



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

**Diana Maria Cano Higuira**

**Microencapsulação de oleoresina de cúrcuma (*curcuma longa* L.) em misturas de goma arábica, maltodextrina e amido modificado**

**São José do Rio Preto  
2013**

**DIANA MARIA CANO HIGUITA**

**Microencapsulação de oleoresina de cúrcuma (*Curcuma longa* L.) em misturas de goma arábica, maltodextrina e amido modificado**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de concentração: Engenharia de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus São José do Rio Preto.

**BANCA EXAMINADORA**

**Profa. Dra. Vânia Regina Nicoletti Telis**

Professora Titular

UNESP – São José do Rio Preto

Orientadora

**Profa. Dra. Cassia Roberta Malacrida**

Professora Associada

UNESP – Assis

**Profa. Dra. Renata Valeriano Tonon**

Pesquisadora

EMBRAPA – Rio de Janeiro

São José do Rio Preto, 02 de Abril de 2013

Diana Maria Cano Higuira

Microencapsulação de oleoresina de Cúrcuma (*Curcuma longa* L.) em misturas de goma arábica, maltodextrina e amido modificado / Diana Maria Cano Higuira. - São José do Rio Preto: [s.n.], 2013.

87 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Vânia Regina Nicoletti Telis  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Eficiência de encapsulação. 2. Oleoresina de cúrcuma. 3. Biopolímeros. 4. Cor. 5. Morfologia I. Nicoletti, Telis Vânia Regina II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU – 664.09

*Dedico este trabalho para minha mãe Olga em Colômbia e meu filho Gustavo, são a força que me move todos os dias e minha inspiração para continuar com meu projeto de vida.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todas as bênçãos na minha vida, saúde, estudo e amor.

A minha querida mãe Olga Maria Higuita e meu irmão Martin Eduardo Espinosa Higuita, pelo amor e apoio incondicional aos meus estudos.

À família Higuita, pela ajuda em todos esses anos de minha vida.

Aos meus amigos Pepe, Vivi, Angélica, Carolina, Juliane, André, Ariadne, Daniele, Johan, Luz Shirley, Mary Luz, Olga Lucia, Luz Dary, Rigoberto, Miriam, Diego, Dona Neuza, Apolonia sempre tenho vocês presentes, por toda ajuda, pelos conselhos e por compartilhar momentos especiais comigo.

Aos técnicos, Luiz, Ginaldo, Jesuino pelo apoio no projeto.

Newton, você tem um espaço no meu coração não tenho como pagar a você todo o que tem feito por mim e minha família. Cassia, pela ajuda, escuta no laboratório, conselhos e por compartilhar seu conhecimento comigo.

À minha orientadora Vânia Regina Nicoletti Telis, pela assessoria, formação acadêmica, paciência e amizade.

À UNESP, ao Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, aos professores/as Javier Telis Romero, José Francisco Lopes Filho, Maria Aparecida Mauro, João Claudio, Roger Darros, por suas contribuições durante as disciplinas de estudos e principalmente na etapa de qualificação.

À doutora Miriam Dupas Hubinger e a estudante de doutorado Vanessa pela ajuda com as análises no laboratório na Unicamp.

À Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo, FAPESP, pelo financiamento do projeto através do processo 2009/13033-9.

Aos meus professores da Universidade de Antioquia, Medellín, Colômbia, pela grande formação que me brindaram durante minha graduação.

Em especial à pessoa que sempre me impulsiona a continuar Harvey Alexander Villa Vélez, pela amizade, carinho, cumplicidade, amor, quem é e será um exemplo de vida para mim.

*“Cuando nos acostumbramos a distinguir de una manera prudente los deseos que podemos realizar de aquellos otros cuya efectividad no estriba en nuestra voluntad, tenemos todo lo que queremos porque nunca aspiramos a las cosas que se hallan fuera de nuestro alcance.”*

*Descartes.*

## RESUMO

A cúrcuma (*Cúrcuma longa* L.), também conhecida como açafrão, é uma planta originária do sudeste asiático, pertencente à família das Zingiberaceae. Depois de secos, os rizomas da cúrcuma podem ser submetidos a processos de extração, dando origem a óleos essenciais ou ao seu principal pigmento, a curcumina, um corante amarelo usado na indústria de alimentos para conferir cor e sabor e, na indústria farmacêutica, por seu caráter anticancerígeno e antioxidante. A curcumina é solúvel em etanol e em outros solventes orgânicos, porém é insolúvel em meio aquoso, além de apresentar instabilidade em relação a diversos fatores físicos e ambientais, como exposição à luz, pH básico e altas temperaturas. Com o duplo propósito de aumentar a estabilidade do pigmento e de suas propriedades funcionais, seja durante seu armazenamento ou durante a vida de prateleira dos alimentos nos quais seja utilizado como ingrediente, bem como facilitar sua utilização em meios aquosos, os objetivos deste projeto de pesquisa foram: estudar o processo de microencapsulação da oleoresina de cúrcuma através do seu recobrimento por uma matriz polimérica solúvel em água, à base de misturas binárias ou ternárias de goma arábica (GA), maltodextrina(MD) e amido modificado(AM), avaliar as propriedades físico-químicas e funcionais das microcápsulas obtidas e estudar a estabilidade do pigmento microencapsulado frente à luz, pH e temperatura. Para atingir tais objetivos foram avaliadas diferentes formulações da matriz encapsulante, as proporções da matriz encapsulante e oleoresina mais adequadas ao processo, bem como as condições de secagem por liofilização e por aspersão (*spray drying*) sobre a eficiência de encapsulação e sobre a morfologia, solubilidade e estabilidade das microcápsulas obtidas. As formulações selecionadas para o teste de estabilidade foram E4(100% GA), E9(0,75MD:0,25 AM) e E2 TER(1/3MD:1/3GA:1/3AM). De acordo com as análises feitas de morfologia as amostras secas por *spray drying* apresentaram forma circular, enrugadas, sem rachaduras nem fissuras e as amostras liofilizadas não apresentaram forma definida e o tamanho das partículas foi variável. Com relação a retenção de curcumina, a mistura que melhor resultado deu foi a terciária, enquanto para conservação da cor as amostras liofilizadas foram todas adequadas desde os parâmetros h e cromaticidade. Os tamanhos de partículas encontrados para ambos os processos de secagem foram típicos, valores entre 10 a 21 µm para as amostras secas por *spray drying* e 400 a 630 µm para as amostras liofilizadas. No estudo logrou-se determinar uma boa mistura de polímeros que protegesse a oleoresina de cúrcuma permitindo substituir parte da goma arábica.

**Palavras-chave:** *Eficiência de encapsulação, oleoresina de cúrcuma, biopolímeros, cor, morfologia, distribuição de tamanho de partícula, secagem.*

## ABSTRACT

Curcuma (*Curcuma longa* L.) known as Turmeric, is a plant native to Southeast Asia, belonging to the Zingiberaceae family. After drying, turmeric rhizomes can be subject to extraction processes, yielding essential oils or their main pigment, curcumin, a yellow dye used in food and pharmaceutical industry, due to their color and flavor, anticancer and antioxidant character, respectively. Curcumin is soluble in ethanol and others organic solvents, but is insoluble in aqueous medium. It's instable against different physical and environmental factors such as exposure to light, high temperatures and basic pH. With the dual purpose of increasing the stability of the pigment and functional properties during storage and shelf life and, to facilitate their use in aqueous media, was proposed the study of the microencapsulation process of curcumin oleoresin coated by matrix polymeric binary - ternary, composed by Arabic gum, maltodextrin and starch modified. For this, were studied the physico-chemical and functional properties of the microcapsules and the stability in several conditions of light, pH and temperature. Different formulations of the encapsulating matrix were proposed, to evaluate the best proportions in the freeze-drying and spray drying process. Parameters as encapsulation efficiency, morphology, solubility and stability of the microcapsules were obtained. The ratios selected for the stability test were E4 (100 GA), E9 (0.75 MD: 0.25 AM) and E2 B (1/3MD: 1/3GA: 1/3AM). In the morphology analyses, the spray-drying process showed samples with circular shape, wrinkled, no cracks or fissures and, for the freezing-drying process, can see samples with no definite shape and size particles variable. Ternary matrix by spray-drying process show the best retaining results of oleoresin curcumin, and the freezing-drying process show the best results to color conservation. The size particle show values ranging of 10.0 to 21  $\mu\text{m}$  to spray-drying and 400 to 630  $\mu\text{m}$  for freezing-drying process. In the study, was established a good polymer blends that protect the turmeric oleoresin allowing replace part of Arabic gum.

**Keywords:** encapsulation efficiency, turmeric oleoresin, biopolymers, color, morphology, size particle distribution, spray-drying.

**SUMÁRIO**

<b>RESUMO</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>SUMÁRIO</b> .....	iii
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	vi
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	vii
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
2.1. Material ativo - oleoresina de cúrcuma.....	6
2.2. Agentes encapsulantes.....	8
2.2.1. Goma Arábica.....	8
2.2.2. Amido modificado.....	9
2.2.3. Maltodextrina.....	10
2.3. Métodos de microencapsulação.....	11
2.3.1. Microencapsulação por secagem por aspersão (spray drying).....	11
2.3.1.1. Atomização.....	17
2.3.1.2. Tamanho de gotícula e distribuição de tamanho.....	17
2.3.1.3. Separação do ar úmido do produto seco.....	17
2.3.2. Microencapsulação por liofilização.....	18
2.3.2.1. Etapa de congelamento.....	19
2.3.2.2. Primeira etapa de secagem (secagem primária).....	20
2.3.2.3. Secagem secundária.....	20
2.4. Emulsões.....	20
2.4.1. Caracterização da emulsão.....	21
2.5. Caracterização das microcápsulas.....	22
2.5.1. Distribuição de tamanho de partícula.....	23
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	25
3.1. Materiais.....	25
3.2. Métodos.....	25
3.2.1. Avaliação das melhores condições de secagem no processo por spray drying.....	25
3.2.1.1. Preparação das amostras e secagem por spray drying.....	25

3.2.1.2. Determinação de umidade - Método AOAC 926.12 (1997).....	26
3.2.1.3. Rendimento.....	26
3.2.2. Otimização das formulações da matriz encapsulante (goma arábica, maltodextrina e amido modificado quanto à eficiência de encapsulação.....	27
3.2.2.1. Preparo da emulsão.....	27
3.2.2.2. Secagem por aspersão.....	29
3.2.2.3. Secagem por liofilização.....	30
3.3.3. Caracterização das microcápsulas obtidas.....	30
3.2.3.1. Eficiência de encapsulação nas amostras secas por aspersão.....	30
3.2.3.2. Determinação de curcumina presente na superfície das microcápsulas.....	30
3.2.3.3. Determinação de curcumina total.....	31
3.2.3.4. Determinação de curcumina nas amostras liofilizadas.....	31
3.2.3.5. Solubilidade.....	32
3.2.3.6. Estudo de estabilidade das microcápsulas.....	32
3.2.3.7. Medidas de cor.....	33
3.2.3.8. Distribuição de tamanho de partícula.....	33
3.2.3.9. Morfologia das microcápsulas.....	34
3.2.3.10. Análise estatística.....	34
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>35</b>
4.1. Avaliação das melhores condições de secagem no processo por spray drying (temperatura de entrada, velocidade do ar de secagem e fluxo de alimentação do produto).....	35
4.2. Otimização das formulações da matriz encapsulante (goma arábica, maltodextrina e amido modificado) quanto à eficiência de encapsulação.....	43
4.3. Estudo de estabilidade das microcápsulas.....	48
4.4. Medidas da cor.....	51
4.5. Distribuição de tamanho de partícula.....	56
4.6. Morfologia das cápsulas.....	58
4.6.1. Microscopia eletrônica de varredura para amostras secas por aspersão.....	58
4.6.2. Microscopia eletrônica de varredura para amostras secas por liofilização.....	59
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>62</b>
<b>6. SUGESTÕES.....</b>	<b>64</b>

<b>7. BIBLIOGRAFIA</b> .....	65
<b>ANEXOS</b> .....	74

**ÍNDICE DE TABELAS**

<b>Tabela 3.1.</b> Delineamento composto central rotacional.....	26
<b>Tabela 3.2.</b> Delineamento simplex centroide para otimização da matriz encapsulante.....	27
<b>Tabela 3.3.</b> Composição das emulsões preparadas com goma arábica e maltodextrina.....	28
<b>Tabela 3.4.</b> Composição das emulsões preparadas com amido modificado e goma arábica.....	28
<b>Tabela 3.5.</b> Composição das emulsões preparadas com maltodextrina e amido modificado.....	28
<b>Tabela 3.6.</b> Composição das emulsões preparadas com maltodextrina, goma arábica e amido modificado.....	29
<b>Tabela 4.1.</b> Resultados obtidos do planejamento experimental para rendimento e umidade....	36
<b>Tabela 4.2.</b> Análise de variância para a resposta Rendimento.....	37
<b>Tabela 4.3.</b> Coeficiente de regressão para rendimento.....	37
<b>Tabela 4.4.</b> Análise de variância para a resposta umidade.....	40
<b>Tabela 4.5.</b> Coeficiente de regressão para umidade.....	40
<b>Tabela 4.6.</b> Resultados obtidos do planejamento experimental para Eficiência em encapsulação, % Rendimento, % Solubilidade.....	44
<b>Tabela 4.7.</b> Análise de variância para resposta eficiência de encapsulação.....	45
<b>Tabela 4.8.</b> Coeficientes de regressão para eficiência em encapsulação.....	45
<b>Tabela 4.9.</b> Análises de variância para resposta rendimento.....	47
<b>Tabela 4.10.</b> Coeficientes de Regressão para rendimento.....	47
<b>Tabela 4.11.</b> Retenção amostras spray drying.....	49
<b>Tabela 4.12.</b> Retenção amostras liofilização.....	50
<b>Tabela 4.13.</b> Parâmetros de cor* das microcápsulas de oleoresina de cúrcuma secas por <i>spray drying</i> e armazenadas a 25 °C sob incidência de luz.....	51
<b>Tabela 4.14.</b> Parâmetros de cor* das microcápsulas de oleoresina de cúrcuma secas por liofilização e armazenadas a 25°C sob incidência de luz.....	52
<b>Tabela 4.15.</b> Diâmetro médio D[4,3] das partículas obtidas por <i>spray drying</i> .....	57
<b>Tabela 4.16.</b> Diâmetro médio D[4,3] das partículas obtidas por liofilização.....	57

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1.</b> Estrutura de curcuminóides da cúrcuma ( <i>Cúrcuma longa</i> L.).....	7
<b>Figura 2.2.</b> Estrutura molecular da Goma arábica. A: Arabinosil; Radicais baseados em R1: Ramnose; R2: Ácido Glucurônico; R3: Arabinose.....	8
<b>Figura 2.3.</b> Representação esquemática das mudanças físicas nas gotas durante o processo de secagem por aspersão. (Desidratação I, II, III representa só estados arbitrários de desidratação, $\mu$ = viscosidade, $T_g$ = temperatura de transição vítrea, $T_{\text{superfície}}$ = temperatura da superfície da partícula seca.).....	14
<b>Figura 2.4.</b> Comportamento da temperatura de transição vítrea e da viscosidade do produto durante a secagem por aspersão.....	16
<b>Figura 2.5.</b> Princípio de funcionamento de um contador de partículas por difração de laser.....	23
<b>Figura 4.1.</b> Diagrama de Pareto para rendimento.....	38
<b>Figura 4.2.</b> Superfície de resposta para as interações dos parâmetros em rendimento (a) temperatura de entrada e vazão de alimentação, (b) temperatura de entrada e fluxo de ar e (c) vazão de alimentação e fluxo de ar.....	39
<b>Figura 4.3.</b> Diagrama de Pareto para umidade.....	41
<b>Figura 4.4.</b> Superfície de resposta para as interações dos parâmetros em umidade (a) temperatura de entrada e vazão de alimentação, (b) temperatura de entrada e fluxo de ar, e (c) vazão de alimentação e fluxo de ar.....	42
<b>Figura 4.5.</b> Diagrama de Pareto para eficiência de encapsulação.....	46
<b>Figura 4.6.</b> Superfície de resposta triangular para eficiência em encapsulação.....	46
<b>Figura 4.7.</b> Diagrama de Pareto para rendimento.....	46
<b>Figura 4.8.</b> Superfície de resposta triangular para rendimento.....	48
<b>Figura 4.9.</b> Estabilidade luz encapsulados por aspersão E4 (100 GA), E9 (0.75 MD: 0.25 AM), E2TER (0.33MD:0.33GA:0.33AM).....	49
<b>Figura 4.10.</b> Estabilidade luz encapsulados por liofilização E4(100 GA), E9(0.75 MD: 0.25 AM), E2 TER (0.33 MD: 0.33 GA: 0.33AM).....	50
<b>Figura 4.11.</b> Alterações globais de cor nos encapsulados por spray drying durante estocagem a 25 °C com exposição à luz.....	52
<b>Figura 4.12.</b> Alterações globais de cor nos encapsulados por liofilização durante estocagem a 25°C com exposição à luz.....	53

<b>Figura 4.13.</b> Ângulo de tom das diferentes microcápsulas de oleoresina de cúrcuma produzidas por aspersão e liofilização.....	54
<b>Figura 4.14.</b> Cromaticidade das diferentes capsulas com oleoresina de cúrcuma tratadas por aspersão e liofilização.....	55
<b>Figura 4.15.</b> Fotos das amostras em três estágios do tempo do estudo de estabilidade.....	55
<b>Figura 4.16.</b> Distribuição de tamanho de partículas obtidas por spray drying E4(100 GA), E9(0.75 MD: 0.25 AM), E2TER (0.33 MD: 0.33 GA: 0.33AM).....	56
<b>Figura 4.17.</b> Distribuição de tamanho de partículas obtidas por liofilização E4(100 GA), E9(0.75 MD: 0.25 AM), E2 TER (0.33 MD: 0.33 GA: 0.33AM).....	57
<b>Figura 4.18.</b> Micrografias das partículas resultantes da secagem por aspersão, produzidas com diferentes proporções de material de parede (aumento de 2000x).....	58
<b>Figura 4.19.</b> Micrografias das partículas resultantes da secagem por aspersão, produzidas com diferentes proporções de material de parede (aumento de 5000x).....	59
<b>Figura 4.20.</b> Micrografias das partículas resultantes da liofilização, produzidas com diferentes proporções de material de parede (aumento de 200x).....	60
<b>Figura 4.21.</b> Micrografias das partículas resultantes da liofilização, produzidas com diferentes proporções de material de parede (aumento 500x).....	60
<b>Figura 4.22.</b> Micrografias das partículas resultantes da liofilização, produzidas com diferentes proporções de material de parede (aumento 1000x).....	61

## 1. INTRODUÇÃO

As oleoresinas são misturas de compostos como óleos voláteis, materiais resinosos e graxos não voláteis, pigmentos e outros ingredientes ativos, extraídos por solventes adequados. O uso de oleoresinas tem aumentado significativamente na indústria de alimentos, especialmente em alimentos congelados, semiprontos e suplementos de alimentos, como molhos e cremes, pela facilidade de processamento e por serem livres de contaminação microbiana (CHASSAGNEZ; CORRÊA; MEIRELES, 1997).

A oleoresina de cúrcuma, extraída dos rizomas da *Curcuma longa* L., tem como função principal colorir e, como função secundária, fornecer aroma condimentado a determinados alimentos, como mostarda e picles. O pigmento fenólico presente na cúrcuma, denominado curcumina, é um corante amarelo muito suscetível à luz e instável em pH maior que 7 (CECILIO et al., 2000).

A cor é um atributo de fundamental importância para ingredientes e produtos alimentícios e desempenha um importante papel sob o ponto de vista sensorial e de aceitação por parte dos consumidores. De acordo com sua origem, os pigmentos alimentícios podem ser classificados como: naturais, idênticos aos naturais ou sintéticos (SOWBHAGYA et al., 2005). As fortes restrições impostas pelo mercado ao uso de corantes sintéticos têm motivado sua crescente substituição por pigmentos naturais. No entanto, além de mais caros que os sintéticos, os pigmentos naturais são muito instáveis quimicamente (AZEREDO, 2005).

Oleoresinas extraídas de especiarias proporcionam melhor sabor e aroma aos alimentos processados do que seus óleos voláteis. No entanto, apesar de conter antioxidantes naturais, as oleoresinas de especiarias são sensíveis à luz, calor e oxigênio, e apresentam curta vida de prateleira se não estocadas adequadamente. Além disso, as oleoresinas são imiscíveis em meio aquoso, o que dificulta o uso em matrizes alimentícias aquosas, e apresentam perda de flavor quando adicionadas a alimentos que sofrem processamento térmico (KANAKDANDE; BHOSALE; SINGHAL, 2007).

A oleoresina da cúrcuma também sofre degradação oxidativa. Vários de seus pigmentos se decompõem por exposição ao oxigênio; os grupos hidroxila são convertidos a cetonas instáveis, que por sua vez se decompõem em compostos incolores de cadeias curtas (KSHIRSAGAR et al., 2009). Tais dificuldades podem ser superadas pela microencapsulação da curcumina ou da oleoresina de cúrcuma.

A microencapsulação pode ser definida como um processo no qual uma membrana

envolve pequenas partículas de sólido, líquido ou gás com o objetivo de proteger o material das condições adversas do meio, tais como luz, umidade, oxigênio e interações com outros compostos, estabilizando o produto, aumentando a vida útil e promovendo a liberação controlada do encapsulado em condições pré-estabelecidas (SANTOS; TRINDADE; GROSSO, 2005).

O material a ser encapsulado pode ser o alimento como um conjunto, ou uma determinada classe de compostos (ingredientes ou aditivos), embora esta última aplicação seja mais frequente. A aplicação mais conhecida da encapsulação em alimentos é a proteção de compostos de aroma, que podem ser perdidos por evaporação, oxidação ou interações com outros compostos. As técnicas de encapsulação e liberação controlada constituem uma forma de proteger esses compostos. O encapsulante deve ser capaz de formar uma cobertura de alta barreira a compostos orgânicos, promovendo boa retenção de voláteis e protegendo o núcleo contra a ação do oxigênio atmosférico (AZEREDO, 2005).

Embora os estudos de encapsulação já se encontrem em estágio avançado com relação aos compostos de aroma, ainda são limitados em relação a outras classes de compostos. De acordo com Giese (SANTOS; TRINDADE; GROSSO, 2005), os pigmentos páprica, urucum e cúrcuma são mais estáveis na forma encapsulada do que na forma livre.

Trabalhos publicados sobre a microencapsulação de oleoresinas, incluindo alho, páprica, curcuminoides e curcumina, sugerem o uso de goma arábica, emulsificantes e diluentes como materiais de parede (KSHIRSAGAR et al., 2009).

O material usado como matriz encapsulante deve ter boa solubilidade em água, propriedades emulsificantes, ser passível de secagem e apresentar baixa viscosidade mesmo numa alta concentração de sólidos. Geralmente uma única matriz encapsulante não possui todos esses requisitos e esforços têm sido realizados no sentido de encontrar misturas adequadas de biopolímeros em diferentes proporções (KAUSHIK; ROOS, 2008).

A goma arábica é o material mais frequentemente utilizado como material de parede para microencapsulação de aromas devido à sua solubilidade, baixa viscosidade, características de emulsificação e boa retenção de compostos voláteis (MADENE et al., 2006). Por outro lado, a goma arábica é relativamente cara e sua disponibilidade e custo estão sujeitos a flutuações de mercado, de modo que se recomenda a busca por alternativas de substituição, senão total, pelo menos parcial por materiais de menor custo e maior disponibilidade (CHARVE; REINECCIUS, 2009; KAUSHIK; ROOS, 2008; MADENE et al., 2006). Esse fato justifica a mistura da goma arábica com a maltodextrina e/ou amido

modificado, carboidratos de baixo custo e grande disponibilidade.

O amido é um material abundante e barato, entretanto não possui grupos hidrofóbicos, não exercendo, portanto, praticamente nenhum efeito emulsificante. Além disso, soluções de amido apresentam viscosidades elevadas, não sendo apropriadas para a maioria dos processos de encapsulação. Assim, os amidos utilizados para microencapsulação devem ser modificados quimicamente por meio de hidrólise parcial seguida da reação com um componente hidrofóbico. Um composto comumente utilizado para esta reação é o octenil-succinato, resultando em um polímero com boa solubilidade em água e excelente retenção de voláteis (AZEREDO, 2005; SHAHIDI; HAN, 1993).

As maltodextrinas podem ser consideradas como amidos pré-gelatinizados levemente hidrolisados por processo enzimático (CHRONAKIS, 1998). Devido à sua baixa viscosidade a altas concentrações, as maltodextrinas têm sido testadas para o uso na encapsulação por atomização. Além disso, elas possuem baixo custo e apresentam baixa higroscopicidade, evitando, assim, a aglomeração de partículas (SHAHIDI; HAN, 1993).

Vários métodos de microencapsulação de ingredientes alimentícios podem ser utilizados, entre eles a liofilização e a secagem por aspersão (*spray drying*), os quais oferecem excelente retenção do material encapsulado (KAUSHIK; ROOS, 2008).

