



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

YURI PESSOA LEMOS

MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO DE BURITI POR COACERVAÇÃO
COMPLEXA EM MATRIZES DE GELATINA/ALGINATO

São José do Rio Preto - SP
Março de 2017

YURI PESSOA LEMOS

**MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO DE BURITI POR COACERVAÇÃO
COMPLEXA EM MATRIZES DE GELATINA/ALGINATO**

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

Orientadora: Vânia Regina Nicoletti Telis

Co-orientador: Paulo Henrique Mariano Marfil

São José do Rio Preto - SP
Março de 2017

YURI PESSOA LEMOS

**MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO DE BURITI POR COACERVAÇÃO
COMPLEXA EM MATRIZES DE GELATINA/ALGINATO**

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

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Vânia Regina Nicoletti Telis
UNESP – São José do Rio Preto
Orientadora

Prof. Dr. Renato Alexandre Ferreira
Cabral
FAAP – Ribeirão Preto

Prof. Dr. Roger Darros Barbosa
UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto - SP
Março de 2017

Lemos, Yuri Pessoa.

Microencapsulação de óleo de buriti por coacervação complexa em matrizes de gelatina/alginato / Yuri Pessoa Lemos. -- São José do Rio Preto, 2017

62 f. : il., tabs.

Orientador: Vânia Regina Nicoletti Telis

Coorientador: Paulo Henrique Mariano Marfil

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

1. Tecnologia de alimentos. 2. Microencapsulação. 3. Óleos vegetais. 4. Buriti. 5. Carotenoides. 6. Reologia. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 664.09

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

“Muitas das verdades que temos dependem de nosso ponto de vista.”
(Mestre Yoda)

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

Agradecimentos

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

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

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

Aos colegas da pós-graduação e aos companheiros das jornadas no laboratório, pelos momentos de amizade, carinho, tristezas e alegrias;

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

Aos meus irmãos Murilo e Luís, pela cumplicidade e apoio incondicional;

Aos meus pais e avós pela orientação e apoio incondicional;

A Laís, minha querida, pela paciência e compreensão;

Enfim, a todas às pessoas que me apoiaram de alguma forma até hoje e contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos vocês, minha eterna gratidão.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática das etapas do processo de microencapsulação por coacervação (Adaptado de MÜLLER, 2011).....	8
Figura 2. Desenho esquemático indicando o efeito da presença de uma partícula sobre as linhas de fluxo de um fluido.....	15
Figura 3. Comportamento reológico de fluidos.....	16
Figura 4. Fluxograma para a produção de microcápsulas de óleo de buriti por coacervação complexa.	19
Figura 5. Sistema e hélice de agitação para obtenção de microcápsulas de óleo de buriti por coacervação complexa.	21
Figura 6. Leitura de água destilada realizada com o densímetro.....	22
Figura 7. Análise do tamanho de partículas pelo software CellSens 1.11.	24
Figura 8. Microscopia ótica das microcápsulas de óleo de buriti obtidas por coacervação complexa na concentração alginato:gelatina 1:3 g/100 g, em diferentes frequências de agitação: A 600 rpm; B 950 rpm; C 1300 rpm; D 1650 rpm; E 2000 rpm, nos três diferentes grupos, grupo 1 após a coacervação, grupo 2 após a liofilização e grupo 3 após a reidratação.....	28
Figura 9. Microscopia ótica das microcápsulas de óleo de buriti obtidas por coacervação complexa na concentração alginato:gelatina 2:6 g/100 g, em diferentes frequências de agitação: A 600 rpm; B 950 rpm; C 1300 rpm; D 1650 rpm; E 2000 rpm, nos três diferentes grupos, grupo 1 após a coacervação, grupo 2 após a liofilização e grupo 3 após a reidratação.....	29
Figura 10. MEV de microcápsulas de óleo de buriti obtidas por coacervação complexa na concentração alginato:gelatina 1:3 g/100 g.	31
Figura 11. MEV de microcápsulas de óleo de buriti obtidas por coacervação complexa na concentração alginato:gelatina 2:6 g/100 g.	32
Figura 12. Dispersões dos diâmetros das microcápsulas úmidas de óleo de buriti obtidas por coacervação complexa na concentração alginato:gelatina 1:3 g/100 g em função das diferentes frequências de agitação.....	33
Figura 13. Dispersões dos diâmetros das microcápsulas úmidas de óleo de buriti obtidas por coacervação complexa na concentração alginato:gelatina 2:6 g/100 g g em função das diferentes frequências de agitação.....	34

