). A partir dos resultados foram selecionadas as quatro melhores condições do processo de atomização, para cada par de polímeros estudados. As partículas produzidas a partir das condições selecionadas foram avaliadas em relação ao diâmetro médio após a liofilização, a FTIR - ATR e à sua morfologia, utilizando microscopias: ótica, eletrônica de varredura e confocal de varredura a laser. As cápsulas apresentaram altas eficiências de encapsulação e retenção de carotenoides, entretanto não apresentaram diferença em sua coloração. Conclui-se que o parâmetro de processo que apresentou maior efeito nos números adimensionais e no tamanho de partícula foi a vazão de ar. As partículas de alginato:WPC apresentaram formatos mais regulares e superfície mais lisa do que as partículas de pectina:WPC, as quais apresentaram superfícies mais rugosas e formas alongadas. O processo de gelificação foi eficaz no encapsulamento do azeite de buriti. Os resultados da microscopia confocal de varredura a laser e do FTIR-ATR mostraram que ocorreu interação entre os polissacarídeos e o WPC.

Palavras-chave: encapsulação, alginato, pectina, proteínas do soro de leite, carotenoides, atomização.

Abstract

The aim of this work was to study the microencapsulation process by ionic gelation associated with the electrostatic interaction of the dye extracted from the buriti pulp. Initially the surface tension, density and rheological properties of the solutions of alginate and pectin, and buriti oil emulsions, were determined. For the ionic gelation step, two alternative biopolymers were tested: alginate and amidated low-methoxyl pectin, both being gelled in the presence of calcium ions. As core material was used buriti oil, which was extracted from the palm fruits by the Bligh-Dyer method. The produced microcapsules were coated by electrostatic interaction with whey protein concentrate (WPC). The proteins conditions for the adsorption of on the surface of alginate or pectin particles were determined by the Zeta potential analysis of the dispersions of protein and polysaccharides. This analysis also gave the isoelectric point of the whey proteins. The atomization process for ionic gelation was carried out at different conditions of air and feed flow rate. The influence of these parameters on the characteristics of buriti oil microparticles produced with alginate:WPC and pectin:WPC was evaluated by determining: the dimensionless numbers (Reynolds, Weber and Ohnesorge); the average particle diameter obtained by ionic gelation only and after interaction with WPC; the encapsulation efficiency and carotenoid retention; and color parameters (a^* , b^* , L^* , C and h). From these results, four best conditions of the atomization process to each pair of polymers studied were selected. The particles produced using the selected conditions were evaluated regarding the mean diameter after lyophilization, the FTIR-ATR and morphology using microscopy: optical, scanning electron and confocal laser. The capsules showed high encapsulation efficiency and carotenoids retention, however showed no difference in their coloring. It follows that the processing parameter that presented the greatest effect on dimensionless numbers and the particle size was the air flow rate. The particles produced from alginate:WPC were more regular in shape and presented smoother surface, whereas particles of pectin:WPC were irregular, presenting rough surfaces, the ionic gelation process was able in the encapsulation of buriti oil. The results of confocal laser and FTIR-ATR showed that there was interaction between polysaccharides and WPC.

Keywords: encapsulation, alginate, pectin, whey proteins, carotenoids, atomization.

Sumário

| | |
|--|----|
| 1. Introdução | 16 |
| 2. Objetivos | 18 |
| 2.1. Objetivo geral | 18 |
| 2.2. Objetivos específicos | 18 |
| 3. Revisão da literatura | 19 |
| 3.1. Microencapsulação | 19 |
| 3.2. Técnicas de microencapsulação | 21 |
| 3.2.1. Gelificação iônica | 22 |
| 3.2.2. Interação eletrostática | 24 |
| 3.2.3. Potencial Zeta | 26 |
| 3.3. Materiais encapsulantes | 27 |
| 3.3.1. Polissacarídeos | 27 |
| 3.3.1.1. Alginato..... | 28 |
| 3.3.1.2. Pectina | 29 |
| 3.3.2. Proteínas | 31 |
| 3.3.2.1. Proteínas de soro de leite | 31 |
| 3.4. Material ativo: azeite de buriti | 32 |
| 3.4.1. Carotenoides | 33 |
| 3.5. Parâmetros da atomização | 35 |
| 3.6. Reologia de alimentos | 37 |
| 4. Material e métodos | 39 |
| 4.1. Material | 39 |
| 4.1.1. Extração do azeite da polpa de buriti | 40 |
| 4.2. Métodos | 40 |
| 4.2.1. Preparação das dispersões | 40 |
| 4.2.2. Potencial Zeta | 41 |
| 4.2.3. Tensão superficial | 41 |
| 4.2.4. Reologia | 41 |
| 4.2.5. Densidade | 42 |
| 4.2.6. Preparação das microcápsulas | 43 |
| 4.2.7. Números adimensionais do processo de atomização | 45 |
| 4.2.8. Tamanho das gotas | 46 |

| | |
|--|------------|
| 4.2.9. Distribuição de tamanho das partículas | 46 |
| 4.2.10. Eficiência de encapsulação e retenção de carotenoides | 47 |
| 4.2.11. Cor | 48 |
| 4.2.12. Morfologia e microestrutura | 48 |
| 4.2.13. Espectroscopia FTIR-ATR | 49 |
| 4.2.14. Análise dos resultados | 49 |
| 5. Resultados e discussão | 51 |
| 5.1. Extração do azeite da polpa de buriti | 51 |
| 5.2. Potencial Zeta | 51 |
| 5.3. Tensão superficial | 53 |
| 5.4. Reologia | 54 |
| 5.5. Densidade | 56 |
| 5.6. Microcápsulas de azeite de buriti | 57 |
| 5.7. Tamanho médio das partículas | 71 |
| 5.8. Eficiência de encapsulação e retenção de carotenoides | 73 |
| 5.9. Cor | 82 |
| 5.10. Tamanho médio das microcápsulas de alginato e pectina recobertas com WPC | 85 |
| 5.11. Morfologia e microestrutura das microcápsulas de alginato e pectina recobertas com WPC | 86 |
| 5.12. Espectroscopia FTIR - ATR | 98 |
| 6. Conclusões | 101 |
| 7. Referências bibliográficas | 103 |

Lista de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Produção de partículas por gelificação iônica externa | 23 |
| Figura 2. Principais comportamentos de misturas de proteínas:polissacarídeos | 25 |
| Figura 3. Distribuição de cargas dos biopolímeros | 27 |
| Figura 4. Estrutura química do: a) ácido β -D-manurônico; b) ácido α -L-gulurônico e c) alginato | 29 |
| Figura 5. Estrutura química da cadeia de pectina | 30 |
| Figura 6. Estruturas químicas do β -caroteno (A) e da zeaxantina (B) | 34 |
| Figura 7. Obtenção do buriti: (a) localização dos buritizeiros, (b) cacho de buriti, (c) partes do fruto | 39 |
| Figura 8. Processo de atomização para produção das cápsulas por gelificação iônica | 43 |
| Figura 9. Configuração do bico atomizador | 45 |
| Figura 10. Potencial Zeta (mV) das dispersões de alginato, pectina e proteínas do soro de leite (WPC) | 52 |
| Figura 11. Comportamento reológico das dispersões de alginato (A), pectina (P) e das emulsões de alginato com azeite de buriti (AO) e de pectina com azeite de buriti (PO) | 54 |
| Figura 12. Viscosidade aparente (Pa.s) da dispersão A e da emulsão AO | 55 |
| Figura 13. Superfícies de resposta para (a) taxa de deformação ($\dot{\gamma}$); (b) número de Reynolds da camada de líquido ($Re_{\lambda l}$); (c) número de Ohnesorge (Oh); (d) número de Weber (We_l); (e) tamanho da gota ($D_{(3,2)}$) e (f) diâmetro médio das partículas úmidas (D_m) para atomização das emulsões de alginato com azeite de buriti | 59 |
| Figura 14. Relação do tamanho da gota ($D_{(3,2)}$) da emulsão de alginato com azeite de buriti | 61 |
| Figura 15. Correlação entre os tamanhos das gotas ($D_{(3,2)}$) e diâmetro médio das partículas úmidas (D_m) de alginato com azeite de buriti | 62 |
| Figura 16. Superfícies de resposta para (a) taxa de deformação ($\dot{\gamma}$); (b) número de Reynolds da camada de líquido ($Re_{\lambda l}$); (c) número de Weber (We_l); (d) tamanho da gota ($D_{(3,2)}$) e (e) diâmetro médio das partículas úmidas (D_m) para atomização das emulsões de pectina com azeite de buriti | 67 |
| Figura 17. Relação do tamanho da gota ($D_{(3,2)}$) da emulsão de pectina com azeite de buriti | |

| | |
|---|----|
| | 68 |
| Figura 18. Correlação entre os tamanhos das gotas ($D_{(3,2)}$) e diâmetro médio das partículas úmidas (D_m) de pectina com azeite de buriti | 69 |
| Figura 19. Superfície de resposta para EE e RT das partículas de alginato:WPC em função da vazão de ar e vazão de alimentação | 77 |
| Figura 20. Superfície de resposta para EE e RT das partículas de pectina:WPC em função da vazão de ar e vazão de alimentação | 81 |
| Figura 21. Aspecto visual do azeite de buriti (a), e cápsulas de alginato:WPC (b) e pectina:WPC (c) | 83 |
| Figura 22. Fotos obtidas por microscopia ótica das partículas úmidas de alginato:WPC | 87 |
| Figura 23. Fotos obtidas por microscopia ótica das partículas reidratadas de alginato:WPC .. | 88 |
| Figura 24. Fotos obtidas por microscopia ótica das partículas úmidas de pectina:WPC | 89 |
| Figura 25. Fotos obtidas por microscopia ótica das partículas reidratadas de pectina:WPC | 90 |
| Figura 26. MEV de partículas de alginato:WPC liofilizadas. Imagens da esquerda com aumento de 100x :e da direita com aumento de 500x | 92 |
| Figura 27. MEV de partículas de pectina:WPC liofilizadas. Imagens da esquerda com aumento de 100x :e da direita com aumento de 500x | 93 |
| Figura 28. MCVL das bordas das cápsulas de alinato:WPC | 94 |
| Figura 29. MCVL da superfície das cápsulas alginato:WPC | 95 |
| Figura 30. MCVL das bordas das cápsulas de pectina:WPC | 96 |
| Figura 31. MCVL da superfície da pectina:WPC | 97 |
| Figura 32. FTIR-ATR das (a) cápsulas de alginato:WPC, (b) cápsulas de pectina:WPC e (c) materiais de parede (alginato, pectina e WPC) | 98 |

Lista de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Modelos reológicos: Newton, Ostwald-de-Waele (Lei de Potência), Bingham e Herschel-Bulkley | 38 |
| Tabela 2. Planejamento experimental do processo de atomização da emulsão de alginato e azeite de buriti | 44 |
| Tabela 3. Planejamento experimental do processo de atomização da emulsão de pectina e azeite de buriti | 44 |
| Tabela 4. Tensão superficial das dispersões de polissacarídeos e emulsões de azeite de buriti | 53 |
| Tabela 5. Parâmetros reológicos para as dispersões e emulsões | 55 |
| Tabela 6. Densidade (ρ , kg/m ³) para as dispersões e emulsões | 56 |
| Tabela 7. Taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), viscosidade (η_l) da emulsão de alginato com azeite de buriti, números adimensionais do processo de atomização (Re_g , $Re_{\lambda l}$, Oh , We_l), tamanho da gota ($D_{(3,2)}$) e diâmetro médio (D_m) das partículas úmidas de alginato com azeite de buriti | 57 |
| Tabela 8. Coeficientes dos modelos de regressão das variáveis respostas para as cápsulas de alginato com azeite de buriti | 58 |
| Tabela 9. Tamanho da gota ($D_{(3,2)}$), o diâmetro médio das partículas úmidas (D_m) e a morfologia (aumento de 10X) das partículas úmidas de alginato com azeite de buriti de algumas condições experimentais (1A; 2A; 7A e 8A) | 63 |
| Tabela 10. Taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), viscosidade (η_l) da emulsão de pectina com azeite de buriti, números adimensionais do processo de atomização (Re_g , $Re_{\lambda l}$, Oh , We_l), tamanho da gota ($D_{(3,2)}$) e diâmetro médio das partículas úmidas de pectina com azeite de buriti | 64 |
| Tabela 11. Coeficientes dos modelos de regressão das variáveis respostas para as cápsulas de pectina com azeite de buriti | 65 |
| Tabela 12. Tamanho da gota ($D_{(3,2)}$), o diâmetro médio das partículas úmidas (D_m) e a morfologia (aumento de 10X) das partículas úmidas de pectina com azeite de buriti de algumas condições experimentais (4P, 5P, 7P e 8P) | 70 |
| Tabela 13. Diâmetro médio das partículas úmidas de alginato e pectina sem e com recobrimento proteico | 72 |
| Tabela 14 Eficiência de encapsulação (EE%) e retenção de carotenoides (RT%) para | |

| | |
|--|----|
| cápsulas de alginato:WPC | 74 |
| Tabela 15. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para EE e RT das cápsulas de alginato:WPC | 75 |
| Tabela 16. Análise de variância (ANOVA) para EE e RT das cápsulas de alginato:WPC .. | 76 |
| Tabela 17. Eficiência de encapsulação (EE%) e retenção de carotenoides (RT%) para cápsulas de pectina:WPC | 78 |
| Tabela 18. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para EE e RT das cápsulas de pectina:WPC | 79 |
| Tabela 19. Análise de variância (ANOVA) para EE e RT das cápsulas de pectina:WPC .. | 80 |
| Tabela 20. Parâmetros de cor <i>a</i> , <i>b</i> , <i>L</i> , <i>C</i> e <i>h</i> para as cápsulas secas de alginato:WPC | 83 |
| Tabela 21. Parâmetros de cor <i>a</i> , <i>b</i> , <i>L</i> , <i>C</i> e <i>h</i> para as cápsulas secas de pectina:WPC | 84 |
| Tabela 22. Condições selecionadas do planejamento experimental para as partículas de alginato:WPC e pectina:WPC | 85 |
| Tabela 23. Diâmetro médio das partículas de alginato:WPC e pectina:WPC liofilizadas | 86 |

1. Introdução

Corantes são aditivos alimentares definidos como toda substância que confere, intensifica ou restaura a cor de um alimento. O número de corantes artificiais comprovadamente inócuos à saúde é pequeno e pode ser ainda mais reduzido de acordo com os resultados de toxicidade que novas pesquisas venham a revelar. Assim, muitos estudos sobre fontes, extração e estabilidade de corantes naturais têm sido efetuados com o intuito de permitir sua utilização em detrimento dos artificiais.

A substituição enfrenta dificuldades em virtude de questões relacionadas com a estabilidade, principalmente nas condições de processamento e armazenamento dos alimentos. Impulsionados por consumidores cada vez mais exigentes, os pontos críticos da produção de corantes naturais têm sido intensamente analisados e diversas propostas para solucioná-los indicam futuro promissor para o emprego desses aditivos.

O sucesso no emprego de corantes naturais reside em controlar a matéria-prima (extração, purificação e formulação) de modo a gerar soluções fáceis para a indústria alimentícia. Os corantes naturais podem apresentar o mesmo poder de tingimento dos corantes sintéticos quando obtidos de forma adequada e manipulados corretamente. A notoriedade que os corantes naturais vêm assumindo deve-se não só à tendência mundial de consumo de produtos naturais, mas também às propriedades funcionais atribuídas a alguns desses pigmentos. O apelo mercadológico estimula cada vez mais o desenvolvimento de novos estudos com o intuito de superar as limitações tecnológicas existentes.

O buritizeiro (*Mauritia flexuosa* L.) é uma frutífera muito frequente em toda a região Amazônica e em várias outras partes do Brasil, ocorrendo nas matas de várzeas úmidas junto a rios e em áreas periodicamente inundadas. A polpa comestível do buriti possui coloração característica amarelo-avermelhada devido ao alto teor de carotenoides, principalmente o β -caroteno. O azeite extraído da polpa de buriti apresenta potencial para uso como corante natural, podendo ainda apresentar benefícios à saúde pela presença de outros compostos bioativos.

A microencapsulação é uma técnica que tem a função de proteger o material encapsulado de fatores que possam causar a sua deterioração, tais como oxigênio, luz ou umidade. Essa técnica favorece o aumento da vida útil, a manutenção do *flavor* e da cor, além de reduzir a volatilidade, a higroscopicidade e a reatividade do produto, aumentando sua estabilidade em condições adversas.

A gelificação iônica é uma técnica simples e branda que não emprega altas temperaturas e nem solventes orgânicos, sendo adequada para encapsular compostos hidrofóbicos. Por outro lado, apresenta como limitação o fato de que a parede das cápsulas resultantes possui uma estrutura porosa, a qual permite a difusão de compostos de baixa massa molar. O recobrimento das partículas resultantes da gelificação iônica com uma matriz proteica baseada na interação eletrostática entre polissacarídeos e proteínas de cargas opostas pode aumentar a resistência mecânica e reduzir a permeabilidade das microcápsulas, contribuindo para maior proteção do material de recheio.

Desta forma, estudos sobre microencapsulação de constituintes bioativos têm despertado interesse de pesquisadores, visando preservar suas propriedades funcionais. Com base nessas considerações, propõe-se estudar o processo de microencapsulação de corante de buriti por gelificação iônica associada à interação eletrostática, investigando o efeito da aplicação do alginato, pectina e proteínas do soro de leite como materiais de parede sobre as características das microcápsulas obtidas.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Estudar a microencapsulação do corante natural extraído da polpa de buriti (azeite de buriti) por gelificação iônica utilizando duas alternativas de polissacarídeos - alginato e pectina de baixo teor de esterificação amidada - associada à interação eletrostática com proteínas do soro de leite.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a carga líquida dos materiais utilizados na produção de micropartículas em função do pH, de modo a definir o pH a ser utilizado para a etapa de interação eletrostática.
- Determinar a tensão superficial, densidade e propriedades reológicas das dispersões de polissacarídeos e das suas emulsões com azeite de buriti.
- Avaliar a influência da vazão de ar comprimido e da vazão de alimentação na atomização das emulsões de alginato ou pectina com azeite de buriti durante a etapa de gelificação iônica.
- Determinar a eficiência de encapsulação e retenção de carotenoides nas microcápsulas.
- Analisar a espectroscopia por infravermelho (FTIR-ATR) dos materiais de parede e das microcápsulas.
- Estudar as propriedades das microcápsulas obtidas, avaliando a microestrutura, distribuição de tamanho e cor das partículas.

3. Revisão da literatura

3.1. Microencapsulação

No atual contexto mundial em que a competitividade industrial é crescente, a aplicação de princípios, métodos, instrumentos ou processos elaborados a partir da pesquisa científica, para desenvolver e aperfeiçoar produtos, é essencial para qualquer país. No domínio da tecnologia a microencapsulação se destaca, devido às novas necessidades que a indústria de alimentos apresenta quanto a propriedades cada vez mais complexas nas formulações (ROCHA, 2009; SANTOS, 2003).

A microencapsulação pode ser definida como uma técnica que consiste no envolvimento de materiais sólidos, líquidos ou gasosos através do seu revestimento por uma fina camada polimérica, originando uma micropartícula (TODD, 1970). As indústrias de alimentos, farmacêutica e química utilizam essa tecnologia visando a proteção do material encapsulado das condições adversas do meio circundante, estabilizando e aumentando sua vida útil, e permitindo sua liberação em local e quantidade propícia para atender as mais diversas necessidades destes segmentos (SHAHIDI; HAN, 1993)

O conceito teve origem na concepção de um modelo celular, no qual o núcleo encontra-se envolvido por uma membrana semipermeável, que atua de forma simultânea tanto para proteção contra agentes do meio externo, quanto na liberação controlada a partir de determinado estímulo (JIZOMOTO et al., 1993).

Desde os seus primeiros relatos na década de 30 e as iniciais aplicações na década de 50, o processo de microencapsulação evoluiu, expandindo-se para diversas áreas de aplicação. Uma das primeiras aplicações foi em 1954, através da produção de microcápsulas por coacervação complexa utilizando gelatina e goma arábica para a produção de papéis de cópia sem carbono, que entre suas folhas de papel comum, continham tinta microencapsulada. Nessa mesma época também foram realizadas as primeiras pesquisas na área farmacêutica, pela Universidade de Wisconsin nos Estados Unidos (DUBEY; SHAMI; BASHKER RAO, 2009; RÉ, 2000).

Avanços na área de pesquisa desta técnica permitiram a ampliação de seu uso, incluindo segmentos industriais na área de aromas e sabores, tintas, química, agrícola, dentre outras. As áreas de maior pesquisa e investimento atuais são a farmacêutica e a cosmética, visto que as micropartículas possuem uma ampla gama de finalidades de aplicação (GOUIN, 2004; RÉ, 1998; WIELAND-BERGHAUSEN et al., 2002).

Na área alimentícia, o material a ser encapsulado pode ser o alimento como um conjunto, ou apenas compostos extraídos ou produzidos de forma sintética, como aromas, compostos bioativos, pigmentos, entre outros. A expansão da microencapsulação na indústria de alimentos revela o crescente potencial de aplicação para materiais como óleos poli-insaturados, enzimas, micro-organismos, vitaminas, sais, aminoácidos, óleos essenciais e corantes. Entre as suas aplicações, visa à proteção dos compostos de aroma, que podem ser perdidos por evaporação, oxidação ou interações com outros compostos, e uma liberação controlada destes (DESAI; JIN, 2005).

Estudos têm mostrado os efeitos protetores da microencapsulação sobre a estabilidade de compostos sensíveis a degradação química, como antocianinas e ácido ascórbico (CHANDRA; NAIR; IEZZONI, 1993; RIGHETTO; NETTO, 2006). Para pigmentos, como os carotenóides, por exemplo, a encapsulação tem atuado auxiliando na extensão da vida útil, protegendo o material contra condições ambientais adversas, além de permitir a liberação controlada desses compostos sob condições desejadas (SHAHIDI; HAN, 1993).

Os principais objetivos da microencapsulação em alimentos incluem envolver um líquido em sólido, de modo a facilitar sua manipulação, suprimir ou atenuar aromas indesejáveis, reduzir a volatilidade e a reatividade, além de aumentar a estabilidade destes em condições ambientais adversas, como na presença de luz, oxigênio e pH extremos (TRINDADE; PINHO; ROCHA, 2008).

As principais técnicas utilizadas para a encapsulação de ativos incluem a coacervação simples ou complexa, gelificação iônica, separação por fase orgânica, envolvimento lipossômico, *spray drying* (atomização), *spray coating*, *spray chilling*, extrusão, *freeze drying* (liofilização), polimerização interfacial e inclusão molecular (JACKSON; LEE, 1991).

A escolha do método para a microencapsulação depende de fatores econômicos, das condições de processamento às quais o material encapsulado deve resistir sem liberar seu conteúdo, da funcionalidade que o material ativo deve fornecer ao produto final, do mecanismo de liberação do recheio, do tamanho de partícula desejado, das propriedades do agente encapsulado e do material de parede, e da aplicabilidade como ingrediente em alimentos e mecanismos de liberação (MASCARENHAS, 2010; ROCHA, 2009).

As características estruturais, como forma e disposição do núcleo (único ou múltiplo), assim como o tamanho das partículas obtidas dependerá dos tipos de materiais e da técnica empregada. As partículas produzidas podem ser classificadas de acordo com o tamanho, como micropartículas de 1 a 1000 μm ou nanopartículas de 10 a 1000 nm (SILVA, et al., 2003). Este é

o principal parâmetro avaliado na área de alimentos, pois interferem diretamente nas propriedades sensoriais (VAN DEN BERG et al., 2008).

A formação das cápsulas envolve a homogeneização de uma suspensão ou solução contendo o material de parede e o composto a ser encapsulado, seguido da deposição do material de parede ao redor do recheio, e fixação ou solidificação da estrutura da parede, que pode ser realizada por aquecimento, ligações cruzadas ou remoção do solvente. A liberação do material encapsulado pode ser obtida por mecanismos como ruptura mecânica, ação da temperatura, pH, solubilidade no meio, difusão e biodegradação (BAKAN, 1973)

Os métodos utilizados para caracterização e posterior avaliação do processo de microencapsulação incluem: avaliação da microestrutura e morfologia através da microscopia ótica e eletrônica de varredura, distribuição de tamanho, composição da parede, recheio e comportamento de liberação por técnicas diversas. Porém, as características funcionais como capacidade de retenção do composto encapsulado, integridade e digestibilidade atuam direcionando o produto encapsulado para a aplicação pretendida (JONES, DECKER; MCCLEMENTS, 2010).

3.2. Técnicas de microencapsulação

Existem diversas técnicas de microencapsulação que podem ser classificadas em: métodos físico-químicos, como coacervação e técnicas envolvendo emulsificação; métodos químicos, como a polimerização interfacial e gelificação; e métodos físicos, como liofilização, atomização e extrusão (OLIVEIRA et al., 1992). A seleção de um método depende de fatores econômicos, da sensibilidade do núcleo, do tamanho da microcápsula desejada, das propriedades físico-químicas do núcleo e do material de parede, bem como do mecanismo de liberação (JACKSON; LEE, 1991).

Muitos estudos foram desenvolvidos para produzir partículas nutricionalmente eficientes, protetoras, por meio de diferentes técnicas, como secagem por atomização (PICOT; LACROIX, 2004), gelificação iônica utilizando polissacarídeos associados a íons cálcio (MAESTRELLI et al., 2008) e métodos combinados, como leite fluidizado mais coacervação complexa (LAMBERT; WEINBRECK; KLEEREBEZEM, 2008), coacervação complexa mais secagem por *spray drying* (BARACAT et al., 2004; OLIVEIRA et al., 2007) e gelificação iônica mais complexação eletrostática (GBASSI et al., 2011). As partículas podem ser produzidas a partir de

biopolímeros comestíveis como proteínas e polissacarídeos e são, portanto, adequadas para uso na indústria alimentícia (BUREY et al., 2008; MALONE; APPELQVIST, 2003).

3.2.1. Gelificação iônica

A gelificação iônica é baseada na capacidade de polissacarídeos aniônicos, como a pectina, alginato, goma carragena e goma gelana de formar gel na presença de íons como o cálcio (BUREY et al., 2008; SILVA et al., 2006). Os mecanismos de gelificação iônica para a formação de partículas têm sido realizados principalmente por dois processos, sendo estes a gelificação interna e a externa.

A gelificação iônica interna produz partículas por meio da adição de sais, de cálcio, diretamente na solução polimérica contendo material de recheio. Para que a gelificação ocorra, faz-se a redução do pH, com adição de uma solução ácida na emulsão de água em óleo, a fim de liberar os íons cálcio, permitindo a complexação do cálcio com os grupos carboxílicos. Para obtenção de partículas utilizando gelificação iônica externa uma solução de biopolímero contendo o material de interesse é gotejada sobre uma solução iônica em concentrações adequadas podendo-se obter razoáveis níveis do ativo encapsulado e partículas de diferentes formas e tamanhos, como demonstrado na Figura 1. As interações dos íons com os grupos carboxilato dos polissacarídeos resultam na formação de géis insolúveis. O endurecimento das partículas ocorre instantaneamente, começando na superfície na qual os íons divalentes reagem com as cadeias biopoliméricas carregadas negativamente, formando uma estrutura tridimensional rígida, com alto teor de água, através da qual os íons difundem para o interior da partícula, favorecendo a reticulação do exterior para o interior (HELGERUD et al., 2009; SCHOUBBEN et al., 2010; SMRDEL et al., 2008).

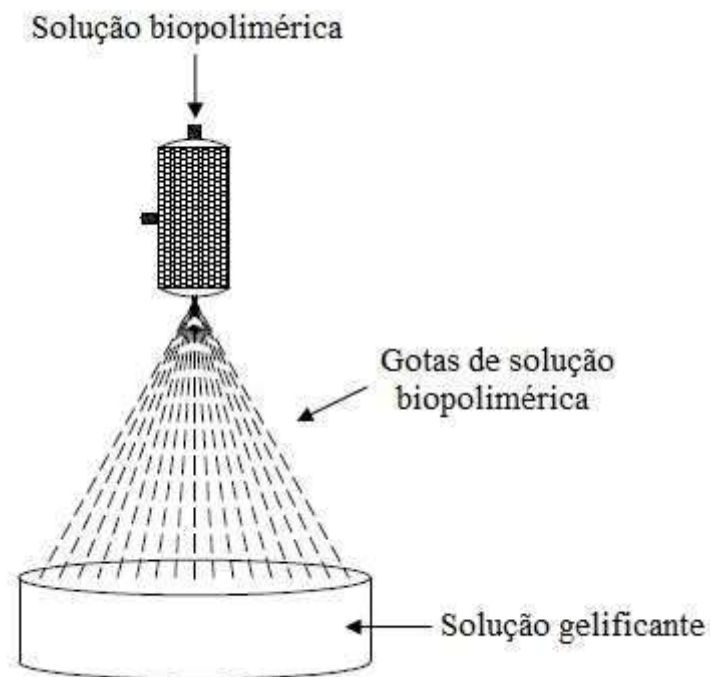


Figura 1. Produção de partículas por gelificação iônica externa.

Partículas de gelificação iônica podem ser preparadas por extrusão e atomização. No processo de extrusão, a solução, com o material de parede e recheio, é gotejada em uma solução iônica por meio de uma agulha, com ou sem velocidade controlada. Na atomização, o ar comprimido mistura-se à solução a ser encapsulada, pressionando a passagem da solução por um orifício de tamanho controlado (BUREY et al., 2008; PATIL et al., 2010).

A gelificação iônica é um processo simples, que não requer o uso de solventes orgânicos nem de temperatura ou pH extremos, tornando-se de baixo custo em comparação com outras técnicas (PATIL et al., 2010). Além disso, a gelificação iônica permite encapsular substâncias hidrofílicas ou hidrofóbicas (MCCLEMENTS, 2005). Por outro lado, apesar das partículas de gelificação iônica serem adequadas para a encapsulação, estas são sensíveis a valores de pH extremos. Além disso, seu principal diferencial é a porosidade da matriz, a qual determina a liberação da substância encapsulada. Para superar essa limitação pode-se modificar a estrutura do gel, a partir da combinação de diferentes tipos de biopolímeros, de forma a garantir o aproveitamento das vantagens da composição química de cada composto ou pela interação com polieletrólitos como proteínas (PATIL et al., 2010).

3.2.2. Interação eletrostática

Partículas formadas por gelificação iônica apresentam alta porosidade, e conseqüente elevado índice de difusão, podendo acelerar a liberação do material de recheio (SEZER; AKBUGA, 1999). Por esta razão, tem sido proposta a formação de complexos estáveis de polissacarídeos com proteínas, baseada principalmente na interação eletrostática entre dois polímeros de cargas opostas, resultando na formação de um complexo sobre a superfície da partícula de gelificação iônica (THU; SMIDSRØD; SKJAK-BRÅK, 1996).

Quando polissacarídeos e proteínas são misturados, três diferentes cenários são possíveis (Figura 2) incompatibilidade termodinâmica (segregação), quando as moléculas se repelem e duas fases são formadas, uma fase concentrada em polissacarídeos e outra fase em proteínas (TOLSTOGUZOV, 1991); co-solubilidade, quando ambas as moléculas apresentam cargas negativas (WEINBRECK et al., 2003); complexação ou separação de fase associativa, onde as moléculas atraem-se mutuamente e formam uma fase concentrada e uma fase diluída (DE KRUIF; WEINBRECK; DE VRIES, 2004; POLYAKOV; GRINBERG; TOLSTOGUZOV, 1997).

A separação de fase associativa ou coacervação complexa ocorre geralmente em concentrações relativamente pequenas, baixas forças iônicas e quando ambos os biopolímeros apresentam cargas opostas. Portanto, a interação eletrostática entre os biopolímeros apresenta situação otimizada quando existe equilíbrio entre cargas positivas e negativas, de modo que a maior parte dos sítios ativos esteja ligada, ou seja, na faixa de pH acima do pKa do polissacarídeo e abaixo do ponto isoelétrico da proteína, onde o sistema possa apresentar uma quantidade de cargas similares, porém de sinais opostos (LIU, et al., 2010; SCHMITT et al., 2000).

Assim, a formação de complexos através das interações eletrostáticas pode ser afetada pelo pH, força iônica, pela razão entre os hidrocolóides utilizados bem como pela sua concentração e pela temperatura da solução. A interação eletrostática ocorre entre as cargas dos biopolímeros, principalmente em sua superfície. No caso das proteínas, há uma distribuição heterogênea das cargas na superfície, com quantidades variáveis de regiões positivas e negativas, permitindo a sua interação com outras moléculas (JONES; MCCLEMENTS, 2011).

A preparação de complexos polieletrólitos ocorre em meio aquoso, o que representa uma vantagem sobre os géis reticulados covalentemente e não exige o uso de catalisadores ou iniciadores (BERGER et al., 2004). O recobrimento com aplicação de polissacarídeos como

pectina e alginato, e proteínas como as do soro do leite, para a encapsulação de substâncias e como sistema de liberação de drogas, têm sido promissora, devido às suas características de biodegradabilidade e biocompatibilidade, além da formação de membranas transparentes com boas propriedades mecânicas (BERNABÉ; PENICHE; ARGÜELLES-MONAL, 2005).

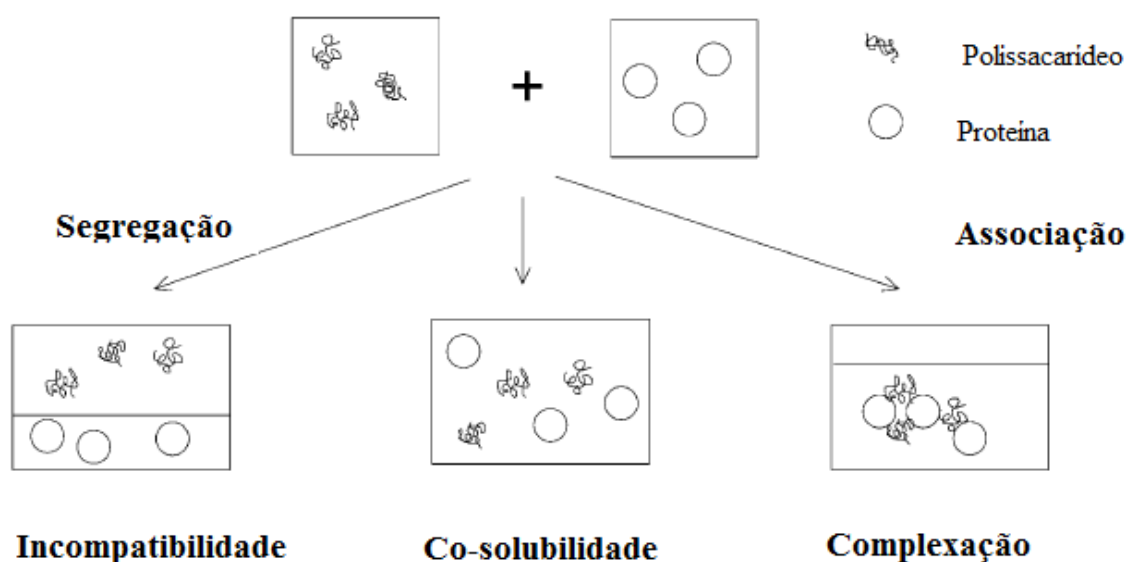


Figura 2. Principais comportamentos de misturas de proteínas:polissacarídeos.