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar a microencapsulação de oleoresina de cúrcuma utilizando misturas binárias ou ternárias de goma arábica, maltodextrina e amido modificado como matrizes encapsulantes e empregando como métodos de secagem a liofilização e a aspersão (*spray drying*).

Para cumprir com o objetivo geral, são propostos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar as condições de processo por *spray drying* mais adequadas para secagem das microcápsulas, considerando a temperatura e velocidade do ar de secagem e fluxo de alimentação do produto,
- Otimizar as formulações da matriz encapsulante (goma arábica, maltodextrina e amido modificado) quanto à eficiência de encapsulação,
- Estudar as propriedades das microcápsulas obtidas, avaliando sua solubilidade, morfologia, distribuição de tamanho, cor e estabilidade à luz.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

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

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

Segundo Shahidi e Han (1993), existem diversas técnicas de microencapsulação usadas comercialmente, sendo estas divididas em três grupos: métodos físicos (atomização, liofilização, extrusão, co-cristalização), químicos (polimerização interfacial, polimerização *in situ*, inclusão molecular) e físico-químicos (coacervação, inclusão em lipossomas). A escolha do método depende de uma série de fatores como: tamanho de partículas requerido, propriedades físicas e químicas do núcleo e material de parede, aplicação do produto final, mecanismos desejados de liberação, escala de produção e custo (AZEREDO, 2005).

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

faixa de 0,2 a 5.000  $\mu\text{m}$ , macrocápsulas quando possuem tamanhos superiores a 5.000  $\mu\text{m}$ , e nanocápsulas quando são menores que 0,2  $\mu\text{m}$  (AZEREDO, 2005; DESAI; PARK, 2005). As faixas de tamanhos de partículas produzidas por diferentes métodos de encapsulação são as seguintes (BARBOSA-CÁNOVAS; JULIANO, 2005):

- spray drying: 20-150  $\mu\text{m}$ ;
- extrusão centrífuga: 125-3000  $\mu\text{m}$ ;
- fluidização: 50-10000  $\mu\text{m}$ ;
- extrusão: 700-6000  $\mu\text{m}$ ;
- coacervação: 1-500  $\mu\text{m}$ ;

No caso de emulsões secas por *spray-dryer*, um dos parâmetros determinantes da qualidade do produto é a quantidade de óleo não-encapsulado. No caso de microencapsulação de óleos essenciais e óleos nutracêuticos, ricos em ácidos graxos poliinsaturados, o material de recheio não encapsulado é particularmente passível de oxidação (DRUSCH; BERG, 2008). Dessa maneira, a eficiência de microencapsulação tem sido usada como uma importante medida para garantir a qualidade dos óleos microencapsulados (AHN et al., 2008).

A composição do agente encapsulante, o qual é basicamente um material com capacidade para formar filmes, é o principal determinante das propriedades funcionais das microcápsulas. Os materiais utilizados como encapsulantes pertencem a três categorias (SHAHIDI; HAN, 1993):

- carboidratos (amido, maltodextrinas, xarope de milho, dextrana, sacarose, ciclodextrinas, carboximetilcelulose, metilcelulose, etilcelulose, goma acácia, ágar, alginato de sódio, carragena);
- lipídeos (ceras, parafina, cera de abelha, ácido triesteárico, diglicerídeos, monoglicerídeos, óleos, gorduras, óleos hidrogenados);
- proteínas (glúten, caseína, gelatina, albumina, hemoglobina, peptídeos).

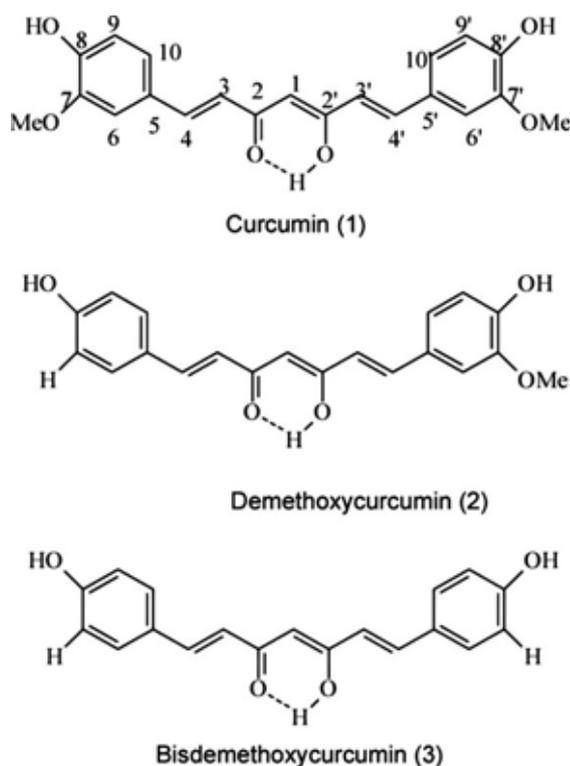
A capacidade dos carboidratos de absorver voláteis do ambiente ou de retê-los fortemente durante o processo de secagem tem importantes aplicações na encapsulação de aromas, tornando-os os materiais de maior emprego como agentes encapsulantes (CHARVE; REINECCIUS, 2009; SHAHIDI; HAN, 1993).

A microencapsulação de pigmentos engloba o desenvolvimento da tecnologia e do processo. Têm havido alguns progressos nesta área devido à atuação das empresas fornecedoras de pigmentos destinados a todos os campos de aplicação, incluindo pigmentos sintéticos e naturais. A microencapsulação envolve aprisionamento completo das partículas do pigmento em uma rede protetora, que isola e estabiliza o pigmento dos fatores que comumente causam a perda da cor, como a luz, ou de fatores que podem causar oxidação ou instabilidade, como contato com o oxigênio ou mudanças de pH. No caso dos pigmentos, mais do que no caso de outros ingredientes, o mecanismo de liberação é, frequentemente, uma das limitações a serem consideradas. O aspecto visual do alimento no ponto de compra, ou antes do consumo tem importância fundamental. A proteção fornecida pela encapsulação depende da matriz encapsulante, da eficiência do recobrimento e do momento exato da liberação do pigmento, a qual pode ocorrer por solubilização, mudanças de temperatura ou fratura das microcápsulas. Para que o pigmento mantenha sua função de conferir cor ao produto mesmo quando as microcápsulas estejam íntegras, a matriz encapsulante deve ser transparente e as microcápsulas devem ser muito pequenas. Diversos materiais de parede são convenientes para encapsulação de pigmentos, incluindo carboidratos, gomas, fosfolípidos e proteínas. A microencapsulação é uma área de grande potencial para a proteção de pigmentos, sejam eles sintéticos, idênticos aos naturais, ou naturais. Com o contínuo avanço na disponibilidade de novos materiais e novas tecnologias, espera-se que, no futuro, a maioria dos pigmentos passe a ser protegida pela microencapsulação (DOWNHAM; COLLINS, 2000).

### **2.1. Material ativo - oleoresina de cúrcuma**

O princípio corante da cúrcuma foi isolado no século 19 e foi denominado curcumina. A denominação “curcuminóides” se refere a um grupo de compostos fenólicos presentes na cúrcuma, os quais são quimicamente relacionados a seu principal ingrediente, a curcumina. Três curcuminóides foram isolados da cúrcuma: curcumina, desmetoxi-curcumina e bis-desmetoxi-curcumina, mostrados na Figura 2.1. A avaliação de curcuminóides totais pode ser feita em extrato alcoólico dos rizomas em pó por medida da densidade óptica em seu comprimento de onda de máxima absorbância, 420 a 425 nm. A curcumina é um pó cristalino amarelo-laranja, insolúvel em água e éter, mas solúvel em etanol e ácido acético glacial. Estudos mostram que a curcumina é um agente bactericida e protege contra o câncer, pois

inibe a peroxidação lipídica (MARTINS et al., 2013). A cúrcuma também fornece de 2 a 6 % de óleo volátil, composto principalmente das cetonas sesquiterpênicas turmerona e ar-turmerona (CHASSAGNEZ; CORRÊA; MEIRELES, 1997; JAYAPRAKASHA; RAO; SAKARIAH, 2005).



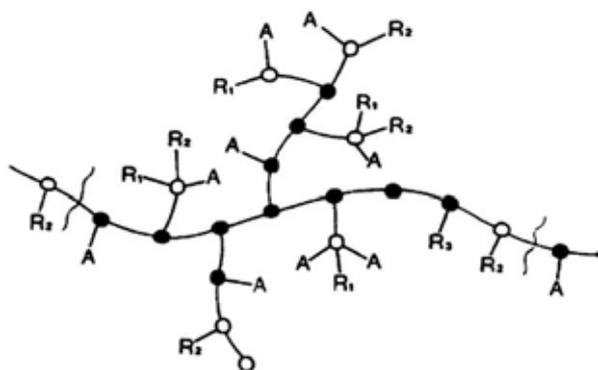
**Figura 2.1.** Estrutura de curcuminóides da cúrcuma (*Cúrcuma longa* L.) (JAYAPRAKASHA; RAO; SAKARIAH, 2005).

Alguns estudos demonstram que a curcumina é instável em pH maior que 7, sendo que a faixa de pH entre 4 e 7 é a que proporciona maior estabilidade à molécula, enquanto que em pH superior a 7, a velocidade de degradação é significativamente maior (WANG et al., 2009). Em relação à temperatura, observou-se que até 100 °C não houve perda significativa de curcumina. Entretanto, a 125 °C a degradação do pigmento pode atingir até 15,25 % em relação aos teores iniciais. No entanto, a luz é apontada como o fator de maior significância sobre a degradação da curcumina, sendo responsável por cerca de 30 % de perda do pigmento após 30 dias de exposição, enquanto se constatou apenas 1,80 % de degradação pela ação exclusiva do oxigênio (CECILIO et al., 2000)

## 2.2. Agentes encapsulantes

### 2.2.1. Goma Arábica

A goma arábica é um biopolímero obtido do exsudado da árvore acácia, da família *Leguminosae*, originária do Egito e de uso milenar. Esta goma é amplamente utilizada como aditivo alimentar. A estrutura química da goma arábica corresponde a um complexo polissacarídeo que contém pequenas quantidades de material nitrogenado. O polissacarídeo é uma cadeia ramificada, com massa molar que pode variar de 47.000 a 3.000.000 g/mol como pode ser observado na Figura 2.2. O material nitrogenado é de caráter proteico e corresponde a até 10% da massa total. Dessa forma, a goma arábica é denominada como um complexo proteico-arabinogalactano. A fração proteica é constituída por 400 resíduos aminoacídicos, com 18 aminoácidos diferentes, dos quais 50 % correspondem a hidroxiprolina, serina e prolina, e se considera que, muito provavelmente, a união ao polissacarídeo ocorra pela hidroxiprolina unida a resíduos de arabinose.



**Figura 2.2.** Estrutura molecular da Goma arábica. A: Arabinosil; Radicais baseados em R1: Ramnose; R2: Ácido Glucurônico; R3: Arabinose. Adaptado desde (ISLAM et al., 1997).

A goma arábica possui características estruturais que lhe permitem ser adsorvida em superfícies lipofílicas, atuar como colóide protetor e, ainda, como um bom agente formador de películas; adicionalmente, apresenta baixa viscosidade e comportamento newtoniano em concentrações inferiores a 35 %. De fato, a goma arábica é um dos materiais formadores de película mais efetivos para microencapsulação (KAUSHIK; ROOS, 2007; LOPERA et al., 2009).

Quimicamente, a goma arábica é um sal neutro ou levemente ácido, constituída por uma mistura complexa de sais (íons cálcio, magnésio e potássio) do ácido arábico (BUFFO et al., 2002; PRAKASH; JOSEPH; MANGINO, 1990).

Esta goma é inodora, quase insípida, insolúvel em álcool etílico, mas solúvel em água e apresenta baixa viscosidade quando comparada a outros polissacarídeos de massa molar similar. Sabe-se que a goma é negativamente carregada acima de pH 2,2, e a baixos pHs (<2,2) a dissociação dos grupos carboxilas é suprimida. Este material de parede é considerado ideal para a encapsulação de gotículas de gordura, uma vez que satisfaz os papéis tanto de agente tensoativo e de matriz de secagem (IZYDOREZYK; CUI; WANG, 2005; TONON; GROSSO; HUBINGER, 2011). Os produtos obtidos com a goma arábica como material de parede não são higroscópicos, têm rápida dispersão e liberação do produto (recheio) sem afetar a viscosidade destes (BEMILLER; WHISTLER, 2000).

Devido à eficiência de encapsulação, a goma arábica tem sido usada normalmente para encapsular lipídios (GHARSALLAOUI et al., 2007), no entanto, o custo e o fornecimento limitado restringem o uso de goma arábica como agente encapsulante (KRISHNAN; KSHIRSAGAR; SINGHAL, 2005).

### **2.2.2. Amido Modificado**

Uma nova abordagem para melhorar as propriedades de encapsulação de materiais de parede comuns consiste em modificações químicas de hidratos de carbono. Por exemplo, alguns amidos modificados têm propriedades tensoativas e são amplamente utilizados no processo de microencapsulação (ROJAS, 2011).

O mercado de amidos tem crescido e se aperfeiçoado nos últimos anos, levando à busca de produtos com características específicas, que atendam às exigências da indústria. Os amidos em sua forma natural apresentam desvantagens para o uso industrial, tais como insolubilidade em água fria e retrogradação. (SILVA et al., 2008) A fim de dar algumas capacidades emulsionantes às moléculas de amido, as cadeias laterais de ácido succínico lipofílico são inseridos em amido para a produção de amidos modificados (TESCH; GERHARDS; SCHUBERT, 2002). Os materiais de parede baseados em amido modificado levam à retenção de voláteis muito boa e a valores baixos de óleo não encapsulado na superfície das partículas de pó (DRUSCH et al., 2007). A produção de amidos modificados é uma alternativa que vem sendo utilizada com o objetivo de superar uma ou mais limitações

dos amidos nativos. As modificações alteram as propriedades do amido, aumentando sua utilidade nas aplicações industriais (SILVA et al., 2008).

Amidos modificados por ácidos são obtidos pela adição de uma pequena quantidade de ácido numa suspensão do amido nativo, a qual é aquecida a temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização, produzindo amido hidrolisado. Quando o nível desejado de cadeias hidrolisadas é obtido, a mistura é então neutralizada e o amido é filtrado e posteriormente seco. A hidrólise ácida na cadeia do amido resulta numa estrutura mais desintegrada e, conseqüentemente, em cadeias de menor massa molar. Essa hidrólise ácida implica em grânulos de amido mais facilmente solúveis em água fervente (BELITZ; GROSCHE, 1999) que se desintegram quando cozidos, fornecendo uma pasta de baixa viscosidade quando aquecida e de elevada viscosidade no gel final em comparação ao amido nativo (HERMANSSON; SVEGMARK, 1996).

Segundo Singh et al., (2010) quando as moléculas de amido são aquecidas em excesso de água, a estrutura cristalina é rompida e as moléculas de água formam pontes de hidrogênio entre a amilose e a amilopectina, expondo seus grupos hidroxila e causando um aumento no poder de inchamento e na solubilidade do grânulo. O poder de inchamento e a solubilidade variam de acordo com a fonte do amido, fornecendo evidências da interação entre as cadeias de amido dentro dos domínios amorfos e cristalinos. A extensão destas interações é influenciada pela proporção amilose: amilopectina e pelas características dessas moléculas (distribuição e massa molar, grau e comprimento de ramificações e conformação).

O uso de amidos modificados como material de parede na encapsulação de oleoresinas já foi estudado em outros trabalhos, com bons resultados (KANAKDANDE; BHOSALE; SINGHAL, 2007; VAIDYA; BHOSALE; SINGHAL, 2006).

### **2.2.3. Maltodextrina**

Maltodextrinas são oligossacarídeos, produzidas a partir de amido, que têm equivalentes de dextrose (DE) de menos de 20, onde este termo é usado para descrever o grau de hidrólise do amido e massa molar média (LANGRISH; CHAN; KOTA, 2007).

Consistem de unidades de  $\beta$ -D-glucose unidas principalmente por ligações glicosídicas (1 $\rightarrow$ 4) e são usualmente classificadas de acordo com seu grau de equivalência em dextrose (DE). O DE de uma maltodextrina determina sua capacidade redutora e é inversamente proporcional à sua massa molar média (BEMILLER; WHISTLER, 2000).

As maltodextrinas são principalmente usadas como carreador ou encapsulante em materiais difíceis de secar e para reduzir a pegajosidade e os problemas de aglomeração durante o armazenamento, melhorando a estabilidade do produto (BHANDARI; HARTEL, 2005; ROOS; KAREL, 1991).

Esses materiais também são largamente utilizados porque apresentam uma boa relação custo/benefício, além de apresentarem um *flavor* brando e baixa viscosidade em altas concentrações (CLAUDE; UBBINK, 2006).

O uso da maltodextrina como um auxiliar de secagem tem dado bons resultados em termos de minimização da deposição nas paredes, mesmo para as melhores condições de secagem (LANGRISH; CHAN; KOTA, 2007).

### **2.3. Métodos de microencapsulação**

#### **2.3.1. Microencapsulação por secagem por aspersão (*spray drying*)**

A secagem é tradicionalmente definida como uma operação unitária que converte um líquido, material de alimentação sólido ou semi-sólido em um produto sólido de teor de umidade significativamente menor (MASTERS, 1997).

No caso da secagem por aspersão, um requisito principal para o sucesso da operação é a redução do teor de umidade de uma gotícula de líquido para um nível de secagem que impediria a partícula de aderir a uma superfície sólida, por exemplo, quando a partícula colide com a superfície. A velocidade de secagem das partículas deve ser tal que, no intervalo de tempo decorrido desde que a partícula deixa o atomizador até o momento que colide com as paredes do secador, a partícula esteja seca. A trajetória e a velocidade das partículas determina o tempo de secagem disponível.

A taxa de secagem e o tempo requerido de secagem são dependentes da temperatura do ar de secagem, do coeficiente de transferência de calor e do diâmetro da gota quando começa a secagem (BRENNAN, 2012). Uma taxa constante e uma fase de queda de velocidade de secagem também se manifestam em um processo de secagem por aspersão. As gotas úmidas deixam o atomizador e sua superfície perde água rapidamente. Os solutos solidificam e são aprisionados rapidamente em uma fase sólida, como uma casca na superfície de cada partícula. O diâmetro da partícula usualmente diminui à medida que avança a secagem. A formação da casca sólida constitui o estado de velocidade constante de secagem.

Quando a casca torna-se suficientemente grossa, passa a oferecer uma considerável resistência ao movimento da água do interior à superfície. A taxa de secagem das gotas é então controlada pela taxa de transferência de massa. A temperatura da partícula aumenta e o líquido no interior da partícula é vaporizado, exercendo pressão. Eventualmente, a porção de casca se rompe e o vapor é liberado. As partículas produzidas em um secador por aspersão consistem de formas esféricas ou fragmentos de esferas. Esta forma das partículas é a responsável pela excelente propriedade de reidratação dos produtos em pó secos por aspersão (TOLEDO, 2007).

A principal vantagem deste método é a sua capacidade para lidar com matérias susceptíveis ao calor, devido ao curto tempo de exposição ao ar quente (alguns segundos no máximo). Apesar da alta temperatura do ar (varia de 160-280 °C) na câmara de secagem, a evaporação rápida da água a partir do material de revestimento mantém a temperatura do núcleo (recheio) abaixo de 100°C. No entanto, existem algumas limitações para a utilização do processo de secagem por aspersão. O calor pode expulsar os componentes voláteis, que compõem a essência do aroma e também danificar o revestimento, causando microfissuras que podem levar à decomposição da cápsula, a retenção pobre do aroma, e alteração indesejável do flavor (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2005b).

Os produtos a serem secos por este processo podem ser classificados em dois grupos principais: produtos não pegajosos e os pegajosos. Esta classificação é estritamente relativa, já que alguns dos produtos não pegajosos vão apresentar um comportamento pegajoso sob certas condições. Os produtos do tipo não pegajoso podem ser secos em um secador de desenho mais simples. O produto obtido é relativamente menos higroscópico e com melhores propriedades de fluxo livre. Alguns exemplos de produtos secos não pegajosos são leite desnatado em pó, proteínas em pó e gomas em pó. Os produtos pegajosos são geralmente difíceis de pulverizar. Durante o processo de secagem podem manter-se como um xarope ou ficam aderidos na câmara de secagem. Alguns destes produtos são tão sensíveis às condições de secagem que alguns graus de variação na temperatura durante a secagem os transformam em pegajosos e sem fluxo. Para conseguir secar estes materiais, é preciso fazer modificações no secador ou adicionar algum material “transportador” (carreador) antes da secagem. Estes produtos não só podem causar problemas na secagem, mas também são muito suscetíveis à aglomeração durante o armazenamento. Alguns exemplos de tais produtos pegajosos são pós de sucos de frutas e vegetais, pó de mel, etc. (BHANDARI; DATTA; HOWES, 2007).

Na maioria dos casos, a secagem envolve a aplicação de energia térmica, o que faz com que a água seja evaporada. A secagem por aspersão envolve a atomização de uma matéria prima líquida contendo sólidos em suspensão, solução ou emulsão, e dirigindo essas gotículas resultantes da aspersão em um fluxo de ar quente (MASTERS, 1997; MURUGESAN; ORSAT, 2012). Durante esta secagem as gotículas são dispersas individualmente em um grande volume do secador, evitando-se aglomeração, embora as partículas com altos conteúdos de umidade sejam pegajosas, especificamente as que têm alto conteúdo de açúcar (GOULA; ADAMOPOULOS, 2012). A fase de atomização cria uma área de superfície molhada muito grande sob a forma de milhões de gotículas que, quando expostas ao ar quente dá como resultado altas taxas de transferência de calor e de massa (MASTERS, 1997).

Em direção às partes mais baixas do secador ou na zona de recirculação, as partículas são já sólidas e não deveriam estar juntas ou aglomeradas. No entanto, devido à presença de elevado teor de açúcar, a superfície das gotículas pode permanecer plástica por causa da elevada temperatura do produto, a qual é geralmente próxima à temperatura da saída. O grau de pegajosidade ou a consequência sobre a mudança estrutural do pó depende da diferença entre a temperatura do produto e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) (GOULA; ADAMOPOULOS, 2008) dos açúcares de baixa massa molar presentes, essencialmente de sacarose, glicose, e frutose (WANG; LANGRISH, 2009).

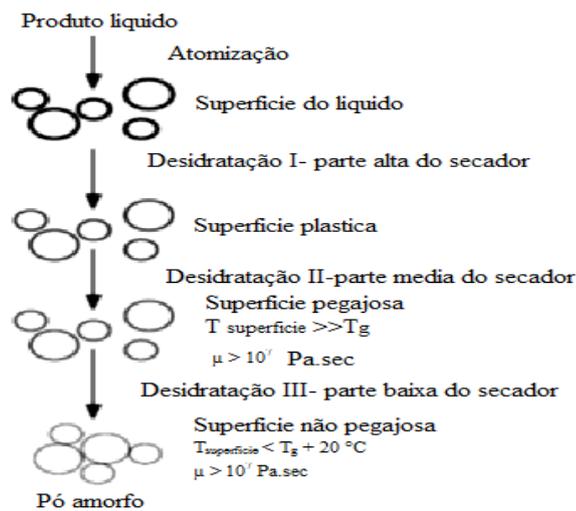
Quando as partículas estão a temperaturas mais elevadas do que a sua temperatura de transição vítrea, os materiais amorfos mudam desde um estado vítreo (viscosidade de  $10^{12}$  Pa.s) a um estado borrachoso ou gomoso (viscosidade de  $10^6$ - $10^8$  Pa.s) e tornam-se pegajosos (TRUONG, 2008). Quando a superfície da gota atinge o estado pegajoso, as colisões com qualquer superfície como paredes do secador ou outra partícula (pegajosa ou seca) podem levar à adesão, dependendo da velocidade, a força de ângulo, e tempo de contato (TURCHIULI et al., 2011). A temperatura deste ponto pegajoso é normalmente cerca de 10-20 °C acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

Consequentemente, este estado borrachoso é responsável pela coesão interpartículas ou aderência do material na superfície do secador. Na secagem por aspersão, as partículas ficam aderidas à parede e degradam-se, e/ou as partículas se aglomeram, afetando negativamente as propriedades de fluxo livre (TRUONG, 2008). Mas pode haver vantagem nessa situação, criando vínculos positivos entre partículas, contribuindo para a secagem e/ou à mudança de estrutura por aglomeração na secagem por aspersão (TURCHIULI et al., 2011).

A deposição de partículas na parede do secador é uma ocorrência regular na secagem por aspersão. Isto pode ser causado por (1) gotas grossas em contato com a parede por secagem insuficiente, (2) termoplasticidade do produto (baixa  $T_g$ ), (3) pó na superfície devido à geometria da superfície, rugosidade, e a forças eletrostáticas, e (4) acúmulo localizado como resultado de isolamento térmico insuficiente (perda de calor) e condensação do ar úmido. Acima de tudo, a viscosidade devido à termoplasticidade do material é o problema principal (BHANDARI; HARTEL, 2005).