Figura 14. Dispersões dos diâmetros das microcápsulas de óleo de buriti liofilizadas obtidas por coacervação complexa na concentração alginato:gelatina 1:3 g/100 g em função das diferentes frequências de agitação.....	34
Figura 15. Dispersões dos diâmetros das microcápsulas de óleo de buriti liofilizadas obtidas por coacervação complexa na concentração alginato:gelatina 2:6 g/100 g em função das diferentes frequências de agitação.....	35
Figura 16. Reograma das suspensões de microcápsulas obtidas na frequência de agitação de 600 RPM.	39
Figura 17. Reograma das suspensões de microcápsulas obtidas na frequência de agitação de 950 RPM.	39
Figura 18. Reograma das suspensões de microcápsulas obtidas na frequência de agitação de 1300 RPM.	40
Figura 19. Reograma das suspensões de microcápsulas obtidas na frequência de agitação de 1650 RPM.	40
Figura 20. Reograma das suspensões de microcápsulas obtidas na frequência de agitação de 2000 RPM.	41
Figura 21. Viscosidade aparente em função da taxa de deformação da suspensão de partículas obtida com agitação de 600 RPM.	43
Figura 22. Gráfico de viscosidade aparente em função da taxa de deformação da suspensão de partículas obtida com agitação de 950 RPM.	43
Figura 23. Gráfico de viscosidade aparente em função da taxa de deformação da suspensão de partículas obtida com agitação de 1300 RPM.	44
Figura 24. Gráfico de viscosidade aparente em função da taxa de deformação da suspensão de partículas obtida com agitação de 1650 RPM.	44
Figura 25. Gráfico de viscosidade aparente em função da taxa de deformação da suspensão de partículas obtida com agitação de 2000 RPM.	45
Figura 26. Diâmetro equivalente das partículas produzidas com (■) 3:1 g/100 g gelatina:alginato e (●) 6:2 g/100 g gelatina:alginato, após a coacervação em função do número de Reynolds.....	49
Figura 27. Diâmetro equivalente das partículas produzidas com (■) 3:1 g/100 g gelatina:alginato e (●) 6:2 g/100 g gelatina:alginato, após a liofilização em função do número de Reynolds.....	49
Figura 28. Coloração final das microcápsulas antes (A) e após (B) a extração do óleo de buriti.	50

Figura 29. Espectros de FTIR a amostra codificada como 3G1A600 (3:1 g/100 g de gelatina:alginato a 600 rpm) e gelatina pura, alginato e óleo de buriti.	53
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Formulações e condições de processo para a coacervação complexa.	20
Tabela 2. Valores de diâmetro equivalente das microcápsulas úmidas, D_{10} , D_{50} , D_{90} e Span.....	36
Tabela 3. Valores de diâmetro equivalente das microcápsulas obtidas após a liofilização, D_{10} , D_{50} , D_{90} e Span.	36
Tabela 4. Valores de taxa de deformação (1/s) calculados a partir da Equação (1) (STEFFE, 1996).....	38
Tabela 5. Parâmetros do modelo de Hershel-Bulkley ajustados aos reogramas das suspensões.	42
Tabela 6. Densidade (g/cm^3) para as dispersões e emulsões.	46
Tabela 7. Valores de Reynolds generalizado após a coacervação.....	48
Tabela 8. Valores de eficiência de encapsulação (%EE) para as diferentes microcápsulas.	51
Tabela 9. Luminosidade (L^*), ângulo hue (h) e croma (C^*) das microcápsulas de óleo de buriti	52

SUMÁRIO

RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Microencapsulação	4
2.2. Coacervação complexa.....	6
2.3. Sistema gelatina/alginato	9
2.3.1. Gelatina.....	10
2.3.2. Alginato.....	11
2.4. Óleo de buriti	11
2.5. Suspensões.....	13
2.5.1. Agitação de suspensões.....	14
2.4.2. Reologia de suspensões.....	14
3. OBJETIVOS.....	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1. Materiais	18
4.2. Métodos	18
4.2.1. Preparo das microcápsulas por coacervação complexa	18
4.2.2. Reologia de suspensões.....	20
4.2.4. Estudo do efeito da frequência de agitação durante a coacervação complexa	
22	
4.2.5. Caracterização morfológica.....	22
4.2.5.1. Microscopia ótica.....	22
4.2.5.2. Microscopia eletrônica de varredura	23
4.2.5.3. Reidratação das partículas secas por liofilização	23
4.2.5.4. Tamanho das partículas após a coacervação.....	23
4.2.5.5. Distribuição de tamanho das partículas liofilizadas	25
4.2.6. Eficiência de encapsulação	25
4.2.7. Análise de cor	26
4.2.8. Obtenção de espectros de infravermelho	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1. Caracterização morfológica	27

5.1.1.	<i>Microscopia ótica</i>	27
5.1.2.	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	30
5.1.3.	<i>Distribuição do tamanho médio das partículas</i>	33
5.2.	Comportamento reológico das suspensões de partículas	38
5.2.1.	<i>Efeito da frequência de agitação e da concentração de materiais de parede na viscosidade aparente das suspensões de partículas</i>	43
5.2.2.	<i>Densidade</i>	46
5.2.3.	<i>Efeito do número de Reynolds no tamanho da partícula</i>	46
5.3.	Eficiência de encapsulação	50
5.4.	Análise cor	51
5.5.	FTIR	52
6.	CONCLUSÕES	54
7.	BIBLIOGRAFIA	55