A adsorção de proteínas na superfície da partícula irá depender da temperatura, pH, força iônica, relação de quantidades entre os biopolímeros e concentração dos biopolímeros, pois estes apresentam impacto na força e no tipo de cargas formadas.

A temperatura influencia a formação de complexos entre proteínas e polissacarídeos. Kelly et al. (1994) verificaram que o aumento de temperatura e o conteúdo total de biopolímeros apresentam um efeito sinérgico na separação de fases.

O pH influencia no rendimento da interação entre proteínas e polissacarídeos onde maiores rendimentos ocorrem em valores de pH abaixo do ponto isoelétrico das proteínas, condição esta em que as proteínas possuem carga positiva oposta ao polissacarídeo aniônico, produzindo assim máxima atração de carga elétrica (GALAZKA et al., 1999).

O máximo rendimento em processos de interação é obtido por uma relação específica dos biopolímeros envolvidos. Por exemplo, a quantidade de moléculas de proteína disponíveis por cadeia de pectina é importante na formação de complexos eletrostáticos (GIRARD; TURGEON; GAUTHIER, 2002). Schmitt et al. (1998) observaram que para a formação de complexos entre a β -lactoglobulina e goma arábica, a relação ótima é 4:1.

A interação eletrostática em partículas pode ser controlada pela variação de cargas de superfície e pode ser determinada pelo potencial zeta das partículas (ROACH; FARRAR; PERRY, 2005).

Além das interações eletrostáticas outras ligações também estão envolvidas no processo de adsorção de proteínas na superfície de micropartículas, como ligações de hidrogênio, interações de Van der Waals e interações hidrofóbicas, porém o mecanismo de interações químicas ainda não foi entendido completamente (ASKER; WEISS; MCCLEMENTS, 2011; (ROACH; FARRAR; PERRY, 2005). Partículas produzidas por interações eletrostáticas têm mostrado resistência à ação das enzimas da parte superior do trato gastrointestinal, mostrando-se um bom veículo para fármacos e compostos bioativos, atraindo o interesse por pesquisas para aplicações nas áreas farmacêuticas e alimentícias (MATALANIS; JONES; MCCLEMENTS, 2011).

3.2.3. Potencial Zeta

O potencial zeta reflete a carga superficial das partículas, o qual é influenciado pelas mudanças que ocorreram na interface com o meio dispersante, em razão da dissociação de grupos funcionais na superfície da partícula ou da adsorção de espécies iônicas presentes no meio aquoso de dispersão (MOSQUEIRA et al., 2000).

A carga das proteínas pode variar de positiva a negativa dependendo do ajuste do pH em relação a seu ponto isoelétrico (PI). Assim, a tendência para a ocorrência de agregação pode ser controlada através da manipulação do pH da solução, como demonstrado na Figura 3 (JONES; DECKER; MCCLEMENTS, 2010). Isto é devido a um aumento na carga total da proteína e uma diminuição na do polissacarídeo.

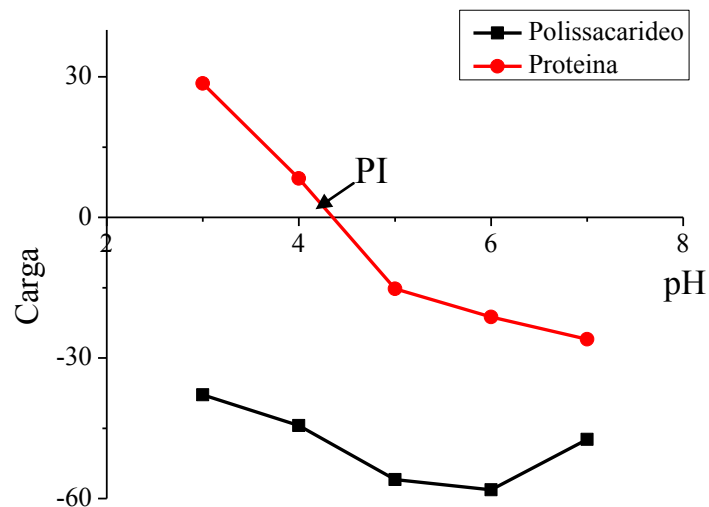


Figura 3. Distribuição de cargas dos biopolímeros.

3.3. Materiais encapsulantes

Uma encapsulação eficiente é particularmente dependente do desempenho do agente encapsulante. Para um bom desempenho o agente encapsulante deve apresentar as seguintes características: ter propriedades emulsificantes; formar facilmente a película envolvente; ter baixa viscosidade em altas concentrações de sólidos; apresentar baixa higroscopicidade; ser econômico, de sabor agradável e de fácil obtenção. Além disso, deve ser insolúvel e não reativo com o material a ser encapsulado, o qual deve proteger o componente ativo ou núcleo da oxidação, da luz, da umidade e do contato com outras substâncias no armazenamento, prolongando o tempo de vida-de-prateleira (SHAHIDI; HAN, 1993).

3.3.1. Polissacarídeos

Polissacarídeos são extraídos de fontes naturais renováveis, como exudados de plantas, de animais, de microrganismos, sementes, frutas, algas e microalgas. A principal funcionalidade dos polissacarídeos é a possibilidade de serem utilizados para interação com íons divalentes na formação do gel ou para complexar com polieletrólitos de carga oposta (COVIELLO et al., 2007; LAURIENZO, 2010; VENUGOPAL, 2011).

As diferenças químicas dos polissacarídeos promovem diferenças nas propriedades moleculares, tais como massa molar, conformações, ramificação, estrutura, características

elétricas e de interação, as quais determinam as propriedades físico-químicas e funcionais das partículas, como solubilidade, capacidade de ligação de água, viscosidade, gelificação e atividade de superfície (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009). Devido à sua característica hidrofílica os polissacarídeos são adequados para a obtenção de partículas carregadoras de compostos ativos e os mais comumente utilizados são o alginato e a pectina (CENSI et al., 2012).

3.3.1.1. Alginato

O alginato é um polissacarídeo encontrado tanto na matriz intercelular de algas marrons quanto recobrando, extracelularmente, algumas espécies de bactérias (DRAGET et al., 2006). Esses polímeros pertencem a uma família de polissacarídeos lineares não ramificados, e são constituídos por duas unidades monoméricas, o ácido β -D-manurônico e o ácido α -L-gulurônico, cujas as estruturas estão apresentadas na Figura 4. A proporção e o tamanho desses segmentos variam com a espécie e interferem nas propriedades e funções dos polímeros (DRAGET et al., 2006).

As unidades G são as moléculas do alginato que formam reticulação com íons divalentes e, portanto, é a principal característica estrutural que contribui para a formação de gel (STRÖM et al., 2009). Em geral, alginatos com elevado teor de unidades G formam géis estáveis, com permeabilidade elevada quando comparada com alginatos com um alto teor de unidades M (MARTINSEN, SKJÅK-BRÆK, SMIDSRØD, 1989). Em geral, alginatos formam géis segundo o modelo “caixa de ovos” (GRANT et al., 1973) e apresentam valor de pKa entre 3,20 – 3,38 (MARTINSEN, STORRØ, SKJÅRK-BRÆK, 1992).

O uso do alginato é favorável porque esse reagente é mais barato, mais simples e de maior biocompatibilidade em comparação com outros polímeros (KLEIN; STOCK; VORLOP, 1983; KRASAEKOOPT; BHANDARI; DEETH, 2003). No entanto, o gel de alginato é suscetível à desintegração na presença de excesso de agentes quelantes e ambiente químico severo, como pH muito baixo (KRASAEKOOPT; BHANDARI; DEETH, 2003). Policátions, tais como proteínas do soro de leite, além de reduzirem a porosidade do gel, formam um complexo forte com alginatos que são estáveis na presença de agentes quelantes (GOMBOTZ; WEE, 1998; SMIDSRØD; SKJÅK-BRÆK, 1990).

Recentemente, matrizes de alginato têm sido utilizadas na viabilização da encapsulação de probióticos para a alimentação de humanos (ZHANG et al., 2011). Partículas de alginato

obtidas por gelificação iônica recobertas com proteínas do soro do leite sem desnaturação térmica têm sido elaboradas para encapsulação de probióticos com objetivo específico de produzir proteção gástrica aos microorganismos (GBASSI et al., 2011). Estas partículas podem, ainda, ser utilizadas para melhorar as propriedades qualitativas de vários lipídios funcionais, como óleos de peixes e azeite de oliva (SUN-WATERHOUSE et al., 2012).

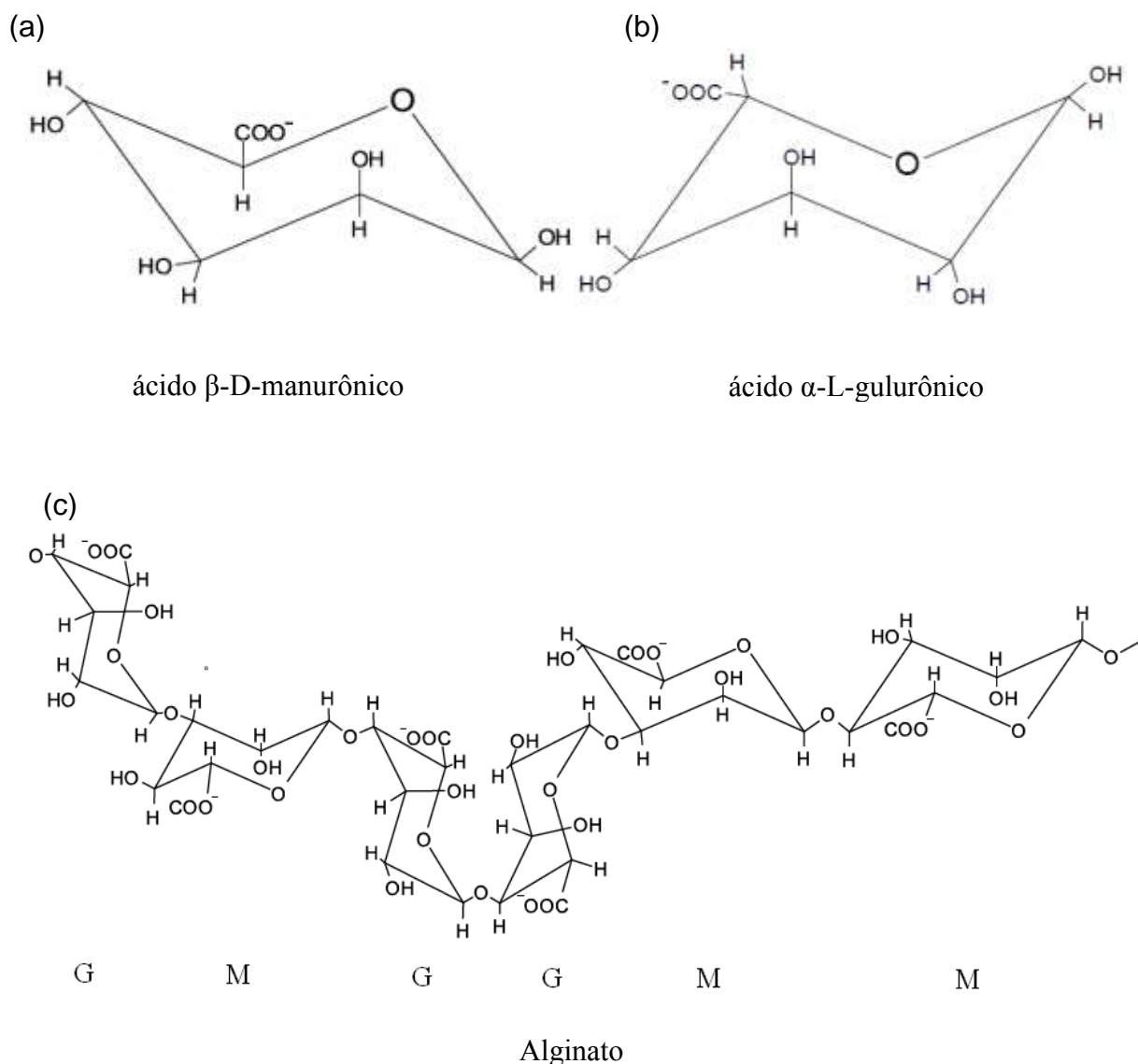


Figura 4. Estrutura química do: a) ácido β -D-manurônico; b) ácido α -L-gulurônico e c) alginato.

3.3.1.2. Pectina

A pectina é um biopolímero, derivado das paredes celulares das plantas, obtida industrialmente por extração aquosa a partir de material péctico de algumas frutas cítricas e de

maças. Esse heteropolissacarídeo é composto por resíduos de ácido D-galacturônico, contendo quantidades variadas de grupos carboxilas metil esterificados, em ligação α (1-4), no qual a cadeia linear é interrompida por resíduos de L-ramnose em intervalos regulares, como demonstrado na Figura 5 (BRANDÃO; ANDRADE, 1999; FENNEMA, 1997).

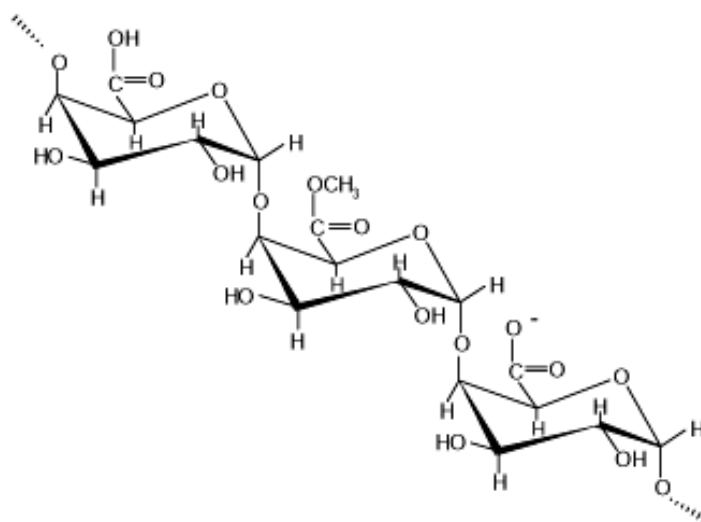


Figura 5. Estrutura química da cadeia de pectina.

A pectina pode ser classificada como de alto ou baixo teor de metoxilação, que é definido pela porcentagem de ácidos galacturônicos que são metilesterificados (FENNEMA, 1997). O grau de esterificação pode ser controlado durante o processo de extração da pectina, variando entre 0-75% no produto final. Os metil ésteres formados ocupam um espaço similar, mas são mais hidrofóbicos e conseqüentemente tem um efeito diferente na estruturação.

A formação de géis de pectinas de baixo teor de metoxilação (<50% de grupos metil esterificados) é resultado de ligações cruzadas entre os íons bivalentes, como o cálcio, e os grupos carboxila do ácido D-galacturônico. Um modelo “caixa de ovos” é usado para descrever a formação da rede de gel com íons cálcio, sendo induzida da mesma forma que os géis de alginato (BRACCINI, 2001; MUKAI-CORRÊA, 2003).

Os géis são geralmente formados em concentrações maiores do que 1% de pectina e a proporção de cálcio usada varia de 0,1 a 0,5% do peso do gel (MUKAI-CORRÊA, 2003).

A pectina também é classificada de acordo com o grau de amidação, que consiste na porcentagem de grupos carboxil do ácido galacturônico que reagem com amônia. Pectina amidada com baixo teor de esterificação, forma géis mais firmes pela ação de íons cálcio, que a

pectina não amidada, necessitando, portanto, de uma menor concentração de cálcio para gelificar (OVODOV, 2009).

As propriedades do gel são afetadas pelo tipo de pectina (grau de esterificação), arranjo de ésteres metílicos, concentração do polissacarídeo e íon divalente, método de preparo do gel, além do tempo de reação, que deve ser o suficiente para a ligação cooperativa de íons Ca^{2+} (FRAEYE et al., 2010).

Sua capacidade de formação de complexos com outros polímeros ocorre em função de seu balanço de cargas. Em pH acima de 2,9 encontra-se carregada negativamente, em pH abaixo deste valor, o polissacarídeo encontra-se não dissociado, portanto sem cargas, devido ao seu valor de pKa de 2,9. Mediante suas características eletrostáticas e capacidade de formação de gel, pectina intacta ou modificada e pectina associada a outros polímeros naturais ou sintéticos tem sido estudada como material de revestimento em microcápsulas (RALET et al., 2001).

3.3.2. Proteínas

Proteínas são macromoléculas compostas de vários aminoácidos unidos por ligações covalentes denominadas peptídicas. Uma das características importantes das moléculas de proteína é que podem ser utilizadas como material de parede para fornecer proteção ao pH, barreira contra o oxigênio, luz e vapor de água. Podem ser aderidas às partículas utilizando vários mecanismos físico-químicos ou podem ser adsorvidas à matriz por interações específicas, ligação covalente ou não covalente (DAMODARAN, 2006).

3.3.2.1. Proteínas do soro de leite

As proteínas do soro do leite são biopolímeros amplamente utilizados na área de alimentos, devido a seu elevado valor nutricional e propriedades funcionais para formar hidrogéis e emulsões (LEFÈVRE; SUBIRADE, 2000). Geralmente são comercializadas como isolados (WPI), concentrados (WPC) e hidrolisados protéico de soro (HWP) produtos estes que podem apresentar diferentes propriedades funcionais, devido às diferenças na composição do leite e nas condições de produção (HUFFMAN, 1996; MORR; FOEGEDING, 1990).

As proteínas do soro do leite são a principal fonte de proteínas globulares em produtos alimentícios, representando entre 18-20% do total de proteínas do leite, composto por quatro principais proteínas: β -lactoglobulina (50-75%), α -lactoalbumina (15-25%), albumina de soro

bovino (10%) e imunoglobulina (10%) (DONOVAN; MULVIHILL, 1987; VERHEUL; ROEFS, 1998). As demais proteínas incluem lactoferrina, lactoperoxidase (MARSHALL, 2004) e traços de lactose e sais também estão presentes (DONNELLY; DECKER; MCCLEMENTS, 1998).

Proteínas do soro do leite são utilizadas na obtenção de micro ou nanopartículas para encapsulação e liberação modificada de compostos bioativos (GUNASEKARAN; KO; XIAO, 2007), sendo que esses materiais podem apresentar características hidrofílicas e hidrofóbicas (CHEN; SUBIRADE, 2006). Proteínas do soro podem ser utilizadas apenas como material único de cobertura (HOGAN et al., 2001) ou em misturas (WICHCHUKIT et al., 2013). Em função do caráter catiônico podem também ser complexadas com polissacarídeos aniônicos (DOHERTY et al., 2012), como sistema de proteção no transporte de leveduras através do sistema gástrico (HÉBRARD et al., 2006) e como material para encapsular gordura de leite (MOREAU; ROSENBERG, 1996). Há relatos de que o isolado proteico do soro apresenta uma barreira eficaz contra a oxidação de óleo de laranja encapsulado (KIM; MORR, 1996).

3.4. Material ativo: azeite de buriti

O buritizeiro (*Mauritia flexuosa* L.) é uma frutífera não cultivada, porém muito frequente em seu habitat natural em toda a região Amazônica, Centro-Oeste, Maranhão, Piauí, Ceará e São Paulo, nas matas de várzeas úmidas junto a rios e em áreas periodicamente inundadas.

A polpa comestível do buriti é constituída de uma massa de cor amarelo-avermelhada, com sabor ligeiramente ácido e adocicado, sendo consumido na forma de sucos e doces (SANTOS, 2005). Segundo Ferreira (2014), é possível extrair em torno de 45 kg de azeite de buriti de 1000 kg de frutos maduros. A coloração característica do buriti é resultado da presença de carotenoides, principalmente o β -caroteno (FERREIRA DE FRANÇA et al., 1999).

Trabalhos anteriores mostraram que o azeite de buriti tem uma elevada concentração de ácidos graxos monoinsaturados (MUFAs). A quantidade de MUFAs no azeite de buriti é semelhante ao do azeite de oliva e de castanhas. Além disso, a baixa concentração de ácidos graxos poli-insaturados (PUFA) fornece ao azeite de buriti elevada estabilidade oxidativa (ALBUQUERQUE et al., 2005; FERREIRA DE FRANÇA et al., 1999).

A fração nutracêutica do azeite de buriti é constituída por tocoferóis (ALBUQUERQUE et al., 2005; FERREIRA DE FRANÇA et al., 1999) e carotenoides (ALBUQUERQUE et al., 2005; DE ROSSO; MERCADANTE, 2007; MARIATH et al., 1989; RODRIGUEZ-AMAYA,

1996), que têm importância nutricional como antioxidantes (SEN; KHANNA; ROY, 2006), e pró-vitamina A (KLEMM et al., 2008; MARIATH et al., 1989), respectivamente.

Mariath et al. (1989) demonstraram a eficácia do doce caseiro de polpa de buriti no tratamento e prevenção de xerofthalmia em crianças do Nordeste brasileiro. Existe também indicações de que a suplementação oral de vitamina A para recém-nascidos de regiões subdesenvolvidas pode reduzir mortalidade em pelo menos 15% (KLEMM et al., 2008). Assim, o azeite de buriti parece ser uma alternativa viável para aumentar a ingestão de vitamina A.

Uma possibilidade para a incorporação de carotenoides como corantes de alimentos, sem afetar suas propriedades, é o uso da microencapsulação. Esta tecnologia tem permitido o desenvolvimento de ingredientes que podem aumentar a qualidade nutricional dos alimentos (AUGUSTIN; HEMAR, 2009).

3.4.1. Carotenoides

Os carotenoides são compostos lipossolúveis, sintetizados unicamente por vegetais, notáveis por possuírem ampla distribuição na natureza, estruturas químicas diversas e funções variadas. São pigmentos naturais responsáveis pelas cores de amarelo a laranja ou vermelho de muitas frutas e vegetais (ALQUEZAR; RODRIGO; ZACARÍAS, 2008; OLIVER; PALOU, 2000).

Essas substâncias são tetraterpenos sintetizados a partir de oito unidades de isopreno, lipossolúveis e poli-insaturadas. São divididos em duas classes principais, denominadas carotenos e xantofilas (GOMES, 2007). Na Figura 6 estão representadas as estruturas químicas de um caroteno (β -caroteno) e de uma xantofila (zeaxantina).

Alguns efeitos benéficos à saúde são atribuídos aos carotenoides, como precursores de vitamina A, prevenção e/ou proteção de câncer, doenças cardíacas e degeneração macular, que pode ser devido à atividade antioxidante dessas substâncias (ALQUEZAR; RODRIGO; ZACARÍAS, 2008; MELÉNDEZ-MARTÍNEZ; VICARIO; HEREDIA, 2007).

O β -, α - e γ -caroteno e a criptoxantina são exemplos de carotenoides precursores de vitamina A, por possuírem pelo menos um anel β -ionona não substituído em suas moléculas. O β -caroteno apresenta maior atividade vitamínica A por conter dois anéis β -ionona (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

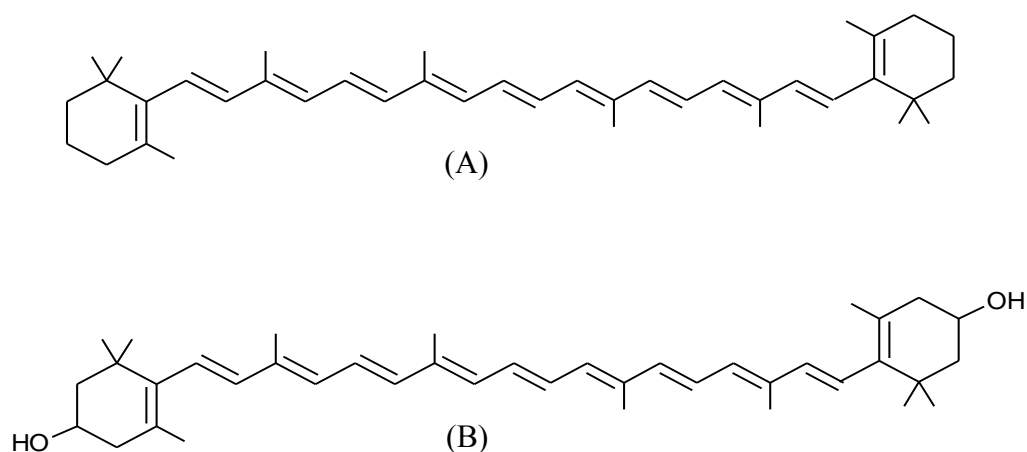


Figura 6. Estruturas químicas do β -caroteno (A) e da zeaxantina (B).

A propriedade antioxidante dos carotenoides está relacionada com sua capacidade de reagir com radicais livres e quelar o oxigênio singlete (GOMES, 2007; UENOJO; MARÓSTICA JUNIOR; PASTORE, 2007).

A encapsulação de licopeno através da liofilização com goma arábica e maltodextrina foi o tratamento que proporcionou melhor estabilidade a este carotenoide, o qual é susceptível à isomerização e à oxidação. Porém, a ação protetora da encapsulação foi menor quando comparada à obtida para o licopeno presente na polpa de goiaba liofilizada, ou seja, na matriz alimentar (MATIOLI; RODRIGUEZ-AMAYA, 2002).

Spada et al. (2012) estudaram a estabilidade do β -caroteno microencapsulado com amido de pinhão nativo e hidrolisado com DE 6 e DE 12. Os testes de estabilidade mostraram que as amostras foram sensíveis à luz ultravioleta. Além disso, no escuro, as amostras apresentaram maiores constantes de velocidade de degradação a 25°C que a 10°C. Além disso, a hidrólise aumentou o potencial de aplicabilidade do amido como um agente encapsulante. Cápsulas preparadas com amido hidrolisado DE 12 resultaram em maior estabilidade do β -caroteno, enquanto cápsulas preparadas com amido nativo apresentaram constantes de velocidade semelhantes aos do composto livre.

Aissa et al. (2012) avaliaram o potencial antígeno-tóxico do β -caroteno puro e microencapsulado em goma-arábica em ratos Wistar. Duas doses de β -caroteno puro ou microencapsulado (2,5 ou 5,0 mg/kg) foram administradas por gavagem ao longo de um período de 14 dias. As diferenças entre os resultados obtidos com β -caroteno puro e microencapsulado sugerem que, possivelmente, a biodisponibilidade dos carotenoides foi modificada pelo processo

de microencapsulação. O β -caroteno não perde a suas propriedades quando microencapsulado, contudo doses mais elevadas devem ser usadas para observar os efeitos antígenotóxicos.

3.5. Parâmetros da atomização

A transformação de um corpo líquido em sprays e outras dispersões físicas de pequenas partículas em uma atmosfera gasosa é conhecida como atomização. Para que a atomização ocorra, é essencial que exista uma velocidade relativa alta entre o líquido a ser atomizado e o ar circundante. A atomização de líquidos é importante em inúmeros processos industriais e apresenta diversas aplicações, como em processos de combustão, produtos farmacêuticos, processos de secagem e pulverização na indústria alimentícia, tintura a spray, sistemas de irrigação, entre outros (LEFEBVRE, 1989).

O princípio de funcionamento dos atomizadores duplo-fluido é a transferência de quantidade de movimento entre uma corrente de gás de alta velocidade (usualmente o ar) e uma corrente de líquido (a ser atomizado) quando colocadas em choque. Com isso, a pressão dinâmica do ar quebra o jato líquido em ligamentos e gotas. Este tipo de atomizador tem como característica gerar uma atomização refinada por meio de pressões de injeção e vazões do líquido relativamente baixa e esta é a sua principal vantagem (OMER; ASHGRIZ, 2011). Muitos fatores afetam as características do spray resultante e, dentre esses, não se deve deixar de citar a velocidade do gás, velocidade do líquido, razão gás/líquido, pressão, características físicas do líquido e a geometria do atomizador. De acordo com Lavernia e Wu (1996) os fatores que influenciam a formação das gotas estão diretamente relacionados com as características das partículas como morfologia e tamanho.

As propriedades dos líquidos que exercem influência no processo de atomização são: densidade, tensão superficial e viscosidade. Em termos práticos, segundo Bayvel e Orzechowski (1993), a influência de cada uma das propriedades pode ser descrita como:

- Líquidos com tensão superficial alta desintegram com diâmetros de gotas maiores;
- Líquidos com viscosidade alta geram gotas maiores;
- Líquidos com densidade alta desenvolvem diâmetros de gotas menores.

A tensão superficial é um parâmetro importante na atomização, representa a força que resiste à formação de uma nova área superficial e quanto maior a tensão superficial maior a dificuldade do líquido se desintegrar em gotas (LAVERNIA; WU, 1996). Assim como a tensão superficial, a viscosidade do fluido resiste à desintegração do líquido em gotas. Os líquidos

Newtonianos não apresentam variação da viscosidade com a taxa de deformação, já fluido não-Newtonianos mostram forte dependência da viscosidade com a taxa de deformação (YULE; DUNKLEY, 1994).

A densidade é a propriedade física que exerce menor influência sobre o processo de formação das gotas. Isto ocorre por dois motivos: o primeiro é que os fluidos comumente utilizados para atomização possuem densidades próximas umas das outras, o que dificulta a comparação desta propriedade entre eles; o segundo é que quando dois fluidos de densidades bastante distintas são utilizados para fins de teste, as outras propriedades, como viscosidade e tensão superficial, variam amplamente também, o que prejudica a análise individual da densidade (LEFEBVRE, 1989; BAYVEL; ORZECOWSKI, 1993).

O primeiro número adimensional que se deve ter conhecimento na área de atomização é o número de Weber. Este número relaciona as forças inerciais com as de tensão superficial. Altos valores de Weber indicam alta tendência à frangmentação (DAI; FAETH, 2001) É dado pela razão entre estas forças:

$$We_l = \frac{\rho_g (v_g - v_l)^2 D_l}{\sigma} \quad (1)$$

onde, v_g velocidades do gás; v_l é velocidade do fluido; ρ_g é a densidade do gás, D_l é o diâmetro da gota (ou do orifício de descarga do atomizador) e σ é a tensão superficial do líquido.

Há, ainda, o número de Reynolds, que relaciona as forças inerciais com as viscosas:

$$Re_g = \frac{\rho_g v_g b_g}{\mu_g} \quad (2)$$

$$Re_{\lambda l} = \frac{\rho_l (v_c - v_l) \lambda_l}{\mu_l} \quad (3)$$

onde ρ_g e ρ_l são densidades do gás e do fluido; μ_g e μ_l são viscosidades do gás e do fluido, respectivamente; v_c é a velocidade das ondas produzidas na saída do bocal

($v_c = \frac{\sqrt{\rho_l v_l} + \sqrt{\rho_g v_g}}{\sqrt{\rho_l} + \sqrt{\rho_g}}$); λ_l é o comprimento da onda ($\lambda_l \approx \frac{2Cb_g}{\sqrt{Re_g}} \frac{\sqrt{\rho_l}}{\sqrt{\rho_g}}$), onde C é o

coeficiente de proporcionalidade que depende do modelo do bico, o qual foi considerado como

1,2 (VARGA; LASHERAS; HOPFINGER, 2003); e b_g a espessura da camada de gás

$$(b_g = \frac{D_g - D_l}{2}).$$

O número de Weber não leva em conta a viscosidade do líquido e, para tanto, existe o número de Ohnesorge, o qual relaciona as forças viscosas com as de tensão superficial ou o número de Weber com o de Reynolds:

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\mu_l}{\sqrt{\rho_l \sigma D}} \quad (4)$$

Altos valores de Ohnesorge indicam baixa tendência à atomização (GUILDENBECHER; LÓPEZ-RIVEIRA; SOJKA, 2009). De acordo com Cao et al. (2007), em estudos de formação de gotas os números de Weber e de Ohnesorge devem ser considerados parâmetros cruciais do processo de atomização.

Em geral, os três grupos adimensionais são usados em conjunto para prever o regime de formação de gotas.

3.6.Reologia de alimentos

A reologia, definida como o estudo do escoamento e da deformação dos materiais, é uma ciência fundamental e interdisciplinar que tem se tornado importante na área de alimentos. Existem numerosos tópicos de interesse na indústria de alimentos que se relacionam à reologia (STEFFE, 1996; VÉLEZ-RUIZ, 2002):

- Aplicações e cálculos da engenharia de processos, envolvendo o projeto de uma grande variedade de equipamentos, tais como tubulações, bombas, extrusores, misturadores, trocadores de calor e outros;
- Caracterização física de sólidos, líquidos e semi-sólidos;
- Desenvolvimento de novos produtos e reformulação;
- Controle de qualidade de produtos finais ou intermediários;
- Testes de vida-de-prateleira;
- Avaliação da textura por correlação com avaliação sensorial;
- Compreensão da estrutura dos materiais.

A relação específica que se desenvolve entre a tensão aplicada e a deformação resultante para determinado material pode ser expressa em termos de suas propriedades reológicas. Assim, esses dois parâmetros mecânicos (a tensão e a deformação) formam a base para a classificação dos materiais em três grupos principais: elásticos, plásticos e viscosos (VÉLEZ-RUIZ, 2002). O modelo reológico mais simples é o newtoniano, que apresenta uma relação linear entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação. No entanto, a maioria dos alimentos fluidos não apresenta esse tipo de comportamento e requer modelos mais complexos para sua caracterização (HOLDSWORTH, 1971; TABILO-MUNIZAGA; BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

A escolha do modelo a ser utilizado é uma função das características do fluido (RAO; ANANTHESWARAN, 1982). Modelos como Newton, Ostwald-de-Waele (Lei de Potência), Bingham e Herschel-Bulkley são comumente utilizados para estudo do comportamento reológico e estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Modelos reológicos: Newton, Ostwald-de-Waele (Lei de Potência), Bingham e Herschel-Bulkley.

| Modelo | Equação | Tipo do fluido |
|------------------|--------------------------------------|--|
| Newton | $\tau = k\dot{\gamma}$ | Newtoniano |
| Lei de Potência | $\tau = k\dot{\gamma}^n$ | Pseudoplástico e/ou dilatante |
| Bingham | $\tau = \tau_0 + \eta_B\dot{\gamma}$ | Binghamiano |
| Herschel-Bulkley | $\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$ | Pseudoplástico e/ou dilatante com tensão inicial de escoamento |

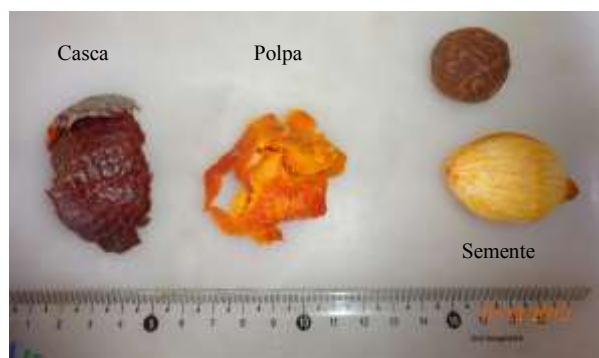
4. Material e métodos

4.1. Material

O buriti foi obtido na região leste do estado de Mato Grosso do Sul, totalizando três lotes, colhidos no mesmo dia em diferentes regiões, dentro de um raio de três quilômetros (Figura 7). O material encapsulado foi o azeite da polpa de buriti.



(a)



(c)



(b)

Figura 7. Obtenção do buriti: (a) localização dos buritizeiros, (b) cacho de buriti (c) partes do fruto (casca, polpa e semente).