A viscosidade não depende só das propriedades dos materiais, mas também das variáveis de entrada aplicadas no processo de secagem. Teoricamente, não deve haver nenhum problema de aderência se o tamanho da câmara for suficientemente grande, porém, devido a fatores econômicos, o tamanho do secador necessita ser limitado a uma escala adequada. Portanto, a viscosidade e a aderência precisam ser solucionadas por outros métodos que não o uso de uma câmara de secagem muito grande (TRUONG, 2008).

Uma secagem rápida das gotículas no processo de secagem por aspersão faz com que se dê um rápido aumento da viscosidade do material, o que prolonga o tempo necessário para o realinhamento das moléculas. Assim, a gotícula seca numa forma amorfa. A Figura 2.3 representa as grandes alterações que ocorrem durante a secagem por aspersão de um produto líquido, isto é, as mudanças de estado físico na medida em que passa através do secador a partir da solução de alimentação e, finalmente, atinge a forma sólida.

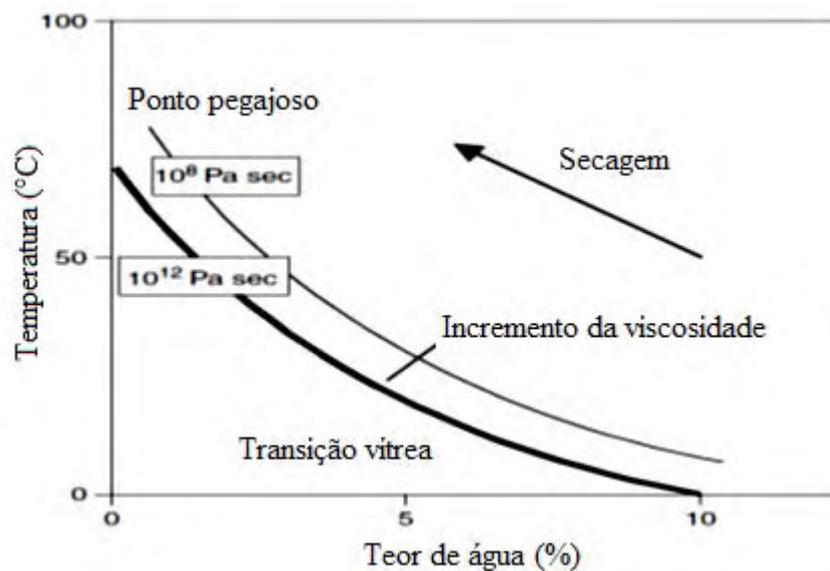


**Figura 2.3.** Representação esquemática das mudanças físicas nas gotas durante o processo de secagem por aspersão. (Desidratação I, II, III representa só estados arbitrários de desidratação,  $\mu$  = viscosidade,  $T_g$  = temperatura de transição vítrea,  $T_{\text{superfície}}$  = temperatura da superfície da partícula seca.) (BHANDARI; HARTEL, 2005).

Se a viscosidade do produto seco é menor que um nível crítico de cerca de  $10^6$ - $10^8$  Pa.s, ela pode permanecer como um xarope ou num estado gomoso mesmo a níveis de baixa umidade. Dependendo das características do produto e da composição e condições de secagem, a superfície das gotículas pode permanecer plástica, aderindo às paredes do secador ou permanecendo como um pó pegajoso, em vez de transformar-se em um pó relativamente de fluxo livre. Os problemas de viscosidade durante a secagem por aspersão de alimentos ricos em açúcar e ricos em ácidos orgânicos, tais como sucos de fruta, mel, alguns derivados de amido (xaropes de glicose/maltodextrina com maior valor de equivalente dextrose), soro de leite, açúcares e hidrolisados de proteínas e açúcares têm sido identificados. Durante a secagem destes produtos, eles podem manter-se como xarope ou aglomerar-se na parede da câmara do secador. A dinâmica de fluxo dentro do secador pode também influenciar a propriedade da viscosidade da gota. As partículas que são tangencialmente dirigidas para a parede do secador podem impactar e ficar facilmente na parede mesmo à temperatura de transição vítrea. Por outro lado, a inércia das partículas celulares e da energia cinética do ar em movimento pode causar a perda do ponto de contato das partículas da parede, o qual eventualmente resulta num incremento na temperatura de pegajosidade. Em geral, os efeitos dominantes das propriedades de formação de película do material juntamente com as condições dinâmicas de secador pode localmente elevar a temperatura acima da temperatura de transição vítrea (BHANDARI; DATTA; HOWES, 2007).

Para evitar a pegajosidade, as condições de processo devem ser tais que o produto (ou a superfície da gota) deve estar pelo menos abaixo da zona pegajosa no momento que a gota faz contato com a parede do secador. Por isso, é importante que as condições do processo correspondam ao produto a ser seco. As condições de entrada e saída devem ser equilibradas para se obter condições de umidade adequadas na saída. A utilização de temperatura elevada na saída reduz a umidade, mas isto pode aumentar a temperatura da partícula bem acima da zona de pegajosidade. Uma temperatura do ar de secagem demasiado baixa irá aumentar a umidade no produto e, assim, resulta num comportamento viscoso. Uma compensação nas condições de secagem é por tanto, necessária para minimizar o comportamento viscoso. Normalmente, uma temperatura de entrada do ar relativamente baixa é utilizada na secagem de produtos pegajosos com uma  $T_g$  baixa, este tipo comportamento pode ser observado na figura 2.4 (BHANDARI; DATTA; HOWES, 2007; BHANDARI; HARTEL, 2005).

Vários pesquisadores têm adicionado carreadores na secagem para produtos alimentares ricos em açúcar para aumentar a transição vítrea do material e reduzir os problemas de deposição na parede. Muitos destes auxiliares de secagem têm massas molares elevadas e alta temperatura de transição vítrea (BHANDARI; ADHIKARI, 2009).



**Figura 2.4.** Comportamento da temperatura de transição vítrea e da viscosidade do produto durante a secagem por aspersão (BHANDARI; HARTEL, 2005).

O projeto de um processo de secagem inclui o estabelecimento de condições “ideais” de operação que aumentem a recuperação do produto seco e que produzam um produto final com as especificações exigidas. A recuperação do produto é determinada principalmente pela eficiência de coleta de pó (GOULA; ADAMOPOULOS, 2008). O pó gerado é um sistema de matriz sob a forma de micropartículas (isto é, microsferas) exibindo uma morfologia esférica ou oca, dependendo da natureza do material de parede usado e as condições operacionais de secagem, tais como a temperatura de entrada, a concentração de sólidos, a taxa de fluxo de gás ou taxa de alimentação. As amostras de pó são geralmente heterogêneas e amorfas. Rendimentos globais de secagem por atomização em escala de laboratório são limitados, atingindo cerca de 50 % a 70 % (FILKOVÁ; HUANG; MUJUMDAR, 2006). Um dos principais índices de desempenho do *spray dryer* é a recuperação do produto. A perda de material em um sistema de secagem por aspersão é devida, principalmente, à adesão de gotas na parede do aparelho (GOULA; ADAMOPOULOS, 2010).

### **2.3.1.1. Atomização**

A atomização é a operação mais importante no processo de secagem por aspersão. Refere-se à formação de um pó ou suspensão de um líquido em um gás e a simultânea redução no tamanho de partícula. Na secagem por aspersão, a dispersão é formada dentro de um gás de secagem. Isto faz com que se formem áreas muito grandes (um metro cúbico de líquido atomizado em gotículas de tamanho médio de 100 µm dá 60.000 m<sup>2</sup> de superfície) que estão expostas ao gás de secagem. Esta grande área facilita a transferência de calor do gás de secagem para as partículas atomizadas, o que resulta em evaporação do solvente em segundos, e de transferência de massa de volta para a fase gasosa. Como resultado, o material de secagem nunca atinge a temperatura de entrada do gás de secagem (CAL; SOLLOHUB, 2010).

O tipo de atomizador não só determina a energia necessária para formar a aspersão, mas também a distribuição de tamanho e o tamanho das gotas e sua trajetória e velocidade, o qual depende do tamanho da partícula final. O design da câmara é também influenciado pela escolha do atomizador. O tamanho das gotículas estabelece a superfície de transferência de calor disponível e, portanto, a velocidade de secagem (GHARSALLAOUI et al., 2007).

### **2.3.1.2. Tamanho de gotícula e distribuição de tamanho**

A qualidade de pó seco é o fator mais importante que é consideravelmente afetado pelas condições de funcionamento do processo. O caráter do pó e a qualidade são normalmente determinados por processamento ou por exigências dos consumidores. Para a densidade bulk do pó seco, é necessário conhecer como o tamanho e a distribuição de tamanho das partículas são afetados por vários parâmetros. O tamanho de partícula e a distribuição estão relacionados com o tamanho das gotículas e sua distribuição de tamanho. Portanto, a previsão bem sucedida de um tamanho de gota permite controlar as propriedades do pó, segundo o desejado (OKOS et al., 2007).

### **2.3.1.3. Separação do ar úmido do produto seco**

Esta separação é muitas vezes feita através de um ciclone colocado fora do secador que reduz as perdas de produto na atmosfera: partículas mais densas são recuperadas na base

da câmara de secagem, enquanto os mais finos passam através do ciclone para ser separados do ar úmido. As alterações de tamanho de partícula e morfologia durante a secagem por aspersão estão relacionadas como o conteúdo de umidade e temperatura de secagem. Estas alterações são geralmente descritas pela teoria clássica de secagem (GHARSALLAOUI et al., 2007).

Atualmente, mais de 90 % de produtos encapsulados disponíveis no mercado são produzidos por secagem por aspersão. Este processo envolve geralmente a preparação de uma emulsão do material de interesse em uma matriz de encapsulamento (numa proporção de cerca de 1:4, respectivamente, numa base de peso seco), tendo em consideração que uma quantidade mínima de água, de preferência 40 % (peso úmido), deve ser incluída na formulação. Os materiais que compõem a matriz precisam ser solúveis em água, fazendo dos hidrocolóides uma boa escolha. A solubilidade em água da matriz é importante porque o material de estudo é projetado para ser libertado em contato com água. Desde que o bombeamento e a atomização do material de alimentação sejam contínuos, dois pré-requisitos são essenciais: baixa viscosidade e alta concentração de sólidos (50-70 %). A emulsão deve-se manter estável até a sua atomização. A matriz de encapsulamento não deve tornar-se pegajosa a temperaturas elevadas, de modo que um bom rendimento possa ser alcançado; após a fabricação, o produto não deve ser higroscópico. Além, dos requisitos anteriores, a cápsula deve ser capaz de resistir à evaporação e degradação durante o armazenamento e fornecer a liberação adequada do produto acabado. Todos estes requerimentos limitam a utilização de materiais de matriz. Maltodextrina, sólidos de xarope de milho, amidos modificados e goma acácia, são exemplos dos construtores de matriz adequados (NUSSINOVITCH, 1997; NUSSINOVITCH, 2003).

### **2.3.2. Microencapsulação por Liofilização**

A liofilização é um processo pelo qual um solvente (usualmente água) é removido de um gênero alimentício congelado ou uma solução congelada por sublimação do solvente e por desorção do solvente adsorvido (solvente não congelado), geralmente a pressão reduzida. A liofilização envolve as seguintes fases: (a) a fase de congelamento, (b) a fase de secagem primária, e (c) a fase de secagem secundária.

### 2.3.2.1. Etapa de congelamento

A fase de congelamento representa o primeiro passo no processo de separação da água e o desempenho do processo global de liofilização depende significativamente desta fase. O material a ser processado (por exemplo, suspensão, gel, solução líquida, ou gênero alimentício) é resfriado até uma temperatura (esta temperatura depende da natureza do produto), que é sempre inferior à temperatura de solidificação do sistema. Na prática, os materiais podem exibir um de dois tipos diferentes de comportamento de congelamento: (a) a fase líquida se solidifica repentinamente (formação eutética) a uma temperatura que depende da natureza dos sólidos na amostra, ou (b) a fase líquida não se cristaliza (formação de sistema vítreo), mas em vez disso, apenas se torna mais e mais viscosa até que finalmente toma a forma de um material muito rígido, altamente viscoso. No caso de (b), não existe uma temperatura eutética, mas uma temperatura de congelamento mínima. No final da etapa de congelamento já existe uma separação entre a água a ser removida (água congelada, sob a forma de cristais de gelo) e o soluto. Em muitos casos, no final da etapa de congelamento, cerca de 65 a 90 % do teor de água inicial (no início do congelamento) está no estado congelado, enquanto de 10 a 35 % da água inicial se encontra adsorvida à matéria seca. A forma dos poros, a distribuição de tamanho de poros, e conectividade de poros da rede porosa da camada seca formada pela sublimação da água congelada durante a fase de secagem primária dependem dos cristais de gelo que se formaram durante o estágio de congelamento; esta dependência é de extrema importância porque os parâmetros que caracterizam as taxas de transferência de calor e massa nas camadas secas são influenciados de forma significativa pela estrutura porosa das camadas secas (BRUTTINI; LIAPIS, 2006; LITCHFIELD; LIAPIS, 1979; LITCHFIELD; LIAPIS, 1982).

Se os cristais de gelo são pequenos e descontínuos, então a taxa de transferência de massa do vapor de água na camada seca pode ser limitada. Assim, o método e a taxa de congelamento, bem como a forma do recipiente da solução e da natureza do produto, são críticos para o curso de liofilização porque afetam a velocidade de secagem e qualidade do produto (BRUTTINI; LIAPIS, 2006).

### **2.3.2.2. Primeira etapa de secagem (secagem primária)**

A primeira etapa da secagem envolve a sublimação do gelo desde o produto congelado. Neste processo, i) o calor é transferido a partir da prateleira do liofilizador para a solução congelada através das paredes do recipiente e conduzido para a frente da sublimação, ii) o vapor de água formado passa através da porção seca do produto para a superfície da amostra, iii) o vapor de água é transferido a partir da superfície do produto através da câmara para o condensador, iv) os vapores de água condensam sobre o condensador. No final da etapa de sublimação é formada uma estrutura porosa, cujos poros correspondem aos espaços que foram ocupados por cristais de gelo (ABDELWAHED et al., 2006).

### **2.3.2.3. Secagem secundária**

A etapa de secagem secundária envolve a remoção de água que não congelou (água adsorvida ou ligada). Em um processo ideal de secagem, a fase de secagem secundária começa no fim da fase de secagem primária. Em um processo ideal, apenas água congelada deve ser removida durante a fase de secagem primária, enquanto que a água adsorvida deve ser removida durante a etapa de secagem secundária. A umidade ligada se faz presente devido aos mecanismos de (a) adsorção física, (b) adsorção química, e (c) água de cristalização. Considerando que a quantidade de água ligada é de cerca de 10 a 35% do teor de umidade total (65 a 90% de umidade total poderia ser a água livre que foi congelada e em seguida, removida por sublimação durante a fase de secagem primária), seu efeito sobre a taxa de secagem e o tempo global de secagem é muito significativo. O teor de umidade residual no material seco no final da etapa de secagem secundária, bem como a temperatura à qual o material seco é mantido em armazenamento, são fatores críticos na determinação da estabilidade do produto durante seu armazenamento (BRUTTINI; LIAPIS, 2006).

## **2.4. Emulsões**

Uma emulsão consiste de dois líquidos imiscíveis (normalmente óleo e água), com um dos líquidos disperso como pequenas partículas esféricas no outro. Na maioria dos alimentos, o diâmetro das gotas está normalmente entre 0,1 e 100  $\mu\text{m}$  (WALSTRA, 1996). As emulsões podem ser classificadas convenientemente de acordo com a distribuição de suas diferentes

fases. Um sistema que consiste de gotas de óleo dispersas em uma fase aquosa é chamado de emulsão óleo em água (O/A) (por exemplo, leite, creme de leite, maionese, bebidas, sopas), enquanto um sistema que consiste de gotas de água dispersas na fase óleo é chamado emulsão água em óleo (A/O). A substância ou solução que compõe a gota é chamada de fase dispersa, descontínua ou fase interna, enquanto que a substância que envolve as gotas é chamada de fase contínua ou externa (MCCLEMENTS, 2005).

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

O processo de formação de emulsões consiste na mistura de dois líquidos imiscíveis através de uma etapa de homogeneização, que pode ser dividida em duas categorias: homogeneização primária e secundária. A homogeneização primária é definida como a produção de uma emulsão diretamente a partir de dois líquidos imiscíveis, enquanto que a homogeneização secundária consiste na redução do tamanho de gotas já existentes em uma emulsão (MCCLEMENTS, 2005). Em algumas circunstâncias, partículas podem se combinar (coalescer) e formar partículas maiores (ROBINS; WATSON; WILDE, 2002).

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

#### **2.4.1. Caracterização da emulsão**

Uma das etapas chave na encapsulação por spray drying de óleos e flavors é o preparo da emulsão de alimentação. Essa emulsão constitui um importante parâmetro na determinação da retenção de voláteis e da quantidade de óleo na superfície do pó final encapsulado. Para a formação da emulsão são significativos: o total de sólidos, viscosidade, estabilidade, tamanho de partícula (ou de gota) e método de emulsificação (JAFARI et al., 2008).

O aumento da viscosidade da emulsão inicial pode ajudar na retenção de voláteis, devido à formação rápida de uma membrana semipermeável. Em relação à concentração de sólidos, o aumento da concentração é favorável até a obtenção de uma viscosidade ótima. Já a estabilidade da emulsão inicial influencia a eficiência de encapsulação de óleos e flavors: maior a estabilidade, maior a eficiência.

Além disso, alguns trabalhos têm mostrado que o tamanho das gotas da emulsão tem efeito considerável na eficiência de encapsulação de óleos e flavors durante a microencapsulação por secagem por atomização (JAFARI et al., 2008; SOOTTITANTAWAT et al., 2005).

## **2.5. Caracterização das microcápsulas**

O conhecimento e o entendimento das propriedades dos pós resultantes dos processos de encapsulação é essencial para otimizar processos, funcionalidades e reduzir custos. As propriedades físicas e químicas têm recebido muita atenção em diversas indústrias que trabalham com pós, tais como: farmacêuticas, alimentícias, metalúrgica, construção civil, entre outras.

As propriedades dos produtos alimentícios em pó podem ser classificadas em físicas e químicas. As propriedades físicas incluem o formato da partícula, densidade, porosidade, características da superfície, dureza, diâmetro e tamanho. Por outro lado, as propriedades químicas de um material alimentício estão relacionadas à composição do alimento e à sua interação com outras substâncias, como solventes ou componentes dentro de sua estrutura (BARBOSA-CÁNOVAS; JULIANO, 2005).

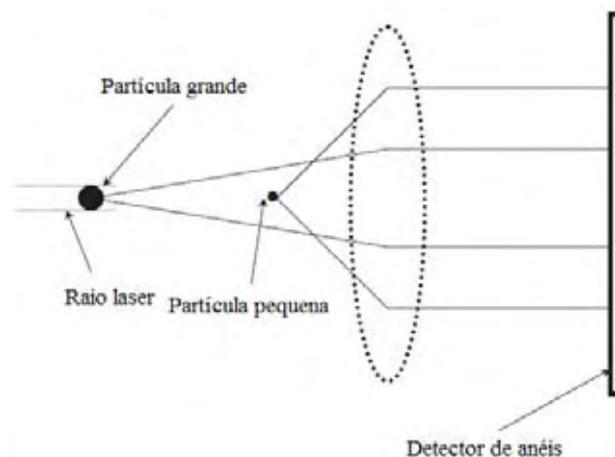
As medidas de tamanho de partícula são usadas para monitorar processos industriais. O desempenho de vários produtos depende do tamanho de partícula de forma crítica (ETZLER; DEANNE, 1997). A densidade é de fundamental importância para os estudos de propriedades do material e para processos industriais na determinação das condições de estocagem, processamento, embalagem e distribuição (BARBOSA-CÁNOVAS; JULIANO, 2005).

### 2.5.1. Distribuição de tamanho de partícula

A avaliação da distribuição de tamanho de partículas é um método comum em qualquer processo físico, mecânico ou químico, porque é diretamente relacionado com o comportamento do material e/ou propriedades físicas dos produtos. Os alimentos estão frequentemente na forma de partículas finas durante o processamento e comercialização. A densidade a granel, compressibilidade, e fluidez de um alimento em pó são altamente dependentes do tamanho de partícula e de sua distribuição.

Difração a laser é a técnica mais utilizada para a análise de tamanho de partícula. Instrumentos utilizados nesta técnica são considerados rápidos, reprodutíveis e fáceis de usar, sendo particularmente atraentes por sua capacidade de analisar partículas ao longo de uma ampla faixa de tamanho usando uma variedade de meios de dispersão, tais como líquidos ou fluxos de ar (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2005a).

O princípio básico de trabalho de tais instrumentos é mostrado na Figura 2.5. Em essência, a presença de partículas em um feixe de luz faz com que difração de luz e a distribuição de intensidade de luz para uma partícula esférica opaca única caia rapidamente à medida que o tamanho das partículas é reduzido. Esta ação resulta num conjunto de anéis de luz em raios diferentes em torno do feixe incidente.



**Figura 2.5.** Princípio de funcionamento de um contador de partículas por difração de laser (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2005a).

Quando um conjunto de tamanhos é iluminado, emerge um padrão semelhante, mas as partículas contribuem para a intensidade de mais do que um anel. Cada conjunto de anéis de difração é espaçado radialmente a uma distância essencialmente relacionada com um diâmetro

de partícula específico. Este padrão de dispersão da luz deve de ser complexo, a fim de determinar a distribuição de tamanho a partir da medição padrão dispersa.

As amostras representativas podem ser tão pequenas quanto 4-10 g de pós-secos e 1-2 g para suspensões líquidas. Durante um teste, o pó seco pode ser soprado através do feixe por meio de pressão e sugado para dentro de um aspirador de pó para evitar a dispersão de pó para o meio ambiente (pode resultar menor do que a dispersão com o meio de dispersão líquido). Partículas em suspensão podem ser medidas através da recirculação da amostra em frente do feixe de laser. Esta nuvem ou «conjunto» de partículas passa através de um feixe de luz laser amplia e dispersa a luz incidente sobre uma lente de Fourier.

A lente foca a luz dispersa para um conjunto de detectores e, usando um algoritmo de inversão, a distribuição de tamanho de partícula é inferida a partir dos dados recolhidos difratados da luz. O método produz rapidamente uma medição em menos de 1 min, e, assim, é idealmente adequado para as operações de controle do processo em que os resultados são necessários mais rapidamente e com atenção mínima do operador. Desenvolvimentos recentes no uso de técnicas de difração de laser permitem análise de partículas com tamanhos da ordem de sub-micron (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2005a).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

Os materiais empregados nesse trabalho foram:

- oleoresina de cúrcuma OC-500 (Baculerê, Olímpia, Brasil);
- goma arábica (GA) (Synth, São Paulo, Brazil);
- maltodextrina (MD) Mor-Rex ® 1910, com dextrose equivalente 10 (Corn Products, São Paulo, Brazil);
- amido de milho modificado enzimaticamente (AM) (Hi-Cap <sup>TM</sup> 100, National Starch, USA).

#### 3.2. Métodos

##### 3.2.1. Avaliação das melhores condições de secagem no processo de *spray drying*

O objetivo desta etapa do trabalho foi determinar o nível ótimo de três variáveis de processo, a saber: (A) temperatura de entrada do ar, (B) vazão de alimentação e (C) fluxo de ar de secagem. O planejamento estatístico adotado foi do tipo central composto rotacional e se encontra detalhado na Tabela 3.1. Foram feitos 18 ensaios e as análises de umidade e rendimento foram feitas em duplicata.

##### 3.2.1.1. Preparo das amostras e secagem por *spray drying*

Cerca de 15 g de Maltodextrina DE 10 (Mor-Rex® 1910) com umidade de  $(3,54 \pm 0,10)$  g/100g de matéria seca, foram dissolvidos em água deionizada para um volume final de 100 mL. Depois de obtida a solução, esta foi mantida sob agitação contínua durante toda a secagem, a qual foi feita em um secador modelo Mini Spray Dryer B-290 (Büchi, Suíça), cujas dimensões da câmara são: 110 cm de altura e 50 cm de largura, equipado com um bico de aspersão de 0,7 mm. A pressão do compressor de ar foi ajustada a 6 kgf/cm<sup>2</sup>. As demais condições foram alteradas de acordo com o delineamento experimental (Tabela 3.1), exceto para a aspiração, a qual foi mantida em 85 %. Os ensaios foram feitos na sala de secagem do

Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA) e no Laboratório de Medidas Físicas do mesmo departamento, na UNESP, campus de São José do Rio Preto.