RESUMO

A microencapsulação do óleo de buriti pode ser capaz de protegê-lo e promover a sua liberação controlada. Por isso, este projeto investigou a formação de complexos eletrostáticos entre gelatina e alginato de sódio como um possível sistema para microencapsular óleo de buriti por coacervação complexa. Óleo de buriti foi homogeneizado em solução de gelatina a 15000 rpm por 3 minutos, misturado à solução de alginato de sódio e o pH de coacervação ajustado em $3,5 \pm 0,1$. Nessa etapa foi testada a influência da frequência de agitação durante a mistura da emulsão óleo/gelatina com a solução de alginato e também a influência da concentração dos componentes de formação das microcápsulas. Os coacervados obtidos foram decantados por 24 horas, resfriados e então congelados a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e liofilizados. A morfologia das partículas foi analisada em microscópio ótico e eletrônico de varredura (MEV), e a concentração de óleo de buriti presente externamente foi determinada através da extração com acetona e quantificada em espectrofotômetro. As análises em microscópio ótico demonstraram que houve a complexação e a formação das microcápsulas. Análises de MEV mostraram o formato irregular e a estrutura contínua dos coacervados, os quais apresentaram boa retenção de óleo de buriti ($<80\%$). Foi observado que a frequência de agitação tem grande influência no tamanho das microcápsulas e que seu tamanho influencia diretamente no comportamento reológico das suspensões de cápsulas obtidas após a coacervação.

Palavras chave: carotenoides, encapsulação, tamanho de partículas, agitação, reologia, suspensões.

ABSTRACT

The microencapsulation of buriti oil may be able to protect it and promote its controlled release. Therefore, this project investigated the formation of electrostatic complexes between gelatin and sodium alginate as a possible system for microencapsulating buriti oil by complex coacervation. Buriti oil was homogenized in gelatin solution at 15000 rpm for 3 minutes, mixed to a sodium alginate solution and coacervation pH was adjusted to 3.5 ± 0.1 . At this stage the influence of stirring speed during blending of oil/gelatin emulsion with alginate solution, as well as the effect of concentration of the microcapsule-forming components were evaluated. The obtained coacervates were decanted for 24 hours, cooled and then frozen at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, and lyophilized. The morphology of the particles was analyzed by optical and scanning electron microscopy (SEM). The concentration of buriti oil present in the external surface of microcapsules was extracted with acetone and quantified in a spectrophotometer. Optical microscopy analysis showed that there was complexation and formation of the microcapsules. SEM analyzes showed the irregular shape and continuous structure of the coacervates, which had good retention of buriti oil (<80%). It was observed that the agitation speed has a large influence on the size of the microcapsules, and that particle size directly affected the rheological behavior of the microcapsule suspensions obtained after coacervation.

Key words: carotenoids, encapsulation, particle size, stirring, rheology, suspensions.

1. INTRODUÇÃO

A valorização econômica de alguns óleos vegetais extraídos de frutos passa pelo melhoramento tecnológico da cadeia produtiva de cultivo, incluindo melhorias na metodologia de extração dos óleos e a caracterização de suas propriedades, o que pode contribuir para desenvolver o interesse industrial por esses óleos. A produção brasileira total de óleos vegetais é de apenas 5% da produção mundial, mesmo com o Brasil apresentando várias plantas oleaginosas nativas, grande área para plantio, além de condições climáticas favoráveis ao cultivo (CARVALHO, 2011).

Uma alternativa promissora para o aumento na produção brasileira de óleo vegetal encontra-se no buritizeiro (*Mauritia flexuosa* L.f.), conhecida como “árvore da vida”, uma vez que pode ser aproveitada por inteiro. Segundo Cantu-Jungles et al. (2015), as fibras são utilizadas para artesanato, o caule e o fruto são consumidos para alimentação, e o fruto ainda desprende um óleo utilizado na indústria alimentícia e farmacêutica. O óleo extraído da polpa/casca do fruto de buriti é composto basicamente de tocoferóis, carotenoides (principalmente β -caroteno), ácidos graxos com predominância do oleico e palmítico, e antioxidantes. Constitui uma das principais fontes de provitamina A encontrada na biodiversidade brasileira (BITAR; ALCÂNTARA, 2015).

Segundo Ribeiro (2008), o β -caroteno apresenta vários benefícios à saúde, atuando contra radicais livres que mediam diferentes tipos de danos celulares que, por sua vez, têm implicação no desenvolvimento de várias doenças degenerativas, como câncer, doenças cardiovasculares, catarata e degeneração macular. Ao mesmo tempo, a vitamina A é um nutriente essencial para o homem e a sua deficiência, além de provocar alterações oculares (xeroftalmia e cegueira nutricional), pode causar retardo de crescimento e aumento da susceptibilidade a infecções (RAMALHO et al., 2001). As funções apresentadas por esses compostos bioativos aumentam o interesse pela incorporação de componentes das frações insaponificáveis em produtos de consumo, como alimentos, cosméticos ou suplementos alimentares. Há que se considerar, ainda, que além dos benefícios nutricionais, o óleo de buriti apresenta potencial para uso como corante natural nesse tipo de produto.