A polpa foi retirada do fruto com auxílio de faca inox, congelada e liofilizada, em seguida triturada para potencializar o processo de extração do azeite. Os agentes encapsulantes utilizados foram alginato de sódio (FMC BioPolymer), pectina GRINDSTED de baixo teor de metoxilação amidada (Danisco) e concentrado protéico de soro de leite (WPC 80, Alibra Ingredientes LTDA).

4.1.1. Extração do azeite da polpa de buriti

Para a extração do azeite, a polpa liofilizada foi previamente triturada em moinho de facas (Marconi, modelo MA 340, Brasil). A obtenção do azeite foi feita por meio do método Bligh-Dyer (1959) no qual, em um erlenmeyer de 250 mL, contendo 10 g de polpa triturada, foram adicionados 50 mL de metanol, 25 mL de clorofórmio e 20 mL de água. O erlenmeyer foi tampado e colocado em mesa agitadora (Tecnal, modelo TE-141, Brasil) por 30 minutos, em 200 rpm. Em seguida, foram adicionados mais 25 mL de clorofórmio e 25 mL de solução de sulfato de sódio anidro 1,5%, agitando-se a mistura por mais 2 minutos. A solução com amostra foi filtrada a vácuo e o filtrado transferido para um funil de separação, onde ocorreu a formação de sistema bifásico. A camada inferior, rica em clorofórmio e lipídios, foi removida e filtrada através de papel de filtro contendo sulfato de sódio anidro. O filtrado foi recolhido em balão volumétrico de fundo chato de 250 mL e o solvente retirado a vácuo em evaporador rotativo (Quimis, modelo Q344B2, Brasil) a 40°C. Os azeites obtidos foram acondicionados em frascos de vidro âmbar e armazenados a -34°C até o momento das análises.

4.2. Métodos

4.2.1. Preparação das dispersões

As dispersões aquosas de alginato e de pectina a 2% (m/m de dispersão) foram preparadas dissolvendo o polissacarídeo em água destilada, seguido por aquecimento a 40°C, sob agitação constante, até completa solubilização. A dispersão de proteínas de soro de leite a 4% (m/m de dispersão) foi preparada dissolvendo o WPC em água destilada, a temperatura ambiente, e em seguida o pH foi ajustado para 4 de acordo com a análise de potencial Zeta.

As emulsões de alginato ou pectina com o azeite de buriti (1:1 m:m) foram preparadas emulsionando as dispersões aquosas de polissacarídeos com azeite de buriti por 5 minutos em

ultrassom Omni, modelo Sonic Ruptor 4000 (Kennesaw, Georgia), com frequência de 20 Hz e potência de 240 W.

4.2.2. Potencial Zeta

Inicialmente foi determinado o potencial Zeta, em triplicata, das dispersões de alginato, pectina e das proteínas do soro de leite (WPC). Todas as determinações do potencial Zeta foram realizadas no equipamento Zetaplus modelo ZetaPals (Bookhaven Instruments, Corporation), em triplicata.

Dispersões de alginato, pectina e proteínas do soro de leite (WPC) foram preparadas na concentração de 0,2% (m/m). O potencial Zeta das dispersões foi medido na faixa de pH de 3,0 a 7,0 à temperatura ambiente. O pH das dispersões foram ajustados manualmente, utilizando soluções de ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 N e 0,5 N.

4.2.3. Tensão superficial

As medidas de tensão superficial, em triplicata, foram feitas em um tensiômetro Krüss K6 (A. Krüss, Hamburgo), com precisão de 0,5 N/m, pelo método do anel de Du Noüy, utilizando um anel de platina a 25°C.

No início de cada medida de tensão superficial o anel de platina foi flambado para retirar traços de impurezas. Antes de medir a tensão superficial das dispersões de polissacarídeos e das emulsões mediu-se a tensão superficial da água comparando o valor medido com o tabelado, no Handbook Chemistry and Physics (LIDE, 2007), de 71,75 mN/m a 25°C.

4.2.4. Reologia

As dispersões foram preparadas como descrito no item 4.2.1 e, em seguida, foram inseridas no equipamento para a realização das medidas.

As medidas reológicas, em triplicata, foram realizadas em um reômetro AR-G2 (TA Instruments, EUA) com geometria de cilindros concêntricos. Foram utilizadas amostras de 19,8 mL para cada corrida com taxas de deformações pré-estabelecidas de 10^{-1} a 10^3 s⁻¹ em estado estacionário. A temperatura das análises foi de 25°C, controlada com utilização do banho

termostático do equipamento. Os dados de tensão de cisalhamento foram extraídos pelo sistema de aquisição de dados Universal Analysis 2000 versão 4.7 (TA Instruments, EUA).

4.2.5.Densidade

A densidade (kg/m^3) foi determinada para as dispersões e emulsões citadas no item 4.2.1. As análises foram realizadas em picnômetro volumétrico padrão DIN ISSO 3507 de 25 mL (Brand, Wertheim, Alemanha), equipado com tampa e um termômetro graduado com sensibilidade de $\pm 0.1^\circ\text{C}$. A temperatura de 25°C foi mantida com o auxílio de um banho termostaticado TE-2005 (Tecnal, São Paulo).

Para cada medição, o picnômetro foi calibrado com água destilada de acordo com os procedimentos descritos no método ASTM-D1480 (ASTM, 1989) usando o picnômetro e uma balança de grau analítico de precisão 0,0001 g (modelo AUX220, Shimadzu, Japão).

O picnômetro foi cheio com água destilada, previamente equilibrada no banho a 25°C , e cuidadosamente seco por fora e pesado em balança analítica, obtendo-se M_w . Após a remoção da água secou-se completamente o picnômetro e o mesmo foi preenchido com as dispersões e equilibrado a 25°C . Em seguida realizou-se a pesagem e foi obtido o valor de M_s . A densidade foi calculada de acordo com a equação (5).

$$\left(\frac{\rho_s}{\rho_w}\right)_T = \left(\frac{M_s/V_s}{M_w/V_w}\right)_T \quad (5)$$

onde, por definição, ρ_s é a densidade da dispersão na temperatura T e ρ_w é a densidade da água na mesma temperatura. Considerando que V_s e V_w , os volumes das dispersões e da água, são iguais, a equação (5) pode ser reescrita como:

$$\left(\frac{\rho_s}{\rho_w}\right)_T = \left(\frac{M_s}{M_w}\right)_T \quad (6)$$

Com o uso do valor tabelado de ρ_w na temperatura desejada (25°C), pode-se então obter ρ_s por:

$$\rho_s = \rho_w \left(\frac{M_s}{M_w} \right)_T \quad (7)$$

4.2.6. Preparação das microcápsulas

Inicialmente foram preparadas dispersões aquosas do polissacarídeo (alginato ou pectina) a 2% (m/m de dispersão). Em seguida o azeite de buriti (1:1 m:m) foi adicionado a essas dispersões e emulsificado por 5 minutos em ultrasson Omni, modelo Sonic Ruptor 4000 (Kennesaw, Georgia), com frequência de 20 Hz e potência de 240 W. As emulsões foram pulverizadas, por meio de um bico atomizador (Labmaq) duplo fluido (0,7 mm de diâmetro), com vazão de ar e vazão de alimentação variando de acordo com uma planejamento fatorial 3^2 com dois pontos centrais (modelo Box-Behnken) como apresentado nas Tabelas 2 e 3, em um recipiente contendo uma solução de cloreto de cálcio (2% m/m de solução) submetida a agitação lenta e temperatura ambiente (25°C), mantendo-se uma altura constante de 12 cm (H) entre o pulverizador e a solução (MUKAI-CORRÊA et al., 2004), como demonstrado na Figura 8. As cápsulas foram mantidas na solução iônica, para cura, por 30 minutos e, em seguida, foram separadas por peneira (53 μ m) e lavadas com água destilada.

O recobrimento das microcápsulas por interação eletrostática com proteína foi realizado com a transferência das partículas para a dispersão de WPC, em pH 4, valor este determinado na análise de potencial Zeta. As partículas ficaram imersas sob agitação constante por 30 minutos e, após esse procedimento, foram novamente peneiradas (53 μ m) e lavadas com água destilada. Em seguida as partículas foram congeladas a -34°C e liofilizadas por 36 horas.

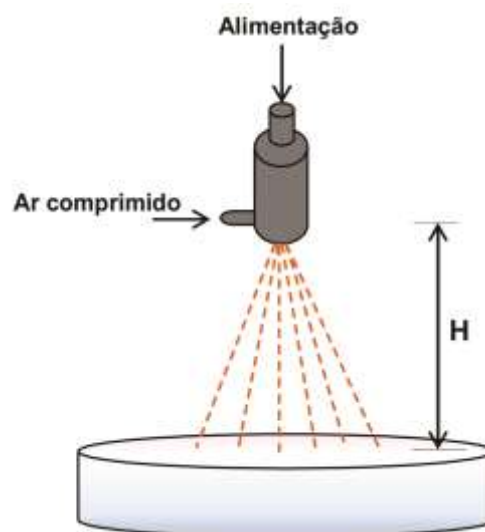


Figura 8. Processo de atomização para produção das cápsulas por gelificação iônica.

Tabela 2. Planejamento experimental do processo de atomização da emulsão de alginato e azeite de buriti.

| Experimento | Níveis de vazão de ar | Vazão de ar (mL/min) | Níveis de vazão de alimentação | Vazão de alimentação (mL/min) |
|--------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 1A | -1 | 0,07355 | -1 | 5,65 |
| 2A | -1 | 0,07355 | 0 | 6,40 |
| 3A | -1 | 0,07355 | +1 | 7,15 |
| 4A | 0 | 0,08225 | -1 | 5,65 |
| 5A | 0 | 0,08225 | 0 | 6,40 |
| 6A | 0 | 0,08225 | +1 | 7,15 |
| 7A | +1 | 0,09095 | -1 | 5,65 |
| 8A | +1 | 0,09095 | 0 | 6,40 |
| 9A | +1 | 0,09095 | +1 | 7,15 |
| 10A | 0 | 0,08225 | 0 | 6,40 |
| 11A | 0 | 0,08225 | 0 | 6,40 |

Tabela 3. Planejamento experimental do processo de atomização da emulsão de pectina e azeite de buriti.

| Experimento | Níveis de vazão de ar | Vazão de ar (mL/min) | Níveis de vazão de alimentação | Vazão de alimentação (mL/min) |
|--------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 1P | -1 | 0,07355 | +1 | 11,50 |
| 2P | -1 | 0,07355 | -1 | 7,10 |
| 3P | -1 | 0,07355 | 0 | 9,30 |
| 4P | 0 | 0,08225 | +1 | 11,50 |
| 5P | 0 | 0,08225 | -1 | 7,10 |
| 6P | 0 | 0,08225 | 0 | 9,30 |
| 7P | +1 | 0,09095 | +1 | 11,50 |
| 8P | +1 | 0,09095 | -1 | 7,10 |
| 9P | +1 | 0,09095 | 0 | 9,30 |
| 10P | 0 | 0,08225 | 0 | 9,30 |
| 11P | 0 | 0,08225 | 0 | 9,30 |

4.2.7. Números adimensionais do processo de atomização

A configuração do bico atomizador utilizado neste trabalho é demonstrada esquematicamente na Figura 9. Este é constituído por um jato de fluido rodeado por um gás anelar co-corrente. O diâmetro do jato de fluido foi de $D_l = 0,7\text{mm}$ e o do bocal de saída de gás foi de $D_g = 3,0\text{mm}$. As velocidades do fluido e do gás (v_l e v_g) na saída do bico foram calculadas a partir da relação entre as respectivas vazões volumétricas ($\dot{\gamma}_l$ e $\dot{\gamma}_g$) e as áreas de seção de saída (A_l e A_g).

Os números de Reynolds do gás (Re_g) e da camada de líquido ($Re_{\lambda l}$) foram calculados a partir das Equações (2) e (3).

Soluções biopoliméricas podem apresentar um comportamento não-Newtoniano, dependendo da sua concentração, o que significa que os valores da viscosidade podem variar com a taxa de deformação. Na equação (3), em caso de líquidos não-Newtonianos a viscosidade utilizada foi a viscosidade aparente, obtida a partir de curvas de escoamento determinadas experimentalmente. Para líquidos que obedecem a Lei da Potência, a viscosidade aparente pode ser calculada por $\eta_l = k\dot{\gamma}^{n-1}$ (Equação (8)) onde $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação. A taxa de deformação é uma consequência da hidrodinâmica e, no processo de atomização, pode ser estimada pela Equação (9) (ALISEDA et al., 2008).

$$\dot{\gamma} = \frac{v_c}{\lambda_l} \quad (9)$$

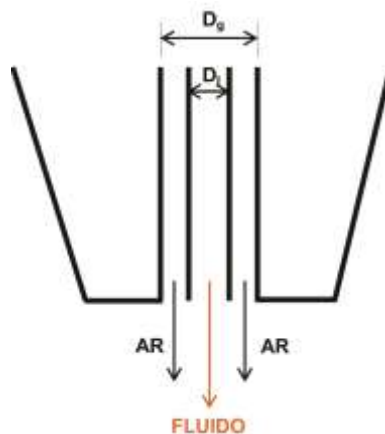


Figura 9. Configuração do bico atomizador.

O número Ohnesorge (Oh), que relaciona a viscosidade do líquido com a tensão superficial, e o número de Weber (We_l) que define a relação entre as forças desestabilizadoras de pressão dinâmicas exercidas pelo gás sobre o líquido e as forças associadas com a tensão superficial (VARGA; LASHERAS; HOPFINGER, 2003), podem ser determinados pelas equações (4) e (1), respectivamente.

4.2.8. Tamanho das gotas

O tamanho das gotas ($D_{(3,2)}$, diâmetro médio Sauter em μm) produzidas pelo atomizador de duplo fluido durante a gelificação iônica foi correlacionado com as propriedades físicas das emulsões através da Equação (10).

$$D_{(3,2)} = \frac{535 \times 10^3 \sqrt{\sigma}}{v_R \sqrt{\rho}} + 597 \left(\frac{\mu}{\sqrt{\sigma \rho}} \right)^{0,45} \times \left(\frac{1000 \dot{Q}_l}{\dot{Q}_g} \right) \quad (10)$$

onde σ , ρ e μ são, respectivamente, a tensão superficial em N.m, a densidade em kg/m^3 e a viscosidade em cP (10^{-3} Pa/s) do líquido, \dot{Q}_l é a vazão do líquido e \dot{Q}_g é a vazão do gás, ambas em m^3/s , e v_R é a velocidade do ar relativa à velocidade do líquido em m/s (FILKOVÁ; HUANG; MUJUMDAR, 2006).

4.2.9. Distribuição de tamanho das partículas

O tamanho médio das partículas, úmidas e secas, com e sem recobrimento com proteínas do soro de leite, foi determinado utilizando o equipamento Partica - LA 950 (Horiba, Japão). O material dispersante usado para fazer as medidas foi água deionizada ou etanol no caso das amostras secas. A leitura foi realizada, em triplicata, adicionando a amostra dentro da unidade de amostragem na quantidade adequada, conforme recomendação do fabricante.

4.2.10. Eficiência de encapsulação e retenção de carotenoides

A eficiência de encapsulação (EE) e a retenção de carotenoides (RT) foram calculadas pela quantificação dos carotenoides superficiais e totais presentes nas cápsulas de azeite de buriti (LEE et al., 2011; RUTZ et al., 2013; MARFIL, 2014).

Inicialmente foi determinada a quantidade de carotenoides presente no azeite de buriti. Para isso, pesou-se 50 mg de azeite em um balão volumétrico de 10 mL e completou-se o volume com clorofórmio. Em seguida realizou-se a medida de absorvância em espectrofotômetro (HACH, DR/2010) no comprimento de onda de 465 nm e a quantificação de carotenoides foi determinada pela Equação (15).

Para determinar os carotenoides superficiais das microcápsulas de buriti, foram adicionados 50 mg de amostra e 5 mL de clorofórmio em um tubo de ensaio com tampa que foi agitado por 1 minuto. Após agitação a fase orgânica foi transferida para um balão volumétrico de 10 mL e, em seguida, adicionou-se mais 3 mL de clorofórmio ao tubo de ensaio, agitando-se novamente o tubo por 1 minuto. A fase orgânica foi transferida para o balão volumétrico e o volume foi completado com clorofórmio. Em seguida, realizou-se a medida de absorvância em espectrofotômetro (HACH, DR/2010) no comprimento de onda de 465 nm e a quantificação de carotenoides foi determinada pela Equação (15).

Para determinar os carotenoides totais, aproximadamente 50 mg de cápsulas de azeite de buriti foram dispersas em 15 mL de tampão fosfato 0,05 M (pH 7,4) e agitada por 12 horas. Em seguida, adicionou-se 50 mL de clorofórmio e a mistura foi ultrasonificada por 20 minutos, formando um sistema bifásico. Ambas as fases, aquosa e orgânica, foram separadas por centrifugação em 1800 rpm durante 10 minutos, e a fase contendo clorofórmio e carotenóides foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL. A leitura de absorvância foi realizada em espectrofotômetro (HACH, DR/2010) a 465 nm e a quantidade de carotenoides calculada de acordo com a Equação (11) e expressa em μg de β -caroteno/g de amostra.

$$C = \frac{ABS \times V \times 10^6}{2396 \times 100 \times g} \quad (11)$$

onde C é a concentração de carotenoides, ABS é a absorvância, V é o volume da diluição e g a quantidade, em gramas, de amostra. Com o resultado das quantificações determinou-se a

eficiência de encapsulação e retenção de carotenoides pelas Equações (12) e (13), respectivamente.

$$\%EE = \frac{CT - CS}{CT} \times 100 \quad (12)$$

$$\%RT = \frac{CT}{CI} \times 100 \quad (13)$$

onde CT é a concentração total de carotenoides nas cápsulas, CS é a concentração superficial de carotenoides nas cápsulas e CI é a concentração inicial de carotenoides no azeite de buriti.

4.2.11. Cor

A análise de cor foi realizada por medidas objetivas da cor em colorímetro Hunter (D25-2, HunterLab, USA). Foram determinados os valores de 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) e o ângulo de tonalidade cromática (h) conforme as Equações (14) e (15).

$$C = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (14)$$

$$h = \tan^{-1} \left\{ \frac{a^*}{b^*} \right\} \quad (15)$$

4.2.12. Morfologia e microestrutura

A morfologia e microestrutura das micropartículas foram avaliadas por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV - micropartículas desidratadas) e microscopia confocal de varredura a laser (MCVL).

Para observação das micropartículas úmidas e secas utilizou-se um microscópio ótico Olympus CX31 com CMOS câmera colorida SC30 munido do software AnalySIS getIT para obtenção das imagens.

As amostras encapsuladas foram submetidas à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico (Philips XL - 30 FEG). As imagens foram obtidas utilizando tensão de 20 KW e distância de trabalho de 12mm. 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, Brasil). As imagens foram digitalizadas pelo programa computacional Digital Image Transfer (DitWin 1.0, Brasil).

A microscopia confocal de varredura a laser (MCVL) foi empregada com base nos procedimentos de Lamprech, Schäfer e Lehr (2000) com algumas modificações, usando-se os corantes fluorescentes FITC (isotiocianato de fluoresceína) e Rodamina B. Os corantes foram dissolvidos em DMSO (dimetil sulfoxido) na proporção de 1 mg/mL, foi adicionado na quantidade de 50 µl para cada 2,5g de polímero em solução. A reação foi conduzida a 40°C, sob agitação, por 1 hora. As observações foram feitas em um microscópio Confocal de Varredura Laser ZEISS LSM 710 com aumento de 40X e as imagens foram analisadas em software Zen 2010.

4.2.13. Espectroscopia FTIR –ATR

A análise de espectroscopia vibracional foi realizada em um espectro da Perkin-Elmer FTIR (Spectrum One) ligado a um atenuador de reflectância total (FTIR-ATR). Os materiais puros (alginato, pectina e WPC) e as cápsulas foram colocados sobre o cristal ZnSe e foi aplicada pressão de 100 psi. Scans de 4000 a 650 cm^{-1} foram adquiridas ($n=32$), com resolução de 4 cm^{-1} . Os dados foram analisados pelo software Spectrum One.

4.2.14. Análise dos resultados

A análise estatística dos dados experimentais foi realizada utilizando o programa STATISTICA 10. Calculou-se o F-teste e o p-valor para verificar a significância do coeficiente de regressão. A adequação do modelo foi determinada pela avaliação da falta de ajuste, do coeficiente de determinação (R^2) e o valor do F-teste, os quais foram obtidos pela análise de variância (ANOVA). A seguinte Equação (16) polinomial foi ajustada aos dados:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (16)$$

onde Y é a função; β_0 é constante; β_1 e β_2 são os coeficientes linear; β_{11} e β_{22} quadrático; β_{12} interativo; x_1 e x_2 são as variáveis independentes; x_1^2 e x_2^2 são os termos quadráticos; x_1x_2 representa a interação.

5. Resultados e discussão

5.1. Extração do azeite da polpa de buriti

Após a extração do azeite da polpa de buriti foi calculada a quantidade de lipídios, em triplicata, obtendo-se um valor de $35,47 \pm 0,24$ g/100 g de polpa, valor próximo ao obtido por Mariath et al. (1989), o qual foi de 26,65 g/100g, para azeite extraído pelo método de Soxhlet de polpa de buriti oriunda do Nordeste do Brasil. Darnet et al. (2011) ao determinarem o teor lipídico, por Soxhlet, do buriti do estado do Pará, encontraram valor de 38,38 g/100 g. Os valores obtidos para lipídios indicam que os frutos de buriti são boas fontes de azeite, principalmente quando comparadas com sementes de soja que apresentam aproximadamente 20 g/100 g de conteúdo lipídico.

5.2. Potencial Zeta

O pH do meio é capaz de determinar a densidade de carga elétrica de compostos anfóteros e pode até induzir transições estruturais de proteínas e polissacarídeos (TURGEON; SCHMITT; SANCHEZ, 2007). Dessa forma a determinação do comportamento eletroestático das dispersões de biopolímeros é importante para identificar as condições experimentais onde a formação de complexos eletrostáticos entre diferentes tipos de materiais possa ser otimizada. Portanto, como demonstrado na Figura 10, foi realizado o estudo da carga elétrica disponível das dispersões de biopolímeros na faixa de pH de 3 a 7.

Ao analisar o potencial Zeta das dispersões de alginato e pectina, observou-se que ambas apresentaram carga negativa em toda a faixa do pH estudada, tendo de forma geral sua eletronegatividade aumentada com elevação do pH, variando de $-37,89 \pm 0,30$ mV a $-47,36 \pm 0,33$ mV, para o alginato, e $-17,25 \pm 1,32$ mV a $-41,97 \pm 0,75$ mV, para a pectina. Esse aumento da carga elétrica negativa é decorrente dos grupamentos carboxila carregados negativamente em solução com pH acima do pKa dos polissacarídeos (HARNSILAWAT; PONGSAWATMANIT; MCCLEMENTS, 2006), sendo que o pKa da pectina é de aproximadamente 2,9 (RALET et al., 2001) e do alginato de 3,20 - 3,38 (MARTINSEN; STORRØ; SKJÅRK-BRÆK, 1992).

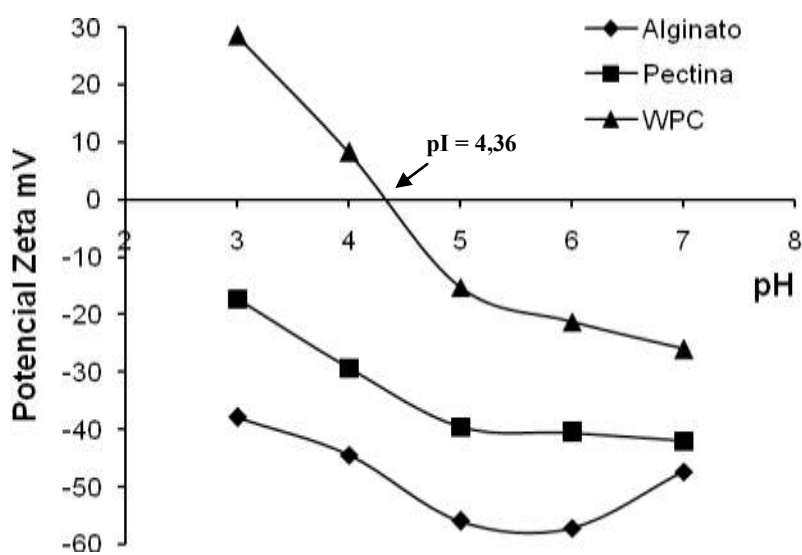


Figura 10. Potencial Zeta (mV) das dispersões de alginato, pectina e proteínas do soro de leite (WPC).

Harnsilawat; Pongsawatmanit; McClements (2006) encontraram para a dispersão de alginato valores de potencial Zeta variando de -8,7 mV a -68,4 mV para faixa de pH de 2 a 8. Ao estudarem o potencial Zeta da pectina a 0,1%, na faixa de pH de 2 a 5,5, Cheng; Lim (2004) obtiveram valor variando de -4,4 a -54,5 mV. Nguyen et al. (2011) encontraram, para dispersões de pectina a 0,2% em pH 5, potencial Zeta de -42 mV para pectina de baixo teor de metoxilação e de -27 mV para pectina de alto teor de metoxilação. A diferença de valores pode ser devida as características do polissacarídeo e/ou a faixa de pH estudada.

O potencial Zeta da dispersão das proteínas do soro do leite variou de $28,57 \pm 0,78$ mV a $-26,00 \pm 1,45$, sendo que o ponto isoelétrico (pI- onde o potencial Zeta é igual a zero) foi aproximadamente de 4,36 (Figura 10). Esse resultado é similar ao ponto isoelétrico reportado na literatura para as proteínas do soro do leite, que varia de 4,5 a 5,2 (LY et al., 2008; WALKENSTRÖM; HERMANSSON, 1997). Em pHs inferiores ao pI, a dispersão proteica apresentou-se carregada positivamente o que é devido aos grupos ácidos e básicos da proteína estarem totalmente protonados. Na faixa de pH acima do pI da proteína, a carga tende a ficar negativa, pois os grupamentos carboxila encontram-se carregados negativamente ($-\text{COO}^-$) e parte dos grupos amina tornam-se neutros ($-\text{NH}_2$). No ponto isoelétrico, há um equilíbrio entre os grupos carregados positivamente e os grupos carregados negativamente, e a carga elétrica das proteínas torna-se zero, diminuindo assim a solubilidade proteica (FENNEMA, 1997).

Ly et al. (2008), ao determinarem o potencial Zeta do WPC, na faixa de pH de 3 a 7, encontraram valor de 20 a -30 mV, sendo esses valores semelhantes aos encontrados no presente trabalho.

A análise do potencial Zeta das dispersões permitiu observar a melhor faixa de pH para que ocorra a interação eletrostática entre os biopolímeros. Em função dos resultados apresentados acima, a dispersão de WPC foi ajustada para pH 4, pois este é um valor abaixo do ponto isoelétrico da proteína e os polissacarídeos (alginato e pectina) e o WPC apresentam cargas opostas.

5.3. Tensão superficial

Valores de tensão superficial das dispersões e emulsões foram determinados usando o método de anel Du Nouy a 25^oC e se encontram na Tabela 4.

Tabela 4. Tensão superficial das dispersões de polissacarídeos e emulsões de azeite de buriti.

| Dispersões | Tensão superficial (mN/m) |
|----------------------------------|----------------------------------|
| Alginato (A) | 55,85 ± 0,417 |
| Alginato + azeite de buriti (AO) | 35,61 ± 0,347 |
| Pectina (P) | 67,75 ± 0,417 |
| Pectina + azeite de buriti (PO) | 41,56 ± 0,315 |

As dispersões de alginato e pectina apresentaram tensão superficial de 55,85 e 67,75 mN/m, respectivamente, os quais estão coerentes com os relatados na literatura de 58,16 mN/m para κ -carragena, de 69,2 mN/m para pectina e de 57,1 mN/m para goma arábica, todas na concentração de 2% (PERRECHIL; SATO; CUNHA, 2011; SIEW; WILLIAMS, 2008).

Comparando os valores encontrados na Tabela 4 com o valor de tensão superficial da água (72 mN/m), evidencia-se que os polissacarídeos na concentração analisada atuam como tensoativos. Com adição do azeite nas dispersões de alginato e pectina verificou-se uma maior diminuição da tensão superficial, o que já era esperado pela produção da emulsão por ultrassom e, também, pode ser devido à característica emulsificante do azeite bruto de buriti, pela alta quantidade de matéria insaponificável do azeite (carotenoides, tocoferóis, fitosteróis, dentre outros) e pela presença de mono- e diacilgliceróis.

A tensão superficial representa a força que resiste à formação de uma nova área superficial, sendo um parâmetro importante da atomização e, quanto maior a tensão superficial, mais difícil será a desintegração do líquido em gotas (LAVERNIA; WU, 1996).

5.4.Reologia

A Figura 11 apresenta o comportamento reológico das dispersões de alginato (A), pectina (P) e das emulsões de alginato com azeite de buriti (AO) e de pectina com azeite de buriti (PO) na taxa de deformação 10^{-1} até 10^3 s^{-1} .

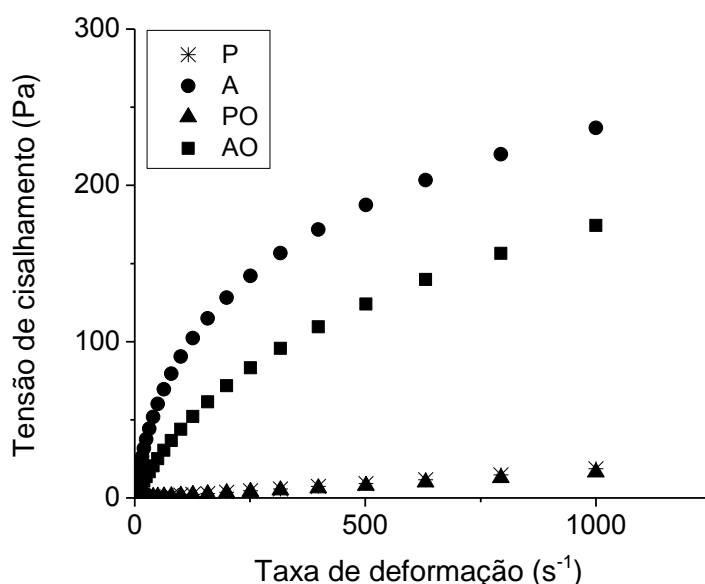


Figura 11. Comportamento reológico das dispersões de alginato (A), pectina (P) e das emulsões de alginato com azeite de buriti (AO) e de pectina com azeite de buriti (PO) a 25 °C.

As curvas se ajustaram bem ao modelo de Ostwald De Waele (lei da potência) e os valores dos índices de consistência (k) e comportamento (n) e R^2 se encontram na Tabela 5. Observa-se que, para todas as soluções, o modelo apresentou alto índice de correlação ($R^2 > 0,986$). A dispersão A e a emulsão AO apresentaram comportamento pseudoplástico, com $n < 1$ e a viscosidade aparente mostrou dependência com a taxa de deformação (Figura 12). Considerando que os índices de comportamento da dispersão P e da emulsão PO foram próximos a 1, pode se dizer que a dispersão P e a emulsão PO apresentam comportamento Newtoniano, portanto o valor de k é o valor da viscosidade do fluido. Sendo assim, a dispersão P e a emulsão

PO apresentaram viscosidade de 0,01647 e 0,0126 Pa.s, respectivamente. A pectina, em dispersões diluídas, apresenta comportamento Newtoniano, porém, em concentrações moderadas, exibe comportamento não-Newtoniano, para baixas concentrações, a viscosidade é independente da tensão de cisalhamento (CANTERI et al., 2012).

Tabela 5. Parâmetros reológicos para as dispersões e emulsões.

| | k (Pa.s) | n | R² |
|----------------------------------|-----------------|----------|----------------------|
| Alginato (A) | 8,96043 | 0,48483 | 0,999 |
| Alginato + azeite de buriti (AO) | 2,41136 | 0,62759 | 0,993 |
| Pectina (P) | 0,01647 | 1,01856 | 1 |
| Pectina + azeite de buriti (PO) | 0,0126 | 1,03708 | 0,986 |

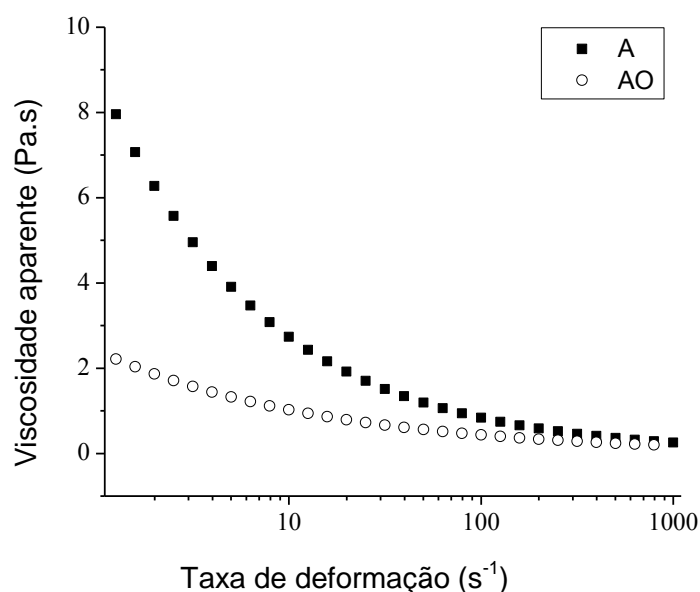


Figura 12. Viscosidade aparente (Pa.s) da dispersão A e da emulsão AO.

A viscosidade do fluido, assim como a tensão superficial, também se relaciona com a dificuldade que o líquido enfrenta ao entrar em contato com o ar e se romper em gotas e góticulas. Segundo Lefebvre (1989), uma modificação desta propriedade afeta não só o tamanho médio das gotas geradas como também o padrão do spray e a vazão através do bocal de saída do injetor.

Carmi e Ghassemzadeh (1981) publicaram estudo da influência da viscosidade em atomizadores duplo-fluido utilizando misturas de carvão e óleo para alterar a viscosidade. Os resultados mostraram que o aumento da viscosidade de 0,2 a 5 kg/m.s causou um aumento no

tamanho das gotas de 40 a 130 μm , para pressões de 1,38 bar, e um aumento no tamanho das gotas de 40 a 110 μm para pressões de 3,45 bar, comprovando, ainda, que o aumento da pressão de injeção diminui o diâmetro das gotas formadas.

5.5.Densidade

A Tabela 6 apresenta os valores da densidade (ρ , kg/m^3) para as dispersões de alginato (A), pectina (P) e as emulsões de alginato e azeite de buriti (AO) e pectina e azeite de buriti (PO).

Todas as dispersões e emulsões, exceto a PO, apresentaram valores de densidade acima ao da água, 995 kg/m^3 a 25°C . As dispersões de A e P apresentaram densidade bem próximas com valores de $1005,26$ e $1004,57 \text{ kg/m}^3$, respectivamente, sendo que essa pequena diferença pode ser devida à baixa concentração utilizada de polissacarídeos, 2%, bem como, pelo fato do uso da água como solvente. Observou-se também, que quando foi adicionado azeite ao sistema, houve uma diminuição das densidades de 1005 kg/m^3 para $998,63 \text{ kg/m}^3$ para a emulsão com alginato e de $1004,57 \text{ kg/m}^3$ para $970,01 \text{ kg/m}^3$ para a emulsão com pectina.