**Tabela 3.1.** Delineamento composto central rotacional (DCCR).

Variáveis independentes		Faixa e níveis				
		+1,68	+1	0	-1	-1,68
Temperatura de entrada do ar (°C)	A	220	200,0	170,0	140	120
Vazão de Alimentação (mL/min)	B	5,0	4,2	3,0	1,8	1,0
Fluxo de Ar (L/h)	C	571,70	513,52	428,67	343,82	285,64

### 3.2.1.2. Determinação de umidade - Método AOAC 926.12 (1997)

Amostras de 2 a 5 g foram pesadas em cápsula de vidro, previamente tarada, e deixadas durante 6 horas em estufa a vácuo a 70°C, sob pressão reduzida a 100 mmHg (13,3 kPa). Em seguida as amostras foram resfriadas em dessecador até a temperatura ambiente e pesadas. Esse procedimento foi repetido até que a amostra atingisse peso constante. A umidade foi calculada como:

$$\%U(bu) = \frac{(peso\ amostra\ inicial) - (peso\ de\ amostra\ final)}{(peso\ amostra\ inicial)} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\%U(bs) = \frac{(peso\ amostra\ inicial) - (peso\ de\ amostra\ final)}{(peso\ amostra\ final)} \times 100 \quad (3.2)$$

onde:

%  $U(bu)$  = umidade em base úmida

%  $U(bs)$  = umidade em base seca

### 3.2.1.3. Rendimento

O rendimento do processo de secagem por aspersão foi determinado da pesagem do pó coletado na saída do secador e sua relação com a massa de matéria seca contida na amostra inicial, de acordo como:

$$\% \text{Rendimento} = \frac{\text{massa das partículas}_{b,s}}{\text{massa de matéria prima}_{b,s}} \times 100 \quad (3.3)$$

### 3.2.2. Otimização das formulações da matriz encapsulante (goma arábica, maltodextrina e amido modificado) quanto à eficiência de encapsulação

Na otimização das formulações foi utilizado um desenho simplex centroide com pontos axiais, de acordo como a Tabela 3.2.

**Tabela 3.2.** Delineamento simplex centroide para otimização da matriz encapsulante.

Ensaio	Maltodextrina	Goma Árabica	Amido modificado
E1	3/4	1/4	0
E2	2/4	2/4	0
E3	1/4	3/4	0
E4	0	1	0
E5	0	1/4	3/4
E6	0	2/4	2/4
E7	0	3/4	1/4
E8	0	0	1
E9	3/4	0	1/4
E10	2/4	0	2/4
E11	1/4	0	3/4
E TER 1	1/6	4/6	1/6
E TER 2	1/3	1/3	1/3
E TER 3	4/6	1/6	1/6
E TER 4	1/6	1/6	4/6

#### 3.2.2.1. Preparo da emulsão

Foram preparadas duas emulsões com materiais de parede puros (ensaios E4, E8), nove misturas binárias (ensaios E1, E2, E3, E5, E6, E7, E9, E10, E11) 4 misturas ternárias (ensaios E TER1, E TER 2, E TER3 e E TER4), de acordo com a Tabela 3.2. Nessas emulsões mantiveram-se constantes os teores de oleoresina de cúrcuma (15g/100 g de matéria seca proveniente dos polímeros de parede), de água (66 g/100g totais, aproximadamente) e total dos materiais formadores de parede (30 g de matéria seca proveniente dos polímeros de parede/100 g totais, aproximadamente). As quantidades adicionadas de cada polímero foram calculadas descontando-se sua respectiva umidade, como se observa nas tabelas 3.3 a 3.6.

**Tabela 3.3.** Composição das emulsões preparadas com goma arábica e maltodextrina.

Materiais	Ensaio, Goma arábica:Maltodextrina, %p/p							
	E1 (3/4:1/4)		E2 (2/4:2/4)		E3 (1/4:3/4)		E4 (1:0)	
	g	SS	g	SS	g	SS	g	SS
Goma arábica	49.76	45	33.17	30	15.96	15	66.38	60
Maltodextrina	15.95	15	31.92	30	47.88	45	0	0
Oleoresina de cúrcuma	9.12	9	9.09	9	9.12	9	9.26	9
Água deionizada	131.25	0	135.00	0	131.25	0	124.35	0
TOTAL (g)	206.08		209.18		204.22		199.99	
SST(g)	69		69		69		69	

SS: Sólidos solúveis; SST: Sólidos solúveis totais.

**Tabela 3.4.** Composição das emulsões preparadas com amido modificado e goma arábica.

Materiais	Ensaio, amido modificado: goma arábica, %p/p							
	E5 (3/4:1/4)		E6 (2/4:2/4)		E7 (1/4:3/4)		E8 (1:0)	
	g	SS	g	SS	g	SS	g	SS
Amido modificado	47.70	45	31.39	30	15.65	15	62.78	60
Goma arábica	16.57	15	33.17	30	49.77	45	0	0
Oleoresina de cúrcuma	9.18	9	9.13	9	9.18	9	9.30	9
Água deionizada	135.39	0	135.43	0	134.30	0	137.71	0
TOTAL (g)	208.85		209.13		208.91		209.79	
SST(g)	69		69		69		69	

SS: Sólidos solúveis; SST: Sólidos solúveis totais.

**Tabela 3.5.** Composição das emulsões preparadas com maltodextrina e amido modificado.

Materiais	Ensaio, maltodextrina: amido modificado, %p/p					
	E9 (3/4:1/4)		E10 (2/4:2/4)		E11 (1/4:3/4)	
	g	SS	g	SS	g	SS
Maltodextrina	47.88	45	31.94	30	15.96	15
Amido modificado	15.69	15	31.32	30	47.05	45
Oleoresina de cúrcuma	9.14	9	9.14	9	9.33	9
Água deionizada	136.02	0	136.33	0	137.16	0
TOTAL (g)	208.74		208.73		209.50	
SST(g)	69		69		69	

SS: Sólidos solúveis; SST: Sólidos solúveis totais.

**Tabela 3.6.** Composição das emulsões preparadas com maltodextrina, goma arábica e amido modificado.

Materiais	Ensaio, maltodextrina: goma arábica: amido modificado, %p/p							
	E1		E2		E3		E4	
	(1/6:4/6:1/6)		(1/3:1/3:1/3)		(4/6:1/6:1/6)		(1/6:1/6:4/6)	
	g	SS	g	SS	g	SS	g	SS
Maltodextrina	9.63	10	21.06	20	42.24	40	9.61	10
Goma arábica	42.35	40	21.16	20	10.27	10	10.26	10
Amido modificado	10.07	10	20.72	20	10.04	10	41.44	40
Oleoresina de cúrcuma	9.22	9	9.12	9	9.17	9	9.12	9
Água deionizada	128.7	0	137.2	0	137.34	0	138.8	-
	1		0				8	
TOTAL (g)	200.0		209.2		209.07		209.3	
	0		6				1	
SST(g)		69		69		69		69

SS: Sólidos solúveis; SST: Sólidos solúveis totais.

Os materiais de parede (GA, MD e AM) foram dispersos em água deionizada à temperatura ambiente ( $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ ) e misturados até a completa dissolução, no amido foi feita uma pregelatinização a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 30 minutos. Depois da dissolução, as suspensões foram deixadas em repouso à temperatura de refrigeração ( $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) por períodos de 20 a 24 h, de modo a assegurar completa hidratação dos polímeros. Após a hidratação, a oleoresina de cúrcuma foi emulsionada na suspensão usando um homogeneizador mecânico Ultra-Turrax T25 Basic (IKA, Wilmington, USA) operando a 18.000 rpm por 20 min em banho de gelo.

### 3.2.2.2. Secagem por aspersão

As emulsões foram secas usando o secador por aspersão já descrito no item 3.2.1.1 (B-290, Büchi, Switzerland). A pressão do compressor do ar foi ajustada a  $6\text{ kgf/cm}^2$  e as demais condições da secagem foram ajustadas com base nos resultados obtidos na etapa descrita no item 3.2.1: a velocidade do fluxo de ar foi 536 L/h, a velocidade do fluxo de alimentação foi 3,9 mL/min e a temperatura do ar de entrada foi  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

As amostras secas foram coletadas pela base do ciclone, embaladas em sacos plásticos herméticos de polietileno de baixa densidade, recobertas com papel alumínio e armazenadas em dessecador para futuras análises.

### 3.2.2.3. Secagem por Liofilização

As emulsões foram preparadas como descrito no item 3.2.2.1 e colocadas em bandejas de aço inoxidável com dimensões de 14 x 25 cm previamente forradas com papel alumínio. O congelamento foi efetuado a -40 °C por 24 horas em um freezer vertical (modelo FV-500, marca Liotop) e em seguida, as amostras foram introduzidas em um liofilizador de bandejas (Labconco, Bulk Tray Dryer, Kansas City). A secagem por liofilização foi feita a pressão de 4 Pa em duas etapas. A primeira etapa teve duração de 24 horas, durante a qual foi levada a cabo a sublimação da água congelada; a segunda etapa foi conduzida por 12 horas com acréscimo da temperatura a 40 °C, com a finalidade de retirar a água ligada remanescente após a primeira etapa.

Após a secagem o produto foi reduzido a pó em almofariz e as amostras secas foram embaladas em sacos plásticos herméticos de polietileno de baixa densidade, recobertas com papel alumínio e levadas a um dessecador para futuras análises.

### 3.3.3. Caracterização das microcápsulas obtidas

#### 3.2.3.1. Eficiência de encapsulação nas amostras secas por aspensão

A eficiência de encapsulação foi determinada pela razão entre a massa de óleo-resina efetivamente encapsulada e a quantidade de óleo-resina total adicionada à emulsão (Eq. 3.4):

$$\text{Eficiência de encapsulação} = \frac{(\text{Curcumina}_{total} - \text{Curcumina}_{superfície})}{\text{Curcumina}_{total}} \times 100 \quad (3.4)$$

Onde  $\text{Curcumina}_{total}$  é a massa total de curcumina adicionada à emulsão,  $\text{Curcumina}_{superfície}$  é a massa de curcumina não encapsulada presente na superfície das microcápsulas, determinada como descrito no item 3.2.3.2.

#### 3.2.3.2. Determinação de curcumina presente na superfície das microcápsulas

A quantidade de curcumina presente na superfície das partículas foi determinada usando um espectrofotômetro SP-220 (biospectro, Curitiba, Brazil). A curcumina presente na superfície das partículas foi extraída com metanol usando o método descrito por Kaushik e Roos(2007) com algumas modificações.

Aproximadamente 0,05 g de microcápsulas foram misturados com 15 mL de metanol em tubos plásticos com leve agitação manual. Em seguida foram colocados em uma centrífuga Z306 (HERMLE Labortechnik, Wehingen, Germany) por 20 min a  $10,414 \times g$  a 20 °C. A fase sobrenadante foi tomada e 0,4 mL adicionados a 3,6 mL de metanol. A quantidade de curcumina presente na mistura foi quantificada por leitura da absorbância a 425 nm. As determinações foram feitas por triplicata para cada uma das amostras.

### 3.2.3.3. Determinação de curcumina total

Aproximadamente 0,05 g de microcápsulas foram dissolvidos em 5 mL de água deionizada e levadas a banho termostático a 60 °C, sendo agitadas a cada 5 min usando um vortex V1 plus (BOECO, Hamburg, Germany). Esta operação foi repetida durante 40 min. Depois deste tempo foram adicionados 15 mL de metanol e foi feita uma última agitação no vortex. Em seguida a amostra foi centrifugada duas vezes a  $10,414 \times g$  por 10 min a 20 °C. Uma alíquota de 0,4 mL foi completada com 3,6 mL de metanol. A quantidade de curcumina presente na mistura foi quantificada por leitura da absorbância a 425 nm. As determinações foram feitas em triplicata para cada amostra.

Para a quantificação de curcumina foi construída uma curva de calibração utilizando padrão de curcumina (Acrós Organics, EUA), com pureza de 98 %, em concentrações de 0,000415 a 0,00581 mg/mL, nas mesmas condições descritas acima. Foi usado metanol como branco para prevenir o efeito da absorbância do metanol.

A partir da linearização da curva obteve-se a equação da curva de calibração (Eq. 3.5), apresentando coeficiente de correlação de 0,9954. Assim foi possível calcular a eficiência de encapsulação de cada amostra.

$$y = 147,61x + 0,0259 \quad (3.5)$$

### 3.2.3.4. Determinação de curcumina nas amostras liofilizadas

Para a extração da curcumina presente na amostra, realizou-se a extração da mesma através da lavagem das microcápsulas com metanol. Em um tubo plástico foram colocados ( $0,0174 \pm 0,002$  g) de amostra liofilizada, diluídas em 25 mL de metanol. Para aumentar a eficiência da lavagem a solução foi submetida a agitação mecânica por 5 min usando um

vortex V1 plus (BOECO, Hamburg, Germany). Em seguida a solução foi deixada em refrigeração por 12 horas e centrifugada duas vezes a  $10,414 \times g$  por 10 min a 20 °C. 0,4 ml de sobrenadante foi completada com 3,6 mL de metanol e a curcumina presente na mistura foi quantificada por leitura da absorbância a 425 nm.

A retenção nas amostras secas por aspersão e por liofilização foi calculada como (HUYNH et al., 2008):

$$\text{Retenção} = \frac{(\text{quantidade total de oleoresina no encapsulado})}{(\text{quantidade inicial de oleoresina na emulsão})} * 100 \quad (3.6)$$

### 3.2.3.5. Solubilidade

A solubilidade foi determinada seguindo procedimento descrito por Canocha(2005), onde 1 g de amostra foi adicionada a 100 mL de água destilada e agitada por 5 minutos em agitador mecânico com barra magnética. A solução foi filtrada com papel de filtro e uma alíquota de 20 mL do filtrado foi transferida para placa de Petri previamente tarada sendo, em seguida, aquecida em estufa a 105 °C por 5 horas. A porcentagem de solubilidade foi calculada por diferença de peso.

### 3.2.3.6. Estudo de estabilidade das microcápsulas

Amostras dos materiais encapsulados foram acondicionadas em embalagens de polietileno de baixa densidade, seladas e armazenadas em câmara de temperatura controlada a 25°C, sob incidência de luz a 3500 lux com uso de lâmpadas fluorescentes de 15 W, posicionadas a uma distância de 16 cm e distribuídas uniformemente pela câmara, assegurando que a iluminação atingisse todas as amostras igualmente. Para auxiliar nesse processo, as amostras foram movimentadas diariamente, retirando-se amostras para avaliação nos tempos 0, 1, 2, 3, 4, 6 e 8 semanas. No estudo de estabilidade, foram avaliados o conteúdo total de curcumina, umidade e cor. O conteúdo de curcumina total foi determinado seguindo metodologia descrita no item 3.2.3.3.

### 3.2.3.7. Medidas de cor

As análises de cor foram realizadas por medidas objetivas em colorímetro Hunter (D25-2, HunterLab, USA) com observador a 10° e iluminante D 65. Foram determinados o parâmetro L (luminosidade) e as coordenadas cromáticas a (+a = vermelho; -a = verde) e b (+b = amarelo, -b = azul). Esses parâmetros foram utilizados para calcular a saturação de cor (C), o ângulo de tonalidade cromática (h) e a diferença global de cor ( $\Delta E$ ) conforme as equações a seguir:

$$C = \sqrt{(a^2) + (b^2)} \quad (3.7)$$

$$h = \text{tg}^{-1} \left( \frac{b}{a} \right) \quad (3.8)$$

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (3.9)$$

### 3.2.3.8. Distribuição de tamanho de partícula

A distribuição do tamanho das microcápsulas foi determinada em um analisador de tamanho de partículas por difração a laser (Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltda., Inglaterra, Reino Unido) equipado com um Scirocco 2000 e utilizando a unidade de alimentação de pó seco, disponível no Laboratório de Medidas Físicas (Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP). Este equipamento pode detectar tamanhos de partícula variando de 0,02 a 2000  $\mu\text{m}$ . Ar seco foi utilizado como o agente dispersante. O diâmetro médio foi determinado baseando-se no diâmetro médio de uma esfera de mesmo volume (diâmetro de Brouckere D 4,3). Para essa análise, as amostras em pó aproximadamente 1 g foram colocadas na cavidade do porta-amostra até cobri-lo completamente. As análises para as partículas encapsuladas foram feitas em seis e sete repetições para as amostras obtidas por spray drying e por liofilização, respectivamente.

Na análise foi determinado o diâmetro médio de Sauter ( $D_{32}$  na Eq. (3.10)) que representa o diâmetro médio da superfície e é proporcional ao diâmetro médio volumétrico ( $D_{43}$  na Eq. (3.11)). A extensão (Eq. (3.12)) é também considerado como a largura ou a forma da distribuição de tamanhos.

$$D_{32} = \frac{\sum_i z_i D_i^3}{\sum_i z_i D_i^2} \quad (3.10)$$

$$D_{43} = \frac{\sum_i z_i D_i^4}{\sum_i z_i D_i^3} \quad (3.11)$$

$$Span = \frac{D(v,0.9) - D(v,0.1)}{D(v,0.5)} \quad (3.12)$$

onde  $D_{32}$  é o diâmetro médio da superfície;  $D_{43}$  é o diâmetro médio volumétrico; span apresenta a largura da distribuição do tamanho de partícula;  $z_i$  é o número de gotículas com diâmetro  $D_i$ ,  $d(v,10)$ ,  $d(v,50)$ , e  $d(v,90)$  são os diâmetros a 10, 50, e 90% de volume cumulativo, respectivamente.

### 3.2.3.9. Morfologia das microcápsulas

O estudo da morfologia das partículas foi realizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), no Laboratório de Caracterização Estrutural DEMa / UFSCar. As amostras foram fixadas em porta-amostras metálicos (stubs) com uma fita adesiva de dupla face condutora convencional. Em seguida, foram metalizadas com uma liga de ouro/paládio, em um metalizador Polaron SC7620 Sputter Coater (Ringmer, U.K.), a uma taxa de recobrimento de 0,51 Å/s, por 180 segundos, com corrente de 3-5 mA, 1 Volt e 2'10-2 Pa. As amostras foram então observadas em um microscópio eletrônico de varredura Magellan 400L XHR (SEM Electron Microscopy Ltd., US) operando com 5 kV. A aquisição das imagens foi realizada pelo LEO software, versão 3.01.

### 3.2.3.10. Análise estatística

A análise estatística dos resultados foi feita com auxílio do programa STATISTICA 7.0. Os resultados foram submetidos à análise de variância e analisados por meio de superfície de resposta para observar os efeitos principais e as interações presentes entre as variáveis dependentes e independentes.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Avaliação das melhores condições de secagem no processo por spray drying (temperatura do ar de entrada, velocidade do ar de secagem e fluxo de alimentação do produto)

Nessa etapa do trabalho, optou-se por realizar os ensaios com soluções de maltodextrina pura, uma vez que o spray dryer acabava de ser instalado no laboratório e ainda não havia experiência prévia sobre sua utilização. Assim, decidiu-se por realizar um estudo exploratório sobre as condições operacionais mais adequadas.

O estudo das melhores condições de secagem por aspersão foi realizado de acordo com o planejamento experimental central composto rotacional, com 18 ensaios, tendo como variáveis independentes a temperatura do ar de entrada, vazão volumétrica e fluxo de ar, conforme mostra a Tabela 4.1. Os resultados das respostas (% de rendimento e umidade) foram obtidos a partir dos ensaios experimentais.

De acordo com a Tabela 4.1, pode se observar que os maiores valores de rendimento foram obtidos nos ensaios 8 (temperatura de entrada: 200 °C, vazão de alimentação: 4,2 mL/min, e fluxo de ar: 513,52 L/h: %R = 83,38), 11 (temperatura de entrada: 170 °C, vazão de alimentação: 0,99 mL/min, e fluxo de ar: 428,67 L/h: %R= 82,66) e 14 (temperatura de entrada: 170°C, vazão de alimentação: 3,0 mL/min, e fluxo de ar: 571,7 L/h: %R= 83,60), todos com valores de umidade baixos e em condições de secagem diferentes, alguns deles no ponto central.

Para a análise estatística do planejamento, foram analisados os efeitos lineares, quadráticos e de interação dos fatores sobre as respostas. Também foram estimados os erros experimentais e a significância estatística ( $p \leq 0.05$ ). Através da análise de variância (ANOVA), avaliou-se numericamente a significância e a falta de ajuste da regressão dos fatores, pelo teste  $F$  com 95% de confiança ( $p \leq 0.05$ ).

**Tabela 4.1.** Resultados obtidos do planejamento experimental para rendimento e umidade.

Ensaio	Variáveis codificadas			Dado complementar	Resposta observada
	T entrada (°C)	Vazão de alimentação (mL/min)	Fluxo de ar (L/h)	T saída (°C)	Rendimento (%) <sup>b,s</sup>
1	140,0 ± 2	1,8	343,82	86 ± 2	59,27 ± 0,65
2	200,0 ± 2	1,8	343,82	106 ± 2	41,81 ± 0,25
3	140,0 ± 2	4,2	343,82	79,4 ± 2	50,72 ± 1,61
4	200,0 ± 2	4,2	343,82	108 ± 2	32,70 ± 1,67
5	140,0 ± 2	1,8	513,52	84,6 ± 2	78,47 ± 2,11
6	200,0 ± 2	1,8	513,52	107,6 ± 2	80,42 ± 0,17
7	140,0 ± 2	4,2	513,52	63,5 ± 2	75,44 ± 0,57
8	200,0 ± 2	4,2	513,52	95,6 ± 2	83,48 ± 0,33
9	120 ± 2	3,0	428,67	63,5 ± 2	67,47 ± 0,55
10	220,0 ± 2	3,0	428,67	117 ± 2	78,42 ± 1,81
11	170,0 ± 2	1,0	428,67	105,5 ± 2	82,76 ± 0,15
12	170,0 ± 2	5,0	428,67	93,6 ± 2	70,21 ± 0,86
13	170,0 ± 2	3,0	285,64	103,5 ± 2	32,76 ± 0,60
14	170,0 ± 2	3,0	571,7	80,5 ± 2	83,70 ± 2,15
15	170,0 ± 2	3,0	428,67	92,5 ± 2	74,91 ± 0,10
16	170,0 ± 2	3,0	428,67	92 ± 2	75,12 ± 2,03
17	170,0 ± 2	3,0	428,67	91 ± 2	73,65 ± 0,06
18	170,0 ± 2	3,0	428,67	92 ± 2	73,28 ± 2,36

As Tabelas 4.2, 4.3 e a Figura 4.1 ilustram os resultados estatísticos (análise de variância, coeficientes de regressão e diagrama de Pareto) obtidos para a resposta %Rendimento, respectivamente. Estes resultados mostram que o fluxo de ar tem um efeito sobre a resposta, incluindo uma interação significativa com a temperatura, sendo que o  $R^2 = 0,9244$  indica a existência de variabilidade nos dados experimentais com um  $p \leq 0,05$ . A vazão de alimentação também pode ser considerada com um fator importante, pois é significativa no nível de 90% de confiança.