A microencapsulação é uma técnica que pode ser utilizada com o intuito de proteger os compostos bioativos presentes em óleos ou extratos vegetais dos efeitos deletérios da exposição ao meio ambiente, incluindo a volatilidade e facilidade de oxidação na presença da luz, ar, umidade e temperaturas elevadas. Pode também

facilitar a incorporação de compostos líquidos em sistemas secos, ou ser aplicada para retardar a liberação de compostos no sistema digestivo pela formação de um invólucro insolúvel no pH ácido do estômago.

Sabe-se também que a microencapsulação aumenta a amplitude de aplicação dos óleos vegetais, potencializando seu uso em produtos têxteis, agrotóxicos, produtos farmacêuticos e cosméticos. O uso de óleos vegetais na sua forma convencional geralmente é limitado para essas aplicações, já que os compostos de interesse dos mesmos podem ser muito afetados pelas condições e técnicas de aplicação. A proteção proporcionada pela parede polimérica evita que ocorram alterações químicas e/ou organolépticas durante armazenamento prolongado (LEIMANN, 2008).

A coacervação complexa é uma técnica de microencapsulação baseada na interação associativa entre polímeros que apresentam cargas opostas, usualmente uma proteína e um polissacarídeo. Nesse processo, o material a ser encapsulado, na maioria das vezes um composto lipofílico, é inicialmente emulsionado na mistura dos biopolímeros. Na sequência, as condições da emulsão (pH, força iônica, ou temperatura) são alteradas no sentido de promover a interação entre os polímeros, formando os coacervados. Estes se depositam na superfície das gotas emulsionadas, constituindo uma camada protetora e dando origem às microcápsulas (GOUIN, 2004; SCHMITT; TURGEON, 2011).

Gelatina e goma arábica foram os primeiros materiais utilizados para coacervação complexa, sendo provavelmente o sistema de coacervação mais estudado e melhor compreendido. Porém, apesar de a goma arábica ser um material largamente utilizado na encapsulação de compostos lipofílicos, seu custo relativamente alto e flutuações em sua disponibilidade comercial têm motivado pesquisas sobre materiais encapsulantes alternativos (MADENE et al., 2006). Por outro lado, a gelatina, obtida pela hidrólise do colágeno, é uma proteína abundante no Brasil, além de ser biocompatível, biodegradável e solúvel na temperatura corporal, representando um material ideal para aplicações em alimentos e medicamentos. Um atributo adicional da gelatina, importante para a coacervação complexa, é o seu caráter anfótero, isto é, ela é carregada positivamente abaixo de seu ponto isoelétrico, o que permite a complexação com polissacarídeos aniônicos em baixos valores de pH (XIAO et al., 2014).

O alginato é um polissacarídeo aniônico largamente utilizado na indústria e, quando em baixos pH's apresenta cargas negativas, sendo capaz de interagir com a gelatina. Por outro lado, existem poucos trabalhos sobre a coacervação complexa entre

gelatina e alginato (DEVI; KAKATI, 2013; JOSEPH; VENKATARAM, 1995). Marfil (2014) avaliou o desempenho da coacervação complexa de gelatina/alginato para a microencapsulação de óleo de palma e concluiu que são necessários estudos adicionais para investigar os efeitos de variáveis de processo, incluindo o tipo de ácido utilizado para o ajuste do pH, o efeito da frequência de agitação durante a coacervação, bem como do uso de surfactantes e agentes reticulantes sobre a morfologia e as propriedades funcionais das microcápsulas produzidas.

Um dos problemas apresentados pela técnica, segundo Mehnert e Mader (2001), é a elevada quantidade de água necessária no meio de coacervação, que pode chegar a uma solução com 90 % de água. Isso acarreta em uma baixa quantidade de partículas obtidas e compromete a produtividade do processo. Outra desvantagem da coacervação, é que ela só ocorre em uma determinada faixa de concentração de seus materiais de parede, sendo assim, o aumento da concentração pode interferir negativamente (SILVA et al., 2014).

Nesse contexto, este trabalho estudou a microencapsulação do óleo de buriti em matriz de alginato e gelatina utilizando o método de coacervação complexa. Avaliou-se o efeito da frequência de agitação e da concentração dos componentes das microcápsulas sobre a eficiência de encapsulação e sobre o tamanho, morfologia das microcápsulas e reologia de suspensões obtidas após a coacervação. As cápsulas produzidas poderão ter aplicações para uso como corante natural ou para o desenvolvimento de alimentos funcionais, uma vez que se espera a proteção dos compostos bioativos presentes no óleo de buriti, bem como sua liberação em condições específicas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Microencapsulação

Nos últimos anos tem havido uma demanda crescente por produtos sob o rótulo de “naturais”, desenvolvendo grande valor estratégico para os seus possíveis usos econômicos em diversos segmentos industriais. Tal tendência cria, no mundo, um mercado consumidor cada vez mais adepto ao “consumo verde”, isto é, dos produtos elaborados com base em ativos naturais desenvolvidos pela indústria de cosméticos, alimentos, dentre outras. (MIGUEL, 2011).