Tabela 6. Densidade (kg/m^3) para as dispersões e emulsões.

| Dispersões | Densidade (kg/m^3) |
|----------------------------------|---|
| Alginato (A) | $1005,26 \pm 0,068$ |
| Alginato + azeite de buriti (AO) | $998,63 \pm 0,045$ |
| Pectina (P) | $1004,57 \pm 0,031$ |
| Pectina + azeite de buriti (PO) | $970,01 \pm 0,059$ |

Para autores como Lefebvre (1989) e Bayvel e Orzechowski (1993) a densidade do líquido é a propriedade que menos afeta a sua atomização, se comparada às outras duas propriedades. Isto ocorre por dois motivos: o primeiro é que os fluidos comumente utilizados para atomização possuem densidades próximas umas das outras, o que dificulta a comparação desta propriedade entre eles; o segundo é que quando dois fluidos de densidades bastante distintas são utilizados para fins de teste, as outras propriedades, como viscosidade e tensão superficial, variam amplamente também, o que prejudica a análise individual da densidade.

5.6. Microcápsulas de azeite de buriti

No processo de atomização a vazão de ar e de alimentação no bico do atomizador e as características do biopolímero são os principais fatores que determinam o diâmetro final da partícula (HERRERO; VALLE; GALÁN, 2006a). Neste trabalho foi estudada a influência desses fatores sobre o processo de gelificação iônica das emulsões de alginato/pectina com azeite de buriti.

• *Processo de gelificação: alginato*

A Tabela 7 apresenta o planejamento utilizado para a produção das cápsulas das emulsões de alginato com azeite de buriti, a taxa de deformação, a viscosidade da emulsão de alginato (2%) com azeite de buriti (1:1 m:m) bem como os números adimensionais do processo, o tamanho das gotas e o diâmetro médio das partículas úmidas obtidas.

Tabela 7. Taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), viscosidade (η_l) da emulsão de alginato com azeite de buriti, números adimensionais do processo de atomização (Re_g , Re_{il} , Oh , We_l), tamanho da gota ($D_{(3,2)}$) e diâmetro médio das partículas úmidas de alginato com azeite de buriti.

| | Vazão de ar (mL/min) | Vazão de alimentação (mL/min) | $\dot{\gamma}$ (s ⁻¹) (Eq. 9) | η_l (Pa.s) (Eq. 8) | Re_g (Eq. 2) | Re_{il} (Eq. 3) | Oh (Eq. 4) | We_l (Eq. 1) | $D_{(3,2)}$ (μ m) (Eq. 10) | D_m (μ m) |
|-----|-------------------------|----------------------------------|--|-------------------------------|-------------------|----------------------|-----------------|-------------------|---------------------------------------|---------------------|
| 1A | 0,07355 | 5,65 | 30956,86 | 0,0525 | 10321,54 | 67,65 | 0,33 | 2260,86 | 246,10 | 202,05 |
| 2A | 0,07355 | 6,40 | 31048,40 | 0,0525 | 10321,54 | 67,72 | 0,33 | 2260,39 | 278,63 | 233,00 |
| 3A | 0,07355 | 7,15 | 31139,93 | 0,0524 | 10321,54 | 67,78 | 0,33 | 2259,92 | 311,13 | 242,89 |
| 4A | 0,08225 | 5,65 | 36522,66 | 0,0494 | 11542,44 | 76,06 | 0,31 | 2827,82 | 214,15 | 201,75 |
| 5A | 0,08225 | 6,40 | 36619,45 | 0,0494 | 11542,44 | 76,13 | 0,31 | 2827,30 | 242,48 | 214,57 |
| 6A | 0,08225 | 7,15 | 36716,25 | 0,0493 | 11542,44 | 76,19 | 0,31 | 2826,77 | 270,77 | 229,00 |
| 7A | 0,09095 | 5,65 | 42386,96 | 0,0468 | 12763,34 | 84,52 | 0,30 | 3458,15 | 188,98 | 192,27 |
| 8A | 0,09095 | 6,40 | 42488,75 | 0,0467 | 12763,34 | 84,58 | 0,30 | 3457,57 | 213,98 | 200,53 |
| 9A | 0,09095 | 7,15 | 42590,54 | 0,0467 | 12763,34 | 84,65 | 0,30 | 3456,99 | 238,96 | 219,52 |
| 10A | 0,08225 | 6,40 | 36619,45 | 0,0494 | 11542,44 | 76,13 | 0,31 | 2827,30 | 242,48 | 217,44 |
| 11A | 0,08225 | 6,40 | 36619,45 | 0,0494 | 11542,44 | 76,13 | 0,31 | 2827,30 | 242,48 | 218,93 |

Todos os parâmetros foram influenciados pelas diferentes vazões de ar e de alimentação. O número de Reynolds do gás foi altamente influenciado pela vazão de ar, mostrando um aumento da turbulência do escoamento em valores de vazão de ar maiores. A taxa de deformação

(Equação (9)) na saída do bico de atomização variou de aproximadamente 30956 a 42590 s⁻¹, sendo que estes valores foram maiores do que a taxa de deformação testada experimentalmente (até 1000 s⁻¹). Assim, a viscosidade da emulsão na taxa de deformação da atomização foi calculada a partir da equação ajustada (lei de potência - Equação (10)), e este valor foi usado para calcular os números adimensionais e o tamanho da gota (D_(3,2)).

Os modelos de regressão para as variáveis respostas ($\dot{\gamma}$, Re_l, Oh, We_l, D_(3,2), D_m) foram obtidos. Os coeficientes da regressão correspondente ao modelo para a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), número de Reynolds da camada de líquido (Re_l), número de Ohnesorge (Oh), número de Weber (We_l), tamanho da gota (D_(3,2)) e diâmetro médio das partículas úmidas (D_m) estão apresentados na Tabela 8. A fim de verificar a significância dos modelos de regressão foi realizada a análise de variância (ANOVA) e o teste F para nível de significância de $\alpha = 0,05$ (nível de confiança de 95%).

Tabela 8. Coeficientes dos modelos de regressão das variáveis respostas para as cápsulas de alginato com azeite de buriti.

| Fatores | Coeficientes | | | | | |
|------------------|-----------------------------------|-----------------|----------|-----------------|-----------------------|---------------------|
| | $\dot{\gamma}$ (s ⁻¹) | Re _l | Oh | We _l | D _{3,2} (μm) | D _m (μm) |
| C | -4542,52 | -1,967 | 0,624 | 4,499 | 342,29 | 183,43 |
| Qar | 328369,59 | 915,97 | -5,36 | -54,73 | -8338,03 | -1257,16 |
| Qar ² | 1970173,57 | 321,59 | 19,53 | 418591,35 | 50536,63 | NS |
| Qal | 64,32 | 0,0848 | -0,00105 | -0,7026 | 85,57 | 21,19 |
| Qal ² | NS | -0,000123 | NS | NS | NS | NS |
| Qar x Qal | 785,68 | 0,0795 | 0,0077 | NS | -576,70 | NS |
| R ² | 1 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9284 |
| F-test | 1,2E+10 | 7,47E+11 | 5,04E+7 | 4,04E+8 | 64143,64 | 51,89 |
| p-value | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.001 |

C = Constante; Qar = vazão de ar; Qal = vazão de alimentação; NS = não significativo (p>0.05).

Os coeficientes de determinação (R²) para os modelos ajustados na Tabela 8 foram maiores que 0,92, indicando que os modelos explicaram mais que 92% da variação dos dados observados. Sendo assim, os modelos ajustados para as variáveis respostas ($\dot{\gamma}$, Re_l, Oh, We_l, D_(3,2) e D_m) foram considerados preditivos e as superfícies de resposta estão apresentadas na Figura 13.

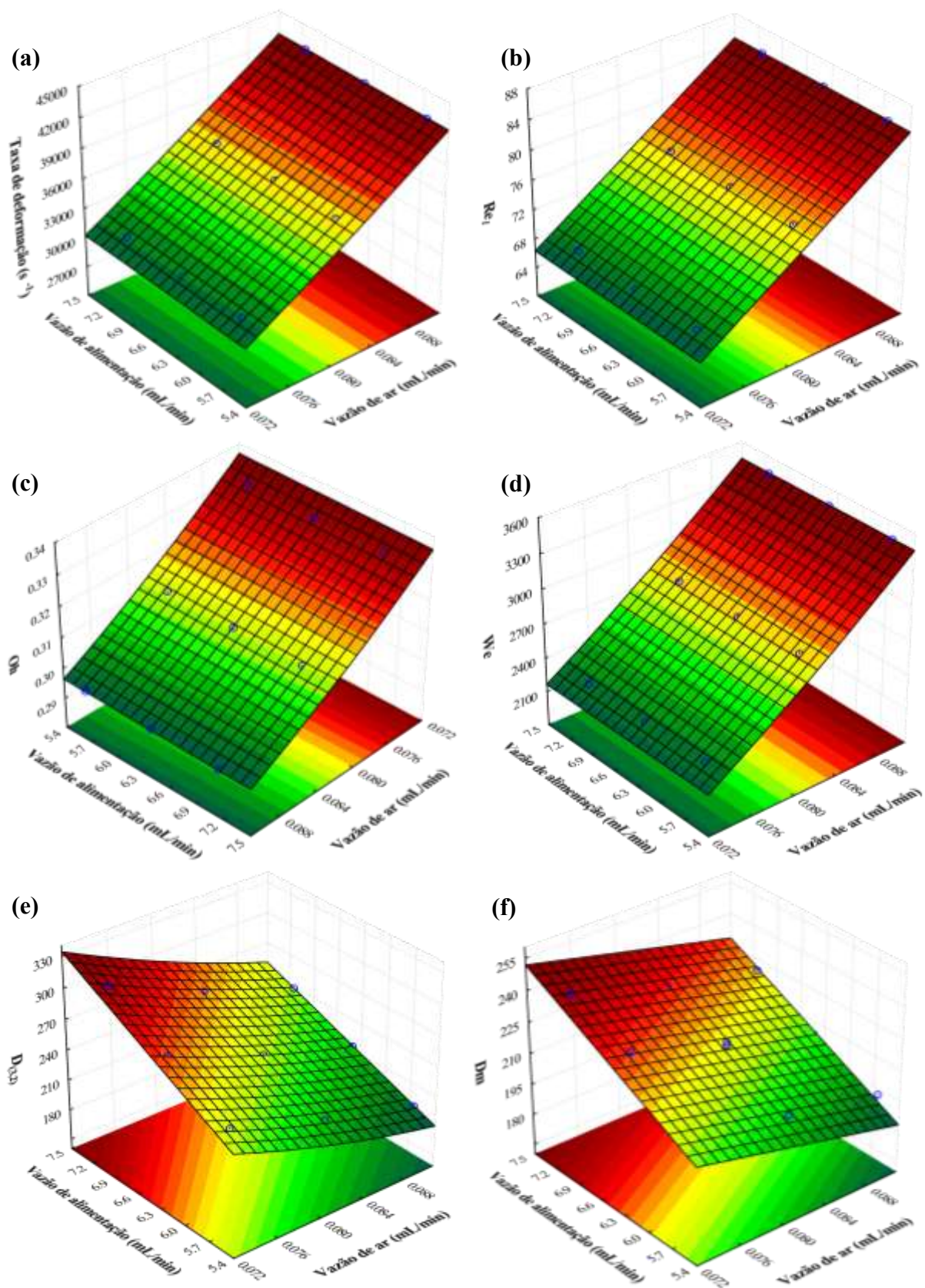


Figura 13. Superfícies de resposta para (a) taxa de deformação ($\dot{\gamma}$); (b) número de Reynolds da camada de líquido ($Re_{l,l}$); (c) número de Ohnesorge (Oh); (d) número de Weber (We_l); (e) tamanho da gota ($D_{(3,2)}$) e (f) diâmetro médio das partículas úmidas (D_m) para atomização das emulsões de alginato com azeite de buriti.

A variação da vazão de ar e de alimentação apresentou efeito significativo sobre a taxa de deformação, como apresentado na Figura 13(a). Verificou-se que as maiores taxas de deformação corresponderam a regiões com maior vazão de ar e ao longo de toda a faixa de vazão de alimentação.

O princípio de atomização consiste na formação de uma película de líquido que sai do bico atomizador, o qual é exposto a uma vazão de ar movendo-se a alta velocidade. O contato entre o líquido e ar produz ondas (instabilidade primária) que se desintegram em fragmentos quando a amplitude da onda atinge um valor crítico ocasionando a formação das gotículas (HERRERO; VALLE; GALÁN, 2006a). O processo de atomização com bicos coaxiais pode ser influenciado por diferentes parâmetros adimensionais, como por exemplo, o número de Reynolds, Ohnesorge e Weber (LIU et al., 2006; VARGA; LASHERAS; HOPFINGER, 2003).

De acordo com as superfícies de resposta apresentadas na Figura 13, a vazão de alimentação influencia minimamente nos números adimensionais ($Re_{\lambda l}$, Oh e We_l) do processo de atomização da emulsão de alginato com azeite de buriti. Já a vazão de ar teve maior influência em todos os números adimensionais.

A variação da vazão de ar exerceu maior efeito significativo sobre o número de Reynolds da camada de líquido ($Re_{\lambda l}$), o qual aumentou com a elevação da vazão de ar, como mostra a Figura 13(b). O número de Reynolds da camada de líquido ($Re_{\lambda l}$) foi maior do que 10 em todas as situações, sendo esta condição necessária para o desenvolvimento da instabilidade primária (ALISEDA et al., 2008) e, conseqüentemente, quebra das gotículas. Logo, verificou-se que as maiores vazões de ar são mais eficientes para que ocorra a quebra das gotículas da emulsão de alginato com azeite de buriti.

O número Ohnesorge (Oh) diminuiu com o aumento da vazão de ar como demonstrado na Figura 13(c). Como verificado na Tabela 7, este número adimensional apresentou valores próximos, pois o número de Ohnesorge (Oh) tem dependência da viscosidade, que por sua vez teve pouca variação ao longo das condições experimentais. O número de Ohnesorge (Oh) pode estar relacionado com a esfericidade das gotas, como observado na Tabela 7, onde maiores vazões de ar estão relacionadas com menores valores de Oh e tamanho de gotas ($D_{(3,2)}$) (CHAN et al., 2009).

Chan et al. (2009) encontraram valores de Oh , para dispersões de alginato em diferentes concentrações (5, 15, 25, 40 e 50 g/L), variando de 0,075 a 13. O valor Oh de 0,24 para a dispersão de alginato a 15 g/L foi considerado o valor crítico para formação de gotas, no presente trabalho todos os valores estão acima de 0,24.

O número de Weber aumenta em maiores valores de vazão de ar (Figura 13(d)), indicando que as ondas produzidas na instabilidade primária crescem mais rapidamente, favorecendo a produção de gotas menores, isto pode ser verificado na Tabela 7 onde maiores valores de We_l estão relacionados com gotas de menores tamanhos ($D_{(3,2)}$) (LASHERAS; HOPFINGER, 2000).

A Figura 14 apresenta a relação do tamanho da gota com os números de Oh e We_l , observa-se que gotas menores estão relacionadas com menores valores de Oh e maiores de We_l .

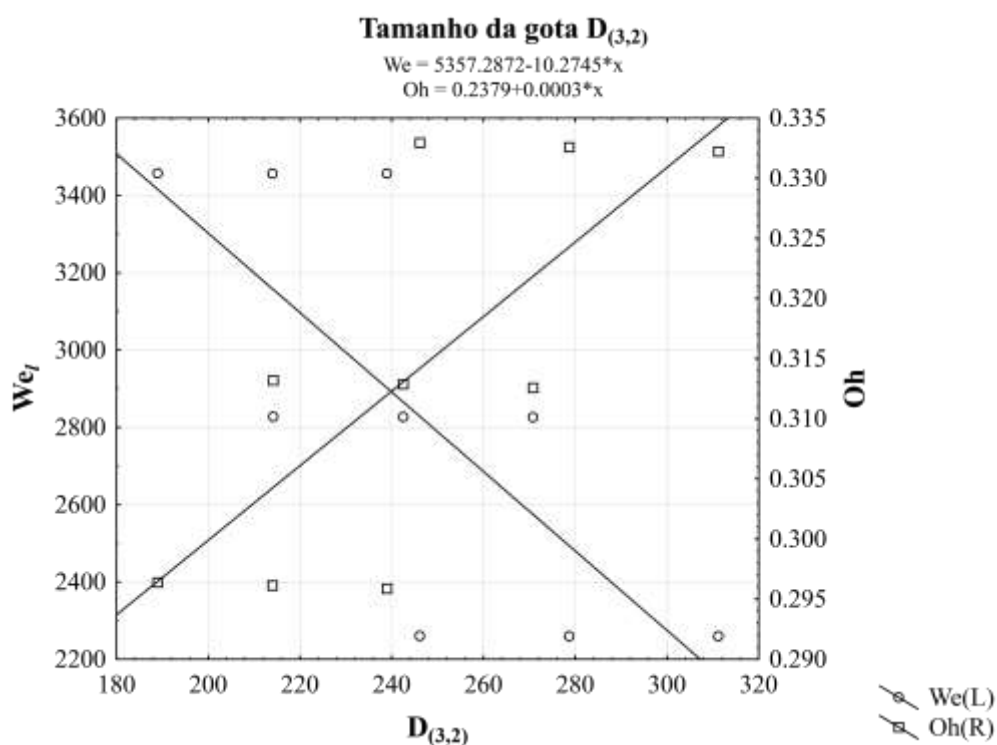


Figura 14. Relação do tamanho da gota ($D_{(3,2)}$) da emulsão de alginato com azeite de buriti com o número de Weber e de Ohnesorge.

A Figura 13(e) e 13(f) apresenta o efeito da vazão de ar e de alimentação no tamanho das gotas ($D_{(3,2)}$) e diâmetro médio das partículas úmidas (D_m) de alginato. Tanto a vazão de ar como a de alimentação teve efeito nas variáveis respostas ($D_{(3,2)}$ e D_m), onde menores partículas foram produzidas em maior vazão de ar e menor vazão de alimentação.

O tamanho das gotas (dado teórico ($D_{(3,2)}$)) foi relacionado com os diâmetros médios das partículas úmidas (dado experimental (D_m)), a fim de determinar a precisão e aplicabilidade da previsão do tamanho das partículas, como demonstrado na Figura 15. Os resultados (Figura

15) mostram que a equação de predição do tamanho (Equação (14)) esta coerente com os dados experimentais, com um R^2 de 0,8812.

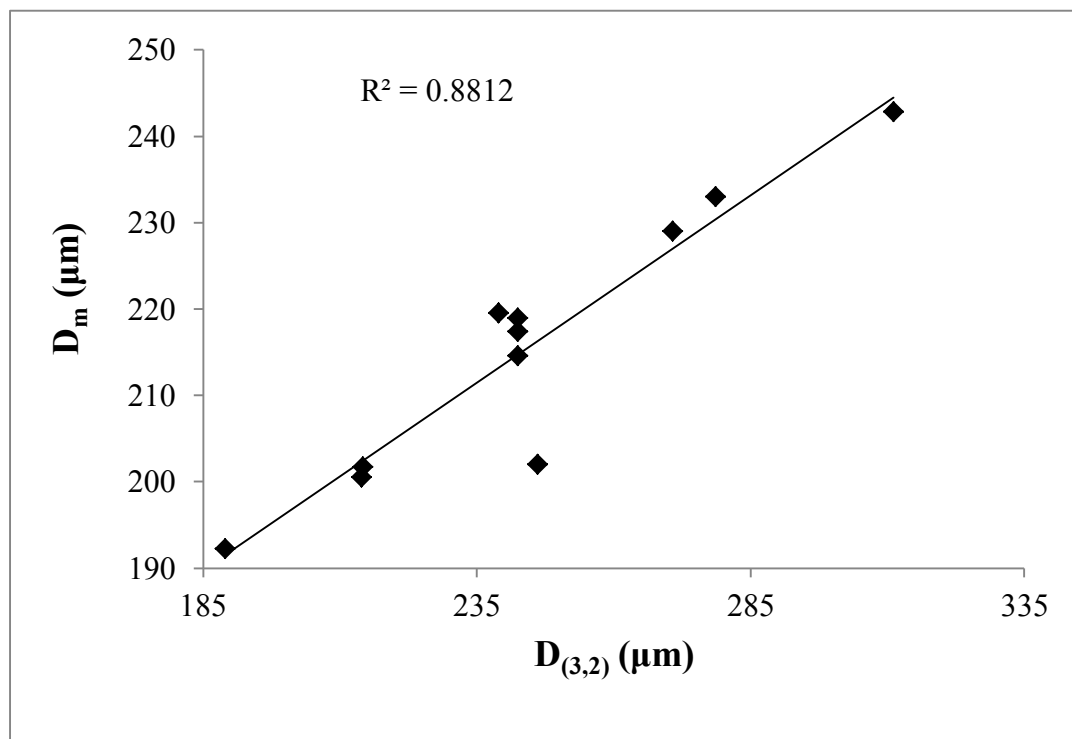
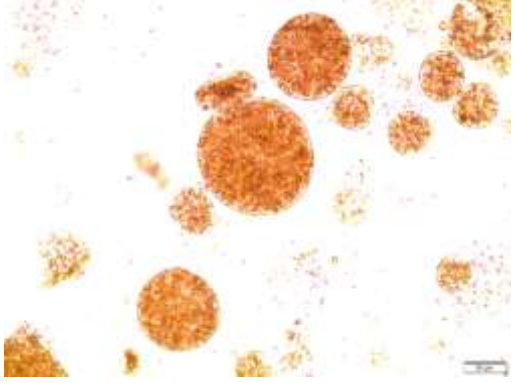
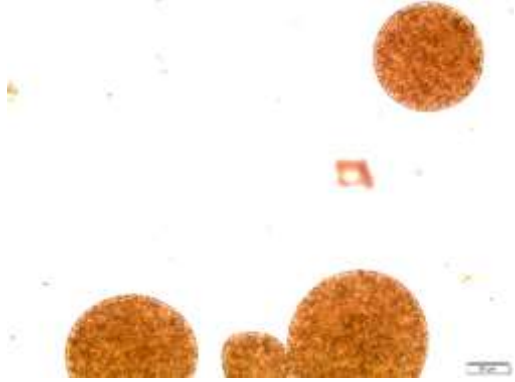
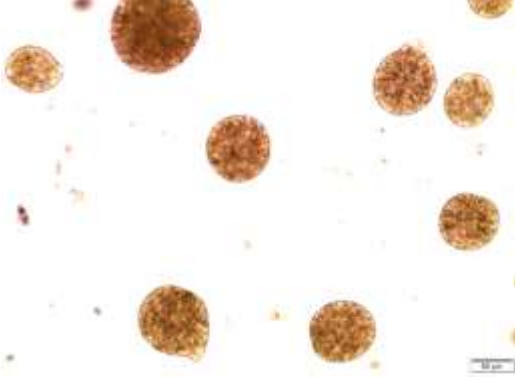
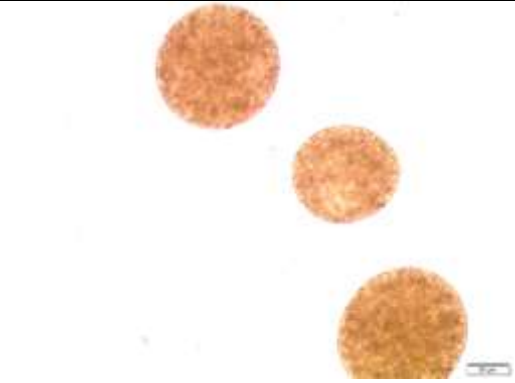


Figura 15. Correlação entre os tamanhos das gotas ($D_{(3,2)}$) e diâmetro médio das partículas úmidas (D_m) de alginato com azeite de buriti.

A Tabela 9 apresenta o tamanho da gota ($D_{(3,2)}$), o diâmetro médio das partículas úmidas (D_m) e a morfologia das partículas úmidas de alginato com azeite de buriti de algumas condições experimentais (1A; 2A; 7A e 8A). Os tamanhos das gotas ($D_{(3,2)}$) são maiores do que os diâmetros médios (D_m) obtidos experimentalmente, isto pode ser atribuído ao processo de gelificação iônica. Alguns estudos dizem que pode ocorrer encolhimento das partículas de alginato quando este entra em contato com os íons de Ca^{+2} , devido a formação da rede do gel durante a reticulação, o que pode ocasionar perda de água e, portanto, redução do volume das partículas (CHRASIL; 1991; VELINGS; MESTDAGH, 1995). A morfologia das cápsulas úmidas mostra que as partículas produzidas são esféricas e o azeite de buriti se encontra distribuído uniformemente.

Tabela 9. Tamanho da gota ($D_{(3,2)}$), o diâmetro médio das partículas úmidas (D_m) e a morfologia (aumento de 10X) das partículas úmidas de alginato com azeite de buriti de algumas condições experimentais (1A; 2A; 7A e 8A).

| Condições | Tamanho | Morfologia |
|-----------|---|--|
| 1A | $D_{(3,2)} = 246,10$ $D_m = 202,05 \pm 3,15$ |  |
| 2A | $D_{(3,2)} = 278,63$ $D_m = 233,00 \pm 2,43$ |  |
| 7A | $D_{(3,2)} = 188,98$ $D_m = 192,27 \pm 2,85$ |  |
| 8A | $D_{(3,2)} = 213,98$ $D_m = 200,53 \pm 2,07$ |  |

A partir destes resultados ($\dot{\gamma}$, Re_{il} , Oh , We_l , $D_{(3,2)}$ e D_m), verificou-se que a vazão de ar exerce maior influência no processo de atomização da gelificação iônica da emulsão de alginato com azeite de buriti do que a vazão de alimentação; maiores vazões de ar produziram partículas de menores diâmetros. Esse resultado foi semelhante a trabalhos que estudaram a influência da vazão de ar e de alimentação sobre a atomização de polissacarídeos (CHAN et al., 2009; HERRERO; VALLE; GALÁN, 2006a; HERRERO; VALLE; GALÁN, 2006b; PERRECHIL; SATO; CUNHA, 2011).

•*Processo de gelificação: pectina*

A Tabela 10 apresenta o planejamento utilizado para a produção das cápsulas das emulsões de pectina com azeite de buriti, a taxa de deformação, a viscosidade da emulsão de pectina (2%) com azeite de buriti (1:1 m:m) bem como os números adimensionais do processo, o tamanho das gotas e o diâmetro médio das partículas úmidas obtidas.

Tabela 10. Taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), viscosidade (η_l) da emulsão de pectina com azeite de buriti, números adimensionais do processo de atomização (Re_g , Re_{il} , Oh , We_l), tamanho da gota ($D_{(3,2)}$) e diâmetro médio das partículas úmidas de pectina com azeite de buriti.

| | Vazão de ar (mL/min) | Vazão de alimentação (mL/min) | $\dot{\gamma}$ (s ⁻¹) (Eq. 9) | η_l (Pa.s) (Eq. 8) | Re_g (Eq. 2) | Re_{il} (Eq. 3) | Oh (Eq. 4) | We_l (Eq. 1) | $D_{(3,2)}$ (μ m) (Eq. 10) | D_m (μ m) |
|------------|-------------------------|----------------------------------|--|-------------------------------|-------------------|----------------------|-----------------|-------------------|---------------------------------------|---------------------|
| 1P | 0,07355 | 11,50 | 32568,57 | 0,0126 | 10321,54 | 273,62 | 0,08 | 1934,03 | 259,12 | 260,26 |
| 2P | 0,07355 | 7,10 | 32023,97 | 0,0126 | 10321,54 | 273,79 | 0,08 | 1936,40 | 159,98 | 159,23 |
| 3P | 0,07355 | 9,30 | 32296,27 | 0,0126 | 10321,54 | 273,70 | 0,08 | 1935,22 | 209,55 | 197,00 |
| 4P | 0,08225 | 11,50 | 38336,83 | 0,0126 | 11542,44 | 289,40 | 0,08 | 2419,45 | 231,71 | 220,21 |
| 5P | 0,08225 | 7,10 | 37760,92 | 0,0126 | 11542,44 | 289,56 | 0,08 | 2422,10 | 143,06 | 155,40 |
| 6P | 0,08225 | 9,30 | 38048,87 | 0,0126 | 11542,44 | 289,48 | 0,08 | 2420,78 | 187,39 | 130,99 |
| 7P | 0,09095 | 11,50 | 44410,14 | 0,0126 | 12763,34 | 304,36 | 0,08 | 2959,17 | 209,55 | 245,15 |
| 8P | 0,09095 | 7,10 | 43804,54 | 0,0126 | 12763,34 | 304,51 | 0,08 | 2962,10 | 129,37 | 121,02 |
| 9P | 0,09095 | 9,30 | 44107,34 | 0,0126 | 12763,34 | 304,44 | 0,08 | 2960,63 | 169,46 | 170,35 |
| 10P | 0,08225 | 9,30 | 38048,87 | 0,0126 | 11542,44 | 289,48 | 0,08 | 2420,78 | 187,39 | 161,69 |
| 11P | 0,08225 | 9,30 | 38048,87 | 0,0126 | 11542,44 | 289,48 | 0,08 | 2420,78 | 187,39 | 153,34 |

Todos os parâmetros, exceto a viscosidade e o número de Ohnesorge (Oh), foram influenciados pelas diferentes vazões de ar e de alimentação. A taxa de deformação na saída do

bico de atomização variou de aproximadamente 32023,97 a 44410,14 s^{-1} sendo que estes valores foram maiores do que a taxa de deformação testada experimentalmente (de até 1000 s^{-1}). Contudo como a emulsão de pectina apresentou comportamento de fluido Newtoniano, a taxa de deformação da atomização não exerce influência sobre a viscosidade da emulsão, a qual apresentou valor de 0,0126 Pa.s. O número Ohnesorge (Oh) está relacionado com a viscosidade do líquido e com a tensão superficial, logo para o processo de gelificação iônica da emulsão de pectina com azeite de buriti o valor do número de Ohnesorge não variou, apresentando valor de 0,08. Suzuki; Maruyama (2001) ao estudarem a influência das propriedades da glicerina (fluido Newtoniano) na formação de bolhas verificaram que a formação de bolhas de glicerina esta associada com números de Ohnesorge entre 0,05 a 0,1.

O número de Reynolds do gás (Re_g) da emulsão de pectina com azeite de buriti foi o mesmo do processo de atomização do alginato, já que foi utilizada a mesma faixa de vazão de ar, ou seja, O número de Reynolds do gás (Re_g) foi altamente influenciado pela vazão de ar, mostrando um aumento da turbulência do escoamento em valores de vazão de ar maiores.

Os modelos de regressão para as variáveis respostas ($\dot{\gamma}$, Re_{ℓ} , We_{ℓ} , $D_{(3,2)}$, D_m) foram obtidos. Os coeficientes da regressão correspondente ao modelo para a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), número de Reynolds da camada de líquido (Re_{ℓ}), número de Weber (We_{ℓ}), tamanho da gota ($D_{(3,2)}$) e diâmetro médio das partículas úmidas (D_m) estão apresentados na Tabela 11. A fim de verificar a significância dos modelos de regressão foi realizada a análise de variância (ANOVA) e o teste F para nível de significância de $\alpha = 0,05$ (nível de confiança de 95%).

Tabela 11. Coeficientes dos modelos de regressão das variáveis respostas para as cápsulas de pectina com azeite de buriti.

| Fatores | Coeficientes | | | | |
|------------------|-----------------------------|-------------|-------------|-----------------------|-------------------|
| | $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) | Re_{ℓ} | We_{ℓ} | $D_{3,2}$ (μm) | D_m (μm) |
| C | -4720,01 | 108,22 | 5,604 | 188,09 | -24,78 |
| Qar | 339013,98 | 2651,32 | -68,23 | -4608,04 | NS |
| Qar ² | 20200505,62 | -5392,48 | 358663,66 | 28012,38 | NS |
| Qal | 65,23 | -0,0542 | -0,6018 | 40,68 | 21,97 |
| Qal ² | NS | NS | NS | NS | NS |
| Qar x Qal | 796,80 | 0,2203 | NS | -247,74 | NS |
| R^2 | 0,9999 | 1 | 0,9999 | 0,9999 | 0,6787 |
| <i>F-test</i> | 1,4E+9 | 1,42E+10 | 4,69E+7 | 64759,09 | 19,02 |
| <i>p-value</i> | <0.0001 | <0.0001 | <0.005 | <0.0001 | <0.01 |

C = Constante; Qar = vazão de ar; Qal = vazão de alimentação; NS = não significativo ($p > 0,05$).

Os coeficientes de determinação (R^2) para os modelos ajustados na Tabela 11 foram maiores que 0,67, indicando que os modelos explicaram mais que 67% da variação dos dados observados. Sendo assim, os modelos ajustados para as variáveis respostas ($\dot{\gamma}$, $Re_{\lambda l}$, We_l , $D_{(3,2)}$ e D_m) foram considerados preditivos e as superfícies de resposta estão apresentadas na Figura 16.

A variação da vazão de ar e de alimentação apresentou efeito significativo sobre a taxa de deformação, como apresentado na Figura 16(a). Verificou-se que as maiores taxas de deformação corresponderam a regiões com maior vazão de ar.

De acordo com as superfícies de resposta apresentadas na Figura 16, a vazão de ar teve maior influência em todos os números adimensionais. Já a vazão de alimentação influencia minimamente nos números adimensionais ($Re_{\lambda l}$ e We_l) do processo de atomização da emulsão de pectina com azeite de buriti.

O número de Reynolds da camada de líquido ($Re_{\lambda l}$) da emulsão de pectina aumenta com a elevação da vazão de ar, como demonstrado na figura 16(b). O número de Reynolds da camada de líquido ($Re_{\lambda l}$) para a emulsão de pectina foi bem acima de 10, o que é a condição necessária para o desenvolvimento da instabilidade primária (ALISEDA et al., 2008) e, conseqüentemente, quebra das gotículas, ficando ainda acima dos valores encontrados para a emulsão de alginato com azeite de buriti. Pode observar-se também que as maiores vazões de ar são mais eficientes para que ocorra a quebra das gotículas da emulsão de pectina com azeite de buriti.

O número de Weber aumenta em maiores valores de vazão de ar, como demonstrado na Figura 16(c). O número de We está relacionado com o tamanho das gotas produzidas, como apresentado na Tabela 10, onde gotas menores ($D_{(3,2)}$) são produzidas em maiores valores de We.

A Figura 17 apresenta a relação do tamanho da gota em relação ao número de We_l , observa-se que gotas menores estão relacionadas com maiores valores de We_l .