**Tabela 4.2.** Análise de variância para a resposta Rendimento.

<b>ANOVA</b>		<b>R= 0,9418</b>			
<b>FONTE DE VARIAÇÃO</b>	<b>SQ</b>	<b>Gl</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
(1) Fluxo de Ar (L)	3492,56	1	3492,56	115,121	<b>0,0000<sup>a</sup></b>
(2) Temperatura de entrada (L)	3,699	1	3,699	0,10562	0,7535
(3) Vazão de alimentação(L)	109,775	1	109,775	3,1347	0,1146
<b>Fluxo de Ar (Q)</b>	<b>613,603</b>	<b>1</b>	<b>613,60</b>	<b>17,5221</b>	<b>0,0030<sup>a</sup></b>
Temperatura de entrada (Q)	40,489	1	40,489	1,1562	0,3136
Vazão de alimentação (Q)	3,768	1	3,768	0,1076	0,7513
<b>1L x 2L</b>	<b>258,446</b>	<b>1</b>	<b>258,446</b>	<b>7,38021</b>	<b>0,0263<sup>a</sup></b>
1L x 3L	39,148	1	39,148	1,1179	0,3212
2L x 3L	3,869	1	3,869	0,1101	0,748136
Erro puro	280,151	8	35,019		
Total	4815,4	17			

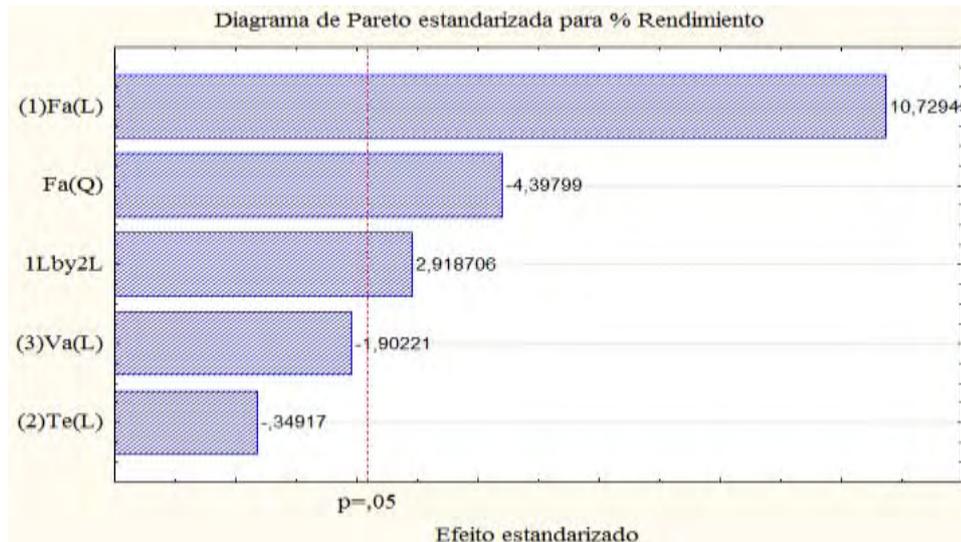
<sup>a</sup> Significativo ao nível de 5%. *SQ*: soma quadrática, *GL*: grau de liberdade, *MQ*: média quadrática. Valores tabelados de *F* a  $p \leq 0.05$

**Tabela 4.3.** Coeficiente de regressão para rendimento.

<b>REGRESSÃO</b>		<b>R=0,9418</b>	
<b>FATORES</b>	<b>Regressão</b>	<b>Erro padrão</b>	
Constante	-33,7012	105,2769	
(1) Fluxo de Ar (L)	0,5695	0,2502	
(2) Temperatura de entrada (L)	-0,3556	0,7441	
(3) Vazão de alimentação (L)	-12,6751	15,0224	
Fluxo de Ar (Q)	-0,0010	0,00021	
Temperatura de entrada (Q)	-0,0020	0,0019	
Vazão de alimentação (Q)	-0,3815	1,1629	
1L x 2L	0,0022	0,0008	
1L x 3L	0,0217	0,0205	
2L x 3L	0,0193	0,0581	

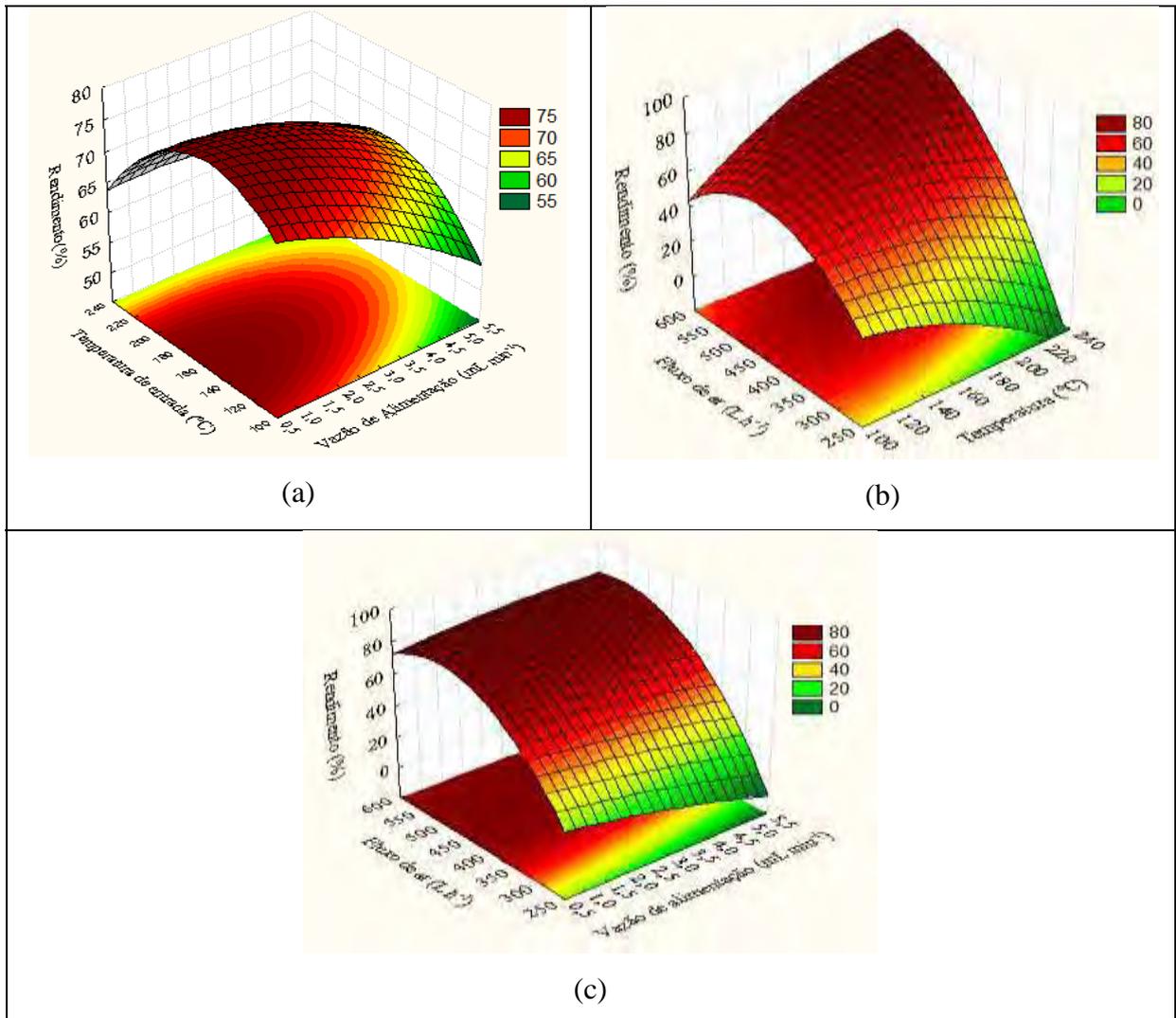
O modelo matemático para o rendimento no processo de secagem é representado pela seguinte equação:

$$\% \text{ Rendimento} = -33,7012 - 0,3556 \times \text{Temperatura de entrada} - 12,6751 \times \text{Vazão de Alimentação} + 0,5695 \times \text{Fluxo de Ar} + 0,0022 \times \text{Temperatura de entrada} \times \text{Fluxo de Ar} - 0,00010 \times \text{Fluxo de Ar}^2$$



**Figura 4.1.** Diagrama de Pareto para rendimento.

Graficamente (Figura 4.2) pode-se observar que as melhores condições para obter um rendimento alto através da secagem de maltodextrina (15%) apresentam-se em temperaturas altas (Figura 4.2a, 4.2b) com uma alta ou baixa vazão de alimentação, mas com uma alta interação ou dependência com o fluxo de ar. Na Figura 4.2c, pode-se observar que o rendimento aumenta com o aumento do fluxo de ar desde o ponto central (428,67 L/h até aproximadamente 549,88 L/h ou mais), independentemente da vazão de alimentação.



**Figura 4.2.** Superfície de resposta para as interações dos parâmetros em rendimento (a) temperatura de entrada e vazão de alimentação, (b) temperatura de entrada e fluxo de ar e (c) vazão de alimentação e fluxo de ar.

As Tabelas 4.4, 4.5 e Figura 4.3 ilustram os resultados estatísticos (análise de variância, coeficientes de regressão e diagrama de Pareto) obtidos para a resposta (% Umidade, respetivamente). Estes resultados mostram que não existe uma tendência nos efeitos lineares, apenas no termo quadrático da temperatura, sendo que o  $R^2 = 0,7121$  indica a existência de variabilidade nos dados experimentais com um  $p \leq 0.05$ . O termo quadrático da vazão de alimentação também poderia ser considerado significativo no nível de 95% de confiança

**Tabela 4.4.** Análise de variância para a resposta umidade.

<b>ANOVA</b>		<b>R= 0,7122</b>			
<b>FONTE DE VARIACÃO</b>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
(1) Fluxo de ar(L)	0,08798	1	0,08798	0,118	0,7394
(2) Temperatura de entrada (L)	0,7094	1	0,7094	0,957	0,3566
(3) Vazão de alimentação(L)	0,2556	1	0,2556	0,345	0,5733
Fluxo de ar(Q)	0,0031	1	0,0031	0,004	0,9499
<b>Temperatura de entrada (Q)</b>	10,099	1	10,099	13,621	<b>0,0061<sup>a</sup></b>
Vazão de alimentação(Q)	2,5192	1	2,5192	3,397	0,1025
1L x 2L	1,6703	1	1,6703	2,53	0,1459
1L x 3L	0,3202	1	0,3202	0,48	0,5035
2L x 3L	0,0021	1	0,0021	0,003	0,9558
Erro puro	5,9350	8	0,7415		
Total	20,6146	17			

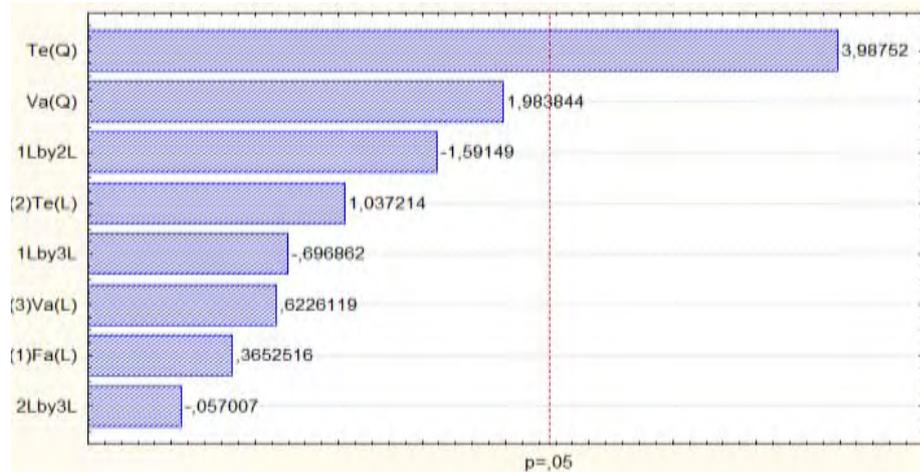
<sup>a</sup> Significativo ao nível de 5%. *SQ*: soma quadrática, *GL*: grau de liberdade, *MQ*: média quadrática. Valores tabelados de *F* a  $p \leq 0.05$

**Tabela 4.5.** Coeficiente de regressão para umidade.

<b>REGRESSÃO</b>		<b>R=0,7122</b>	
<b>FATORES</b>	<i>Regressão</i>	<i>Erro padrão</i>	
Constante	14,5909	15,3191	
(1) Fluxo de Ar(L)	0,0355	0,0364	
(2) Temperatura de entrada(L)	-0,2522	0,1083	
(3) Vazão de alimentação(L)	-0,8377	2,1860	
Fluxo de Ar(Q)	0,0355	0,0364	
Temperatura de entrada (Q)	0,0009	0,0003	
Vazão de alimentação (Q)	0,3119	0,1692	
1L x 2L	-0,0002	0,0001	
1L x 3L	-0,0020	0,0030	
2L x 3L	-0,0004	0,0085	

O modelo matemático para umidade no processo de secagem é representado pela seguinte equação:

$$\begin{aligned} \% \text{ Umidade} = & 14,5909 - 0,2522 \times \text{Temperatura de entrada} - 0,8377 \times \text{Vazão Alimentação} + \\ & 0,0355 \times \text{Fluxo de Ar} + 0,0009 \times \text{Temperatura de entrada}^2 - 0,0004 \times \text{Temperatura de entrada} \\ & \times \text{Vazão Alimentação} - 0,0002 \times \text{Temperatura de entrada} \times \text{Fluxo de Ar} + 0,3119 \times \text{Vazão} \\ & \text{Alimentação}^2 - 0,0020 \times \text{Vazão Alimentação} \times \text{Fluxo de Ar} \end{aligned}$$

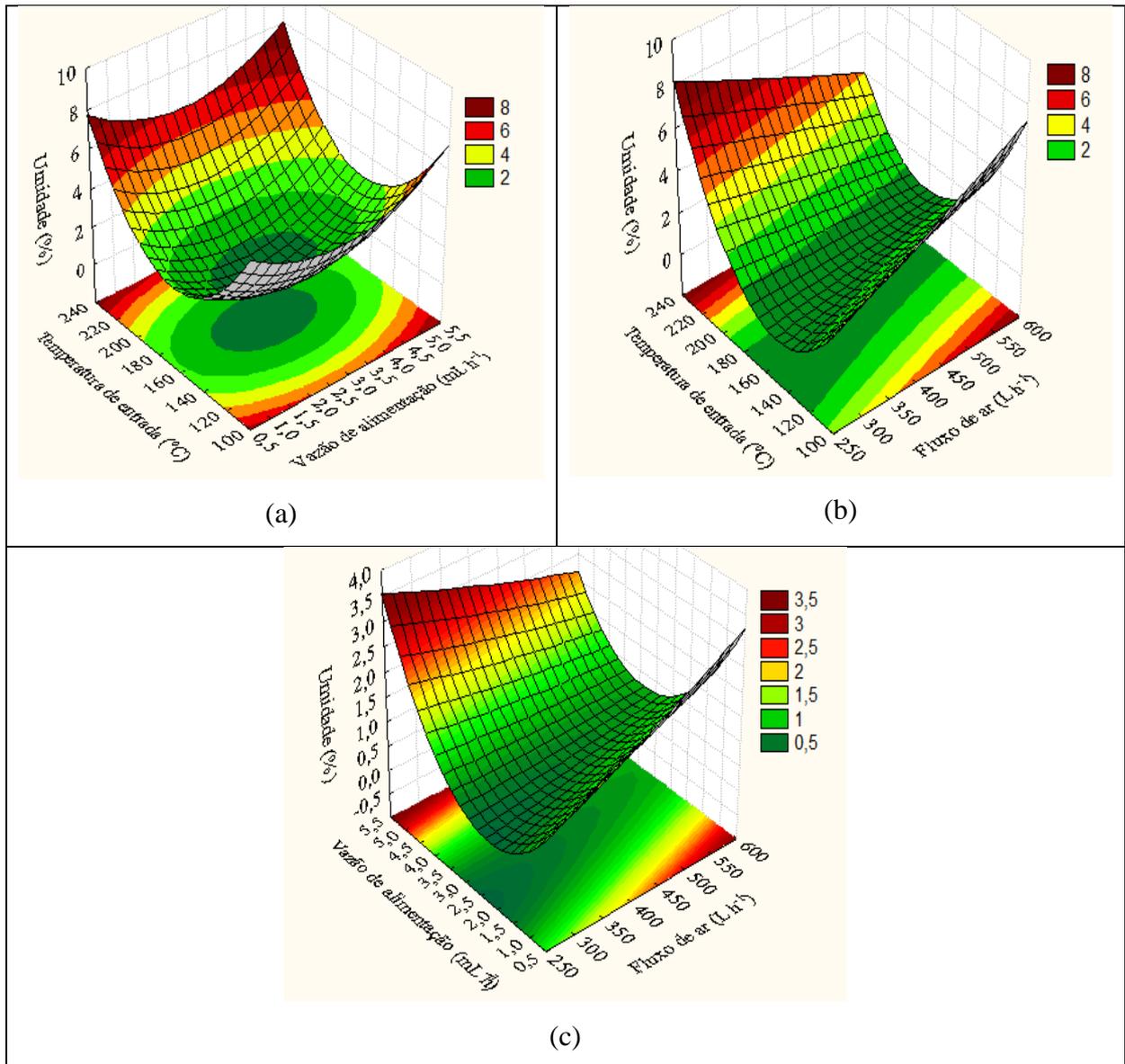


**Figura 4.3.** Diagrama de Pareto para umidade.

Graficamente (Figura 4.4) observou-se que os valores encontrados para umidade dependem da temperatura de secagem e da vazão de alimentação assim como do fluxo de ar; em maior temperatura e maior fluxo de ar a umidade diminui; em maior fluxo de ar e maior ou menor vazão de alimentação e a uma temperatura acima da temperatura no ponto central (170°C), menor é a umidade. Porém, em geral os valores encontrados para umidade foram bastante baixos nas condições estudadas (Figura 4.4a, 4.4b, 4.4c).

Com base nesses resultados, as condições de operação do spray dryer estabelecidas para o prosseguimento do trabalho foram as seguintes: fluxo de ar de 536 L/h, velocidade do fluxo de alimentação de 3,9 mL/min e temperatura do ar de entrada de 170 °C.

O fato de que os ensaios descritos acima tenham sido realizados apenas com maltodextrina pura, poderia ser apontado como uma limitação dos resultados, pois a presença da oleoresina e/ou o uso de materiais de parede certamente têm influência sobre as condições de operação mais adequadas para o spray dryer. No entanto, em outro trabalho de pesquisa conduzido no mesmo equipamento (PIOVANI; MALACRIDA; TELIS, 2012), foram avaliados os efeitos dos parâmetros de processo para a secagem de oleoresina de cúrcuma microencapsulada em misturas de gelatina/maltodextrina e gelatina/amido modificado. Nesse caso observou-se que os maiores valores de eficiências de encapsulação e de rendimento foram obtidos para vazão de alimentação de emulsão de 6 mL/min, fluxo de ar de 420 L/h e temperatura do ar igual a 160 °C. Esses parâmetros não são muito diferentes daqueles estabelecidos no presente trabalho, o que sugere que os parâmetros de operação adequados para a secagem desses diferentes materiais é bastante similar.



**Figura 4.4.** Superfície de resposta para as interações dos parâmetros em umidade (a) temperatura de entrada e vazão de alimentação, (b) temperatura de entrada e fluxo de ar, e (c) vazão de alimentação e fluxo de ar.

#### **4.2. Otimização das formulações da matriz encapsulante (goma arábica, maltodextrina e amido modificado) quanto à eficiência de encapsulação**

A partir da definição das condições de operação do spray dryer, foram realizados ensaios de secagem com o objetivo de estudar os efeitos da substituição parcial da goma arábica como material encapsulante, usando para isso misturas binárias e ternárias de goma arábica, maltodextrina e amido modificado, comparando também com a substituição total da goma arábica por misturas de maltodextrina e amido modificado.

Os resultados obtidos da otimização das formulações das matrizes encapsulantes são mostrados na Tabela 4.6, na qual se observa que os ensaios que resultaram em maior eficiência de encapsulação correspondem às formulações E4, no qual empregou-se apenas goma arábica como material de parede, E6, em que utilizou-se uma proporção de 1:1 de goma arábica e amido modificado, e as formulações ternárias E1TER, E2TER, contendo, respectivamente 2/3 e 1/3 de goma arábica. Esses ensaios são os que apresentam maior proporção de goma arábica, exceto por E2 e E3, que empregaram misturas binárias de goma arábica e maltodextrina.

A goma arábica é o material mais popular e comum como material encapsulante de óleos e flavors devido a suas boas propriedades de emulsificação e excelente retenção de voláteis durante o processo de secagem por aspersão (JAFARI et al., 2008). Alguns trabalhos feitos com amidos modificados mostram que estes apresentam boa retenção de voláteis e uma baixa quantidade de óleo não encapsulado na superfície das partículas (DRUSCH et al., 2007), o que justificaria a alta porcentagem de eficiência na mistura terciária e em algumas misturas binárias no desenho experimental.

A baixa eficiência nos demais ensaios pode ser devida à maior quantidade de oleoresina não encapsulada presente na superfície das cápsulas e a perdas no processo de secagem, já que em alguns ensaios o rendimento foi alto, mas a eficiência foi baixa. Com base nessas observações, definiu-se a seleção dos ensaios mais convenientes pela análise conjunta da eficiência de encapsulação e do rendimento do processo.

Mais elevado teor de óleo remanescente na superfície das partículas encapsuladas podem ser explicados pela quebra das gotículas de emulsão grandes durante a atomização, e de encapsulamento ineficiente de gotículas de óleo grandes. O óleo sobre a superfície das microcápsulas secas é muito importante para o armazenamento estável, uma vez que não tem proteção contra a oxidação, e podem ser facilmente oxidados para formar compostos de off-

flavor. Portanto, as emulsões mais finas podem contribuir para manter o material do núcleo no interior das partículas dentro de níveis aceitáveis por um longo período de tempo, embora esta não corresponda necessariamente a uma mais longa vida de prateleira, ou uma maior resistência à oxidação do produto, uma vez que a maior área de superfície das gotículas de óleo incorporado na parede da cápsula proporciona uma maior possibilidade de oxidação, uma vez oxigênio penetrou na partícula (REINECCIUS, 2004).

**Tabela 4.6.** Resultados obtidos do planejamento experimental para Eficiência de encapsulação, % Rendimento, % Solubilidade.

ENSAIO	% EFICIÊNCIA	%RENDIMENTO	% SOLUBILIDADE
E1(0,75 MD:0,25GA)	28,90 ± 0,53	55,83	91,69 ± 0,04
E2(0,5 MD:0,5GA)	49,45 ± 1,04	52,30	97,01 ± 0,05
E3(0,25 MD:0,75GA)	61,74 ± 0,05	43,33	95,65 ± 0,25
E4(100GA)	73,92 ± 0,08	29,73	92,57 ± 0,28
E5(0,75 AM:0,25GA)	47,95 ± 0,02	26,49	99,25 ± 0,00
E6(0,5 AM:0,5GA)	76,44 ± 0,38	23,97	95,63 ± 0,53
E8(100AM)	21,33 ± 3,00	51,10	96,8 ± 0,45
E9(0,75 MD:0,25AM)	63,51 ± 0,97	55,82	97,35 ± 0,15
E10(0,5 MD:0,5AM)	21,93 ± 1,08	56,62	100,23 ± 0,83
E11(0,25 MD:0,75AM)	45,46 ± 2,79	57,68	95,9 ± 0,02
E1TER(1/6MD:4/6GA:1/6AM)	86,51 ± 0,85	33,01	96,9 ± 0,02
E2TER(1/3MD:1/3GA:1/3AM)	77,36 ± 0,17	38,64	97,33 ± 0,07
E3TER(4/6MD:1/6GA:1/6AM)	60,92 ± 0,43	56,88	85,35 ± 0,5
E4TER(1/6MD:1/6GA:4/6AM)	51,02 ± 0,66	57,40	86,83 ± 0,48

As partículas produzidas com maltodextrina 10DE, amido modificado de milho e goma arábica se mostraram bastante solúveis o que era esperado, uma vez que estes materiais apresentam alta solubilidade. (CANO-CHAUCA et al., 2005), em seu trabalho sobre secagem por atomização de suco de manga, também observaram valores de solubilidade em torno de 95% para os pós produzidos com maltodextrina e goma arábica.

De acordo com a ANOVA, apresentada na Tabela 4.7, o modelo que melhor se ajustou foi o modelo cúbico, o qual apresentou maior coeficiente de correlação,  $R^2=0,8607$ .

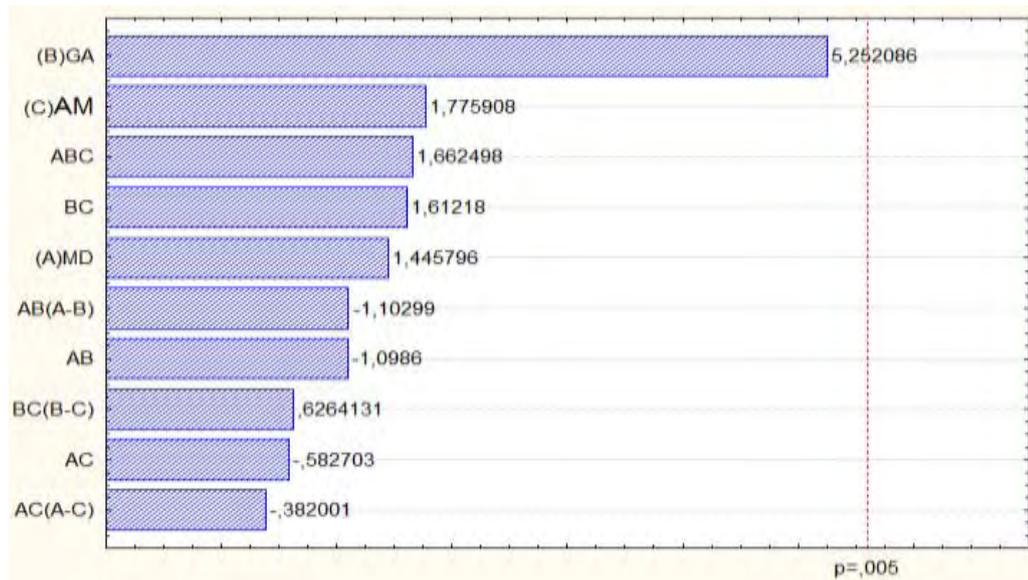
**Tabela 4.7.** Análise de variância para resposta eficiência de encapsulação.

<b>ANOVA</b>		<b>R= 0,8607</b>				
<b>MODELO</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>p</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Linear	2215,283	2	1107,642	3,64	0,061	0,3986
Quadrático	1652,733	3	550,911	2,61	0,123	0,6959
Cúbico especial	476,436	1	476,436	2,75	0,141	0,7817
Cúbico	439,448	3	146,483	0,75	0,573	0,8607
Erro puro	774,021	4	193,505			
Total ajustado	5557,922	13	427,532			

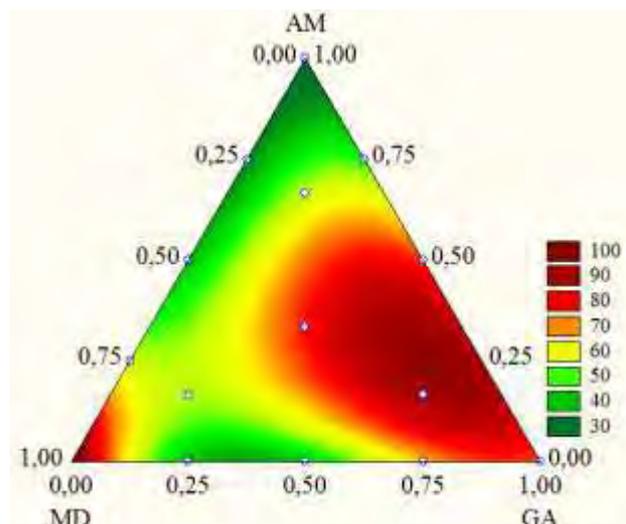
Na Tabela 4.8 e Figuras 4.5 e 4.6, são apresentados, respectivamente, os coeficientes de regressão, o diagrama de Pareto e a superfície de resposta triangular para a variável eficiência de encapsulação. A goma arábica é o material com o qual podem se obter maiores valores de eficiência tanto só como em mistura com outros materiais de parede, porém sem apresentar efeito significativo nos resultados no nível de 5 % de probabilidade.