Segundo MIGUEL (2012) outro motivo pela busca de produtos com o caráter natural é devido ao desenvolvimento de novos valores emergentes na nossa sociedade, que buscam de maneira geral uma melhor qualidade de vida, aliada à beleza, ao bem-estar e ao prazer, criando a expectativa de que esses anseios poderiam ser obtidos a partir de produtos com ingredientes naturais. Com o aumento da demanda por esse tipo de produtos, grandes empresas já investem no “marketing ambiental”, criando produtos mais sofisticados e com o apelo de serem mais saudáveis.

Novos nichos de mercado criam competitividade industrial, que em busca de aperfeiçoamento de seus produtos investem em novos métodos, instrumentos ou processos elaborados a partir da pesquisa científica. No domínio da tecnologia a microencapsulação se destaca devido às novas necessidades que a indústria de alimentos apresenta quanto a propriedades cada vez mais complexas nas formulações (ROCHA, 2009; SANTOS, 2003).

A microencapsulação pode ser definida como uma técnica que consiste no revestimento por uma fina camada polimérica de materiais sólidos, líquidos ou gasosos, originando uma micropartícula. As indústrias alimentícia, farmacêutica e química vêm utilizando a microencapsulação com o intuito de proteger o material encapsulado das condições adversas do meio em que são expostas, criando maior estabilidade, prolongando a vida útil, e permitindo sua liberação em local e quantidade propícia para atender as mais diversas necessidades destes segmentos (THIES, 1997; 2007)

O conceito de microcápsula surgiu da idealização do modelo celular, onde o núcleo encontra-se envolvido por uma membrana semipermeável, que atua de forma simultânea tanto para proteção contra agentes do meio externo, quanto na liberação controlada a partir de determinado estímulo. A microcápsula trabalha de maneira

semelhante, geralmente um material polimérico que atua como um filme protetor, isolando a substância ativa, evitando o efeito de sua exposição inadequada (SUAVE, 2006).

Na indústria alimentícia, o material a ser encapsulado pode ser o alimento, ou apenas frações de compostos extraídos ou produzidos de forma sintética, como compostos bioativos, aromas, pigmentos, entre outros (THIES, 2007). O desenvolvimento da microencapsulação na indústria de alimentos revela o crescente potencial de aplicação para materiais como óleos naturais, enzimas, micro-organismos, vitaminas, sais, aminoácidos, óleos essenciais e corantes.

Segundo Azeredo (2005), os principais objetivos da microencapsulação em alimentos incluem envolver um líquido em sólido, de modo a facilitar sua manipulação, suprimir ou atenuar aromas indesejáveis, reduzir a volatilidade e a reatividade, além de aumentar a estabilidade destes em condições ambientais adversas, como na presença de luz, oxigênio, temperatura e pH extremos.

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

Diferentes técnicas têm sido empregadas na elaboração de micropartículas, tais como: *spray drying*, *spray cooling*, coacervação, extrusão, extrusão centrífuga, recobrimento em leito fluidizado, lipossomas, complexação por inclusão e nanoprecipitação (GOUIN, 2004).

A escolha do método para a microencapsulação depende de fatores econômicos, das condições de processamento às quais o material encapsulado deve resistir sem liberar seu conteúdo, da funcionalidade que o material ativo deve fornecer ao produto final, do mecanismo de liberação do recheio, do tamanho de partícula desejado, das propriedades do agente encapsulado e do material de parede, e da aplicabilidade como ingrediente em alimentos e mecanismos de liberação (ARANHA, 2015; MÜLLER, 2011). No Quadro 1 são apresentadas as principais etapas envolvidas nos diferentes métodos de encapsulação.

Quadro 1. Métodos e suas respectivas etapas de encapsulação.

Processo de encapsulação	Principais etapas na encapsulação
<i>Spray Drying</i>	I- Preparação da emulsão; II – Homogeneização do material ativo na emulsão; III – Atomização da emulsão; IV – Desidratação da emulsão atomizada.
<i>Spray Cooling/Spray Chilling/Spray Drying</i>	I – Preparação da emulsão; II – Homogeneização da emulsão; III – Atomização da emulsão.
Leito Fluidizado	I – Preparação da solução de recobrimento; II – Fluidização das partículas do ativo; III – Recobrimento das partículas do núcleo.
Extrusão	I – Preparação da solução fundida de recobrimento; II – Dispersão do material ativo na solução fundida; III – Resfriamento da mistura.
Liofilização/ <i>Freeze Drying</i>	I – Mistura do material ativo em uma solução de recobrimento; II – Resfriamento da solução; III – Secagem a vácuo da solução congelada.
Coacervação	I – Formação de três fases químicas imiscíveis; II – Deposição do coacervado; III – Solidificação do coacervado.
Inclusão Molecular	Preparação de complexos pela mistura, moagem ou <i>spray drying</i> .