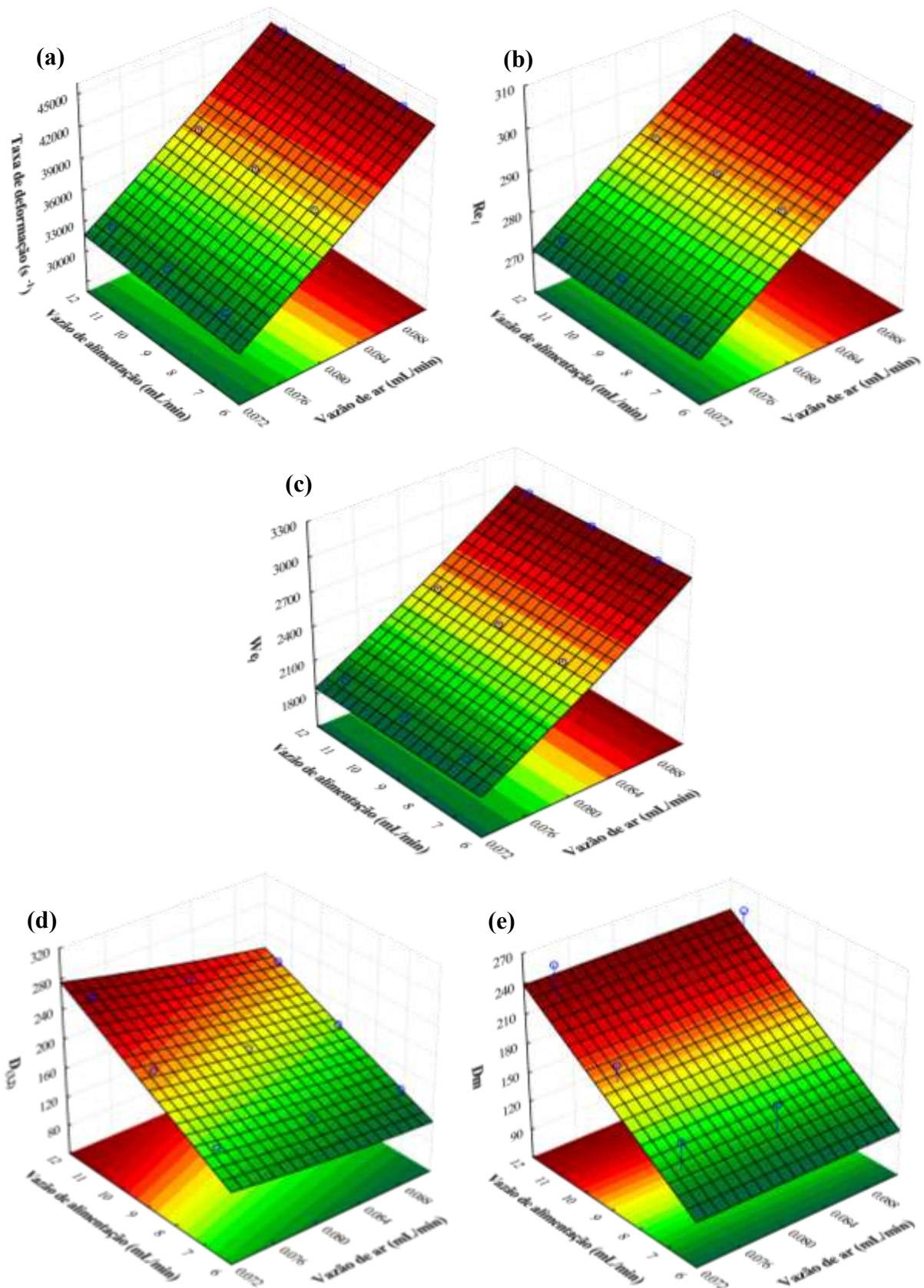


Figura 16. Superfícies de resposta para (a) taxa de deformação ($\dot{\gamma}$); (b) número de Reynolds da camada de líquido (Re_{l1}); (c) número de Weber (We_l); (d) tamanho da gota ($D_{(3,2)}$) e (e) diâmetro médio das partículas úmidas (D_m) para atomização das emulsões de pectina com azeite de buriti.

A Figura 16(d) e 16(e) apresenta o efeito da vazão de ar e de alimentação no tamanho das gotas ($D_{(3,2)}$) e diâmetro médio das partículas úmidas (D_m) de alginato, respectivamente. Tanto a vazão de ar como a de alimentação teve efeito na variável resposta ($D_{(3,2)}$) onde menores partículas foram produzidas em maior vazão de ar e menor vazão de alimentação. O diâmetro médio das partículas úmidas (D_m) da emulsão de pectina com azeite de buriti apresentaram os menores valores para a região de menor vazão de alimentação ao longo de toda a faixa de vazão de ar.

O tamanho das gotas (dado teórico ($D_{(3,2)}$)) foi relacionado com os diâmetros médios das partículas úmidas (dado experimental (D_m)), a fim de determinar a precisão e aplicabilidade da previsão do tamanho das partículas, como demonstrado na Figura 18. Os resultados (Figura 18) mostram que a equação de predição do tamanho (Equação (10)) esta coerente com os dados experimentais, com um R^2 de 0,715.

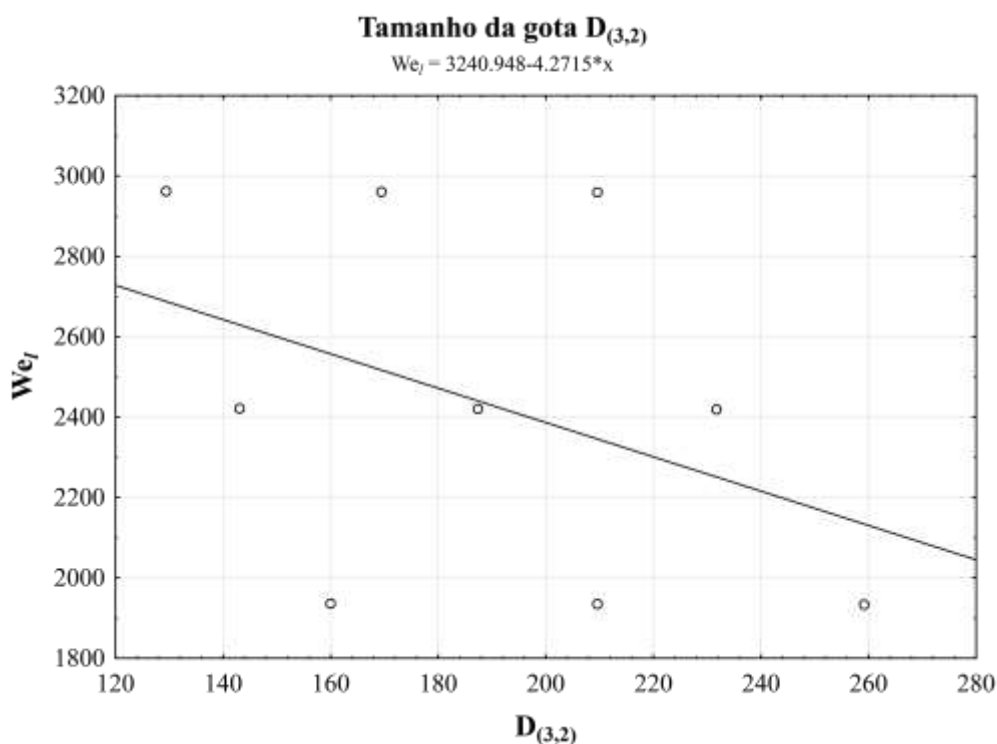


Figura 17. Relação do tamanho da gota ($D_{(3,2)}$) da emulsão de pectina com azeite de buriti.

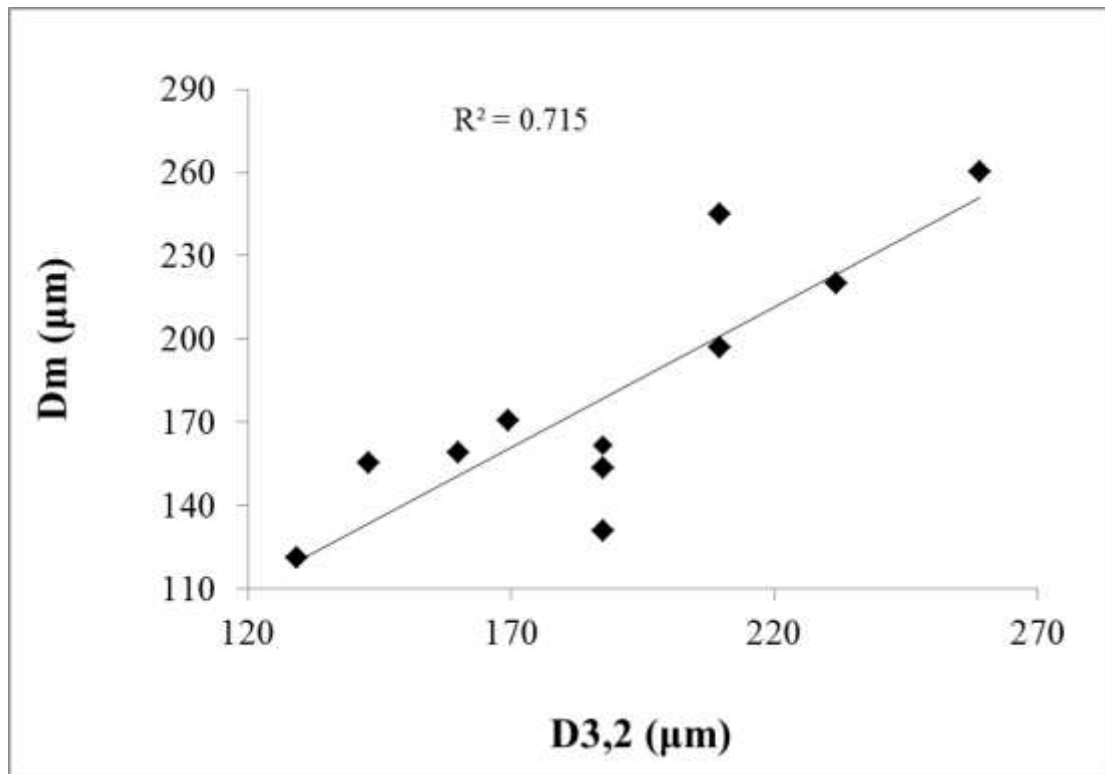
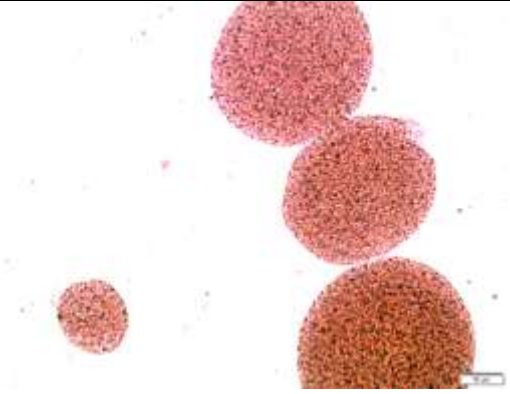
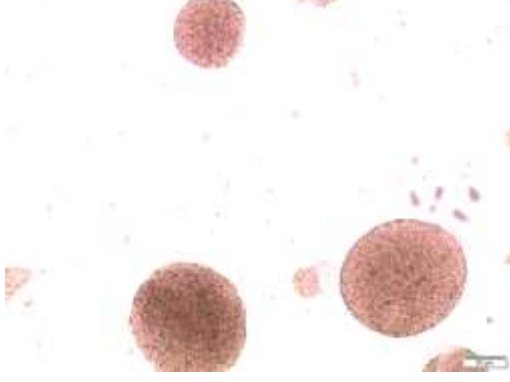
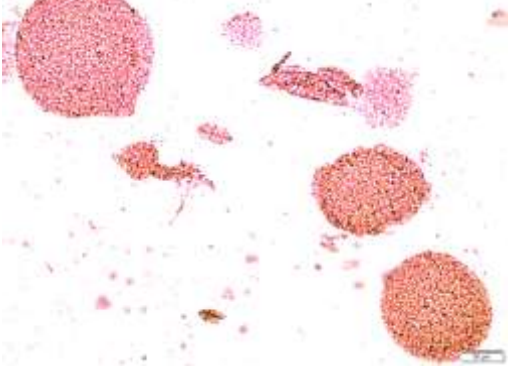
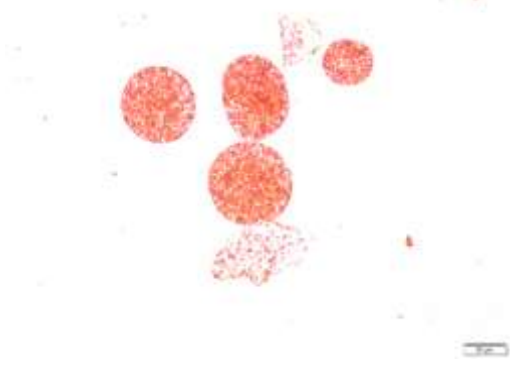


Figura 18. Correlação entre os tamanhos das gotas ($D_{(3,2)}$) e diâmetro médio das partículas úmidas (D_m) de pectina com azeite de buriti.

A Tabela 12 apresenta o tamanho da gota ($D_{(3,2)}$), o diâmetro médio das partículas úmidas (D_m) e a morfologia das partículas úmidas de pectina com azeite de buriti de algumas condições experimentais (4P; 5P; 7P e 8P). Os tamanhos das gotas ($D_{(3,2)}$), para as condições 4P e 8P, são maiores do que os diâmetros médios (D_m) obtidos experimentalmente, enquanto que as condições 5P e 7P apresentaram $D_{(3,2)}$ menores do que o D_m . A morfologia das cápsulas úmidas mostra que as partículas produzidas são esféricas e o azeite de buriti se encontra distribuído uniformemente.

A partir destes resultados ($\dot{\gamma}$, $Re_{\lambda l}$, We_l , $D_{(3,2)}$ e D_m), verificou-se que a vazão de ar exerce maior influência no processo de atomização da gelificação iônica, exceto para o (D_m), do que a vazão de alimentação; maiores vazões de ar produziram partículas de menores diâmetros. Para o D_m os menores valores se encontram na menor vazão de alimentação.

Tabela 12. Tamanho da gota ($D_{(3,2)}$), o diâmetro médio das partículas úmidas (D_m) e a morfologia (aumento de 10X) das partículas úmidas de pectina com azeite de buriti de algumas condições experimentais (4P, 5P, 7P e 8P).

| Condições | Tamanho | Morfologia |
|-----------|---|--|
| 4P | $D_{3,2} = 231,71$ $D_m = 220,21 \pm 6,16$ |  |
| 5P | $D_{3,2} = 143,06$ $D_m = 155,40 \pm 4,62$ |  |
| 7P | $D_{3,2} = 209,55$ $D_m = 245,15 \pm 7,89$ |  |
| 8P | $D_{3,2} = 129,37$ $D_m = 121,02 \pm 1,90$ |  |

5.7. Tamanho médio das partículas

Após o processo de gelificação iônica, foi realizado o recobrimento das microcápsulas por interação eletrostática com proteína de soro de leite (WPC). Esse procedimento foi realizado com a transferência das partículas para a dispersão de WPC a 4%, em pH 4, o qual foi determinado pela análise de potencial Zeta. Partículas formadas por gelificação iônica apresentam alta porosidade, e conseqüente elevado índice de difusão, podendo acelerar a liberação do material de recheio (SEZER; AKBUGA, 1999). Por esta razão, foi realizada a interação eletrostática entre os polissacarídeos e o WPC.

Na Tabela 13 estão apresentados os valores de diâmetro médio das partículas úmidas de gelificação iônica, das emulsões de alginato e pectina com azeite de buriti, sem e com recobrimento proteico.

As partículas úmidas de gelificação iônica do alginato sem recobrimento proteico apresentaram tamanho médio variando de 192,27 a 242,89 μm , já as partículas com recobrimento, o tamanho variou de 233,56 a 283,38 μm . Para as partículas de pectina sem recobrimento o tamanho foi de 121,02 a 260,26 μm e, com recobrimento proteico, entre 162,65 e 315,28 μm . Tanto as partículas de alginato como as de pectina, quando foram recobertas com as proteínas do soro de leite, sofreram um acréscimo significativo no seu tamanho.

Aguilar (2013) ao produzir partículas de gelificação iônica constituídas de alginato e pectina recobertas com concentrado protéico do soro de leite, também relata um aumento significativo no tamanho após a interação eletrostática, obtendo tamanhos entre 190,34 a 197,47 μm .

Foram selecionadas, a partir dos resultados de diâmetros médios, as partículas que, ao final do processo de interação eletrostática, apresentaram menor tamanho, sendo por ordem crescente de tamanho: Alginato:WPC - 8A, 7A, 6A, 2A e 1A; Pectina:WPC - 2P, 5P, 6P, 8P e 9P.

Tabela 13. Diâmetro médio das partículas úmidas de alginato e pectina sem e com recobrimento proteico.

| Diâmetro médio (μm) | | |
|--|--------------------------------|---------------------------------|
| ALGINATO | | |
| | Sem recobrimento | Com recobrimento |
| 1A | 202,05 \pm 3,15 ^a | 257,58 \pm 1,13 ^b |
| 2A | 233,00 \pm 2,43 ^a | 240,98 \pm 1,72 ^b |
| 3A | 242,89 \pm 7,51 ^a | 267,93 \pm 6,38 ^b |
| 4A | 201,75 \pm 3,02 ^a | 283,38 \pm 2,73 ^b |
| 5A | 214,57 \pm 7,81 ^a | 278,68 \pm 5,39 ^b |
| 6A | 229,00 \pm 1,41 ^a | 239,42 \pm 2,53 ^b |
| 7A | 192,27 \pm 2,85 ^a | 238,66 \pm 4,93 ^b |
| 8A | 200,53 \pm 2,07 ^a | 233,56 \pm 9,55 ^b |
| 9A | 219,52 \pm 6,97 ^a | 280,61 \pm 2,98 ^b |
| 10A | 217,44 \pm 4,18 ^a | 281,81 \pm 8,41 ^b |
| 11A | 218,93 \pm 8,25 ^a | 275,90 \pm 3,89 ^b |
| PECTINA | | |
| | Sem recobrimento | Com recobrimento |
| 1P | 260,26 \pm 2,32 ^a | 315,28 \pm 7,99 ^b |
| 2P | 159,23 \pm 1,51 ^a | 174,78 \pm 20,51 ^b |
| 3P | 197,00 \pm 8,01 ^a | 226,94 \pm 14,67 ^b |
| 4P | 220,21 \pm 6,16 ^a | 262,50 \pm 16,73 ^b |
| 5P | 155,40 \pm 4,62 ^a | 181,88 \pm 4,08 ^b |
| 6P | 130,99 \pm 4,08 ^a | 186,95 \pm 2,80 ^b |
| 7P | 245,15 \pm 7,89 ^a | 280,30 \pm 6,74 ^b |
| 8P | 121,02 \pm 1,90 ^a | 162,65 \pm 0,39 ^b |
| 9P | 170,35 \pm 6,48 ^a | 190,42 \pm 1,93 ^b |
| 10P | 161,69 \pm 5,38 ^a | 193,49 \pm 4,32 ^b |
| 11P | 153,34 \pm 2,53 ^a | 192,40 \pm 2,85 ^b |

a, b... médias seguidas de mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

5.8. Eficiência de encapsulação e retenção de carotenoides

Primeiramente, determinou-se a quantidade de carotenoides presentes no azeite de buriti que foi de 932,36 µg de β-caroteno/g de azeite. Albuquerque et al. (2005) utilizou azeite de buriti com 1707 µg/g de carotenoides para estudar a espectroscopia de emissão e absorção do azeite. Silva et al. (2009), ao caracterizarem amostras industriais e artesanais de azeite de buriti, encontraram valores de carotenoides variando de 252 a 1890 µg de β-caroteno /g de azeite. Ferreira et al. (2011), ao estudarem as propriedades de azeite de frutos amazônicos obtidos por diferentes métodos de extração, obtiveram valores de carotenoides de 274,9 µg/g, para o pequi, de 19,8 µg/g, para o babaçu, e de 692,9 µg/g para o buriti.

Com base nesses resultados pode-se considerar o azeite de buriti como uma fonte de β-caroteno, o qual possui 100% da atividade pró-vitamina A, uma vez que os níveis encontrados no presente trabalho foram superiores aos encontrados em cenouras (54 µg de β-caroteno/g), que são consideradas fonte dessa substância (MANHÃES, 2007).

Com o valor de carotenoides do azeite e com a quantidade de carotenoides superficial e total das cápsulas de alginato, calculou-se a eficiência de encapsulação (EE) e a retenção de carotenoides (RT), sendo que os valores para estas determinações estão apresentados na Tabela 14.

A eficiência de encapsulação avalia a quantidade de carotenoides que estão efetivamente encapsulados, ou seja, os carotenoides que estão protegidos pela matriz encapsulante descontando os que se encontram na superfície da partícula, enquanto que a retenção de carotenoides avalia a quantidade de carotenoides presentes na partícula, independente da sua localização, podendo estes estar na superfície da cápsula ou no seu interior.

A eficiência de encapsulação para as cápsulas de alginato:WPC variou entre $55,44 \pm 1,03$ a $88,73 \pm 1,21\%$ e a retenção de carotenoides variou de $18,38 \pm 0,98$ a $83,44 \pm 0,73\%$. Soliman et al. (2013) encapsularam óleos essenciais em matrizes de alginato. Os autores utilizaram 2% (m/v) de alginato de sódio, 0,5% (m/v) de cloreto de cálcio e 20 minutos de reticulação iônica e altas eficiências de encapsulação foram observadas: de 94% para óleo de tomilho e de cravo e de 90% para óleo de canela.

Tabela 14. Eficiência de encapsulação (EE%) e retenção de carotenoides (RT%) para cápsulas de alginato:WPC.

| | EE (%) | RT (%) |
|------------|--------------|--------------|
| 1A | 88,73 ± 1,21 | 60,94 ± 0,39 |
| 2A | 88,52 ± 0,87 | 78,16 ± 1,12 |
| 3A | 88,49 ± 0,41 | 83,44 ± 0,73 |
| 4A | 55,44 ± 1,03 | 22,66 ± 0,27 |
| 5A | 78,56 ± 1,24 | 50,25 ± 0,39 |
| 6A | 69,12 ± 0,65 | 30,32 ± 0,49 |
| 7A | 61,67 ± 0,39 | 30,27 ± 0,85 |
| 8A | 70,54 ± 0,52 | 42,34 ± 0,57 |
| 9A | 62,93 ± 0,69 | 18,38 ± 0,98 |
| 10A | 79,54 ± 1,05 | 50,23 ± 0,41 |
| 11A | 80,14 ± 0,42 | 50,99 ± 0,63 |

Na encapsulação de *Xanthophyllomyces* rico em astaxantinas por gelificação iônica utilizando alginato de sódio, as porcentagens de eficiência de encapsulação variaram de 31,60 a 79,90%, em função de diferentes concentrações de alginato e cloreto de cálcio (PARK et al., 2014). Em outro estudo, encapsulando o mesmo material por gelificação iônica de alginato na concentração de 1,5 e 2%, Lee et al. (2011) obtiveram eficiência de encapsulação de 23 e 31%, respectivamente.

Os resultados da análise estatística, aplicados aos dados experimentais de EE e RT das cápsulas de alginato:WPC estão apresentados na Tabela 15. Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e da interação, em negrito, são significativos a 95% de confiança ($p \leq 0,05$).

A vazão de ar foi o fator que mais influenciou a EE e a RT das cápsulas de alginato:WPC, sendo que este fator apresentou um efeito negativo, ou seja, menores vazões de ar levaram à produção de cápsulas com maiores EE e RT. Enquanto a vazão de alimentação apresentou um efeito positivo, isto é, o aumento da vazão acarretou em um aumento da EE e RT das partículas. A interação vazão de ar × vazão de alimentação foi significativa para a RT das partículas de alginato:WPC sendo que menores valores da interação levaram à produção de cápsulas com maiores RT.

Tabela 15. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para EE e RT das cápsulas de alginato:WPC.

| EFICIÊNCIA DE ENCAPSULAÇÃO | | | | |
|-----------------------------------|------------------------|--------------------|-----------------|--------------------------------------|
| Fatores | Efeito estimado | Erro padrão | t (2) | Significância estatística (p) |
| Qar | -23,5338 | 5,031124 | -4,67764 | 0,005445 |
| Qar ² | -6,8981 | 3,871417 | -1,78181 | 0,134880 |
| Qal | 4,8987 | 5,031149 | 0,97367 | 0,374937 |
| Qal² | 10,2635 | 3,871368 | 2,65113 | 0,045365 |
| Qar x Qal | 0,7868 | 6,161782 | 0,12769 | 0,903369 |
| RETENÇÃO DE CAROTENOIDES | | | | |
| Fatores | Efeito estimado | Erro padrão | t (2) | Significância estatística (p) |
| Qar | -43,8514 | 4,350263 | -10,0802 | 0,000165 |
| Qar² | -15,9102 | 3,347499 | -4,7529 | 0,005092 |
| Qal | 6,1345 | 4,350285 | 1,4101 | 0,217571 |
| Qal² | 17,6819 | 3,347457 | 5,2822 | 0,003239 |
| Qar x Qal | -17,1905 | 5,327910 | -3,2265 | 0,023297 |

Qar = vazão de ar; Qal = vazão de alimentação

Eliminando-se os fatores não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 95% de confiança ($p \leq 0,05$), através do teste F, na análise de variância (ANOVA). A Tabela 16 apresenta os valores calculados e tabelados de F.

Tabela 16. Análise de variância (ANOVA) para EE e RT das cápsulas de alginato:WPC.

| EFICIÊNCIA DE ENCAPSULAÇÃO | | | | | |
|-----------------------------------|-------------|-------------|------------|------------------------------|------------------------------|
| | SQ * | GL * | MQ* | F_{calculado} | F_{tabelado*} |
| Regressão | 1027,484 | 2 | 1027,484 | 1619,181 | 4,46 |
| Resíduo: | 347,029 | 8 | 58,2613 | | |
| -Falta de ajuste | 45,760 | 6 | 7,6267 | 12,018 | 19,33 |
| -Erro puro | 1,269 | 2 | 0,6346 | | |
| Total | 1373,404 | 10 | | | |
| RETENÇÃO DE CAROTENOIDES | | | | | |
| | SQ * | GL * | MQ* | F_{calculado} | F_{tabelado*} |
| Regressão | 4626,114 | 4 | 2856,434 | 15186,782 | 4,53 |
| Resíduo: | 198,382 | 6 | 49,69 | | |
| -Falta de ajuste | 8,006 | 4 | 2,0015 | 2,1895 | 19,25 |
| -Erro puro | 0,376 | 2 | 0,188 | | |
| Total | 4521,737 | 10 | | | |

*Valores tabelados de F a $p \leq 0,05$.

SQ = soma quadrática, GL = grau de liberdade, MQ = média quadrática

O modelo codificado proposto para representar a EE e RT das partículas resultantes do processo de gelificação do azeite de buriti esta descrito pelas Equações (17) e (18):

$$EE = 126,43 - 9,06 Qar + 0,1 Qal^2 \quad (17)$$

$$RT = 367,21 - 91,04 Qar + 6,44 Qar^2 + 0,047 Qal^2 - 0,24 Qar Qal \quad (18)$$

Onde: Qar= vazão de ar;

Qal = vazão de alimentação;

Os coeficientes de determinação (R^2) para os modelos ajustados foram de 0,6841 (EE) e de 0,9269 (RT), indicando que o modelo explicou 68,41 e 92,69% da variação dos dados observados. Sendo assim, os modelos ajustados para EE e RT foram considerados preditivos e as superfícies de respostas estão apresentadas na Figura 19.

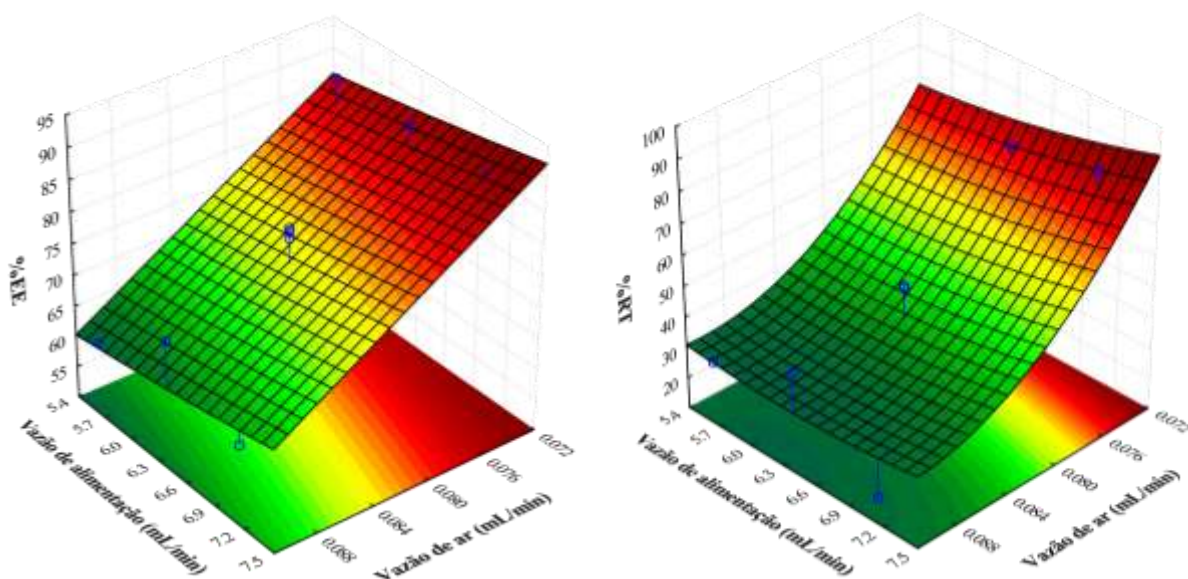


Figura 19. Superfície de resposta para EE e RT das partículas de alginato:WPC em função da vazão de ar e vazão de alimentação.

Pode-se observar na Figura 19 que as maiores eficiências de encapsulação ($> 88\%$) foram para as atomizações que ocorreram em menores vazões de ar ao longo de toda a faixa de vazão de alimentação, o mesmo foi observado para a RT. Logo, conclui-se que a vazão de ar teve maior influência nos resultados obtidos.

Com o valor de carotenoides do azeite e com a quantidade de carotenoides superficial e total das cápsulas de pectina, calculou-se a eficiência de encapsulação (EE) e retenção de carotenoides (RT), sendo que os valores para estas determinações estão apresentados nas Tabelas 17.

A eficiência de encapsulação para cápsulas de pectina:WPC, apresentada na Tabela 17, teve resultados que variaram entre $61,64 \pm 0,43$ a $82,20 \pm 0,12\%$ e a retenção de carotenoides de $19,96 \pm 0,98$ a $79,28 \pm 0,73\%$. Observou-se que, de maneira geral, tanto a eficiência de encapsulação como a retenção de carotenoides das cápsulas de pectina:WPC tiveram menores valores quando comparadas com as de alginato:WPC.

Na encapsulação de suco de espinheiro marítimo, rico em β -caroteno, pelo método de gelificação ionotrópica, utilizando furcelana como material de parede, foi obtido 97% de eficiência de encapsulação (LAOS et al., 2007).

Rutz et al. (2013) avaliaram a eficiência de encapsulação de licopeno e de compostos fenólicos na microencapsulação de pitanga roxa, pelo método de liofilização, utilizando como material de parede goma xantana e tara. Como resultado, obtiveram valores para a eficiência de

encapsulação de carotenoides de 70,22% para goma tara e 76,37% para a xantana, e de compostos fenólicos de 92,67% para a goma tara e 91,52% para a goma xantana.

Tabela 17. Eficiência de encapsulação (EE%) e retenção de carotenoides (RT%) para cápsulas de pectina:WPC.

| | EE (%) | RT (%) |
|------------|---------------|---------------|
| 1P | 61,44 ± 0,43 | 19,96 ± 0,21 |
| 2P | 70,88 ± 0,79 | 26,78 ± 0,11 |
| 3P | 73,62 ± 0,49 | 30,18 ± 0,26 |
| 4P | 76,02 ± 0,56 | 33,03 ± 0,85 |
| 5P | 69,01 ± 0,86 | 45,53 ± 0,59 |
| 6P | 81,92 ± 0,65 | 79,28 ± 0,76 |
| 7P | 70,64 ± 0,46 | 74,02 ± 0,81 |
| 8P | 72,27 ± 0,71 | 77,79 ± 0,19 |
| 9P | 77,76 ± 0,19 | 68,13 ± 0,72 |
| 10P | 82,04 ± 0,54 | 79,20 ± 0,39 |
| 11P | 82,20 ± 0,12 | 79,26 ± 0,43 |

Na microencapsulação de licopeno utilizando gelatina e sacarose, como material de parede, pela técnica de spray-drying foram obtidas eficiências de encapsulação que variaram de 12,10 a 82,2% para diferentes condições de atomização e concentrações de agente encapsulante (SHU et al., 2006).

Sutter, Buera e Elizalde (2007) avaliaram os efeitos de cátions bivalentes e ânion fosfato na encapsulação de β -caroteno, durante o congelamento, em matrizes de manitol. Como resultado, obtiveram valores de retenção de β -caroteno de 11 a 44% variando de acordo com a composição da matriz encapsulante.

Os resultados da análise estatística, aplicados aos dados experimentais de EE e RT das cápsulas de pectina:WPC estão apresentados na Tabela 18. Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e da interação, em negrito, são significativos a 90% de confiança ($p \leq 0,1$).

Tabela 18. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para EE e RT das cápsulas de pectina:WPC.

| EFICIÊNCIA DE ENCAPSULAÇÃO | | | | |
|-----------------------------------|------------------------|--------------------|-----------------|--------------------------------------|
| Fatores | Efeito estimado | Erro padrão | t (2) | Significância estatística (p) |
| Qar | 4,91003 | 4,178273 | 1,17513 | 0,292850 |
| Qar² | 7,17203 | 3,215153 | 2,23070 | 0,076098 |
| Qal | 0,20735 | 3,215113 | -0,06449 | 0,951077 |
| Qal² | 8,40818 | 4,178293 | 2,01235 | 0,0100345 |
| Qar x Qal | -2,53556 | 5,117268 | -0,49549 | 0,641259 |
| RETENÇÃO DE CAROTENOIDES | | | | |
| Fatores | Efeito estimado | Erro padrão | t (2) | Significância estatística (p) |
| Qar | 47,67417 | 13,91602 | 3,425849 | 0,018719 |
| Qar ² | 11,51114 | 10,70828 | 1,074975 | 0,331500 |
| Qal | 16,88393 | 13,91609 | 1,213267 | 0,279212 |
| Qal ² | 7,82715 | 10,70815 | 0,730953 | 0,497608 |
| Qar x Qal | -7,94112 | 17,04340 | -0,465935 | 0,660854 |

Qar = vazão de ar; Qal = vazão de alimentação.

A vazão de ar e a vazão de alimentação foram os fatores que mais influenciaram a EE das cápsulas de pectina:WPC, sendo que estes fatores apresentaram um efeito positivo na resposta, ou seja, maiores vazões de ar e de alimentação levaram à produção de cápsulas com maiores EE. Em relação a RT somente o fator vazão de ar foi significativo, sendo que este apresentou um efeito positivo, isto é, o aumento da vazão de ar acarretou em um aumento da RT das partículas de pectina:WPC.

Eliminando-se os fatores não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 90% de confiança ($p \leq 0,1$), através do teste F, na análise de variância (ANOVA). A Tabela 19 apresenta os valores calculados e tabelados de F.

Tabela 19. Análise de variância (ANOVA) para EE e RT das cápsulas de pectina:WPC.

| EFICIÊNCIA DE ENCAPSULAÇÃO | | | | | |
|-----------------------------------|-------------|-------------|------------|------------------------------|------------------------------|
| | SQ * | GL * | MQ* | F_{calculado} | F_{tabelado*} |
| Regressão | 244,7472 | 2 | 244,7472 | 4,27053 | 3,11 |
| Resíduo: | 173,6355 | 8 | 67,1464 | | |
| -Falta de ajuste | 59,0140 | 6 | 9,8357 | 0,171620 | 9,33 |
| -Erro puro | 114,6215 | 2 | 57,3107 | | |
| Total | 418,3826 | 10 | | | |

| RETENÇÃO DE CAROTENOIDES | | | | | |
|---------------------------------|-------------|-------------|------------|------------------------------|------------------------------|
| | SQ * | GL * | MQ* | F_{calculado} | F_{tabelado*} |
| Regressão | 3422,945 | 1 | 3422,945 | 9,039059 | 3,36 |
| Resíduo: | 2601,555 | 9 | 642,139 | | |
| -Falta de ajuste | 1844,187 | 7 | 263,455 | 0,695713 | 9,35 |
| -Erro puro | 757,368 | 2 | 378,684 | | |
| Total | 6024,500 | 10 | | | |

*Valores tabelados de F a $p \leq 0,1$.