**Tabela 4.8.** Coeficientes de regressão para eficiência em encapsulação.

<b>REGRESSÃO</b>		<b>R=0,8607</b>	
<b>FATORES</b>	<i>Regressão</i>	<i>Erro padrão</i>	
(A)Maltodextrina	101,504	70,2063	
(B)Goma arábica	72,580	13,8193	
(C)Amido modificado	24,317	13,6928	
A x B	-186,283	169,5637	
A x C	-99,144	170,1447	
B x C	103,409	64,1421	
ABC	836,572	503,2018	
AB (A-B)	-219,760	199,2391	
AC (A-C)	-74,643	195,4011	
BC (B-C)	88,193	140,7905	



**Figura 4.5.** Diagrama de Pareto para eficiência de encapsulação.



**Figura 4.6.** Superfície de resposta triangular para eficiência de encapsulação.

Os resultados obtidos para rendimento na otimização das formulações dos materiais de parede são apresentados na Tabela 4.6. A análise de variância (Tabela 4.9) mostra que o modelo que melhor se ajustou foi o modelo cúbico, com um coeficiente de correlação de 0,9040. Na Tabela 4.10 e Figura 4.7 observa-se que os fatores que mais têm influência no rendimento são a goma arábica e o amido modificado, isto é, dependendo das proporções destes materiais pode diminuir ou aumentar o rendimento enquanto que, quanto maior a proporção de maltodextrina, maior porcentagem de rendimento é obtido (Figura 4.8). Por outro lado, os valores de eficiência diminuem, uma vez que a maltodextrina sozinha não é bom material encapsulante e precisa da adição de outros materiais que tenham melhores

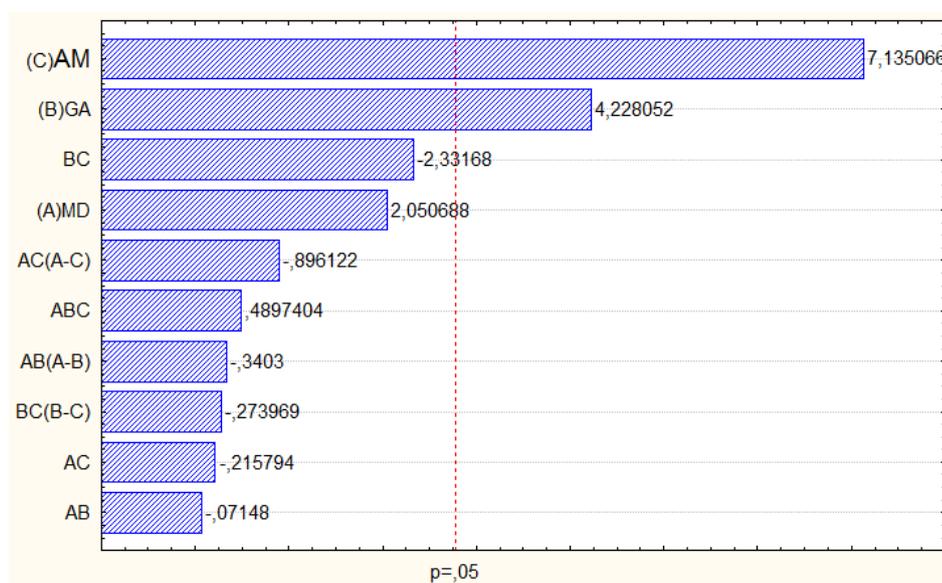
propriedades emulsificantes e propriedades como formadores de parede, como no caso da goma e o amido (KRISHNAN; KSHIRSAGAR; SINGHAL, 2005).

**Tabela 4.9.** Análises de variância para resposta rendimento.

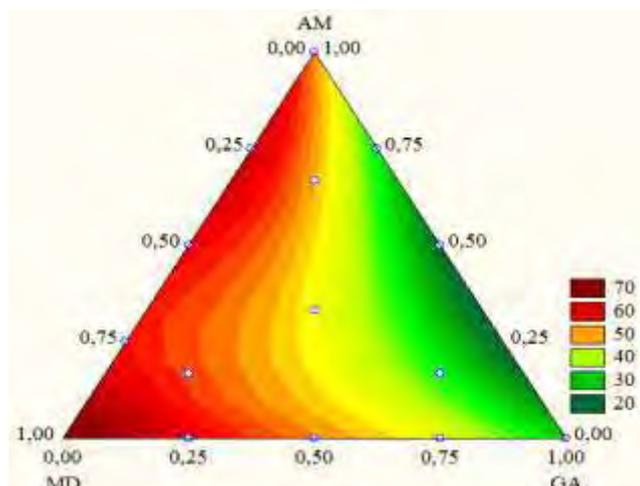
<b>ANOVA</b>		<b>R= 0,9040</b>				
<b>MODELO</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>p</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Linear	1368,868	2	684,43	10,09	0,003	0,6472
Quadrático	487,063	3	162,35	5,01	0,030	0,8775
Cúbico especial	0,741	1	0,74	0,02	0,878	0,8779
Cúbico	55,173	3	18,39	0,36	0,904	0,9040
Erro puro	203,078	4	50,77			
Total ajustado	2114,923	13	162,68			

**Tabela 4.10.** Coeficientes de Regressão para rendimento.

<b>REGRESSÃO</b>		<b>R=0,9040</b>	
<b>FATORES</b>	<b>Regressão</b>	<b>Erro padrão</b>	
(A)Maltodextrina	73,745	35,961	
(B)Goma arábica	29,928	7,078	
(C)Amido modificado	50,043	7,013	
A x B	-6,208	86,853	
A x C	-18,806	87,151	
B x C	-76,607	32,855	
ABC	126,230	257,749	
AB (A-B)	-34,729	102,054	
AC (A-C)	-89,691	100,088	
BC (B-C)	-19,757	72,115	



**Figura 4.7.** Diagrama de Pareto para rendimento.



**Figura 4.8.** Superfície de resposta triangular para rendimento.

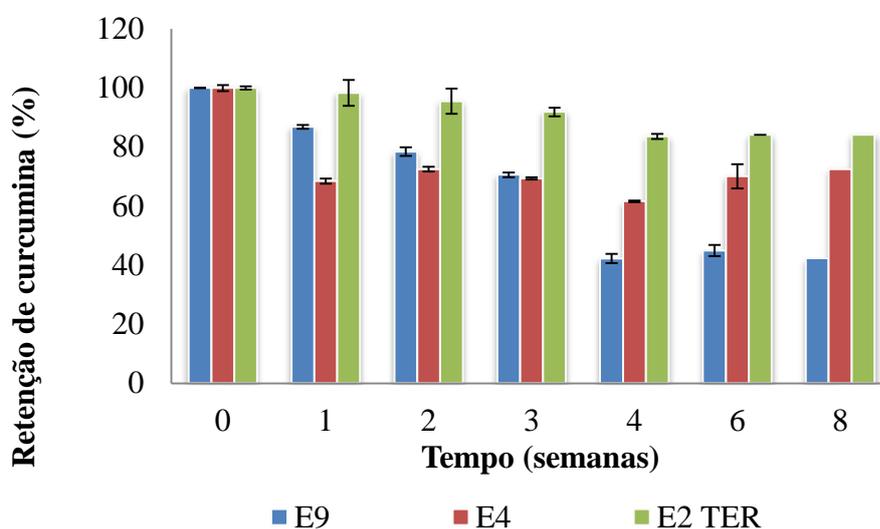
A partir dos resultados descritos acima, foram selecionadas algumas formulações de materiais de parede para avaliação da estabilidade das microcápsulas durante o armazenamento e estudo de sua morfologia. Também foram realizados ensaios de secagem por liofilização com essas mesmas formulações, com o intuito de comparar as propriedades das microcápsulas obtidas pelos dois métodos de secagem.

As formulações selecionadas foram aquelas denominadas E4, E9 e E2TER, as quais foram escolhidas pelos seguintes motivos: a primeira delas (E4) usa goma arábica pura como material de parede e foi adotada como referência; a formulação E9 (0,75MD;0,25AM) não contém goma arábica - o que vai ao encontro do objetivo inicial de substituição desse biopolímeros - mas resultou em valores relativamente bons para o rendimento, combinados com alta eficiência de encapsulação; a formulação terciária E2TER (1/3MD;1/3GA;1/3AM) foi selecionada por ser a que forneceu a melhor combinação de eficiência de encapsulação e rendimento entre as formulações terciárias e permite a substituição da maior parte da goma arábica. Os resultados dos experimentos realizados com essas três formulações de material de parede são apresentados a seguir.

#### **4.3. Estudo de estabilidade das microcápsulas**

Microcápsulas preparadas usando as formulações de material de parede denominadas E4, E9 e E2TER foram secas por spray drying e por liofilização. Em seguida foram armazenadas em estufa de temperatura (25 °C) e iluminação controladas por um período de 8 semanas.

A Figura 4.9 e tabela 4.11 mostra a estabilidade dos encapsulados obtidos por secagem por aspersão expostos à luz, onde se observa que a amostra E2TER apresentou maior retenção da curcumina na oitava semana de estocagem, seguida da amostra E4 e, por último, a amostra E9, que teve uma perda maior de curcumina em menor tempo que as outras amostras. Esses resultados demonstram que a mistura ternária foi mais efetiva na proteção da oleoresina de cúrcuma que os outros materiais nas mesmas condições de armazenamento, possivelmente devido ao maior valor de eficiência de encapsulação observado para essa formulação, confirmando que as microcápsulas das amostras E2TER apresentaram menor quantidade de oleoresina na superfície, o que faz diminuir a quantidade de oleoresina oxidada e se reflete em uma maior capacidade de retenção.



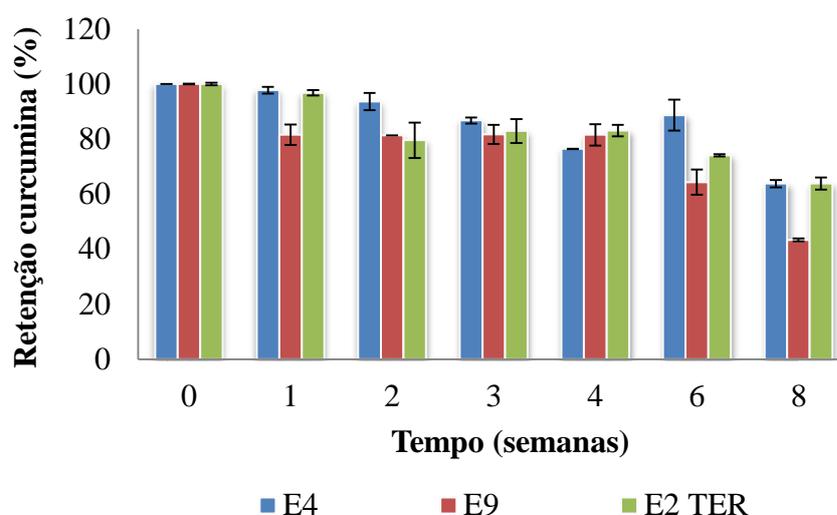
**Figura 4.9.** Estabilidade à luz dos encapsulados por aspersão E4 (100 GA), E9 (0.75 MD: 0.25 AM), E2TER (0.33MD:0.33GA:0.33AM).

**Tabela 4.11** Retenção amostras *spray drying*

Tempo de armazenamento	Retenção amostras <i>spray drying</i>		
	E4	E9	E2TER
Semana 0	100 ± 0,012a	100 ± 0,124a	100 ± 0,015a
Semana 8	72,472 ± 4,110b	42,316 ± 1,919c	84,154 ± 0,000a

Média ± erro padrão (n = 3).

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



**Figura 4.10.** Estabilidade luz encapsulados por liofilização E4(100 GA), E9(0.75 MD: 0.25 AM), E2 TER (0.33 MD: 0.33 GA: 0.33AM).

**Tabela 4.12 Retenção amostras Liofilização**

Tempo de armazenamento	Retenção amostras Liofilizadas		
	E4	E9	E2TER
Semana 0	100 ± 0,013a	100 ± 0,106a	100 ± 0,484a
Semana 8	63,805 ± 1,321a	43,384 ± 0,487b	63,832 ± 2,196a

Média ± erro padrão (n = 3).

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

A porcentagem de retenção de curcumina para as amostras liofilizadas (Figura 4.10) e tabela 4.12 foi maior nas amostras E4 e E2TER, que apresentaram resultados muito similares, sendo a menor retenção novamente observada para a formulação E9, isenta de goma arábica ao final das 8 semanas do teste.

Comparando os resultados mostrados nas Figuras 4.9 e 4.10, pode-se observar que a retenção foi menor na amostra E9 em ambos os processos. Isso pode ser atribuído ao fato de que a proporção de maltodextrina é maior que a proporção do amido modificado e ela não possui propriedades emulsificantes pelo que a retenção foi baixa resultado similar encontrado por Re e Liu (RE; LIU, 1996), onde eles relataram apenas 67% de retenção de Allylguaiacol usando maltodextrina DE10 quando foi usada como o material de parede comparado com 94% de retenção utilizando amido modificado.

#### 4.4. Medidas da cor

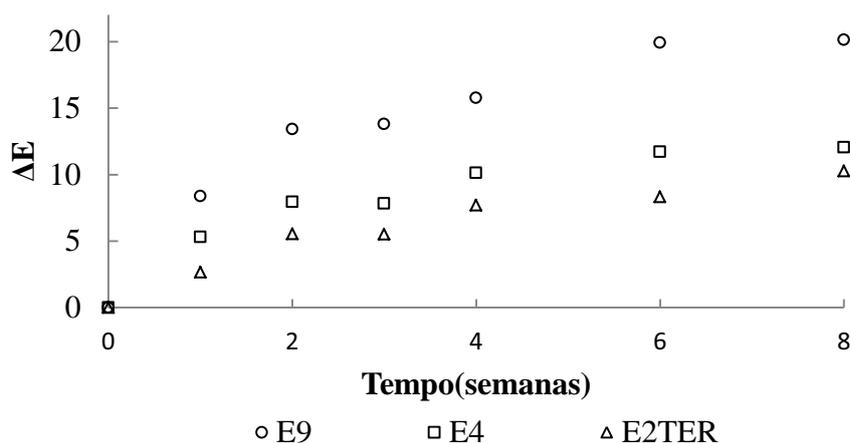
A diferença global de cor ( $\Delta E$ ) considera as diferenças nos valores dos parâmetros L, a e b no início e durante o tempo de armazenamento. Assim, baixos valores de  $\Delta E$  indicam mudanças de pouca intensidade na cor dos materiais encapsulados. Na Figura 4.11 e Tabela 4.13 pode-se observar que a amostra E9 foi amostra que maior mudança na cor apresentou nas amostras produzidas por *spray drying* possivelmente por apresentar maior quantidade de oleoresina na superfície. Em geral a amostra E2TER foi a que menos alteração global sofreu durante o tempo total de armazenamento (8 semanas), porém com pouca diferença com relação às amostras E4.

**Tabela 4.13.** Parâmetros de cor\* das microcápsulas de oleoresina de cúrcuma secas por *spray drying* e armazenadas a 25 °C sob incidência de luz.

Parâmetros de cor Hunter	Tempo de armazenamento	Amostras		
		E4	E9	E2TER
L	Semana 0	88,57±0,02c	95,70±0,01a	90,90±0,03b
	Semana 8	89,63±0,02c	96,27±0,02a	91,51±0,02b
a	Semana 0	-0,25±0,03c	-5,68±0,01a	-1,23±0,01b
	Semana 8	2,00±0,00a	-1,06±0,03c	1,23±0,00b
b	Semana 0	26,62±0,13c	39,13±0,04a	33,13±0,05b
	Semana 8	14,85±0,00c	19,55±0,13b	23,18±0,01a

\*Média das triplicatas  $\pm$  desvio padrão.

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



**Figura 4.11.** Alterações globais de cor nos encapsulados por *spray drying* durante estocagem a 25 °C com exposição à luz.

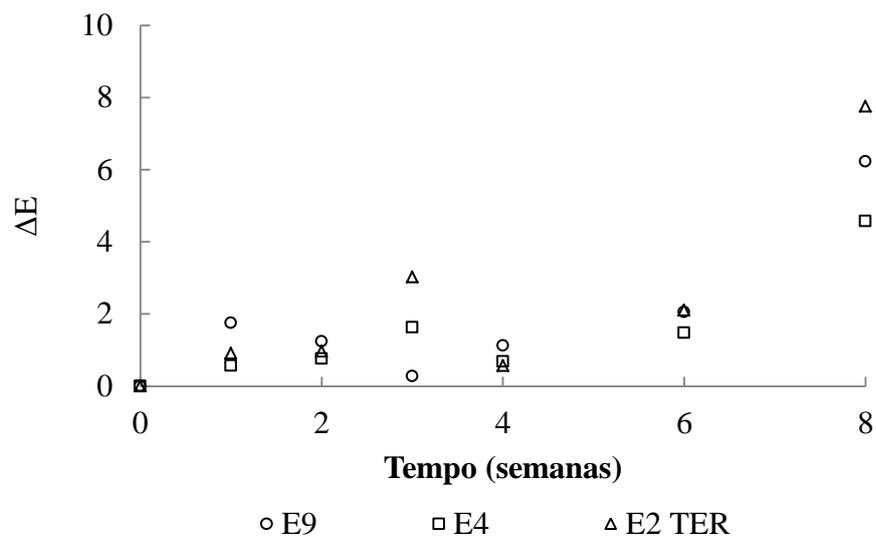
A Figura 4.12 e Tabela 4.14 mostram como as amostras liofilizadas tiveram menor mudança de cor que as amostras secadas por *spray drying* ao longo das 8 semanas do estudo de estabilidade a luz. A amostra E4 terminou com um valor  $\Delta E$  no tempo 8 de 4,57, enquanto o valor  $\Delta E$  no tempo 8 semanas para as amostras E9 foi de 6,23 e, para a amostra ternária E2TER o valor foi de 7,76.

**Tabela 4.14.** Parâmetros de cor\* das microcápsulas de oleoresina de cúrcuma secas por liofilização e armazenadas a 25°C sob incidência de luz.

Parâmetros de cor Hunter	Tempo de armazenamento	Amostras		
		E4	E9	E2TER
L	Semana 0	72,69±0,01c	84,98±0,01a	75,77±0,016b
	Semana 8	75,27±0,00c	87,47±0,02a	79,64±0,027b
a	Semana 0	12,39±0,02b	11,55±0,03c	16,05±0,038a
	Semana 8	10,22±0,00a	5,86 ± 0,05c	9,63±0,025b
b	Semana 0	54,29±0,01c	66,51±0,05a	64,91±0,057b
	Semana 8	51,20±0,03c	66,04±0,18a	62,90±0,035b

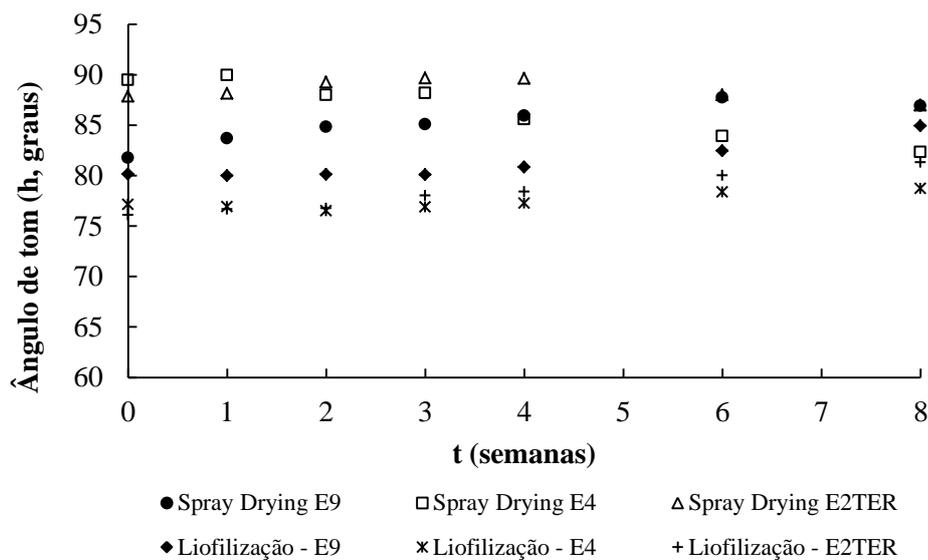
\*Média das triplicatas ± desvio padrão.

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



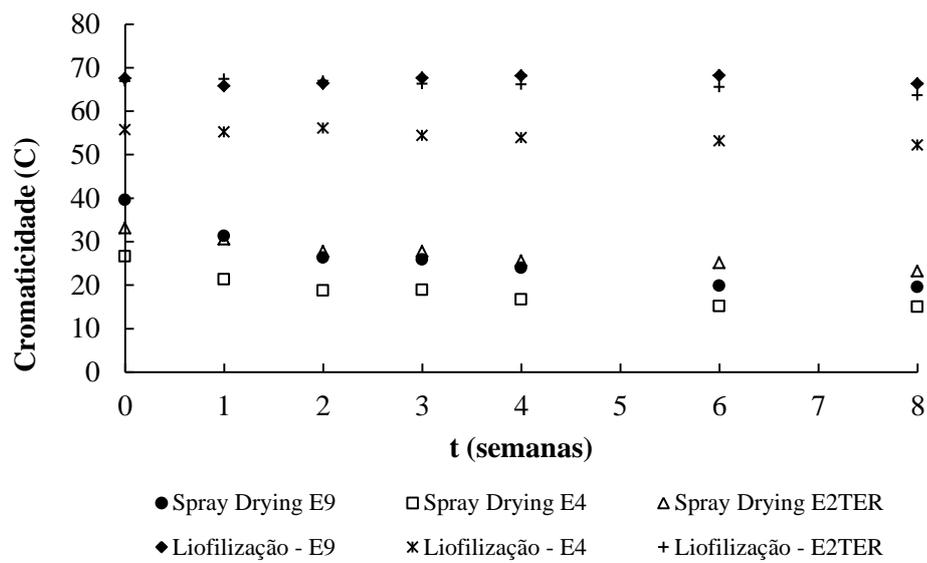
**Figura 4.12.** Alterações globais de cor nos encapsulados por liofilização durante estocagem a 25°C com exposição à luz.

Foram avaliados os parâmetros de cor: ângulo de tonalidade (h) e cromaticidade (C) que determinam a pureza ou tonalidade real e a transparência ou opacidade do material, respectivamente. Os dados de h e C tabelados foram apresentados nos anexos 1 e 2, respectivamente. Os resultados do ângulo de tom para as amostras E9, E4 e E2TER secas por aspersão e liofilização (Figura 4.13) mostram uma tendência de virada da cor entre laranja e amarelo. Tomando como referência 0° para a cor vermelha e 90° para a cor amarela, observou-se que as amostras tratadas por ambos os processos começam com uma tonalidade característica na semana 0 e viram sua tonalidade na semana 8. Para as amostras liofilizadas, se observa uma mudança da cor laranja ao amarelo mais pronunciado. Isto pode ser associado ao processo que permite uma redução drástica da atividade da água nas cápsulas, diminuindo o processo de degradação da oleoresina de cúrcuma por agentes físicos como a luz e o oxigênio (MOSQUERA; MORAGA; MARTINEZ-NAVARRETE, 2012). Por outro lado, as amostras tratadas por *spray drying* mostram uma tonalidade que varia do amarelo ao laranja durante todo o tempo de armazenamento. O processo por aspersão (*spray drying*) usa altas temperaturas em tempos curtos e, mesmo com a otimização destas condições, a degradação do material encapsulado é maior comparado com o processo de liofilização (BHANDARI; ADHIKARI, 2009) (BHANDARI; ADHIKARI, 2009; CAPARINO et al., 2012).



**Figura 4.13.** Ângulo de tom das diferentes microcápsulas de oleoresina de cúrcuma produzidas por aspersão e liofilização.

A Figura 4.14, que compara a cromaticidade, mostrou uma maior transparência das amostras tratadas por liofilização comparadas com o processo de *spray drying*. Isto confirma que o processo de *spray drying*, independentemente do tipo de material de parede, afeta diretamente a cor da oleoresina de cúrcuma. Esta desnaturação da cor é atribuída aos curcuminoides e compostos voláteis da oleoresina de cúrcuma que, com aplicação de temperaturas elevadas reagem produzindo essa mudança da cor. Resultados similares foram encontrados para o extrato de cúrcuma aplicado ao processo de irradiação com microondas (KIM et al., 2006).