Fonte: adaptado de Gouin (2004); Desai; Park (2005); Madene et al. (2006).

2.2. Coacervação complexa

Um dos primeiros e mais importantes métodos de microencapsulação é a coacervação, um fenômeno coloidal referente a uma separação de fases, em que uma fase líquida rica em um coloide separa-se de uma solução macromolecular, como resultado de uma redução da solubilidade por meios químicos ou físicos (ex: alteração de temperatura ou de pH, adição de uma solução iônica concentrada, entre outros). A

nova fase, rica em coloides, apresenta-se na forma de gotículas líquidas que acabam por coalescer, formando uma camada que se deposita para formar a parede da cápsula. A etapa final é o endurecimento da parede e o isolamento das cápsulas (AZEREDO, 2005).

A microencapsulação por coacervação complexa tem sido utilizada em diversos segmentos na indústria, entre eles farmacêutico, alimentício, químico e cosmético, a fim de promover a liberação controlada de vários tipos de materiais de recheio, como aromas, medicamentos e tintas, com uma ampla variedade de aplicações (ALVIM; GROSSO, 2010).

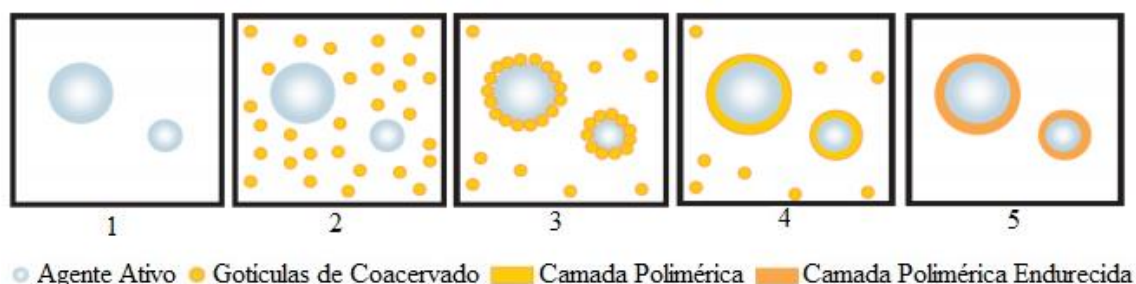
A coacervação pode ser simples ou complexa. No sistema simples emprega-se apenas uma substância como agente encapsulante, enquanto que na coacervação complexa, dois polímeros de cargas opostas formam um complexo insolúvel e as microcápsulas são formadas pela interação iônica entre os polímeros. O ingrediente a ser encapsulado pode estar na mistura de polímeros que irá ser coacervada, em uma das fases poliméricas ou pode ser adicionado antes ou depois da separação de fases. Nos dois casos deve-se manter a agitação continuamente (ONWULATA, 2013).

De forma geral, o processo de microencapsulação por coacervação segue as seguintes etapas (AZEREDO, 2005; SILVA et al., 2003):

- Dispersão do agente ativo a ser encapsulado em uma solução do polímero;
- Indução da coacervação, formando partículas de coacervado;
- Deposição das partículas de coacervado em torno dos núcleos contendo o princípio ativo;
- Coalescência das partículas de coacervado para formar uma camada polimérica;
- Endurecimento da camada polimérica por meio da difusão do solvente, adição de um agente reticulante ou mudança de temperatura.

Finalmente, as microcápsulas obtidas são separadas do sistema por centrifugação ou filtração. A Figura 1 representa as etapas do processo de microencapsulação por coacervação.

Figura 1. Representação esquemática das etapas do processo de microencapsulação por coacervação (Adaptado de MÜLLER, 2011).



Geralmente, o material a ser encapsulado por coacervação deve ser compatível com o polímero encapsulante e ser insolúvel (ou pouco solúvel) no meio de coacervação (SUAVE et al., 2006).

A técnica de coacervação complexa é muito utilizada para a produção de microcápsulas de compostos lipofílicos. A coacervação complexa é uma técnica de microencapsulação baseada na interação associativa entre polímeros que apresentam cargas opostas, usualmente uma proteína e um polissacarídeo. Nesse processo, o material a ser encapsulado é inicialmente emulsionado na mistura dos biopolímeros. Na sequência, as condições da emulsão (pH, força iônica, ou temperatura) são alteradas no sentido de promover a interação entre os polímeros, formando os coacervados. Estes se depositam na superfície das gotas emulsionadas, constituindo uma camada protetora e dando origem às microcápsulas (THIES, 1996; 2007; GOUIN, 2004; SCHMITT; TURGEON, 2011).