SQ = soma quadrática, GL = grau de liberdade, MQ = média quadrática

O modelo codificado proposto para representar a EE e RT das partículas de pectina:WPC resultantes do processo de gelificação do azeite de buriti esta descrito pelas Equações (19) e (20):

$$EE = 68,2 + 0,13 Qar^2 + 1,68 Qal^2 \quad (19)$$

$$RT = 56,97 + 18,37 Qar \quad (20)$$

Onde: Qar= vazão de ar;

Qal = vazão de alimentação;

Os coeficientes de determinação (R^2) para os modelos ajustados foram de 0,5865 (EE) e de 0,7689 (RT), indicando que o modelo explicou 58,65e 76,89% da variação dos dados observados. Sendo assim, os modelos ajustados para a EE e RT foram considerados preditivos e as superfícies de respostas estão apresentadas na Figura 20.

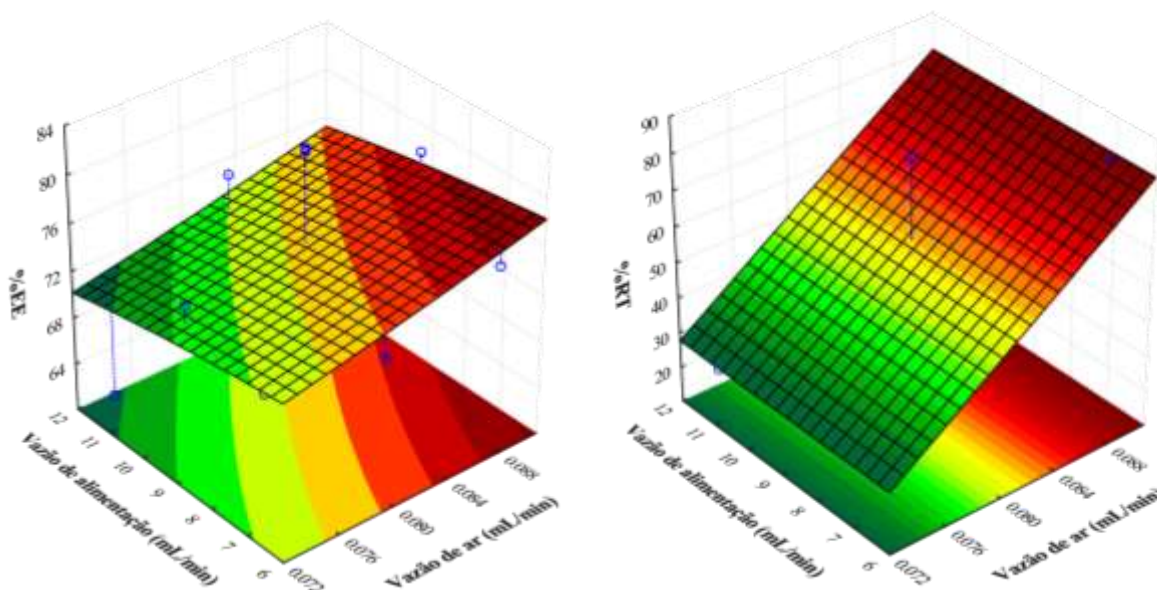


Figura 20. Superfície de resposta para EE e RT das partículas de pectina:WPC em função da vazão de ar e vazão de alimentação.

Pode-se observar na Figura 20 que as maiores eficiências de encapsulação foram para as maiores vazões de ar e menores vazões de alimentação. Já no caso da RT, maiores valores de vazão de ar estão associados com maiores retenções ao longo de toda faixa estudada de vazão de alimentação.

Os resultados de eficiência de encapsulação e retenção de carotenoides para as cápsulas de alginato:WPC e pectina:WPC revelaram uma alta capacidade de encapsulação dos carotenoides presentes no azeite de buriti, o que pode ser devido às características da formação da partícula de gelificação iônica que ocorre a partir da ligação entre o ácido gulurônico (alginato) e ácido galacturônico (pectina) com os cátions divalentes de Ca^{+2} presentes na solução de cloreto de cálcio, resultando no empilhamento destes grupos na forma de uma estrutura em gel tridimensional (BRACCINI, 2001).

Mariath et al. (1989) demonstraram a eficácia do doce caseiro de polpa de buriti no tratamento e prevenção de xeroftalmia em crianças do Nordeste brasileiro. Existe também indicações de que a suplementação oral de vitamina A para recém-nascidos de regiões subdesenvolvidas pode reduzir mortalidade em pelo menos 15% (KLEMM et al., 2008). Assim, o azeite de buriti parece ser uma alternativa viável para aumentar a ingestão de vitamina A. Os resultados do presente trabalho mostraram que o azeite de buriti é uma ótima fonte de vitamina A e que o processo de microencapsulação do azeite obteve altos valores de EE e RT o que pode

promover uma maior proteção a degradação dos carotenoides presentes no azeite de buriti. Desse modo, estes resultados sugerem uma possível utilização das microcápsulas do azeite de buriti em programas de combate a hipovitaminose A em países onde o fruto encontra-se disponível ou têm potencial para cultivo.

Foram selecionadas, a partir dos resultados de eficiência de encapsulação e retenção de carotenoides, as partículas que, ao final do processo de interação iônica, apresentaram melhores EE e RT: Alginato:WPC - 1A, 2A, 3A, 5A e 6A; Pectina:WPC - 3P, 4P, 6P, 7P e 8P.

5.9. Cor

Visualmente, tanto as cápsulas de alginato:WPC quanto as de pectina:WPC não apresentaram diferenças em sua coloração, como demonstrado na Figura 21. O material produzido por gelificação iônica e interação eletrostática originou pós com coloração amarela-alaranjada intensa. Esta semelhança visual foi confirmada pela pouca variabilidade nos valores dos parâmetros a^* (vermelho), b^* (amarelo), L^* (luminosidades), C (saturação da cor) e h (tonalidade) que estão apresentados nas Tabelas 20 e 21.

Na Tabela 20 verifica-se que o parâmetro a^* variou de 18,09 a 28,79, sendo que os valores diminuíram à medida que se elevou a vazão de ar comprimido. O parâmetro b^* variou de 75,35 a 80,65, sendo que os maiores valores foram encontrados com vazões de ar e de alimentação de 0,08225 mL/min e de 6,40 mL/min, respectivamente. A condição 9A (vazão de ar = 0,09095 mL/min; vazão de alimentação = 7,15 mL/min) foi a que apresentou menor valor de a^* (vermelho) e b^* (amarelo).



Figura 21. Aspecto visual do azeite de buriti (a), e cápsulas de alginato:WPC (b) e pectina:WPC (c).

Tabela 20. Parâmetros de cor a^* , b^* , L^* , C e h para as cápsulas secas de alginato:WPC.

| | a^* | b^* | L^* | C | h |
|------------|--------------------|-----------------------|--------------------|------------------|-------------------|
| 1A | $28,50 \pm 0,24^a$ | $78,15 \pm 0,64^b$ | $64,65 \pm 0,38^g$ | $83,19 \pm 1,04$ | $69,96 \pm 0,07$ |
| 2A | $28,57 \pm 0,33^a$ | $80,19 \pm 0,48^a$ | $64,92 \pm 0,36^g$ | $85,13 \pm 0,07$ | $70,339 \pm 0,25$ |
| 3A | $28,79 \pm 0,21^a$ | $78,90 \pm 0,25^{ab}$ | $64,70 \pm 0,51^g$ | $83,99 \pm 0,81$ | $69,95 \pm 0,19$ |
| 4A | $25,43 \pm 0,52^c$ | $79,11 \pm 0,66^{ab}$ | $68,28 \pm 0,23^e$ | $83,11 \pm 0,36$ | $72,17 \pm 0,03$ |
| 5A | $27,34 \pm 0,05^b$ | $80,09 \pm 0,36^{ab}$ | $67,00 \pm 0,36^f$ | $84,62 \pm 0,24$ | $71,15 \pm 0,20$ |
| 6A | $25,41 \pm 0,46^c$ | $79,25 \pm 0,83^{ab}$ | $69,64 \pm 0,17^d$ | $83,22 \pm 0,34$ | $72,23 \pm 0,13$ |
| 7A | $24,37 \pm 0,28^d$ | $80,33 \pm 0,62^a$ | $69,36 \pm 0,02^d$ | $83,95 \pm 0,42$ | $73,12 \pm 0,06$ |
| 8A | $23,97 \pm 0,41^d$ | $79,98 \pm 0,71^a$ | $71,08 \pm 0,31^c$ | $83,50 \pm 0,73$ | $73,31 \pm 0,03$ |
| 9A | $18,09 \pm 0,08^f$ | $75,35 \pm 0,34^c$ | $74,45 \pm 0,12^a$ | $77,48 \pm 0,31$ | $76,50 \pm 0,01$ |
| 10A | $20,41 \pm 0,11^e$ | $80,15 \pm 0,83^a$ | $73,76 \pm 0,10^a$ | $82,71 \pm 0,18$ | $75,71 \pm 0,02$ |
| 11A | $20,04 \pm 0,25^e$ | $80,65 \pm 0,33^a$ | $72,50 \pm 0,10^b$ | $83,11 \pm 0,51$ | $76,05 \pm 0,03$ |

a, b... médias seguidas de mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

O parâmetro L^* variou de 64,65 a 73,76, sendo que os valores aumentaram à medida que a vazão de ar comprimido era elevada. Para os parâmetros C e h foi verificado pouca influência da vazão de ar e vazão de alimentação, variando de 77,48 a 85,13 e de 69,95 a 76,50, respectivamente. Observando os resultados da análise de cor das cápsulas de alginato:WPC pode se dizer que as cápsulas produzidas pela condição 2A (vazão de ar = 0,07355 mL/min; vazão de alimentação = 6,40 mL/min) apresentou um coloração amarelo-alaranjado mais acentuada.

Na Tabela 21 verifica-se que o parâmetro a^* variou de 20,15 a 27,40, sendo que, de maneira geral, os valores aumentaram à medida que se elevava a vazão de ar e a vazão de alimentação. O parâmetro b^* variou de 77,73 a 80,74; esta pequena diferença de valores evidencia que a variação de vazão de ar e vazão de alimentação não afetou significativamente os valores de b^* . O parâmetro L^* variou de 65,43 a 71,77, sendo que os valores aumentaram à medida que a vazão de ar comprimido era elevada.

Tabela 21. Parâmetros de cor a^* , b^* , L^* , C e h para as cápsulas secas de pectina:WPC.

| | a^* | b^* | L^* | C | h |
|------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------|--------------|
| 1P | 21,24 ± 0,02 ^{bc} | 78,64 ± 0,09 ^a | 70,89 ± 0,06 ^a | 81,45 ± 0,02 | 74,88 ± 0,33 |
| 2P | 20,73 ± 0,03 ^c | 77,96 ± 0,08 ^a | 71,19 ± 0,22 ^a | 80,67 ± 0,72 | 75,11 ± 0,85 |
| 3P | 21,33 ± 0,12 ^{bc} | 78,55 ± 0,14 ^a | 71,80 ± 0,98 ^a | 81,39 ± 0,25 | 74,81 ± 0,05 |
| 4P | 20,92 ± 0,05 ^{bc} | 78,90 ± 0,07 ^a | 71,51 ± 0,52 ^a | 81,62 ± 0,84 | 75,15 ± 0,49 |
| 5P | 20,15 ± 0,09 ^c | 78,49 ± 0,36 ^a | 71,77 ± 0,49 ^a | 81,03 ± 0,67 | 75,60 ± 0,17 |
| 6P | 27,46 ± 0,14 ^c | 77,73 ± 0,62 ^a | 70,59 ± 0,43 ^a | 80,38 ± 0,76 | 75,26 ± 0,67 |
| 7P | 26,88 ± 0,21 ^{ab} | 80,74 ± 0,02 ^a | 66,09 ± 0,06 ^b | 85,10 ± 0,08 | 71,59 ± 0,02 |
| 8P | 27,40 ± 0,04 ^a | 79,15 ± 0,74 ^a | 65,43 ± 0,42 ^b | 83,77 ± 0,65 | 70,91 ± 0,82 |
| 9P | 25,56 ± 0,08 ^a | 77,85 ± 0,82 ^a | 67,23 ± 0,83 ^b | 81,94 ± 0,38 | 71,83 ± 0,66 |
| 10P | 27,11 ± 0,04 ^a | 78,44 ± 0,56 ^a | 65,54 ± 0,63 ^b | 83,39 ± 0,41 | 70,65 ± 0,43 |
| 11P | 27,22 ± 0,07 ^a | 78,76 ± 0,02 ^a | 66,10 ± 0,09 ^b | 83,34 ± 0,46 | 70,93 ± 0,27 |

a, b... médias seguidas de mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Observando os resultados da análise de cor das cápsulas de pectina:WPC pode-se dizer que as condições utilizadas no processo de gelificação iônica e interação eletrostática não interferiram na coloração dos pós obtidos.

A partir da medida de cor foram selecionadas as partículas que, ao final do processo de interação eletrostática, apresentaram coloração amarelo-alaranjado mais acentuada, sendo as partículas de Alginato:WPC - 1A a 8A; e de Pectina:WPC - qualquer uma das formulações.

5.10. Tamanho médio das microcápsulas de alginato e pectina recobertas com WPC

Para tanto, utilizando os resultados da etapa anterior: processo de encapsulação de azeite de buriti com alginato e pectina, tamanho médio das partículas, eficiência de encapsulação, retenção de carotenoides e cor, foram escolhidas quatro condições para cada material encapsulante (alginato; pectina), como apresentado na Tabela 22. As escolhas dos pontos do planejamento foram feitas levando em consideração os melhores e intermediários resultados de EE, RT e tamanho de partícula. Para o alginato foram escolhidas as condições: 1A, 2A, 7A e 8A, já para a pectina: 4P, 5P, 7P e 8P. Os principais fatores que levaram à escolha dessas condições foram os menores tamanhos de partícula e as maiores eficiência de encapsulação e retenção de carotenoides.

Tabela 22. Condições selecionadas do planejamento experimental para as partículas de alginato:WPC e pectina:WPC.

| Experimento | Níveis de vazão de ar | Vazão de ar (mL/min) | Níveis de vazão de alimentação | Vazão de alimentação (mL/min) |
|--------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 1A | -1 | 0,07355 | -1 | 5,65 |
| 2A | -1 | 0,07355 | 0 | 6,40 |
| 7A | +1 | 0,09095 | -1 | 5,65 |
| 8A | +1 | 0,09095 | 0 | 6,40 |
| 4P | 0 | 0,08225 | +1 | 11,50 |
| 5P | 0 | 0,08225 | -1 | 7,10 |
| 7P | +1 | 0,09095 | +1 | 11,50 |
| 8P | +1 | 0,09095 | -1 | 7,10 |

A Tabela 23 apresenta o diâmetro médio das partículas liofilizadas de alginato:WPC e pectina:WPC produzidas por gelificação iônica e interação eletrostática. O tamanho médio das partículas liofilizadas de alginato:WPC variou de $126,96 \pm 0,83$ a $209,8 \pm 7,69$ μm . Ao comparar

esses valores aos do diâmetro médio das partículas com recobrimento (Tabela 13), como esperado, nota-se uma diminuição, acima de aproximadamente 13%, para todas as condições do processo de produção das cápsulas.

Tabela 23. Diâmetro médio das partículas de alginato:WPC e pectina:WPC liofilizadas.

| Diâmetro médio (μm) | |
|--|---------------------|
| | ALGINATO:WPC |
| 1A | $153,18 \pm 5,47$ |
| 2A | $126,96 \pm 0,83$ |
| 7A | $209,8 \pm 7,69$ |
| 8A | $155,22 \pm 3,70$ |
| | PECTINA:WPC |
| 4P | $125,35 \pm 3,34$ |
| 5P | $103,30 \pm 2,43$ |
| 7P | $199,30 \pm 2,49$ |
| 8P | $111,31 \pm 1,40$ |

As partículas liofilizadas de pectina:WPC apresentaram tamanho médio entre $103,30 \pm 2,43$ e $199,30 \pm 2,49$ μm . Comparando esses valores aos do diâmetro médio das partículas úmidas (Tabela 13), observa-se uma diminuição mais acentuada, acima de 46%, para todas as condições do processo de produção das cápsulas. Em geral, os tamanhos médios das partículas de pectina liofilizadas foram menores quando comparados com as partículas de alginato liofilizadas.

5.11. Morfologia e microestrutura das microcápsulas de alginato e pectina recobertas com WPC

As Figuras 22 e 23 apresentam as imagens obtidas por microscopia ótica das partículas úmidas e reidratadas de alginato (1A, 2A, 7A e 8A), respectivamente, contendo azeite de buriti e recobertas com WPC. A partir das observações feitas na Figura 22 por microscopia ótica é possível perceber que as partículas de alginato:WPC úmidas apresentam formatos esféricos, com matriz definida, e gotículas de azeite de buriti distribuído por toda a matriz. Em geral, partículas

de biopolímeros possuem forma esférica, porém também podem apresentar na forma de fibras, esferóides ou aglomerados (JONES, McCLEMENTS, 2010).

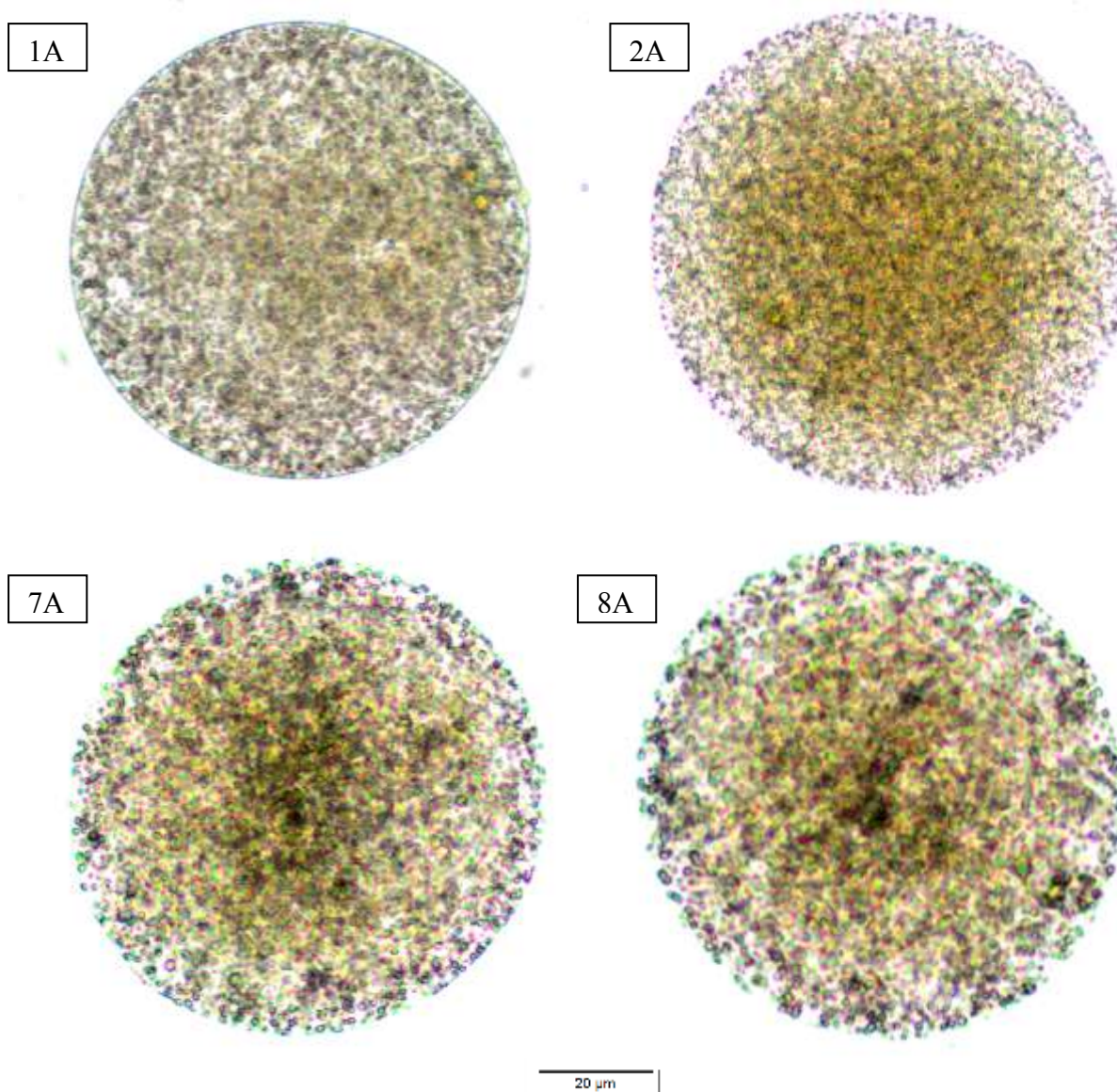


Figura 22. Imagens obtidas por microscopia ótica das partículas úmidas de alginato:WPC.

As imagens apresentadas na Figura 23 mostram as partículas de alginato reidratadas após serem colocadas em água destilada. Através da microscopia ótica pode-se perceber que as partículas não adquiriram formato esférico original das partículas úmidas recém-produzidas após 1 hora de imersão em água. Provavelmente a formação da camada proteica sobre as partículas tenha influenciado no comportamento de reidratação devido à diminuição da porosidade das partículas. Observou-se adicionalmente, que as partículas reidrataram-se em intervalos de tempo <10 segundos.

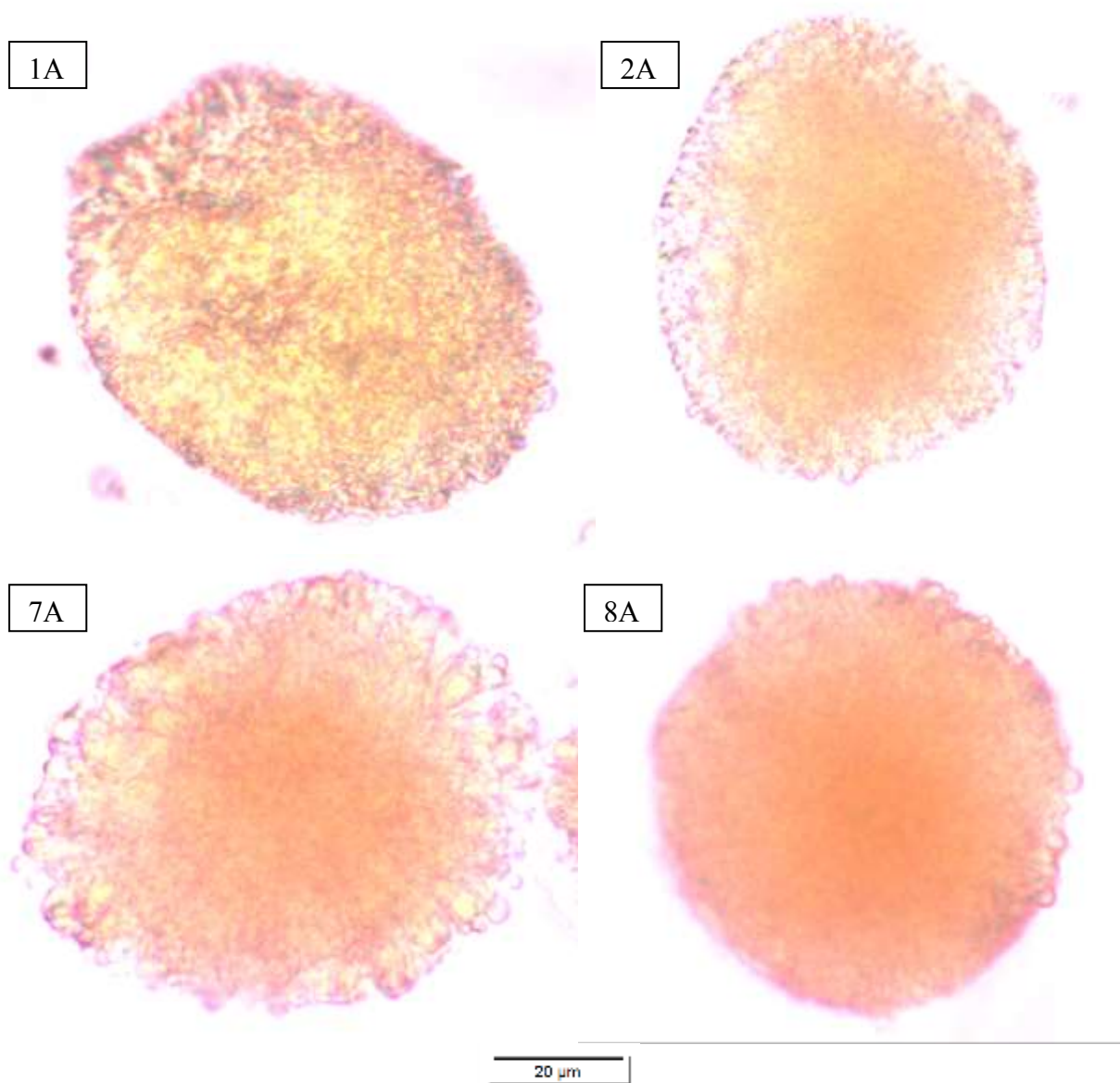


Figura 23. Imagens obtidas por microscopia ótica das partículas reidratadas de alginato:WPC.

As Figuras 24 e 25 apresentam as imagens obtidas por microscopia ótica das partículas úmidas e reidratadas de pectina (4P, 5P, 7P e 8P), respectivamente, contendo azeite de buriti e recobertas com WPC. Na Figura 24 observa-se que as partículas de pectina:WPC úmidas apresentam formatos esféricos a ovais, com matriz definida, e gotículas de azeite de buriti distribuído pela extensão da partícula.

A Figura 25 apresenta as partículas de pectina:WPC reidratadas, onde pode-se perceber que as partículas não adquiriram formato esférico original das partículas úmidas recém-produzidas após 1 hora de imersão em água. Isto pode ser devido à etapa de interação com o

WPC, que diminui a porosidade das partículas. Observou-se adicionalmente, que as partículas reidrataram-se em intervalos de tempo <10 segundos.

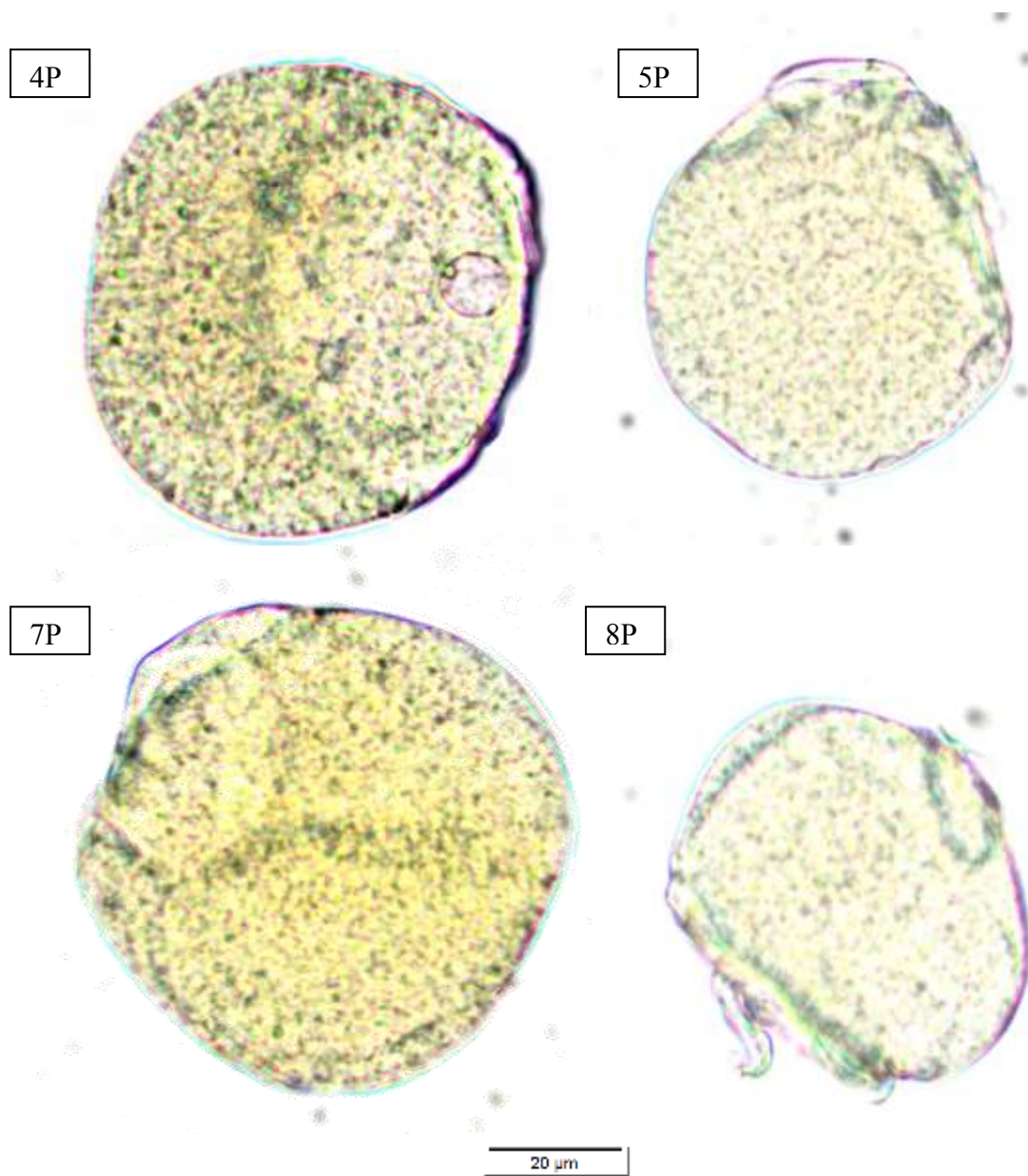


Figura 24. Imagens obtidas por microscopia ótica das partículas úmidas de pectina:WPC.

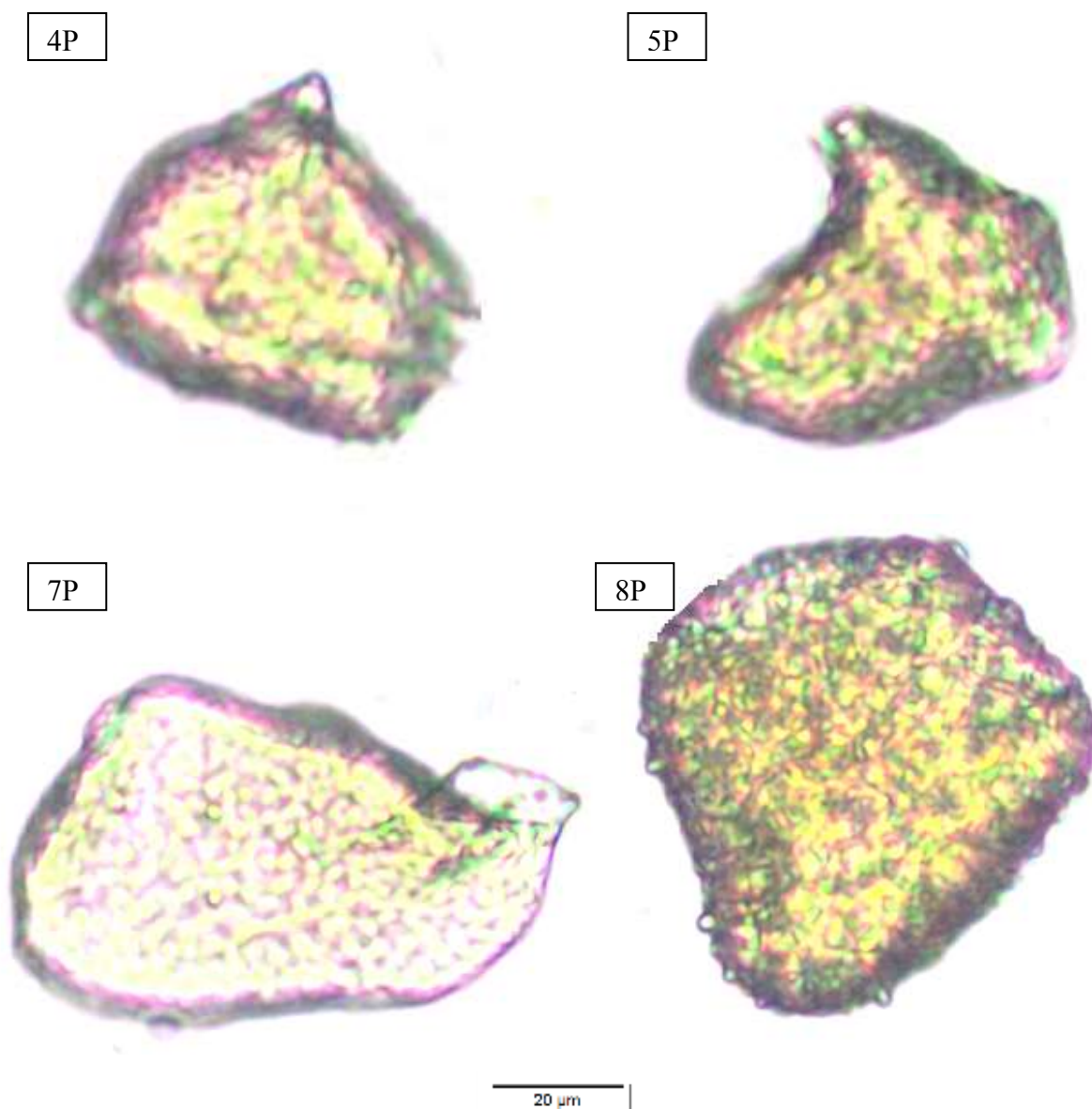


Figura 25. Imagens obtidas por microscopia ótica das partículas reidratadas de pectina:WPC.

Nas Figuras 26 e 27 são apresentadas as micrografias, por microscopia eletrônica de varredura, das cápsulas do azeite de buriti obtidas por gelificação iônica e interação eletrostática, seguido de secagem por liofilização. A observação da microscopia eletrônica de varredura mostrou que, independente do tipo de matriz, as partículas aparentemente suportaram o processo de secagem.

Avaliando a microestrutura das partículas de alginato:WPC, observa-se uma superfície mais esférica e lisa para as condições 1A e 2A e presença de rugosidades e irregularidades na superfície das amostras 7A e 8A. Essa diferença pode ser devido a utilização de menor vazão de ar durante o processo de atomização das condições 1A e 2A. Além disso, as partículas de alginato:WPC apresentam formas mais esféricas quando se encontram úmidas. Adicionalmente,

quando a pectina foi utilizada as partículas apresentaram superfícies deformadas com mais rugosidade e de forma alongada, o que também pode ser verificado na microscopia ótica. Esse resultado evidencia a fragilidade das partículas de pectina.