**Figura 4.14.** Cromaticidade das diferentes cápsulas com oleoresina de cúrcuma tratadas por aspersão e liofilização.

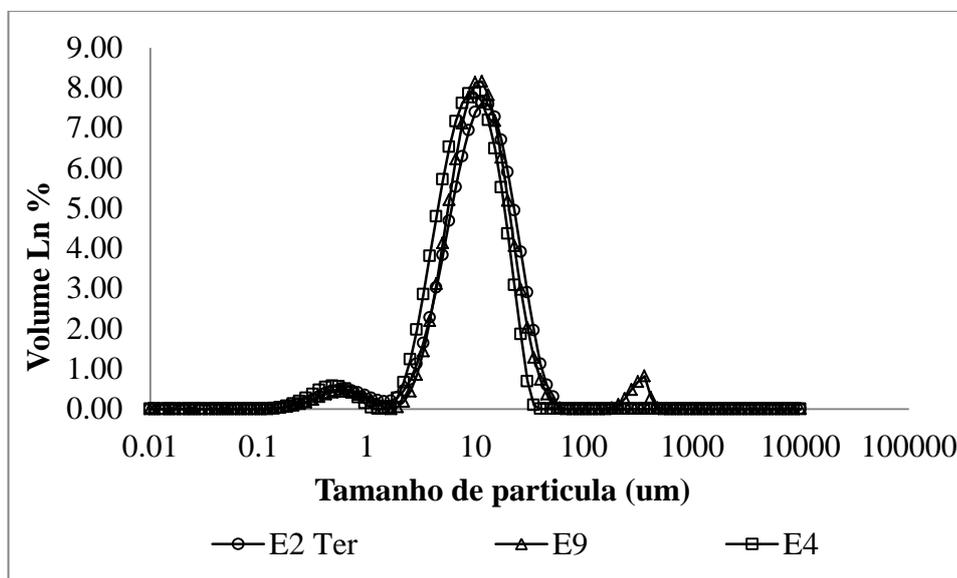
Pela análise dos parâmetros  $h$  e  $C$ , foi possível determinar qual o melhor processo de secagem para conservar a cor da oleoresina de cúrcuma microencapsulada com misturas binárias e ternárias de maltodextrina, goma arábica e amido modificado de milho. A Figura 4.15 mostra a mudança da cor nas amostras obtidas pelos processos de aspersão e liofilização em três estágios do estudo de estabilidade.



**Figura 4.15.** Fotos das amostras em três estágios do tempo do estudo de estabilidade.

#### 4.5. Distribuição de tamanho de partícula

A Figura 4.16 apresenta a distribuição do tamanho de partículas obtidas para as amostras E4, E9 e E2TER produzidas por aspersão.



**Figura 4.16.** Distribuição de tamanho de partículas obtidas por spray drying E4(100 GA), E9(0.75 MD: 0.25 AM), E2TER (0.33 MD: 0.33 GA: 0.33AM).

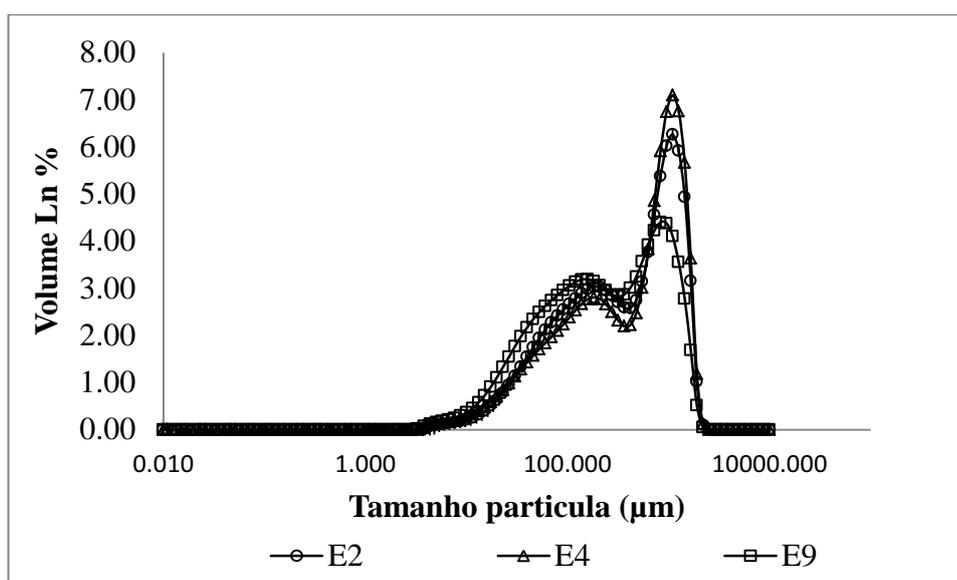
A partir da Figura 4.16 e Tabela 4.13 é possível perceber que as curvas de distribuição pertencentes às amostras E2TER e E4 apresentaram comportamento bimodal (com dois picos diferentes), enquanto a amostra E9 mostrou três picos distintos. O primeiro pico corresponde a um diâmetro médio de partícula de 0,1-1,0  $\mu\text{m}$ , enquanto que o segundo pico corresponde a um diâmetro médio de cerca de 1,0 - 30  $\mu\text{m}$  e um terceiro pico para amostra E9 com partículas de tamanho de 200 - 316  $\mu\text{m}$ . Esses resultados estão de acordo com dados publicados anteriormente por Bertolini et al. (2001).

Segundo Frascareli et al. (2012), a presença de partículas grandes (40 - 100  $\mu\text{m}$ ) pode ser associada a um início de aglomeração, devido à formação de pontes de ligação irreversíveis. As presenças dessas ligações nas amostras analisadas podem estar relacionadas com o óleo presente na superfície das cápsulas, assim como a uma possível higroscopicidade da amostra.

**Tabela 4.15.** Diâmetro médio D[4,3] das partículas obtidas por spray drying.

Ensaio	Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )
E4(100 GA)	$10,570 \pm 0,167$
E9(0.75 MD: 0.25 AM)	$21,055 \pm 1,099$
E2TER (0.33 MD: 0.33 GA: 0.33AM)	$12,574 \pm 0,445$

A Figura 4.17 apresenta a distribuição do tamanho de partículas obtidas por liofilização.

**Figura 4.17.** Distribuição de tamanho de partículas obtidas por liofilização E4(100 GA), E9(0.75 MD: 0.25 AM), E2 TER (0.33 MD: 0.33 GA: 0.33AM).

A distribuição de tamanho das amostras liofilizadas (Figura 4.17) apresentou um comportamento bimodal com dois picos que começam a partir de um diâmetro médio de partícula de 3,0 e terminam em 1905,461  $\mu\text{m}$ , com diferentes porcentagens de volume. Os diâmetros médios encontrados (Tabela 4.14) foram maiores que das amostras secadas por aspersão, o que era esperado devido à metodologia utilizada para a diminuição do tamanho das amostras liofilizadas no almofariz.

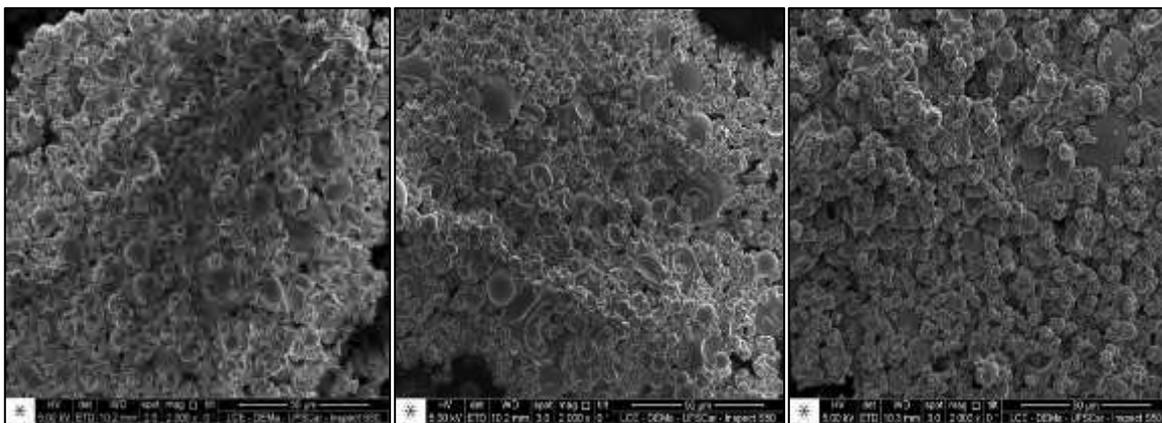
**Tabela 4.16.** Diâmetro médio D[4,3] das partículas obtidas por liofilização.

Ensaio	Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )
E4(100 GA)	$629,058 \pm 22,485$
E9(0.75 MD: 0.25 AM)	$446,820 \pm 12,117$
E2Ter(0.33 MD: 0.33 GA: 0.33AM)	$583,557 \pm 19,709$

## 4.6. Morfologia das cápsulas

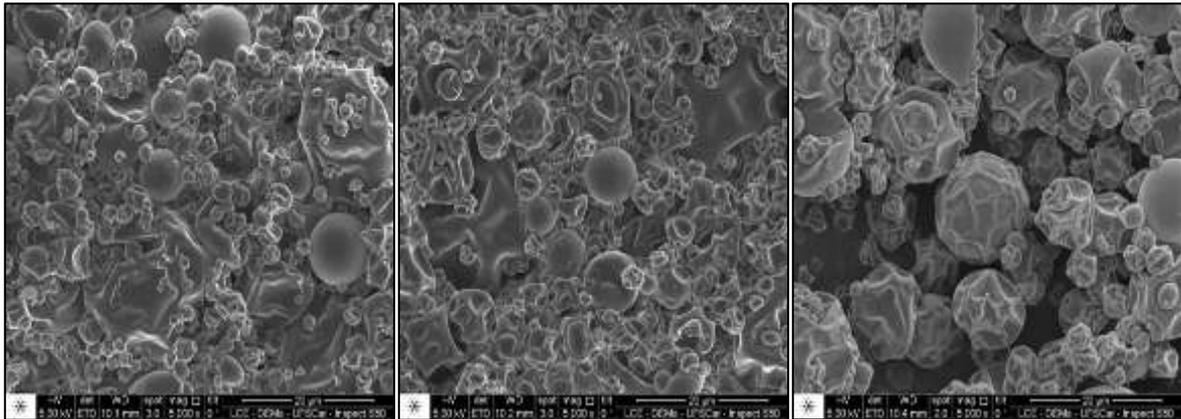
### 4.6.1. Microscopia eletrônica de varredura para amostras secas por aspersão

As características da superfície, tamanho e forma de microcápsulas de oleoresina de cúrcuma preparadas usando goma arábica E4 (100 GA), maltodextrina e amido e modificado de milho E9 (0.75 MD: 0.25 AM) e uma mistura ternária dos materiais de parede E2Ter (0.33 MD: 0.33 GA: 0.33AM) foram avaliadas também por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com diferentes aumentos (Figuras 4.18 e 4.19). As microcápsulas obtidas a partir do uso de 100 % goma arábica e a mistura ternária de maltodextrina - goma arábica - amido modificado de milho apresentam superfícies lisas, embora algumas também apresentam formação de dentes sobre a superfície, indicando a ocorrência de encolhimento. As superfícies externas indicam se tratar de paredes contínuas, sem fissuras, rachaduras ou interrupções, um atributo que é essencial para assegurar a permeabilidade baixa aos gases, uma melhor proteção e retenção de oleoresina.



(a) E2TER (0.33 MD: 0.33 GA: 0.33AM)    (b) E4(100 GA)    (c) E9(0.75 MD: 0.25 AM)

**Figura 4.18.** Micrografias das partículas resultantes da secagem por aspersão, produzidas com diferentes proporções de material de parede (aumento de 2000x).



(a) E2TER (0.33 MD: 0.33 GA: 0.33AM) (b) E4(100 GA) (c) E9(0.75 MD: 0.25 AM)

**Figura 4.19.** Micrografias das partículas resultantes da secagem por aspersão, produzidas com diferentes proporções de material de parede (aumento de 5000x).

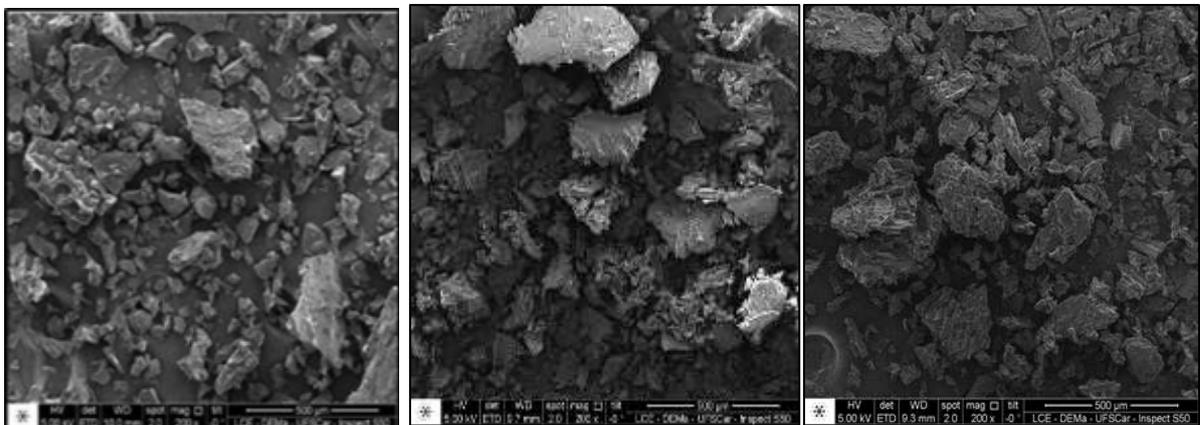
As microcápsulas obtidas a partir da amostra E9(0.75 MD: 0.25 AM) foram ligeiramente circulares com presença de enrugamento na parede, sem rachaduras e nem fissuras. As partículas resultantes dessa formulação foram de tamanho maior com o mesmo tipo de aumento (5000x) com respeito aos outros ensaios.

De acordo com Ré (1998), as depressões da superfície estão relacionadas com o colapso sofrido pelas gotículas durante as fases iniciais da secagem. Este resultado foi encontrado por outros autores (KANAKDANDE; BHOSALE; SINGHAL, 2007; KRISHNAN; BHOSALE; SINGHAL, 2005; KRISHNAN; KSHIRSAGAR; SINGHAL, 2005; ROCHA; FÁVARO-TRINDADE; GROSSO, 2011), as cápsulas apresentaram morfologia semelhante globular externa, resultante da evaporação da água rapidamente durante o processo de secagem por aspersão. Além disso, a ausência de fissuras de parede ou de porosidade sobre a superfície de partículas indica uma cobertura completa do núcleo pelos materiais de parede.

#### 4.6.2. Microscopia eletrônica de varredura para amostras secas por liofilização

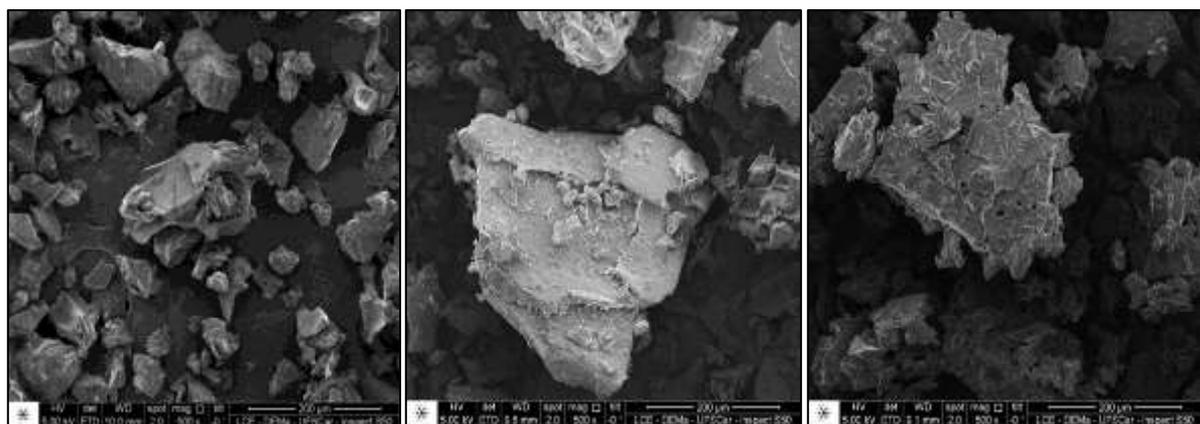
Os encapsulados obtidos por liofilização (Figura 4.20, 4.21, 4.22) não apresentaram forma definida, com pedaços em tamanhos variados, provavelmente porque o produto seco foi triturado em almofariz e não foi feito um peneiramento. Todas as formulações apresentaram

as mesmas características morfológicas com uma estrutura não definida, tamanho variável e significativamente maior que as microcápsulas obtidas por aspersão. Pode-se observar também a característica esponja formada pela liofilização em algumas micrografias de maior aumento (1000x) nas amostras E2TER e E4. Resultados similares foram encontrados por (QUISPE-CONDORI; SALDAÑA; TEMELLI, 2011; RIGHETTO, 2003). Isto é esperado de um produto liofilizado, e é uma consequência da formação de cristais de gelo durante a etapa de congelamento, que sublima durante a secagem para deixar uma estrutura porosa. Isto confirma que o colapso não ocorreu durante a liofilização (ANANDHARAMAKRISHNAN; RIELLY; STAPLEY, 2010).



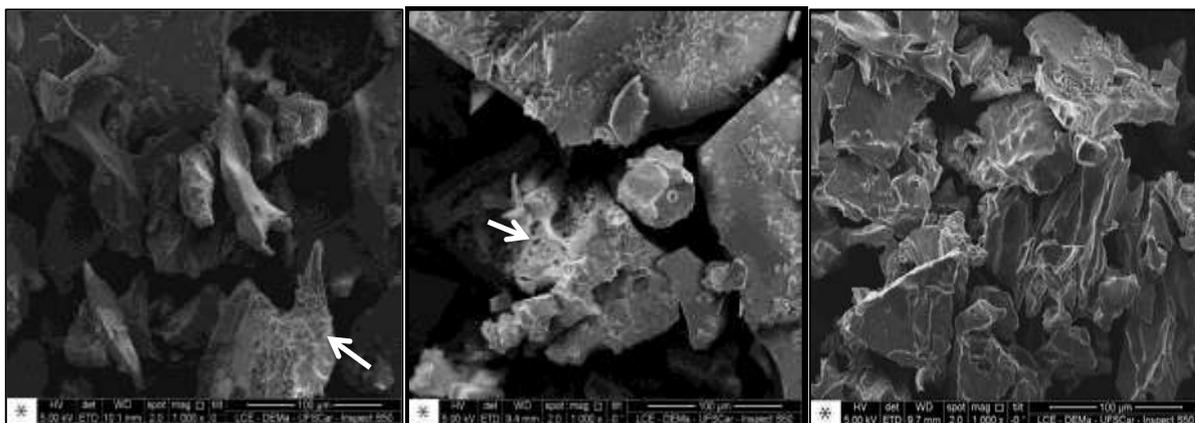
(a) E2TER (0.33 MD: 0.33 GA: 0.33AM) (b) E4(100 GA) (c) E9(0.75 MD: 0.25 AM)

**Figura 4.20.** Micrografias das partículas resultantes da liofilização, produzidas com diferentes proporções de material de parede (aumento de 200x).



(a) E2TER (0.33 MD: 0.33 GA: 0.33AM) (b) E4(100 GA) (c) E9(0.75 MD: 0.25 AM)

**Figura 4.21.** Micrografias das partículas resultantes da liofilização, produzidas com diferentes proporções de material de parede (aumento 500x).



(a) E2TER (0.33 MD: 0.33 GA: 0.33AM) (b) E4(100 GA) (c) E9(0.75 MD: 0.25 AM)

**Figura 4.22.** Micrografias das partículas resultantes da liofilização, produzidas com diferentes proporções de material de parede (aumento 1000x).

## 5. CONCLUSÕES

A partir da avaliação feita das condições de secagem por aspersão utilizando uma solução de maltodextrina (15%), pode-se concluir que os baixos rendimentos encontrados durante o processo de secagem foram devidos à aglomeração de partículas na câmara de secagem, as quais caíram fora do coletor de amostra devido ao peso que apresentaram e não puderam ser arrastados ao coletor por meio do sistema de aspiração, assim como aderência de solução nas paredes do coletor em determinadas condições de secagem: especificamente vazão de alimentação muito alta e baixo fluxo de ar ou vazão de alimentação muito alta e baixa temperatura de secagem (119°C), assim como baixo fluxo de ar (428,67 L/h), insuficiente para secar completamente partículas de tamanhos muito grandes .

Há uma faixa de temperaturas e de fluxo de ar onde se obtiveram resultados muito bons com respeito ao rendimento do processo, o que dá uma ideia para os futuros testes de microencapsulação, tendo em conta as propriedades dos materiais como transição vítrea, temperatura de secagem, proporção dos materiais encapsulantes que afetem menos as propriedades da oleoresina e que nos permitam obter porcentagens de encapsulação do pigmento aceitáveis, que conservem o melhor possível as condições do material de interesse. A aplicação do planejamento experimental permitiu focar o estudo na obtenção de condições “ideais” de secagem, com a finalidade de obter maiores rendimentos, visando também resultados muito bons a partir desta avaliação.

Na etapa de otimização da formulação do material de parede foram realizados ensaios com diferentes misturas binárias de maltodextrina/goma arábica, maltodextrina/amido de milho modificado e goma arábica/amido de milho modificado, bem como ensaios com misturas dos três materiais encapsulantes. Os resultados mostram que a eficiência de encapsulação aumenta com o aumento da proporção de goma arábica mas, por outro lado, o rendimento é maior para formulações com maior teor de maltodextrina. Mesmo assim, foi possível concluir que é possível substituir uma parte da goma arábica por outro tipo de material encapsulante com os quais se podem obter valores de eficiência similar e bom rendimento, como no caso da mistura ternária preparada com os três biopolímeros avaliados em igual proporção.

Algumas formulações de material de parede foram submetidas a ensaios de estabilidade por um período de oito semanas sob exposição à incidência de luz. Do estudo de estabilidade se pode concluir que a mistura de materiais de parede que deu um melhor

resultado com respeito a retenção da curcumina foi a amostra preparada com os três biopolímeros avaliados em igual proporção obtida por aspersão, a qual sofreu menores alterações durante as oito semanas de estudo. As demais amostras apresentaram maiores taxas de degradação do pigmento. Por sua vez, as amostras liofilizadas apresentaram um processo de degradação contínuo onde não houve destaque de nenhuma das misturas avaliadas. Contudo, com relação à cor das amostras, avaliada através do ângulo  $h$  e da cromaticidade, as amostras que apresentaram menor degradação da cor foram as amostras liofilizadas, nas quais a cor permaneceu menos variável no tempo de estudo.

Em ambos os processos de secagem obtiveram-se partículas com tamanhos entre 10,0 e 21,0  $\mu\text{m}$  para as partículas secadas por aspersão e de 400 a 630  $\mu\text{m}$  para as amostras liofilizadas. Os tamanhos maiores encontrados podem ser atribuídos, principalmente, à aglomeração entre partículas devido à higroscopicidade dos materiais de parede.

No processo por aspersão foram obtidas partículas com morfologia definida, circulares e com enrugamento, mas sem fissuras ou rachaduras e de tamanhos variados, características essas definidas pelo processo de secagem. Já nas partículas obtidas por liofilização apresentam-se sem uma forma definida e com tamanho maior, o que possivelmente irá afetar as propriedades de instantaneidade.

## **6. SUGESTÕES**

O presente trabalho propõe estudar as propriedades termo-físicas de microcápsulas de oleoresina de cúrcuma com a finalidade de conhecer as características específicas do produto final que permitam fazer melhoras nos processos de secagem e no material de parede.

Para fazer estas melhoras é preciso aprofundar mais nas metodologias usadas através do uso técnicas modernas para analisar os compostos responsáveis na deterioração do material encapsulado, assim como no fenômeno de difusão que ocorre nas microcápsulas.

## 7. BIBLIOGRAFIA

ABDELWAHED, W.; DEGOBERT, G.; STAINMESSE, S.; FESSI, H. Freeze-drying of nanoparticles: Formulation, process and storage considerations. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Salt Lake City, v. 58, p. 1688-1713, 2006.

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

ANANDHARAMAKRISHNAN, C.; RIELLY, C. D.; STAPLEY, A. G. F. Spray-freeze-drying of whey proteins at sub-atmospheric pressures. **Dairy Science and Technology**, Parc d'Activité de Courtabœuf, v. 90, n. 2-3, p. 321-334, 2010.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL INTERNATIONAL AOAC. AOAC method 926.12. 16. Gaithersburg: 1997. p.1-5. ISBN 0-9355-8475-7.

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

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

BARBOSA-CÁNOVAS, G.; JULIANO, P. Physical and chemical properties of food powders. In: ONWULATA, C. ed. **Encapsulated and powdered foods**. Taylor & Francis ed. Boca Raton: 2005. 40-67 p.

BARBOSA-CÁNOVAS, G.; ORTEGA-RIVAS, E.; JULIANO, P.; YAN, H. Particle properties. **Food Powders. Physical Properties, Processing, and Functionality**. Kluwer Academic/Plenum Publishers ed. New York: 2005a. 19-53 p.

BARBOSA-CÁNOVAS, G.; ORTEGA-RIVAS, E.; JULIANO, P.; YANG, H. Encapsulation processes. **Food Powders. Physical Properties, Processing, and Functionality**. Kluwer Academic/Plenum Publishers ed. New York: 2005b. 199-218 p.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W. **Food Chemistry**. Springer Verlag ed., 1999. 774 p.