Algumas vantagens da coacervação complexa são as condições brandas de processo e a variedade de biopolímeros como possíveis materiais de parede (gelatina, albumina, goma arábica, celulose, alginato, caseinato, carragena, amido, pectina). Entretanto, ainda é uma técnica com muitas informações não comprovadas sobre o mecanismo e sistemas de liberação de hidrofóbicos. O entendimento da interação de um sistema contendo biopolímeros do tipo polissacarídeo e proteína é de fundamental importância para a compreensão dos efeitos na produção de microcápsulas por coacervação complexa e propriedades das microcápsulas, já que este par de biopolímeros é o mais utilizado como material de parede quando se usa essa técnica (SCHMITT et al., 1998).

Dependendo da razão de mistura entre os compostos poliméricos, da densidade de carga e da força iônica da solução, o tamanho e a estabilidade/solubilidade dos complexos podem ser alterados. Somente sob certas condições (correta proporção entre os biopolímeros e pH ótimo) é que ocorre agregação das partículas levando à precipitação dos complexos insolúveis (SCHMITT; TURGEON, 2011). Portanto, é necessário preparar esses complexos sob condições apropriadas.

Segundo Jegáti e Taverdet (2000), as características das partículas dependem das condições de processo durante a encapsulação, como a natureza e a concentração dos polímeros e do agente ativo, agente reticulante e/ou agente surfactante, pH. No entanto, um dos parâmetros de processo mais importantes é a frequência de agitação durante a dispersão do agente ativo na solução aquosa polimérica, visto que tal agitação influencia no tamanho das gotículas do agente ativo e consequentemente no tamanho das micropartículas.

Tendo em vista a importância da agitação das partículas, se faz imprescindível o estudo das propriedades físicas do fluido, como densidade (ρ) e viscosidade (μ), além das características do agitador, como frequência rotacional do impulsor (N) e das variáveis geométricas do sistema: diâmetro do agitador (D), diâmetro do tanque, altura do agitador desde a base do tanque, altura do líquido, largura dos defletores, além do tipo de agitador, com a sua característica altura das pás.

Para que se estenda o tempo de estocagem das microcápsulas viabilizando a incorporação das mesmas em produtos desidratados, as micropartículas coacervadas podem ser secas. Para isso podem ser utilizados métodos de secagem como liofilização, secagem em estufa, remoção de água por solventes e secagem em condições ambientes. Um problema desses métodos é que a maioria não permite a obtenção de partículas individualizadas, interferindo no tamanho do produto final e nas propriedades de liberação do recheio (THIES, 1996).

2.3. Sistema gelatina/alginato

Segundo Fujiwara et al. (2013), a escolha do material encapsulante é baseada em três fatores: aplicação, segurança e economia. Materiais biocompatíveis e/ou biodegradáveis são preferidos para a produção de micropartículas utilizadas em medicamentos, alimentos e pesticidas.

A eficiência da encapsulação é particularmente dependente do desempenho do agente encapsulante, o qual deve proteger o componente ativo da oxidação, da luz, da umidade e do contato com outras substâncias no armazenamento, prolongando o tempo de vida de prateleira. Tal encapsulante também deve prevenir a perda dos componentes voláteis encapsulados. Um agente encapsulante que geralmente consegue cumprir essas funções apresenta propriedades emulsificantes, forma facilmente a matriz envolvente, tem baixa viscosidade em altas concentrações de sólidos e apresenta baixa higroscopicidade, é econômico, de sabor agradável e de fácil obtenção (MARFIL, 2014).

Um único material encapsulante, por si só, não abrange todas essas propriedades, por isso, utilizam-se combinações de materiais encapsulantes. No caso da coacervação complexa, o uso de uma combinação de polímeros é intrínseco à técnica, uma vez que esta se baseia na formação de complexos entre os mesmos.

2.3.1. Gelatina

A gelatina é uma proteína solúvel em água, que apresenta importantes propriedades tecnológicas, como a gelificação, estabilização, texturização, emulsificação, a adesividade, a sedimentação, e a capacidade de encapsulamento. Por isso, a mesma é amplamente difundida na indústria alimentar, farmacêutica e cosmética. Na indústria de alimentos, a gelatina tem variedade de aplicação, incluindo a formação de gel em geleias, formação de espuma e estabilização de sorvete, estabilização de emulsão em produtos de carne, estabilização no iogurte, etc. (DURAK et al., 2016).

Gelatina é um material natural extraído de peles, ossos e tecidos conjuntivos de animais. As propriedades funcionais da gelatina estão estreitamente relacionadas com a sua composição de aminoácidos e distribuição de massa molar. Além disso, os aminoácidos (prolina e hidroxiprolina) são reconhecidos por desempenhar um papel-chave na reestruturação da gelatina durante a gelificação. Gelatina com maiores teores de aminoácidos exibem melhores propriedades viscoelásticas, que são positivas em relação à capacidade de formação de gel (CHENA et al., 2015).