Lee et al. (2011) encontraram superfície oval e lisa para partículas de alginato. No estudo de Xie et al. (2011), partículas de alginato recobertas com quitosana apresentaram mais rugosidade do que as partículas de alginato sem recobrimento, segundo os autores, como decorrência do rearranjo da rede de gel quando este reage com a quitosana. No mesmo estudo foi verificado também que partículas de alginato em menor concentração apresentam superfície mais lisa do que as de maior concentração.

Resultados semelhantes foram observados em partículas de pectina quando foi utilizada proteína de soro do leite como material de cobertura (GEREZ et al., 2012; SOUZA et al., 2012). Jaya; Durance; Wang (2009), ao estudarem a microestrutura superficial e interna de partículas secas de alginato e pectina, observaram que as microcápsulas de alginato eram esféricas enquanto que as partículas de pectina apresentaram forma alongada. Além disso, a microestrutura interna das partículas de alginato e pectina apresentam alta porosidade e com poros interligados. Lei; Kim; Jeon (2008) observaram que microesferas de alginato apresentaram superfície lisa com formato esférico e os autores observaram alta porosidade na seção transversal das microesferas.

A microscopia confocal de varredura a laser (MCVL) é uma técnica utilizada em muitos campos da ciência, especialmente em biologia e medicina (DÜRRENBARGER et al., 2001; MAUKO et al., 2009), sendo também utilizada para estudar a adsorção de proteínas em superfícies de partículas (HUBBUCH et al., 2003). A técnica utiliza marcadores de fluorescência, para a identificação de uma molécula específica previamente corada (VAN DE VELDE et al., 2003).

As Figuras 28, 29, 30 e 31 apresentam a microscopia confocal de varredura a laser das bordas e superfície das partículas de alginato:WPC e pectina:WPC. A deposição das proteínas nas partículas de alginato e de pectina foram confirmadas por meio da microscopia confocal de varredura a laser, através da associação dos corantes fluorescentes com as moléculas dos materiais de parede, coloração verde do corante FITC associado à solução WPC e através da coloração vermelha do corante rodamina B associada à solução do polissacarídeo.

Além disso, foi evidenciado, que nenhum dos materiais de parede permaneceram unicamente na superfície da partícula. Aparentemente a proteína difundiu para o interior das partículas, interagindo com o polissacarídeo. A ligação com os compostos fluorescentes às proteínas parece não ter afetado suas propriedades de transporte e adsorção nas partículas estudadas.

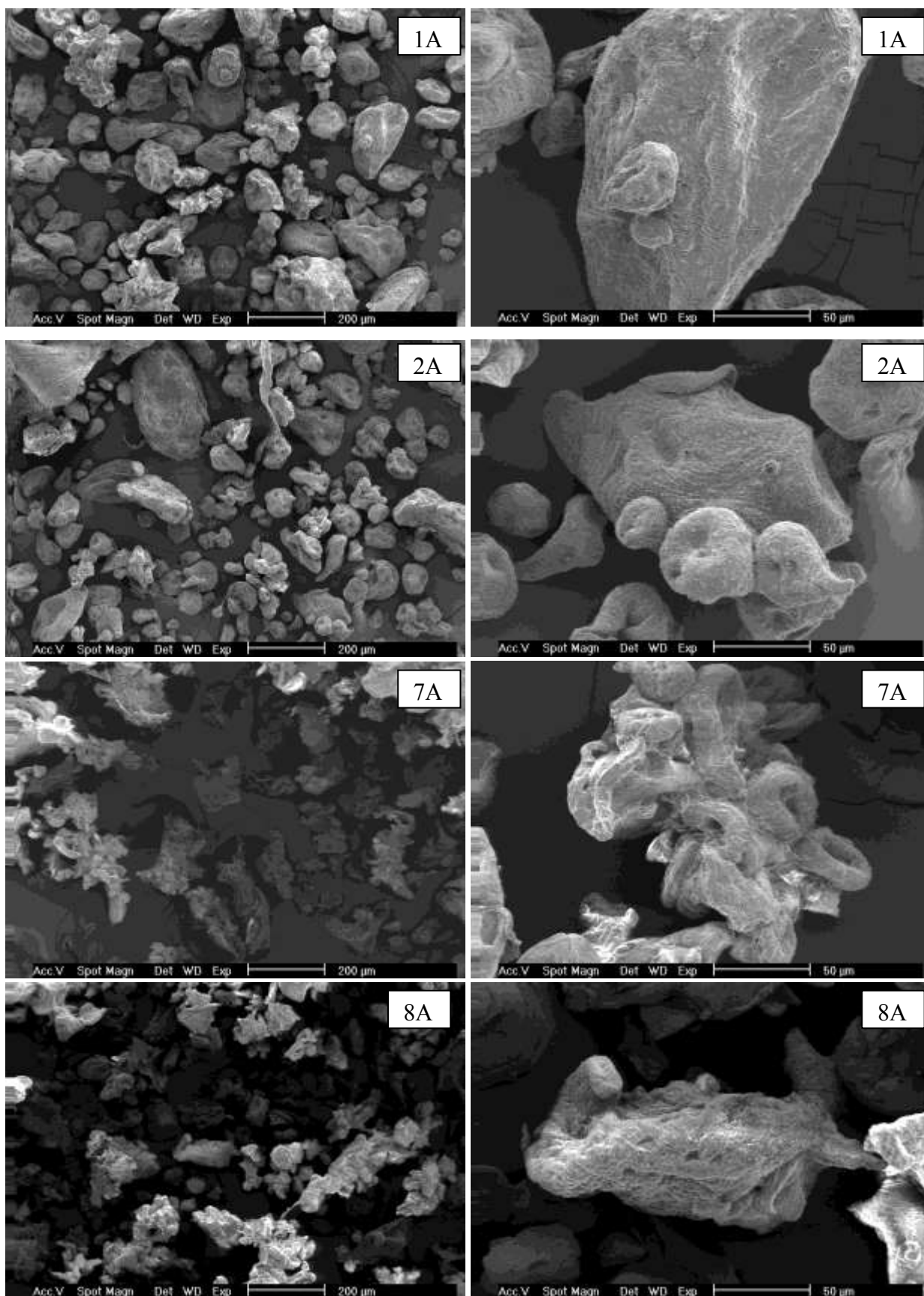


Figura 26. MEV de partículas de alginato:WPC liofilizadas. Imagens da esquerda com aumento de 100x e da direita com aumento de 500x.

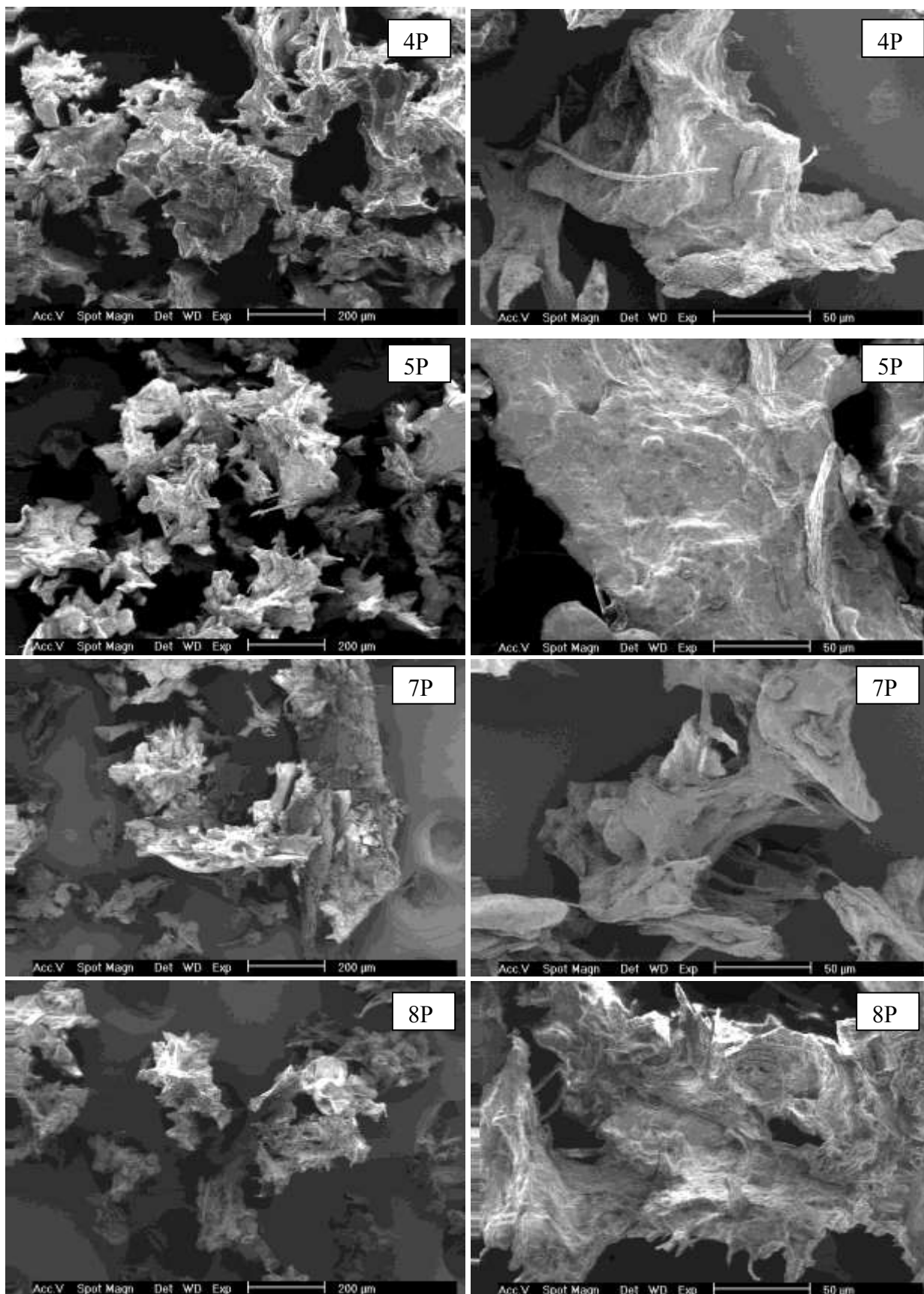


Figura 27. MEV de partículas de pectina:WPC liofilizadas. Imagens da esquerda com aumento de 100x e da direita com aumento de 500x.

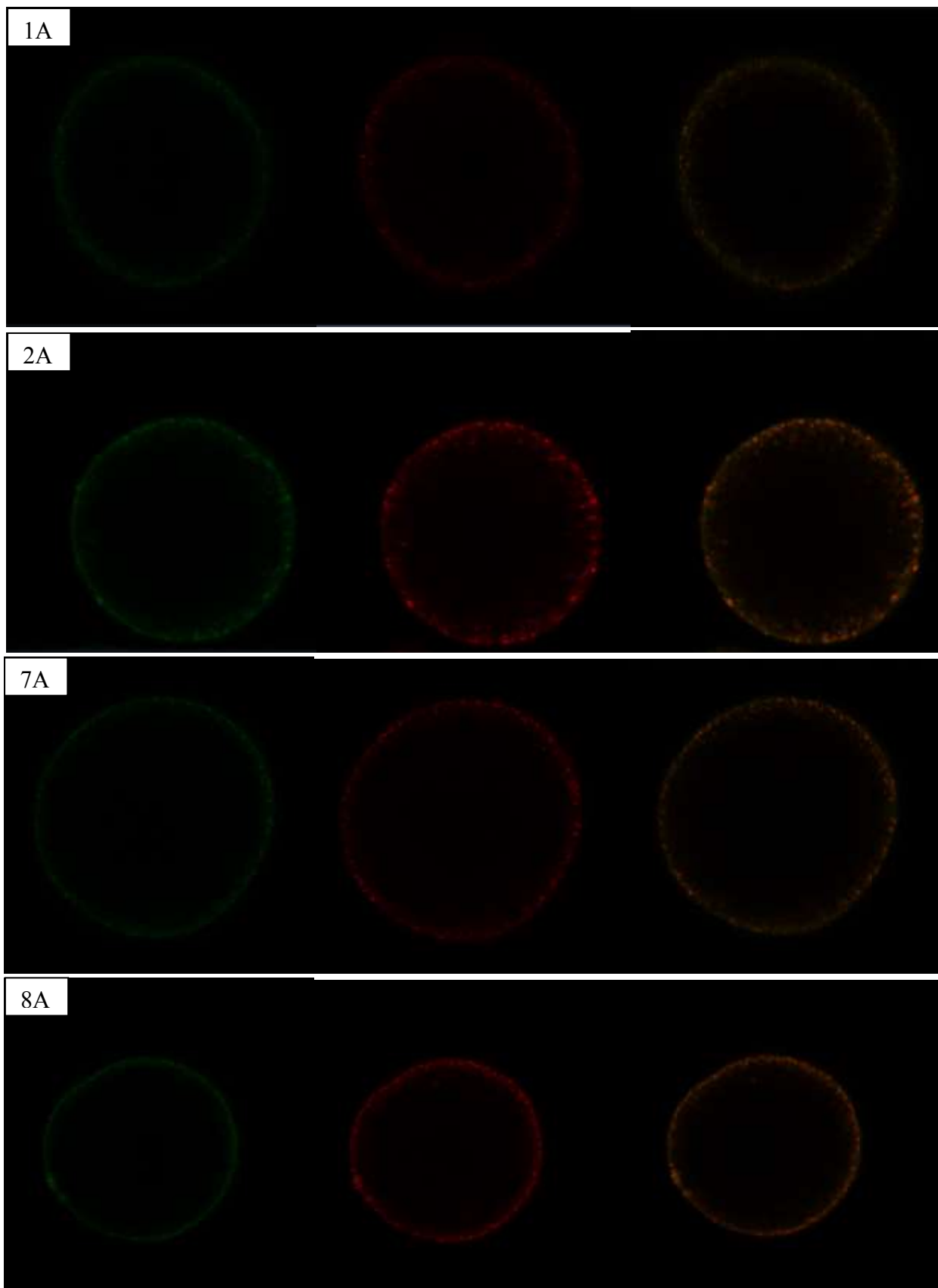


Figura 28. MCVL das bordas das cápsulas de alginato:WPC.

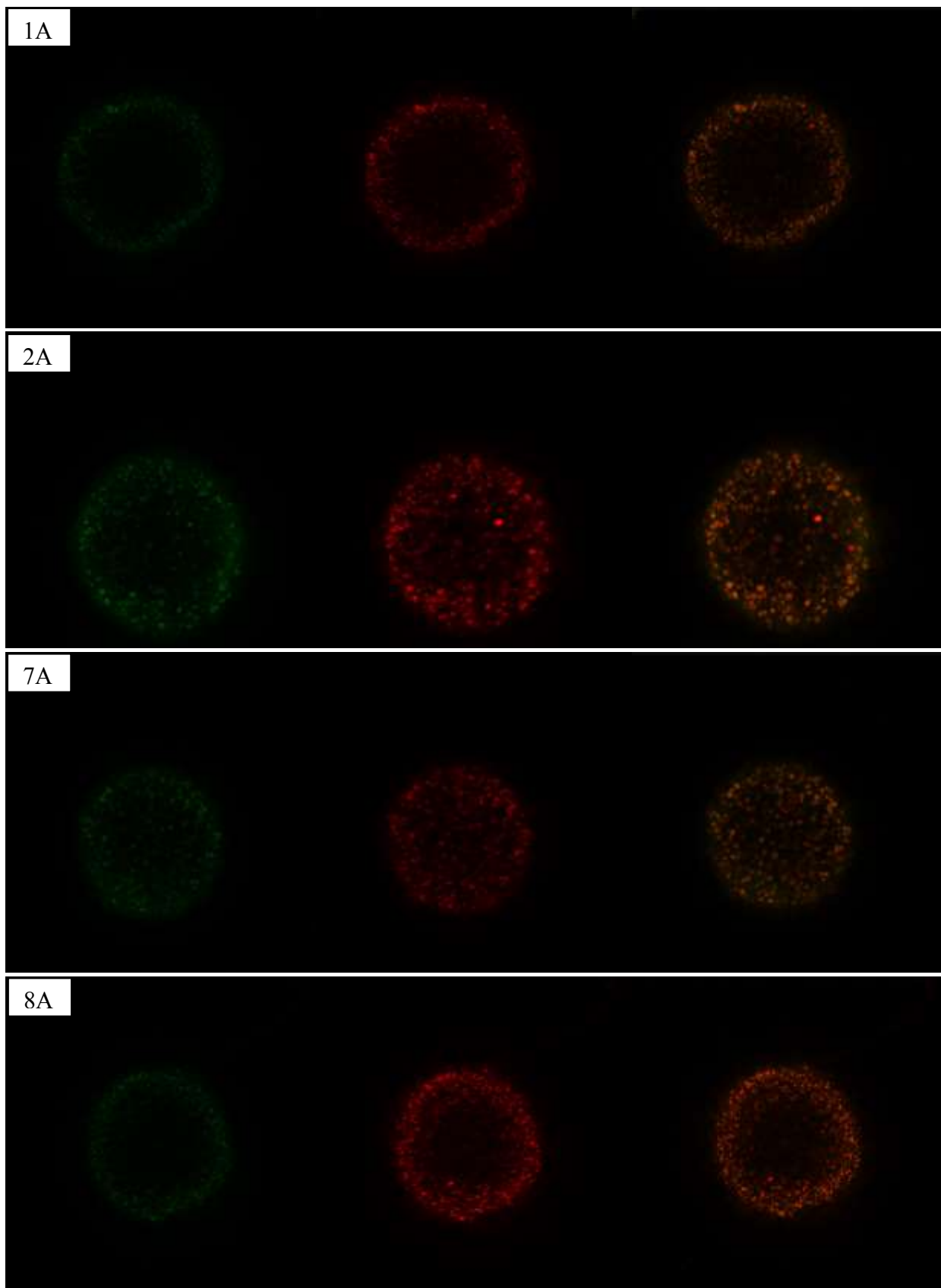


Figura 29. MCVL da superfície das cápsulas alginato:WPC.

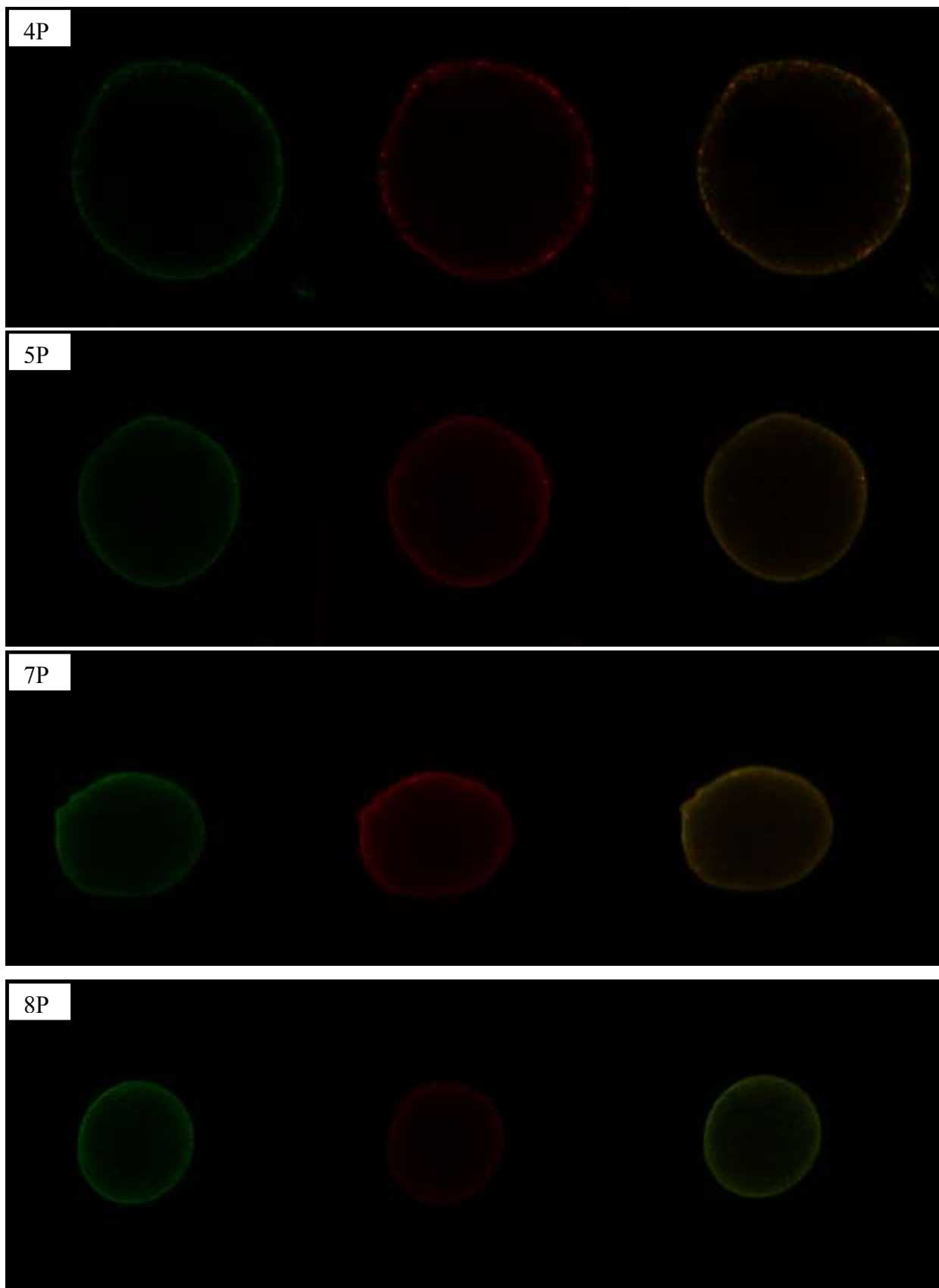


Figura 30. MCVL das bordas das cápsulas de pectina:WPC.

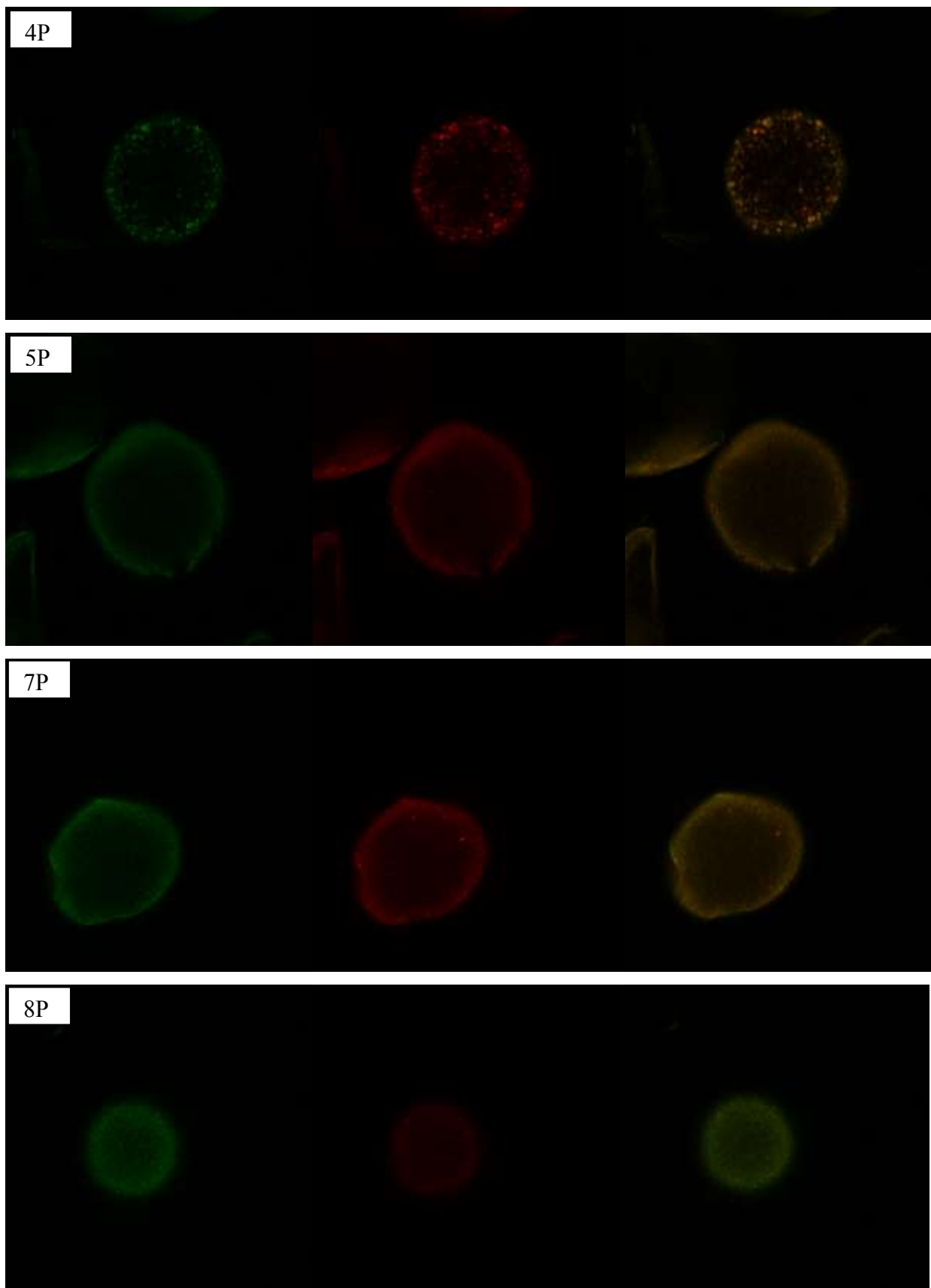


Figura 31. MCVLda superfície da pectina:WPC.

Estudo apresentado na literatura mostrou através de microscopia confocal de varredura a laser, que o ácido polilático adsorvido eletrostaticamente sobre partículas de alginato, também penetrou na matriz do alginato, formando um complexo alginato: poliácido polilático -L-lisina com espessuras variáveis dependendo do tempo de exposição (STRAND et al., 2003).

5.12. Espectroscopia FTIR –ATR

A Figura 32 apresenta os espectros de infravermelho das condições selecionadas: (a) cápsulas de alginato:WPC; (b) cápsulas de pectina:WPC e (c) materiais de parede (alginato, pectina e WPC).

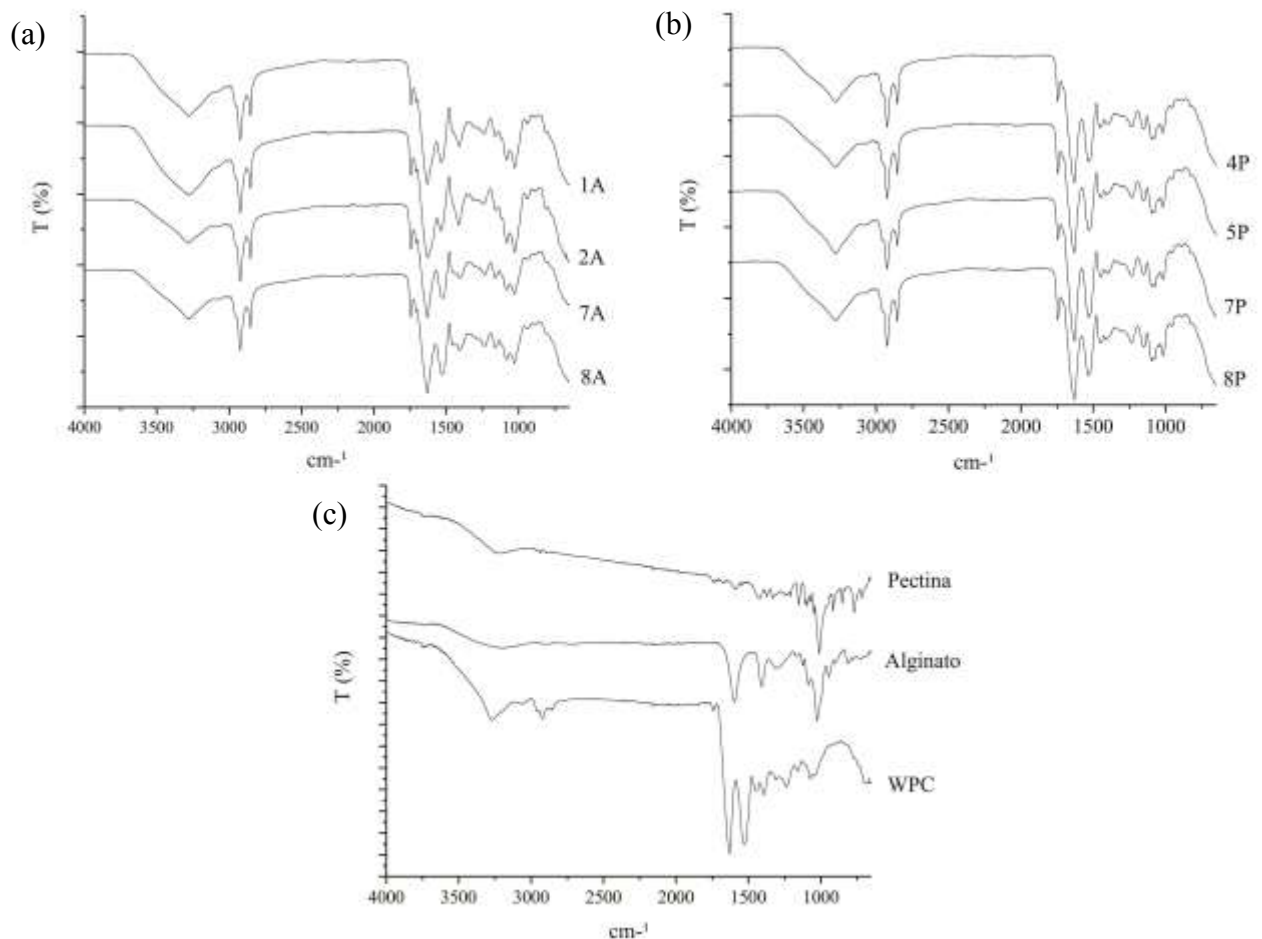


Figura 32. FTIR-ATR das (a) cápsulas de alginato:WPC, (b) cápsulas de pectina:WPC e (c) materiais de parede (pectina, alginato e WPC).

Como observado nos espectros, Figura 32, as cápsulas de alginato:WPC, pectina:WPC e os materiais de parede mostraram interações complexas que causam uma larga gama de

absorções vibracional dos correspondentes grupos químicos. Segundo Silverstein, Webster e Kiemle (2007), a falta de absorção nas regiões características dos grupos funcionais e diminuição na intensidade da banda, podem ser utilizadas como prova da ausência destes grupos na estrutura molecular e interação entre os grupos, respectivamente. No entanto, algumas características estruturais podem apresentar uma banda larga, tornando o seu reconhecimento difícil.

Polissacarídeos tais como pectina e alginato têm grupo carboxílico livre que confere carga negativa para estas moléculas, enquanto que proteínas, como por exemplo o WPC, têm carga positiva em pH ácido devido à presença de grupos amino. Durante a interação eletrostática os grupos carboxila dos polissacarídeos interagem com os grupamentos amino das proteínas para formar complexos que contêm amina (SARAVAN; RAO, 2012).

Uma análise dos espectros mostraram que as cápsulas, tanto de alginato:WPC como de pectina:WPC, foram semelhantes e com características estruturais parecidas com seus respectivos materiais de parede.

Na Figura 32(a) as bandas que aparecem em aproximadamente 3279 cm^{-1} são característica dos grupos amina que aparecem nos resíduos de aminoácidos básicos, tais como arginina, lisina e histidina. Esta banda (3268 cm^{-1}) também pode ser observada no WPC, Figura 32(c). As bandas que aparecem com baixa intensidade em cerca de 2900 cm^{-1} para as cápsulas de alginato:WPC e para o WPC são características de grupos carboxílicos. A banda de aproximadamente 1740 cm^{-1} é referente ao estiramento do grupo carboxílico protonado (C=O) do ácido algínico.

As cápsulas de alginato:WPC (Figura 32(a)) apresentaram bandas de absorção correspondente a grupos carboxílicos próximos a 1627 cm^{-1} (COO^- - estiramento simétrico) e 1414 cm^{-1} (COO^- - estiramento assimétrico). Estas bandas também podem ser observadas no espectro do alginato da Figura 32(c). As vibrações na região entre $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ de materiais proteicos estão relacionadas com o estiramento da ligação C-N combinado com a flexão da ligação N-H (VAN DER VEN et al., 2002). Estas características espectrais são observadas na banda de aproximadamente 1537 cm^{-1} para as cápsulas de alginato:WPC e para o WPC. Além disso, banda nessas regiões confirmam a interação entre o grupo carboxílico do alginato e o grupo amino do WPC (SARAVAN; RAO, 2012).

Bandas características do alginato que correspondem aos blocos dos ácidos manurônico e gulurônico estão no intervalo entre $780\text{ e }1100\text{ cm}^{-1}$ (PEREIRA et al, 2003; LEAL et al, 2008), pode-se observar bandas nessas regiões espectrais para as cápsulas de alginato:WPC e para o alginato.

Na Figura 32(b) as bandas que aparecem em aproximadamente 3280 cm^{-1} são características dos grupos amina de materiais proteicos, e esta banda também pode ser observada no WPC, Figura 32(c). As bandas que aparecem com baixa intensidade em cerca de 2923 cm^{-1} para as cápsulas de pectina:WPC e para o WPC são características de grupos carboxílicos. A banda de aproximadamente 1744 cm^{-1} é referente ao estiramento do grupo carboxílico protonado (C=O) presente na pectina.

As cápsulas de pectina:WPC (Figura 32(b)) apresentaram bandas de absorção correspondente a grupos carboxílicos próximos a 1630 cm^{-1} (COO⁻ - estiramento simétrico) e 1402 cm^{-1} (COO⁻ - estiramento assimétrico). A vibração na região de aproximadamente 1531 cm^{-1} para as cápsulas de pectina:WPC esta relacionada com o estiramento da ligação C-N combinado com a flexão da ligação N-H, e com o processo de interação eletrostática entre o grupo carboxílico do pectina e o grupo amino do WPC (SARAVAN; RAO, 2012).

As bandas apresentadas na Figura 32 estão de acordo com resultados relatados anteriormente (CHAN et al, 2010; SARAVAN; RAO, 2012; LEI; KIN; JEON, 2008; VAN DER VEN et al., 2002; YANG; ASHTON; KASAPIS, 2015).

6. Conclusões

O processo de extração do azeite realizado pelo método de Blich-Dyer resultou em alto rendimento, podendo ser comparado com oleoginosas utilizadas para obtenção de óleos comerciais.

Com base nos resultados, pôde-se observar que para ocorrer o processo de interação eletrostática entre os polissacarídeos e a proteína de soro de leite foi necessário utilizar pH 4, onde as cargas são opostas. A tensão superficial, viscosidade e densidade das dispersões de polissacarídeos diminuíram com adição de azeite de buriti ao sistema. A suspensão A e a emulsão AO apresentaram comportamento pseudoplástico enquanto que as P e PO, Newtoniano.

Foi avaliada a produção de microcápsulas a partir de emulsões de alginato e pectina com azeite de buriti por atomização, utilizando cloreto de cálcio para gelificação. Para a emulsão de alginato com azeite de buriti, os resultados mostraram que um aumento na vazão de ar ocasionou uma diminuição da viscosidade aparente da emulsão e promoveu a formação das menores partículas, que foi verificada pelo aumento de alguns números adimensionais (Re_{λ} , We e Oh). Assim como para o alginato, na emulsão de pectina com azeite de buriti houve influência do aumento da vazão de ar, com diminuição do tamanho das partículas e aumento dos números adimensionais (Re_{λ} e We). Contudo, o número de Ohnesorge (Oh) não variou devido ao comportamento Newtoniano da emulsão.