BEMILLER, J.; WHISTLER, R. Carbohidratos. **Química de los Alimentos**. Acribia ed., 2000. 189-265 p.

- BERTOLINI, A. C.; SIANI, A. C.; G; GROSSO, F. C. R. Stability of monoterpenes encapsulated in gum arabic by spray drying. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, California, v. 49, p. 780-785, 2001.
- BHANDARI, B.; ADHIKARI, B. Glass transition based approach in drying of foods. In: RATTI, C. ed. **Advances in Food Dehydration**. CRC Press Taylor & Francis Group ed., 2009. 37-65 p.
- BHANDARI, B.; DATTA, N.; HOWES, T. Problems associated with spray drying of sugar-rice foods. **Drying Technology**, Singapore, v. 15, n. 2, p. 671-684, 2007.
- BHANDARI, B.; HARTEL, R. Phase transitions during food powder production and powder stability. In: ONWULATA, C. ed. **Encapsulated and Powdered Foods**. Taylor & Francis Group ed., 2005. 262-282 p.
- BRENNAN, J. Evaporation and dehydration. **Food Processing Handbook**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA ed., 2012. 71-121 p.
- BRUTTINI, R.; LIAPIS, A. I. Freeze Drying. In: MUJUMDAR, A. S. ed. **Handbook of Industrial Drying**. CRC Press ed., 2006. 257-281 p.
- BUFFO, R. A.; PROBST, K.; ZEHENTBAUER, G.; LUO, Z.; REINECCIUS, G. Effects of agglomeration on the properties of spray dried encapsulated flavours. **Flavour Fragrance Journal**, Malden, v. 17, p. 292-299, 2002.
- CAL, K.; SOLLOHUB, K. Spray drying technique. I: Hardware and process parameters. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, Malden, v. 99, n. 2, p. 575-586, 2010.
- CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P. C.; RAMOS, A. C.; CAL-VIDAL, J. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Haverlee, v. 6, p. 420-428, 2005.
- CAPARINO, O. A.; TANG, J.; NINDO, C. I.; SABLANI, S. S.; POWERS, J. R.; FELLMAN, J. K. Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (*Philippine Carabao* var.) powder. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 111, p. 135-148, 2012.
- CECILIO, F. A.; JOSÉ DE SOUZA, R.; BRAZ, L.; TAVARES, M. Cúrcuma: planta medicinal, condimentar e de outros usos potenciais. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 30, n. 1, p. 171-175, 2000.

- CHARVE, J.; REINECCIUS, G. Encapsulation performance of proteins and traditional materials for spray dried flavors. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, Davis, v. 57, p. 2486-2492, 2009.
- CHASSAGNEZ, A. L.; CORRÊA, N. C. F.; MEIRELES, M. A. Extração de oleoresina de cúrcuma(*Cúrcuma Longa L*) com CO<sub>2</sub> supercrítico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 17, n. 4 1997.
- CHRONAKIS, I. S. On the molecular characteristics, compositional properties, and structural-functional mechanisms of maltodextrins: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Amherst, v. 38, n. 7, p. 599-637, 1998.
- CLAUDE, J.; UBBINK, J. Thermal degradation of carbohydrate polymers in amorphous states: A physical study including colorimetry. **Food Chemistry**, Reading, v. 96, p. 402-410, 2006.
- DESAI, K.; PARK, H. Recent developments in microencapsulation of food ingredients. **Drying Technology**, Singapore, v. 23, p. 1361-1394, 2005.
- DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 17, p. 25-39, 2003.
- DOWNHAM, A.; COLLINS, P. Colouring our foods in the last and next millennium. **International Journal of Food Science and Technology**, Manchester, v. 35, p. 5-22, 2000.
- DRUSCH, S.; BERG, S. Extractable oil in microcapsules prepared by spray drying. Localisation, determination and impact on oxidative stability. **Food Chemistry**, Reading, v. 109, p. 17-24, 2008.
- DRUSCH, S.; SERFERT, Y.; SCAMPICCHIO, M.; HANSBERG, B. S.; SCHWARZ, K. Impact of physicochemical characteristics on the oxidative stability of fish oil microencapsulated by spray-drying. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, California, v. 55, p. 11044-11051, 2007a.
- DRUSCH, S.; SERFERT, Y.; SCAMPICCHIO, M.; HANSBERG, S. B.; SCHWARZ, K. Impact of physicochemical characteristics on the oxidative stability of fish oil microencapsulated by spray drying. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, California, v. 55, p. 11044-11051, 2007b.
- ETZLER, F. M.; DEANNE, R. Particle size analysis: A comparison of various methods ii.Part. **Particle Systems Characterization**, Rice, v. 14, p. 278-282, 1997.

FILKOVÁ, I.; HUANG, L. X.; MUJUMDAR, A. S. Industrial spray drying systems. In: MUJUMDAR, A. S. ed. **Handbook of Industrial Drying**. Taylor & Francis Group, LLC. ed., 2006. 215-254 p.

FRASCARELI, E. C.; SILVA, V. M.; TONON, R. V.; HUBINGER, M. D. Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying. **Food and Bioproducts Processing**, London, v. 90, p. 413-424, 2012.

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

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

GOULA, M.; ADAMOPOULOS, G. Effect of maltodextrin addition during Spray Drying of tomato pulp in dehumidified air:II. Powder properties. **Drying Technology**, Singapore, v. 26, n. 6, p. 726-737, 2008.

GOULA, M.; ADAMOPOULOS, G. A new technique for spray drying orange juice concentrate. **Innovative Food Science and Emerging Technology**, Heverlee, v. 11, p. 342-351, 2010.

HERMANSSON, A. M.; SVEGMARK, K. Developments in the understanding of starch functionality. **Trens in Food Science & Technology**, Norwich, v. 7, n. 11, p. 343-353, 1996.

HUYNH, T. V.; CAFFIN, N.; DYKES, G. A.; BHANDARI, B. Otimization of the microencapsulation of lemon myrtle oil using response surface methodology. **Drying Technology**, Singapore, v. 26, n. 3, p. 357-368, 2008.

ISLAM, A. M.; PHILLIPS, G. O.; SLJIVO, A.; SNOWDEN, M. J.; WILLIAMS, P. A. A review of recent developments on the regulatory, structural and functional aspects of gum arabic. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 11, n. 4, p. 493-505, 1997.

IZYDOREZYK, M.; CUI, S. W.; WANG, Q. Polysaccharide gums: structures, functional properties, and applications. In: CUI, S. W. ed. **Food Carbohydrates. Chemistry, Physical Properties, and Applications**. Taylor & Francis ed., 2005. 263-308 p.

- JAFARI, S. M.; ASSADPOOR, E.; HE, Y.; BHANDARI, B. Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying. **Drying Technology**, Singapore, v. 26, n. 7, p. 816-835, 2008.
- JAYAPRAKASHA, G. K.; RAO, L.J.; SAKARIAH, K. K. Chemistry and biological activities of *C.Longa*. **Trens in Food Science & Technology**, Norwich, v. 16, p. 533-548, 2005.
- KANAKDANDE, D.; BHOSALE, R.; SINGHAL, R. S. Stability of cumin oleoresin microencapsulated in different combination of gum arabic, maltodextrin and modified starch. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 67, p. 536-541, 2007.
- KAUSHIK, V.; ROOS, Y. H. Limonene encapsulation in freeze-drying of gum arabic-sucrose-gelatin systems. **Society of Food Science and Technology**, Zürich, v. 40, p. 1381-1391, 2007.
- KAUSHIK, V.; ROOS, Y. H. Lipid encapsulation in glassy matrices of sugar-gelatin systems in freeze-drying. **International Journal of Food Properties**, Muscat, Sultanate of Oman, v. 11, n. 2, p. 363-378, 2008.
- KIM, J. K.; JO, C.; HWANG, H. J.; PARK, H. J.; KIM, Y. J.; BYUN, M. B. Color improvement by irradiation of curcuma aromatic extract for industrial application. **Radiation Physics and Chemistry**, Parkville, v. 75, p. 449-452, 2006.
- KRISHNAN, S.; BHOSALE, R.; SINGHAL, R. S. Microencapsulation of cardamom oleoresin: Evaluation of blends of gum arabic, maltodextrin and a modified starch as wall materials. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 61, p. 95-102, 2005.
- KRISHNAN, S.; KSHIRSAGAR, A. C.; SINGHAL, R. S. The use of gum arabic and modified starch in the microencapsulation of a food flavoring agent. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 62, p. 309-315, 2005.
- KSHIRSAGAR, A. C.; VISHWAJEET, B. Y.; SARKAR, A.; SINGHAL, R. S. Efficacy of pullulan in emulsification of turmeric oleoresin and its subsequent microencapsulation. **Food Research International**, Guelp, v. 113, p. 1139-1145, 2009.
- LANGRISH, T.; CHAN, W. C.; KOTA, K. Comparison of maltodextrin and skim milk wall deposition rates in a pilot-scale spray dryer. **Powder Technology**, Surrey, v. 179, n. 1-2, p. 84-89, 2007.
- LITCHFIELD, R. J.; LIAPIS, A. I. An adsorption sublimation model for a freeze dryer. **Chemical Engineering Science**, Brisbane, v. 34, p. 1085-1090, 1979.

- LITCHFIELD, R. J.; LIAPIS, A. I. Optimal control of a freeze dryer II. **Chemical Engineering Science**, Great Britain, v. 37, p. 45-55, 1982.
- LOPERA, S. M.; GUZMAN, C.; CATAÑO, C.; GALLARDO, C. Desarrollo y caracterización de micropartículas de ácido fólico formadas por secado por aspersión, utilizando goma arábiga y maltodextrina como materiales de pared. **Revista Vitae**, Medellín, v. 16, n. 1, p. 55-65, 2009.
- MADENE, A.; JACQUOT, M.; SCHER, J.; DESOBRY, S. Flavour encapsulation and controlled release- a review. **International Journal of Food Science and Technology**, Manchester, v. 41, p. 1-21, 2006.
- MARTINS, M. R.; PEREIRA, V. S.; SIQUEIRA, S.; SALOMÃO, F. W.; FREITAS, P. L. Curcuminoid content and antioxidant activity in spray dried microparticles containing turmeric extract. **Food Research International**, Guelph, v. 50, n. 2, p. 657-663, 2013.
- MASTERS, K. Spray dryers. In: BAKER, G. J. ed. **Industrial drying of foods**. Blackie academic & professional ed. Kuwait: 1997. 90-112 p.
- MCCLEMENTS, D. J. Context and Background. **Food Emulsions: Principles, Practice and Techniques**. 2 ed. Florida: 2005. 1-16 p.
- MOSQUERA, L. H.; MORAGA, G.; MARTINEZ-NAVARRETE, N. Critical water activity and critical water content of freeze-dried strawberry powder as affected by maltodextrin and arabic gum. **Food Research International**, Guelph, v. 47, p. 201-206, 2012.
- MURUGESAN, R.; ORSAT, V. Spray drying for the production of nutraceutical ingredients. A review. **Food Bioprocess Technology**, Dublin, v. 5, p. 3-14, 2012.
- NUSSINOVITCH, A. Immobilization and encapsulation. **Hydrocolloid Applications. Gum technology in the food and other industries**. Blackie Academic & Professional ed., 1997. 247-261 p.
- NUSSINOVITCH, A. Hydrocolloids in Flavor Encapsulation. **Water-Soluble Polymer Applications in Foods**. Blackwell Science Ltd ed., 2003. 93-109 p.
- OKOS, M.; CAMPANELLA, O.; NARSIMHAN, G.; SINGH, R.; WEITNAUER, A. Food dehydration. In: HELDMAN, D.; LUND, D. eds. **Handbook of Food Engineering**. CRC Press Taylor & Francis Group ed., 2007. 601-744 p.

- PERRIER-CORNET, J. M.; MARIE, P.; GERVAIS, P. Comparision of emulsification efficiency of protein stabilized oil in water emulsion using jet, high pressure and colloid mill homogenization. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 66, p. 211-217, 2005.
- PIOVANI, G. M. O.; MALACRIDA, C. R. e TELIS, V. R. N. **Evaluation of process parameters in the turmeric oleoresin encapsulation by spray drying**. 16th World Congress of Food Science and Technology. Foz do Iguaçu, 2012.
- PRAKASH, A.; JOSEPH, M.; MANGINO, M. E. The effects of added proteins on the functionality of gum arabic in soft drink emulsion systems. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 4, n. 3, p. 177-184, 1990.
- QUISPE-CONDORI, S.; SALDAÑA, M. D. A.; TEMELLI, F. Microencapsulation of flax oil with zein using spray and freeze drying. **Food Science and Technology**, Zürich, v. 44, p. 1880-1887, 2011.
- RÉ, M. I. Microencapsulation by spray drying. **Drying Technology**, Singapore, v. 16, n. 6, p. 1195-1236, 1998.
- RE, M. I. e LIU, Y. J. **Microencapsulation by spray drying: Influence of wall systems on the retention of the volatile compounds**. 10th International Drying Symposium. 1996.
- REINECCIUS, G. A. The spray drying of food flavors. **Drying Technology**, Singapore, v. 22, n. 6, p. 1289-1324, 2004.
- RIGHETTO, A. M. **Caracterização físico-química e estabilidade de suco de acerola verde microencapsulado por atomização e liofilização**. 2003. 1-200 (Doutor). Universidade Estadual de Campinas.
- ROBINS, M. M.; WATSON, A. D.; WILDE, P. J. Emulsions creaming and rheology. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, Madison, v. 7, p. 419-425, 2002.
- ROCHA, A. G.; FÁVARO-TRINDADE, C. S.; GROSSO, F. C. R. Microencapsulation of lycopene by spray drying: Characterization, stability and application of microcapsules. **Food and Bioproducts Processing**, p. 1-6, 2011.
- ROJAS, G. Generalidades sobre el almidon y sus aplicaciones. Industrias del Maiz S.A: 2011.
- ROOS, Y. H.; KAREL, M. Applying state diagrams to food processing and development. **Food Technology**, Chicago, v. 145, p. 66-71, 1991.

- SANTOS, A. B.; TRINDADE, F. C. S.; GROSSO, F. C. R. Preparo e caracterização de microcápsulas de oleoresina de páprica obtidas por atomizaao. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 2, p. 322-326, 2005.
- SHAHIDI, F.; HAN, X. Q. Encapsulation of food ingredients. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Amherst, v. 33, n. 6, p. 501-547, 1993.
- SILVA, R. M.; FERREIRA, G. F.; SHIRAI, M. A.; HAAS, A.; SCHERER, M. L.; FRANCO LANDI, C. M.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas de amidos modificados com permanganato de potássio/ácido ltico e hipoclorito de sódio/ácido ltico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 1, p. 66-77, 2008.
- SINGH, G.; KAPOOR, I. P.; SINGH, P.; HELUANI, C. S.; LAMPASONA, M. P.; CATALAN, C. A. N. Comparative study of chemical composition and antioxidant activity of fresh and dry rhizomes of turmeric(*Curcuma longa* Linn.). **Food and Chemical Toxicology**, Andover, v. 48, p. 1026-1031, 2010.
- SOOTTITANTAWAT, A.; BIGEARD, F.; YOSHII, H.; FURUTA, T.; OHKAWARA, M.; LINKO, P. Influence of emulsion and powder size on the stability of encapsulated D limonene by spray drying. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Belgium, v. 6, n. 1, p. 107-114, 2005.
- SOWBHAGYA, H. B.; SAMPATHU, S. R.; KRISHNAMURTHY, N.; BHATTACHARYA, S. Stability of water-soluble turmeric colourant in an extruded food product during storage. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 67, p. 367-371, 2005.
- TESCH, S.; GERHARDS, C.; SCHUBERT, H. Stabilization of emulsions by OSA starches. **Journal Food Engineering**, California, v. 54, n. 2, p. 167-174, 2002.
- TOLEDO, R. Dehydration. In: HELDMAN, D. ed. **Fundamentals of Food Process Engineering**. Springer ed., 2007. 431-473 p.
- TONON, R.; GROSSO, C.; HUBINGER, D. Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying. **Food Research International**, Guelph, v. 44, p. 282-289, 2011.
- TRUONG, V. Optimization of spray drying of sugar-rich foods. In: SUN, D.-W. ed. **Optimization in Food Engineering**. CRC Press Taylor& Francis Group, LLC ed., 2008. 454-488 p.

TURCHIULI, C.; GIANFRANCESCO, A.; PALZER, S.; DUMOULIN, E. Evolution of particle properties during spray drying in relation with stickiness and agglomeration control. **Powder Technology**, Surrey, v. 208, p. 433-440, 2011.

VAIDYA, S.; BHOSALE, R.; SINGHAL, R. S. Microencapsulation of cinnamon oleoresin by spray drying different wall materials. **Drying Technology**, Singapore, v. 24, p. 983-992, 2006.

WALSTRA, P. Sistemas dispersos: Consideraciones básicas. In: FENNEMA, O. ed. **Introducción a la química de los alimentos**. Acribia ed., 1996. 112-179 p.

WANG, S.; LANGRISH, T. A review of process simulations and the use of additives in spray drying. **Food Research International**, Guelph, v. 42, p. 13-25, 2009.

WANG, Y.; LU, Z.; WU, H.; LV, F. Study on the antibiotic activity of microcapsule curcumin against foodborne pathogens. **International Journal of Food Microbiology**, Torino, v. 136, p. 71-74, 2009.

## ANEXOS

**Anexo 1.** Parâmetros de cor das microcápsulas de oleoresina de cúrcuma secas por aspersão durante 8 semanas de armazenamento a 25°C sob incidência de luz.

<b>Encapsulados Spray</b>				
<b>Parâmetro</b>	<b>Tempo (semanas)</b>	<b>E9</b>	<b>E4</b>	<b>E2TER</b>
<b>L</b>	0	95,7 ± 0,02	88,57 ± 0,03	90,9 ± 0,03
<b>a</b>		-5,68 ± 0,02	-0,25 ± 0,03	-1,23 ± 0,01
<b>b</b>		39,13 ± 0,04	26,62 ± 0,13	33,13 ± 0,06
<b>h</b>		81,74	89,46	87,87
<b>C</b>		39,54	26,62	33,15
<b>L</b>	1	95,54 ± 0,01	89,05 ± 0,02	91,2 ± 0,03
<b>a</b>		-3,44 ± 0,01	0,02 ± 0,03	-0,99 ± 0,03
<b>b</b>		31,06 ± 0,05	21,34 ± 0,13	30,5 ± 0,02
<b>h</b>		83,68	89,95	88,14
<b>C</b>		31,25	21,34	30,52
<b>L</b>	2	95,07 ± 0,04	89,21 ± 0,02	89,76 ± 0,02
<b>a</b>		-2,37 ± 0,01	0,66 ± 0,005	-0,36 ± 0,01
<b>b</b>		26,16 ± 0,02	18,75 ± 0,04	27,78 ± 0,02
<b>h</b>		84,82	87,98	89,26
<b>C</b>		26,27	18,76	27,78
<b>L</b>	3	95,48 ± 0,02	89,53 ± 0,02	91,69 ± 0,04
<b>a</b>		-2,23 ± 0,02	0,60 ± 0,03	-0,17 ± 0,01
<b>b</b>		25,79 ± 0,02	18,9 ± 0,05	27,78 ± 0,05
<b>h</b>		85,06	88,18	89,65
<b>C</b>		25,89	18,91	27,78
<b>L</b>	4	95,72 ± 0,02	89,64 ± 0,02	91,35 ± 0,04
<b>a</b>		-1,70 ± 0,01	0,99 ± 0,01	0,16 ± 0,01
<b>b</b>		23,89 ± 0,04	16,62 ± 0,04	25,58 ± 0,02
<b>h</b>		85,93	85,59	89,64
<b>C</b>		23,95	16,65	25,58
<b>L</b>	6	95,75 ± 0,01	88,82 ± 0,04	91,6 ± 0,01
<b>a</b>		-0,79 ± 0,01	1,61 ± 0,01	0,88 ± 0,01
<b>b</b>		19,84 ± 0,04	15,06 ± 0,01	25,12 ± 0,02
<b>h</b>		87,72	83,9	87,99
<b>C</b>		19,86	15,15	25,14
<b>L</b>	8	96,27 ± 0,03	89,63 ± 0,02	91,51 ± 0,02
<b>a</b>		-1,06 ± 0,033	2 ± 0,000	1,23 ± 0,005
<b>b</b>		19,55 ± 0,131	14,85 ± 0,005	23,18 ± 0,017
<b>h</b>		86,90	82,33	86,96
<b>C</b>		19,58	14,98	23,21

**Anexo 2.** Parâmetros de cor das microcápsulas de oleoresina de cúrcuma secas por liofilização durante 8 semanas de armazenamento a 25°C sob incidência de luz.

<b>Encapsulados liofilizados</b>				
<b>Parâmetro</b>	<b>Tempo (semanas)</b>	<b>E9</b>	<b>E4</b>	<b>E2TER</b>
<b>L</b>	<b>0</b>	84,98 ± 0,02	72,69 ± 0,01	75,77 ± 0,01
<b>a</b>		11,55 ± 0,03	12,39 ± 0,02	16,05 ± 0,04
<b>b</b>		66,51 ± 0,05	54,29 ± 0,02	64,91 ± 0,06
<b>h</b>		80,15	77,14	76,11
<b>C</b>		67,51	55,69	66,86
<b>L</b>	<b>1</b>	84,65 ± 0,02	72,82 ± 0,02	76,19 ± 0,01
<b>a</b>		11,46 ± 0,01	12,48 ± 0,03	15,55 ± 0,01
<b>b</b>		64,79 ± 0,01	53,75 ± 0,01	65,55 ± 0,05
<b>h</b>		79,97	76,93	76,65
<b>C</b>		65,80	55,18	67,37
<b>L</b>	<b>2</b>	85,33 ± 0,01	72,95 ± 0,01	76,35 ± 0,02
<b>a</b>		11,39 ± 0,00	13,07 ± 0,02	15,32 ± 0,03
<b>b</b>		65,33 ± 0,02	54,5 ± 0,07	65,16 ± 0,07
<b>h</b>		80,11	76,51	76,77
<b>C</b>		66,32	56,05	66,94
<b>L</b>	<b>3</b>	85,23 ± 0,02	73,69 ± 0,02	77,74 ± 0,01
<b>a</b>		11,63 ± 0,04	12,36 ± 0,01	13,75 ± 0,03
<b>b</b>		66,6 ± 0,05	53 ± 0,02	64,84 ± 0,04
<b>h</b>		80,09	76,87	78,03
<b>C</b>		67,61	54,42	66,28
<b>L</b>	<b>4</b>	85,49 ± 0,01	73,91 ± 0,05	78,1 ± 0,02
<b>a</b>		10,84 ± 0,02	11,87 ± 0,05	13,31 ± 0,02
<b>b</b>		67,22 ± 0,01	52,58 ± 0,02	64,82 ± 0,04
<b>h</b>		80,84	77,28	78,40
<b>C</b>		68,09	53,90	66,17
<b>L</b>	<b>6</b>	86,23 ± 0,01	74,64 ± 0,01	78,79 ± 0,02
<b>a</b>		8,97 ± 0,02	10,70 ± 0,03	11,34 ± 0,01
<b>b</b>		67,63 ± 0,07	52,05 ± 0,04	64,54 ± 0,02
<b>h</b>		82,44	78,38	80,03
<b>C</b>		68,22	53,14	65,53
<b>L</b>	<b>8</b>	87,47 ± 0,02	75,27 ± 0,01	79,64 ± 0,03
<b>a</b>		5,86 ± 0,05	10,22 ± 0,01	9,63 ± 0,02
<b>b</b>		66,04 ± 0,18	51,20 ± 0,03	62,90 ± 0,03
<b>h</b>		84,93	78,71	81,30
<b>C</b>		66,30	52,21	63,63

**Anexo 3.** Umidade das microcápsulas de oleoresina de cúrcuma durante o estudo de estabilidade.

<b>Tempo</b>	<b>E9</b>		<b>E4</b>		<b>E2 Ter</b>	
	<b>Spray Drying</b>	<b>Liofilizados</b>	<b>Spray Drying</b>	<b>Liofilizado</b>	<b>Spray Drying</b>	<b>Liofilizado</b>
0	2,922 ±0,004	2,051 ± 0,007	3,530± 0,046	1,686±0,018	1,870±0,009	2,437±0,016
1	4,054 ±0,040	2,150 ± 0,049	4,552± 0,001	1,761±0,002	1,910±0,014	2,562±0,034
2	4,857 ±0,316	3,790 ± 0,036	4,830± 0,055	3,133±0,091	3,167±0,061	3,774±0,046
3	4,443 ±0,031	3,048 ± 0,058	5,645± 0,116	2,984±0,076	2,418±0,032	3,312±0,039
4	4,406 ±0,436	3,724 ± 0,007	5,997± 0,100	3,392±0,001	3,346±0,016	3,798±0,007
6	4,814 ±0,042	3,831 ± 0,015	5,565± 0,040	3,979±0,060	3,599±0,008	4,096±0,042
8	4,515 ±0,046	3,936 ± 0,084	5,862 ±0,080	4,400±0,001	3,955±0,029	3,775±0,011