Com a interação eletrostática com proteínas de soro de leite, pôde-se observar um aumento do diâmetro médio das partículas úmidas com recobrimento em relação as sem recobrimento. Após a liofilização das partículas de alginato:WPC e pectina:WPC observou-se menores diâmetros médios devido a perda de água durante a secagem.

No processo de microencapsulação de azeite de buriti por gelificação iônica e interação eletrostática foram observados altos valores de eficiência de encapsulação (EE) e retenção de carotenoides (RT). Para as partículas de alginato:WPC, menor vazão de ar comprimido foi responsável por maiores EE e RT, já para as partículas de pectina:WPC, maiores EE e RT foram associadas a maiores vazões de ar. Na análise de cor não foi verificada diferença na coloração global das partículas de alginato:WPC e pectina:WPC, sendo que estas apresentaram cor amarelo-alaranjado intensa.

O processo de gelificação iônica seguida de interação eletrostática foi eficiente na encapsulação do azeite de buriti, sendo que as cápsulas formadas apresentaram forma esférica

e com gotas do azeite de buriti distribuído ao longo de toda a matriz. As partículas de alginato:WPC sofreram influência da vazão de ar comprimido, sendo que a superfície foi mais esférica e lisa para menor vazão e com presença de rugosidades e irregularidades na maior vazão. As partículas de pectina:WPC apresentaram superfícies deformadas com mais rugosidade e de forma alongada. Conclui-se que o parâmetro do processo de gelificação iônica e interação eletrostática que apresentou maior efeito em todas as respostas analisadas foi a vazão de ar. Com os resultados das análises microscopia confocal de varredura a laser e FTIR-ATR foi possível verificar que ocorreu interação eletrostática entre os polissacarídeos e o WPC.

Através da gelificação iônica utilizando emulsões de alginato e pectina com posterior recobrimento com proteínas de soro de leite, foi possível a microencapsulação de azeite de buriti, que possui altas quantidades de compostos bioativos, podendo ainda ser utilizado como corante natural de alimentos e ainda agregar valor nutricional e funcional.

7. Referências bibliográficas

- AGUILAR, K. C. **Adsorción de proteína en hidrogeles de alginato y pectina**. 2013. Dissertação de Mestrado em Ciências Biológicas (Mestrado). Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Michoacán.
- AISSA, A. F. et al. Comparative study of β -carotene and microencapsulated β -carotene: Evaluation of their genotoxic and antigenotoxic effects. **Food and Chemical Toxicology**, v. 50, n. 5, p. 1418-1424, 2012.
- ALBUQUERQUE, M. L. S. et al. Characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil by absorption and emission spectroscopies. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 1113-1117, 2005.
- ALISEDA, A. et al. Atomization of viscous and non-newtonian liquids by a coaxial, high-speed gas jet. Experiments and droplet size modeling. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 34, n. 2, p. 161-175, 2008.
- ALQUEZAR, B.; RODRIGO, M. J.; ZACARÍAS, L. Regulation of carotenoid biosynthesis during fruit maturation in the red-fleshed orange mutant Cara Cara. **Phytochemistry**, v. 69, n. 10, p. 1997-2007, 2008.
- ASKER, D.; WEISS, J.; MCCLEMENTS, D. J. Formation and Stabilization of Antimicrobial Delivery Systems Based on Electrostatic Complexes of Cationic–Non-ionic Mixed Micelles and Anionic Polysaccharides. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 3, p. 1041-1049, 2011.
- ASTM. **Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia: American Society for Testing and Materials 1989.
- AUGUSTIN, M. A.; HEMAR, Y. Nano- and micro-structured assemblies for encapsulation of food ingredients. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 4, p. 902-912, 2009.
- BAKAN, J. A. Microencapsulation of foods and related products. **Food Technology**, v. 27, n. 11, p. 34-44, 1973.
- BARACAT, M. M. et al. Microcapsule Processing in a Spouted Bed. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 82, n. 1, p. 134-141, 2004.
- BAYVEL, L.; OEZECHOWSKI, Z. Liquid atomization. Combustion: an International Series. EUA: Taylor & Francis, 1993.
- BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. **Food chemistry**. New York: Springer-Verlag, 2009.
- BERGER, J. et al. Structure and interactions in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 57, n. 1, p. 35-52, 2004.

- BERNABÉ, P.; PENICHE, C.; ARGÜELLES-MONAL, W. Swelling behavior of chitosan/pectin polyelectrolyte complex membranes. Effect of thermal cross-linking. **Polymer Bulletin**, v. 55, n. 5, p. 367-375, 2005.
- BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A Rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, n. 8, p. 911-917, 1959.
- BRACCINI, I. S. P. Molecular Basis of Ca²⁺ -Induced Gelation in Alginates and Pectins: The Egg-Box Model Revisited. **Biomacromolecules**, v. 2, n. 4, p. 1089-1096, 2001.
- BRANDÃO, E. M.; ANDRADE, C. T. Polímeros. **Influência de Fatores Estruturais no Processo de Gelificação de Pectinas de Alto Grau de Metoxilação**, v. 9, n. 3, p. 38-44, 1999.
- BUREY, P. et al. Hydrocolloid Gel Particles: Formation, Characterization, and Application. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 48, n. 5, p. 361-377, 2008.
- CANTERI, M. H. G. et al. Pectina: da matéria-prima ao produto final. **Polímeros**, v. 22, p. 149-157, 2012.
- CAO, X.K. et al. A new breakup regime of liquids drops identified in a continuous and uniform air jet flow. **Physics of Fluids**, v. 19, p. 31-37, 2007.
- CARMI, S., GHASSEMZADEH, M. R. Viscosity and Spray Formation Studies of Coal-Oil Mixtures. **Fuel**, v. 60, 1981.
- CENSI, R. et al. Hydrogels for protein delivery in tissue engineering. **Journal of Controlled Release**, v. 161, n. 2, p. 680-692, 2012.
- CHAN, E. S. et al. Encapsulation of herbal aqueous extract through absorption with calcium alginate hydrogel beads. **Food and Bioprocess Technology**, v. 88, p. 195-201, 2010.
- CHAN, E. S. et al. Prediction models for shape and size of calcium alginate macrobeads produced through extrusion–dripping method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 338, n. 1, p. 63-72, 2009.
- CHANDRA, A.; NAIR, M. G.; IEZZONI, A. F. Isolation and stabilization of anthocyanins from tar cherries (*Prunus cerasus* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 41, 1993.
- CHEN, L.; SUBIRADE, M. Alginate–whey protein granular microspheres as oral delivery vehicles for bioactive compounds. **Biomaterials**, v. 27, n. 26, p. 4646-4654, 2006.
- CHENG, K.; LIM, L. Y. Insulin-Loaded Calcium Pectinate Nanoparticles: Effects of Pectin Molecular Weight and Formulation pH. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 30, n. 4, p. 359-367, 2004.
- CHRASTIL, J. Gelation of calcium alginate. Influence of rice starch or rice flour on the gelation kinetics and on the final gel structure. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 39, n. 5, 874-876, 1991.

COVIELLO, T. et al. Polysaccharide hydrogels for modified release formulations. **Journal of Controlled Release**, v. 119, n. 1, p. 5-24, 2007.

DAI, Z.; FAETH, G. M. Temporal proprieties of secondary drop breakup in the multimode breakup regime. *International Journal of Multiphase Flow*, v. 27, n. 1, p. 217 - 236, 2001.

DAMODARAN, S. Amino acids peptides and proteins. In: FENNEMA, O. R. (Ed.). **Food Chemistry**. 3. New York: Marcel Dekker, 2006.

DARNET, S. H. et al. Nutritional composition, fatty acid and tocopherol contents of buriti (*Mauritia flexuosa*) and patawa (*Oenocarpus bataua*) fruit pulp from the amazon region. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 31, p. 488-491, 2011.

DE KRUIF, C. G.; WEINBRECK, F.; DE VRIES, R. Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 9, n. 5, p. 340-349, 2004.

DE ROSSO, V. V.; MERCADANTE, A. Z. Identification and Quantification of Carotenoids, By HPLC-PDA-MS/MS, from Amazonian Fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 13, p. 5062-5072, 2007.

DESAI, K. G. H.; JIN , H. P. Recent Developments in Microencapsulation of Food Ingredients. **Drying Technology**, v. 23, n. 7, p. 1361-1394, 2005.

DOHERTY, S. B. et al. Application of whey protein micro-bead coating for enhanced strength and probiotic during fruit juice storage and gastric incubation. **Journal of Microencapsulation**, v. 29, n. 8, p. 713-728, 2012.

DONNELLY, J. L.; DECKER, E. A.; MCCLEMENTS, D. J. Iron-Catalyzed Oxidation of Menhaden Oil as Affected by Emulsifiers. **Journal of Food Science**, v. 63, n. 6, p. 997-1000, 1998.

DONOVAN, M.; MULVIHILL, D. M. Thermal denaturation and aggregation of whey proteins. **Irish Journal of Food Science and Technology**, v. 11, n. 1, p. 87-100, 1987.

DRAGET, K. I. et al. Alginates. In: STEPHEN, A. M.; PHILLIPS, G. O., *et al* (Ed.). **Food polysaccharides and their applications**. 2. New York: CRC Press, 2006.

DUBEY, R.; SHAMI, T. C.; BASHKER RAO, K. U. Microencapsulation technology and applications. **Defence Science Journal**, v. 59, n. 1, p. 82-95, 2009.

DÜRRENBARGER, M. B. et al. Visualization of food structure by confocal laser scanning microscopy (CLSM). **LWT - Food Science and Technology**, v. 34, n. 1, p. 11-17, 2001.

FENNEMA, O. R. F. **Food Chemistry**. 3. New York: Marcel Dekker Inc, 1997.

FERREIRA, B. S. et al. Comparative properties of Amazonian oils obtained by different extraction methods. **Molecules**, v. 16, n. 7, p. 5875-85, 2011.

FERREIRA DE FRANÇA, L. et al. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 14, n. 3, p. 247-256, 1999.

FERREIRA, E. L. Palm trees of acre handbook, Brazil. http://www.nybg.org/bsci/acre/www1/manual_palmeiras.html, 2014. Acesso em: 14/05/2014.

FILKOVÁ, I.; HUANG, L. X.; MUJUMDAR, A. S. Industrial spray drying systems. In: Mujumdar AS **Handbook of Industrial Drying**. CRC Press, New York, 2006.

FRAEYE, I. et al. Influence of pectin structure on texture of pectin–calcium gels. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 11, n. 2, p. 401-409, 2010.

GALAZKA, V. B. et al. Complexes of bovine serum albumin with sulphated polysaccharides: effects of pH, ionic strength and high pressure treatment. **Food Chemistry**, v. 64, n. 3, p. 303-310, 1999.

GBASSI, G. K. et al. In vitro effects of pH, bile salts and enzymes on the release and viability of encapsulated *Lactobacillus plantarum* strains in a gastrointestinal tract model. **International Dairy Journal**, v. 21, n. 2, p. 97-102, 2011.

GEREZ, C. L. et al. Whey protein coating bead improves the survival of the probiotic *Lactobacillus rhamnosus* CRL 1505 to low pH. **Lett Appl Microbiol**, v. 54, n. 6, p. 552-6, 2012.

GIRARD, M.; TURGEON, S. L.; GAUTHIER, S. F. Interbiopolymer complexing between β -lactoglobulin and low- and high-methylated pectin measured by potentiometric titration and ultrafiltration. **Food Hydrocolloids**, v. 16, n. 6, p. 585-591, 2002.

GOMBOTZ, W. R.; WEE, S. Protein release from alginate matrices. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 31, n. 3, p. 267-285, 1998.

GOMES, F. D. S. Carotenóides: uma possível proteção contra o desenvolvimento de câncer. **Revista de Nutrição**, v. 20, p. 537-548, 2007.

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

GRANT, G. T. et al. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. **FEBS Letter**, v. 32(1), p. 195-198, 1973.

GUILDENBECHER, D. R.; LÓPEZ-RIVERA, C.; SOJKA, P. E. Secondary atomization. *Experimental Fluids*, v. 46, p. 371-402, 2009.

GUNASEKARAN, S.; KO, S.; XIAO, L. Use of whey proteins for encapsulation and controlled delivery applications. **Journal of Food Engineering**, v. 83, n. 1, p. 31-40, 2007.

HARNSILAWAT, T.; PONGSAWATMANIT, R.; MCCLEMENTS, D. J. Influence of pH and ionic strength on formation and stability of emulsions containing oil droplets coated by beta-lactoglobulin-alginate interfaces. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 6, p. 2052-8, 2006.

HÉBRARD, G. et al. Use of whey protein beads as a new carrier system for recombinant yeasts in human digestive tract. **Journal of Biotechnology**, v. 127, n. 1, p. 151-160, 2006.

HELGERUD, T. et al. Alginates. In: (Ed.). **Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents**: Wiley-Blackwell, p.50-72, 2009.

HERRERO, E. P.; VALLE, E. M. M. D.; GALÁN, M. A. Modelling prediction of the microcapsule size of polyelectrolyte complexes produced by atomization. **Chemical Engineering Journal**, v. 121, n. 1, p. 1-8, 2006b.

HERRERO, E. P.; VALLE, E. M. M. D.; GALÁN, M. A. Development of a new technology for the production of microcapsules based in atomization processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 117, n. 2, p. 137-142, 2006a.

HOGAN, S. A. et al. Microencapsulating Properties of Whey Protein Concentrate 75. **Journal of Food Science**, v. 66, n. 5, p. 675-680, 2001.

HOLDSWORTH, S. D. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behaviour of fluid food products. **Journal of Texture Studies**, v. 2, n. 4, p. 393-418, 1971.

HUBBUCH, J. et al. Mechanism and kinetics of protein transport in chromatographic media studied by confocal laser scanning microscopy: Part I. The interplay of sorbent structure and fluid phase conditions. **Journal of Chromatography A**, v. 1021, n. 1-2, p. 93-104, 2003.

HUFFMAN, L. M. Processing whey protein for use as a food ingredient. **Food Technology**, v. 50, n. 2, p. 49-52, 1996.

JACKSON, L. S.; LEE, K. Microencapsulation and the food industry. **LWT - Food Science Technology**, v. 24, n. 4, p. 289-297, 1991.

JAYA, S.; DURANCE, T. D.; WANG, R. Effect of alginate-pectin composition on drug release characteristics of microcapsules. **Journal of Microencapsulation**, v. 26, n. 2, p. 143-153, 2009.

JIZOMOTO, H. et al. Gelatin-acacia microcapsules for trapping micro oil droplets containing lipophilic drugs and ready disintegration in the gastrointestinal tract. **Pharmaceutical Research**, v. 10, n. 8, p. 1115 - 1122, 1993.

JONES, O.; DECKER, E. A.; MCCLEMENTS, D. J. Thermal analysis of β -lactoglobulin complexes with pectins or carrageenan for production of stable biopolymer particles. **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 2-3, p. 239-248, 2010.

JONES, O. G.; MCCLEMENTS, D. J. Functional Biopolymer Particles: Design, Fabrication, and Applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 9, n. 4, p. 374-397, 2010.

JONES, O. G.; MCCLEMENTS, D. J. Recent progress in biopolymer nanoparticle and microparticle formation by heat-treating electrostatic protein–polysaccharide complexes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 167, n. 1–2, p. 49-62, 2011.

KELLY, R. et al. Some observations on the nature of heated mixtures of bovine serum albumin with an alginate and a pectin. **Carbohydrate Polymers**, v. 23, n. 2, p. 115-120, 1994.

KIM, Y. D.; MORR, C. V. Microencapsulation Properties of Gum Arabic and Several Food Proteins: Spray-Dried Orange Oil Emulsion Particles. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, n. 5, p. 1314-1320, 1996.

KLEIN, J.; STOCK, J.; VORLOP, K. D. Pore size and properties of spherical Ca-alginate biocatalysts. **European journal of applied microbiology and biotechnology**, v. 18, n. 2, p. 86-91, 1983.

KLEMM, R. D. et al. Newborn vitamin A supplementation reduced infant mortality in rural Bangladesh. **Pediatrics**, v. 122, n. 1, p. 2007-3448, 2008.

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

LAMBERT, J. M.; WEINBRECK, F.; KLEEREBEZEM, M. In Vitro Analysis of Protection of the Enzyme Bile Salt Hydrolase against Enteric Conditions by Whey Protein–Gum Arabic Microencapsulation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 18, p. 8360-8364, 2008.

LAMPRECHT, A.; SHÄFER, 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**, v. 49, p. 1 - 9, 2000.

LAOS, K. et al. Encapsulation of β -carotene from sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.) juice in furcellaran beads. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 8, n. 3, p. 395-398, 2007.

LASHERAS, J. C.; HOPFINGER, E. J. Liquid Jet Instability and Atomization in a Coaxial Gas Stream. **Annual Review of Fluid Mechanics**, v. 32, n. 1, p. 275-308, 2000.

LAURIENZO, P. Marine polysaccharides in pharmaceutical applications: an overview. **Marine Drugs**, v. 8, n. 9, p. 2435-2465, 2010.

LAVERNIA, E. J.; WU, Y. Spray atomization and deposition, John Wiley & Sons, 627p, 1996.

LEAL, D. et al. FT-IR spectra of alginic acid block fractions in three species of brown seaweeds. **Carbohydrate Research**, v. 343, n. 2, p. 308–316, 2008.

LEE, J. S. et al. Encapsulation of astaxanthin-rich *Xanthophyllomyces dendrorhous* for antioxidant delivery. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 49, n. 3, p. 268-273, 2011.

LEFEBVRE, A. H. Atomization and Sprays. New York, Hemisphere Publishing Corporation, 1989.

LEFÈVRE, T.; SUBIRADE, M. Interaction of β -lactoglobulin with phospholipid bilayers: a molecular level elucidation as revealed by infrared spectroscopy. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 28, n. 1, p. 59-67, 2000.

LEI, J.; KIM, J. H.; JEON, Y. Preparation and properties of alginate/polyaspartate composite hydrogels. **Macromolecular Research**, v. 16, n. 1, p. 45-50, 2008.

LIDE, D. R. Handbook Chemistry and Physics. 87e. Boca Raton: CRC, 2007.

LIU, H.-F. et al. Effect of liquid jet diameter on performance of coaxial two-fluid airblast atomizers. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 45, n. 4, p. 240-245, 2006.

LIU, S. et al. Intermolecular Interactions during Complex Coacervation of Pea Protein Isolate and Gum Arabic. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 1, p. 552-556, 2010.

LY, M. H. et al. Interactions between bacterial surfaces and milk proteins, impact on food emulsions stability. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 5, p. 742-751, 2008.

MAESTRELLI, F. et al. Development of enteric-coated calcium pectinate microspheres intended for colonic drug delivery. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 69, n. 2, p. 508-518, 2008.

MALONE, M. E.; APPELQVIST, I. A. M. Gelled emulsion particles for the controlled release of lipophilic volatiles during eating. **Journal of Controlled Release**, v. 90, n. 2, p. 227-241, 2003.

MANHÃES, L. R. T. Caracterização da polpa de buriti (*Mauritia flexuosa*): um potente alimento funcional. 2007. 78f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

MARFIL, P. H. M.. Microencapsulação de óleo de palma por coacervação complexa em matrizes de gelatina/goma arábica e gelatina/alginato. 2014. 135 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, 2014.

MARIATH, J. G. et al. Vitamin A activity of buriti (*Mauritia vinifera* Mart) and its effectiveness in the treatment and prevention of xerophthalmia. **Am J Clin Nutr**, v. 49, n. 5, p. 849-53, 1989.

MARSHALL, K. Therapeutic applications of whey protein. **Alternative Medicine Review**, v. 9, n. 2, p. 136-156, 2004.

MARTINSEN, A., SKJÅK-BRÆK, G., SMIDSRØD, O. Alginate as immobilization material: I. Correlation between chemical and physical properties of alginate beads. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 33(1), p. 79-89, 1989.

MARTINSEN, A.; STORRØ, I.; SKJÅRK-BRÆK, G. Alginate as immobilization material: III. Diffusional properties. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 39, n. 2, p. 186-194, 1992.

MASCARENHAS, M. C. C. N. **Utilização de surfactantes na produção de microencapsulados de óleo rico em ômega 3 por coacervação complexa com aplicação em emulsões**. 2010. Dissertação de Mestrado (Mestrado). PPG em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista/Unicamp, Campinas.

MATALANIS, A.; JONES, O. G.; MCCLEMENTS, D. J. Structured biopolymer-based delivery systems for encapsulation, protection, and release of lipophilic compounds. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 8, p. 1865-1880, 2011.

MATIOLI, G.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B., CAMPINAS, 5:197-203, 2002. Licopeno encapsulado em goma arábica e maltodextrina: estudo da estabilidade. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 5, n. 99, p. 197-203, 2002.

MAUKO, A et al.. Use of confocal laser scanning microscopy (CLSM) for the characterization of porosity in marble. **Materials Characterization**, v. 60, n. 7, p. 603-609, 2009.

MCCLEMENTS, D. J. Theoretical Analysis of Factors Affecting the Formation and Stability of Multilayered Colloidal Dispersions. **Langmuir**, v. 21, n. 21, p. 9777-9785, 2005.

MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, A. J.; VICARIO, I. M.; HEREDIA, F. J. Review: Analysis of carotenoids in orange juice. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, n. 7, p. 638-649, 2007.

MOREAU, D. L.; ROSENBERG, M. Oxidative Stability of Anhydrous Milkfat Microencapsulated in Whey Proteins. **Journal of Food Science**, v. 61, n. 1, p. 39-43, 1996.

MORR, C. V.; FOEGEDING, E. A. Composition and functionality of commercial whey and milk protein concentrates and isolates: A status report. **Food Technology**, v. 44, n. 4, p. 100-112, 1990.

MOSQUEIRA, V. C. F. et al. Poly (D,L-lactide) nanocapsules prepared by a solvent displacement process: Influence of the composition on physicochemical and structural properties. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 89, n. 5, p. 614-626, 2000.

MUKAI-CORRÊA, R. et al. Controlled release of protein from hydrocolloid gel microbeads before and after drying. **Current Drug Delivery**, v. 1, p. 265-273, 2004.

MUKAI-CORRÊA., R. **Preparo e caracterização de microcapsulas obtidas por polimerização ionica para alimentação de larvas de peixe**. 2003. Dissertação de Mestrado (Mestrado). PPG em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP, Campinas.

NGUYEN, S. et al. Studies on pectin coating of liposomes for drug delivery. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 88, n. 2, p. 664-673, 2011.

OLIVEIRA, A. C. et al. Stability of microencapsulated *B. lactis* (BI 01) and *L. acidophilus* (LAC 4) by complex coacervation followed by spray drying. **Journal of Microencapsulation**, v. 24, n. 7, p. 685-693, 2007.

OLIVEIRA, A. G. et al. Micro e nanocápsulas: um eficiente sistema, com dimensões reduzidas, para liberação controlada e direcionamento de fármacos encapsulados. **Revista Ciências Farmacêuticas**, v. 14, n. 1, p. 37-39, 1992.

OLIVER, J.; PALOU, A. Chromatographic determination of carotenoids in foods. **Journal of Chromatography A**, v. 881, n. 1-2, p. 543-555, 2000.

OMER, K., ASHGRIZ, N. *Spray Nozzles*. Handbook of Atomization and Sprays: Theory and Applications. Ashgriz, Nasser. 1st Ed, pp.497-579, 2011.

OVODOV, Y. S. Current views on pectin substances. **Russian Journal of Bioorganic Chemistry**, v. 35, n. 3, p. 269-284, 2009.

PARK, S. A. et al. The effects of particle size on the physicochemical properties of optimized astaxanthin-rich *Xanthophyllomyces dendrorhous*-loaded microparticles. **LWT - Food Science and Technology**, v. 55, n. 2, p. 638-644, 2014.

PATIL, J. S. et al. Ionotropic gelation and polyelectrolyte complexation: The novel techniques to design hydrogel particulate sustained, modulated drug delivery system: A review. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 5, n. 1, p. 241-248, 2010.

PERRECHIL, F. A.; SATO, A. C. K.; CUNHA, R. L. κ -Carrageenan-sodium caseinate microgel production by atomization: Critical analysis of the experimental procedure. **Journal of Food Engineering**, v. 104, n. 1, p. 123-133, 2011.

PEREIRA, L. et al. Use of FTIR, FT-Raman and ^{13}C -NMR spectroscopy for identification of some seaweed phycocolloids. **Biomolecular Engineering**, v. 20, p. 223-228, 2003.

PICOT, A.; LACROIX, C. Encapsulation of bifidobacteria in whey protein-based microcapsules and survival in simulated gastrointestinal conditions and in yoghurt. **International Dairy Journal**, v. 14, n. 6, p. 505-515, 2004.

POLYAKOV, V. I.; GRINBERG, V. Y.; TOLSTOGUZOV, V. B. Thermodynamic incompatibility of proteins. **Food Hydrocolloids**, v. 11, n. 2, p. 171-180, 1997.

RALET, M. C. et al. Enzymatically and chemically de-esterified lime pectins: characterisation, polyelectrolyte behaviour and calcium binding properties. **Carbohydrate Research**, v. 336, n. 2, p. 117-125, 2001.

RAO, M. A.; ANANTHESWARAN, R. C. Rheology of fluids in food processing. **Food Technology**, v. 36, n. 2, p. 116-126, 1982.

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

RÉ, M. I. Microencapsulação: em busca de produtos 'inteligentes'. **Ciência Hoje**, v. 27, n. 162, p. 24-29, 2000.

RIGHETTO, A. M.; NETTO, F. M. Vitamin C stability in encapsulated green West Indian cherry juice and in encapsulated synthetic ascorbic acid. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 8, p. 1202-1208, 2006.

ROACH, P.; FARRAR, D.; PERRY, C. C. Interpretation of Protein Adsorption: Surface-Induced Conformational Changes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 22, p. 8168-8173, 2005.

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

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Assessment of the Provitamin A Contents of Foods - The Brazilian Experience. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 9, n. 3, p. 196-230, 1996.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J. **Fontes de carotenoides: tabela brasileira de composição de carotenoides em alimentos**. 1. Brasília: Ministério de Meio Ambiente/Secretaria de Biodiversidade e Florestas, 2008.

RUTZ, J. K. et al. Microencapsulation of purple Brazilian cherry juice in xanthan, tara gums and xanthan-tara hydrogel matrixes. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 2, p. 1256-1265, 2013.

SANTOS, A. B. **Encapsulação de Oleoresina de Páprica por atomização em goma arábica e em aglomerados porosos de amigo/gelatina: estabilidade e aplicação**. 2003. Dissertação de Mestrado (Mestrado). PPG em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP., Campinas.

SANTOS, L. M. P. Nutritional and ecological aspects of buriti or aguaje (*Mauritia flexuosa* Linnaeus filius): A carotene-rich palm fruit from Latin America. **Ecology of Food and Nutrition**, v. 44, n. 5, p. 345-358, 2005.

SARAVANAN, M.; RAO, K. P. Pectin-gelatin and alginate-gelatin complex coacervation for controlled drug delivery: Influence of anionic polysaccharides and drugs being encapsulated on physicochemical properties of microcapsules. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p.808-816, 2012.

SCHMITT, C. et al. Structure and Technofunctional Properties of Protein-Polysaccharide Complexes: A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 38, n. 8, p. 689-753, 1998.

SCHMITT, C. et al. Effect of protein aggregates on the complex coacervation between β -lactoglobulin and acacia gum at pH 4.2. **Food Hydrocolloids**, v. 14, n. 4, p. 403-413, 2000.

SCHOUBBEN, A. et al. Development of a scalable procedure for fine calcium alginate particle preparation. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 1, p. 363-369, 2010.

SEN, C. K.; KHANNA, S.; ROY, S. Tocotrienols: Vitamin E beyond tocopherols. **Life Sci**, v. 78, n. 18, p. 2088-98, 2006.

SEZER, A. D.; AKBUGA, J. Release characteristics of chitosan treated alginate beads: I. Sustained release of a macromolecular drug from chitosan treated alginate beads. **Journal of Microencapsulation**, v. 16, n. 2, 1999.

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

SHU, B. et al. Study on microencapsulation of lycopene by spray-drying. **Journal of Food Engineering**, v. 76, n. 4, p. 664-669, 2006.

SIEW, C. K.; WILLIAMS, P. A. Role of Protein and Ferulic Acid in the Emulsification Properties of Sugar Beet Pectin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 11, p. 4164-4171, 2008.

SILVA, C. et al. Administração oral de peptídeos e proteínas: II. Aplicação de métodos de microencapsulação. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 39, n. 1, p. 1-19, 2003.

SILVA, C. M. et al. Alginate microspheres prepared by internal gelation: development and effect on insulin stability. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 311, n. 1-2, p. 1-10, 2006.

SILVA, S. et al. Characterization of Oil Extracted from Buriti Fruit (*Mauritia flexuosa*) Grown in the Brazilian Amazon Region. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, n. 7, p. 611-616, 2009.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. (7th ed.). New York: State University of New York, College of Environmental Science & Forestry. Translation: Ricardo Bicca de Alencastro. Rio de Janeiro: LTC, p. 70-71, 2007.

SMIDSRØD, O.; SKJÅK-BRÅK, G. Alginate as immobilization matrix for cells. **Trends in Biotechnology**, v. 8, n. 0, p. 71-78, 1990.

SMRDEL, P. et al. Shape optimization and characterization of polysaccharide beads prepared by ionotropic gelation. **Journal of Microencapsulation**, v. 25, n. 2, p. 90-105, 2008.

SOLIMAN, E. A. et al. Microencapsulation of essential oils within alginate: formulation and in vitro evaluation of antifungal activity. **Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences**, v. 3, n. 1, p. 48-55, 2013.

SOUZA, F. N. et al. Production and characterization of microparticles containing pectin and whey proteins. **Food Research International**, v. 49, n. 1, p. 560-566, 2012.

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

STEFFE, F. L. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. East Lansing: Freeman Press, 1996. 418

STRAND, B. L. et al. Visualization of alginate–poly-L-lysine–alginate microcapsules by confocal laser scanning microscopy. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 82, n. 4, p. 386-394, 2003.

STRÖM, A. et al. Physico-chemical properties of hydrocolloids determine their appetite effects. In: Gums and stabilizers for the food industry. P. A. Williams and G. O. Phillips (Eds.), v. 15, p. 341-355, 2009.

SUN-WATERHOUSE, D. et al. Storage stability of phenolic-fortified avocado oil encapsulated using different polymer formulations and co-extrusion technology. **Food Bioprocess Technology**, v. 5(8), p. 3090-3102, 2012.

SUTTER, S. C.; BUERA, M. P.; ELIZALDE, B. E. Beta-carotene encapsulation in mannitol matrix as affected by divalent cations and phosphate anion. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 332, n. 1-2, p. 45-54, 2007.

SUZUKI, A.; MARUYAMA, H. Influence of liquid properties and operating variables on enrichment ratio in nonfoaming and foaming adsorptive bubble separation techniques. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 238, p.54-61, 2001.

TABILO-MUNIZAGA, G.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Rheology for the food industry. **Journal of Food Engineering**, v. 67, n. 1–2, p. 147-156, 2005.

THU, B.; SMIDSRØD, O.; SKJAK-BRİK, G. Alginate gels - Some structure-function correlations relevant to their use as immobilization matrix for cells. In: R.H. WIJFFELS, R. M. B. C. B. e TRAMPER, J. (Ed.). **Progress in Biotechnology**: Elsevier, v. 11, p.19-30, 1996.

TODD, R. D. Microencapsulation and flavour industry. **Flavour Industry**, v. 1, n. 11, p. 768-771, 1970.

TOLSTOGUZOV, V. B. Functional properties of food proteins and role of protein-polysaccharide interaction. **Food Hydrocolloids**, v. 4, n. 6, p. 429-468, 1991.

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

TURGEON, S. L.; SCHMITT, C.; SANCHEZ, C. Protein–polysaccharide complexes and coacervates. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 12, n. 4–5, p. 166-178, 2007.

UENOJO, M.; MARÓSTICA JUNIOR, M. R.; PASTORE, G. M. Carotenóides: propriedades, aplicações e biotransformação para formação de compostos de aroma. **Química Nova**, v. 30, p. 616-622, 2007.

VAN DEN BERG, L. et al. Physical Properties Giving the Sensory Perception of Whey Proteins/Polysaccharide Gels. **Food Biophysics**, v. 3, n. 2, p. 198-206, 2008.

VAN DE VELDE, F. et al. Visualisation of biopolymer mixtures using confocal scanning laser microscopy (CSLM) and covalent labelling techniques. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 31, n. 1-4, p. 159-168, 2003.

VAN DER VEN, C. et al. FTIR spectra of whey and casein hydrolysates in relation to their functional properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 6943–6950, 2002.

VARGA, C. M.; LASHERAS, J. C.; HOPFINGER, E. J. Initial breakup of a small-diameter liquid jet by a high-speed gas stream. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 497, p. 405-434, 2003.

VÉLEZ-RUIZ, J. Relevance of rheological properties in food process engineering. In: WELTI-CHANES, J.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V., *et al* (Ed.). **Engineering and Food for the 21st Century**. Boca Raton: CRC Press, 2002.

VELINGS, N. M.; MESTDAGH, M. M. Physico-chemical properties of alginate gel beads. **Polymer Gels and Networks**, v. 3, n. 3, p. 311-330, 1995.

VENUGOPAL, V. **Marine polysaccharides food applications**. New York: CRC Press, 2011.

VERHEUL, M.; ROEFS, S. P. F. M. Structure of whey protein gels, studied by permeability, scanning electron microscopy and rheology. **Food Hydrocolloids**, v. 12, n. 1, p. 17-24, 1998.

WALKENSTRÖM, P.; HERMANSSON, A.-M. High-pressure treated mixed gels of gelatin and whey proteins. **Food Hydrocolloids**, v. 11, n. 2, p. 195-208, 1997.

WEINBRECK, F. et al. Complex Coacervation of Whey Proteins and Gum Arabic. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 2, p. 293-303, 2003..

WICHCHUKIT, S. et al. Whey protein/alginate beads as carriers of a bioactive component. **Food Hydrocolloids**, v. 33, n. 1, p. 66-73, 2013.

WIELAND-BERGHAUSEN, S. et al. Comparison of microencapsulation techniques for the water-soluble drugs nitenpyram and clomipramine HCl. **Journal of Controlled Release**, v. 85, n. 1–3, p. 35-43, 2002.

YANG, N.; ASHTON, J.; KASAPIS, S. The influence of chitosan on the structural properties of whey protein and wheat starch composite systems. **Food Chemistry**, v. 179, p. 60-67, 2015.

YULE, A. J.; DUNKLEY, J. J. Atomization of melts for powder production and spray deposition, Oxford Series on Advanced Manufacturing, 397p., 1994.

XIE, H. et al. Basic properties of alginate/chitosan microcapsule surfaces and their interaction with proteins. **Journal of Controlled Release**, v. 152, Supplement 1, n. 0, p. e246-e248, 2011.

ZHANG, F. et al. Encapsulation of *Bifidobacterium bifidum* in improved alginate microcapsules to prolonging viability. **Advanced Materials Research**, v. 183-185, p. 1481-1485, 2011.