Segundo Marfil (2014), as gelatinas podem ser utilizadas na microencapsulação por coacervação por apresentarem um caráter anfótero, ou seja, apresentam-se negativamente carregadas acima de seu ponto isoelétrico e positivamente abaixo dele. Seu ponto isoelétrico é dependente do processo obtenção. A gelatina obtida a partir da

hidrólise ácida apresenta ponto isoelétrico na faixa alcalina, em torno de 7,0 a 9,4, enquanto que a obtida por hidrólise alcalina apresenta ponto isoelétrico ácido na faixa de 4,5 a 5,3.

2.3.2. Alginato

Os alginatos são polissacáridos obtidos a partir de algas marinhas. Eles são compostos de β -D-ácido manurônico e ácido α -L-gulurônico. Os alginatos têm a capacidade de formar géis uniformes, transparentes, insolúveis em água e termo-irreversíveis à temperatura ambiente, através de ligações cruzadas di- ou tri-valentes (COMAPOSADA et al., 2015).

Por ser um polímero natural, de baixo custo, fácil obtenção, atóxico e biodegradável, o alginato é amplamente utilizado como material encapsulante, não necessitando de solventes orgânicos e nem altas temperaturas para a formação das partículas (FUJIWARA et al., 2010).

Quando utilizado como material de parede na microencapsulação, a viscosidade e a concentração da solução de alginato empregada estão diretamente relacionadas com o tamanho das micropartículas, visto que em baixas concentrações ocorre a redução do tamanho das partículas. Entretanto, concentrações reduzidas diminuem também a resistência mecânica e a estabilidade das micropartículas em condições gastrointestinais (MARFIL, 2014).

2.4. Óleo de buriti

O buriti é considerado um dos símbolos do Cerrado e a sua árvore, o buritizeiro, é utilizada para diferentes finalidades, por isso é conhecida como a “árvore da vida”, desempenhando papel fundamental na manutenção das nascentes e cursos d’água e sendo essencial para o equilíbrio do ecossistema. É uma palmeira majestosa que, no Cerrado, habita as veredas onde o solo é encharcado (SAMPAIO; CARRAZZA, 2012).

Segundo Cordeiro et al. (2015) a árvore inteira tem múltiplos usos, e por isso, apresenta um elevado potencial econômico. As fibras são utilizadas para a produção de produtos artesanais regionais, o caule e os frutos podem ser consumidos, e os frutos apresentam outra vantagem que é a liberação de um óleo aproveitado na indústria alimentícia e farmacêutica. No ramo da pesquisa científica o buriti vem sendo objeto de

estudos referentes à sua composição química que pode variar de acordo com o solo onde o mesmo é nativo.

O óleo extraído do buriti é rico em lipídeos. Além de fonte de energia, os lipídeos também possuem grande importância para a indústria, sendo utilizados na produção de ácidos graxos, glicerina, lubrificantes, carburantes, biodiesel, entre outras aplicações (REDA; CARNEIRO, 2007). O óleo extraído do fruto de buriti é composto basicamente por tocoferóis, carotenoides (β -caroteno), ácidos graxos com predominância do oleico e palmítico, e antioxidantes. O óleo de buriti também é considerado a principal fonte de pro-vitamina A encontrada na biodiversidade brasileira, sendo 20 vezes mais rica em vitamina A do que a cenoura, um alimento que é fonte reconhecida desta vitamina (SAMPAIO, 2012; CANTU-JUNGLES et al., 2015). O alto valor de provitamina A relaciona-se aos elevados teores de β -caroteno encontrados no fruto do buriti. Também são encontradas na polpa do fruto vitaminas do complexo B (B1, B2 e PP). Além de serem convertidos em vitamina A, alguns carotenoides estão associados à redução do risco de câncer e de outras doenças crônico-degenerativas, devido à capacidade de sequestrar as formas altamente reativas de moléculas de oxigênio e desativar estruturas de radicais livres (BITAR; ALCÂNTARA, 2015).

O óleo de buriti é comumente utilizado para o tratamento de queimaduras e também como um vermífugo potente. Essas propriedades são atribuídas principalmente à grande presença dos carotenoides e tocoferóis, compostos principais do óleo (KOOLENA et al., 2013). Outra característica marcante da composição química do óleo do buriti é a presença da alta concentração de ácidos graxos insaturados, o que confere a esse óleo semelhança com o azeite de oliva (*Olea europaea*) e com o óleo de abacate (*Persea americana*) (CARVALHO, 2011).

Mesmo apresentando grande valor nutricional e econômico o cultivo e produção comercial do fruto ainda são muito pequenos, sendo grande parte da sua obtenção realizada por extrativismo. De acordo com pesquisa de mercado realizada por Galdino (2007) existe uma carência de informações sobre a comercialização de produtos derivados de buriti no mercado nacional e internacional. No entanto, estima-se que a região norte e nordeste apresentem potencial para produção de 70 mil toneladas por ano. Devido à abundância desse fruto, se faz importante, a investigação de meios e técnicas de utilização do fruto e do óleo presente no mesmo. Sendo assim, a microencapsulação do óleo de buriti aparece como alternativa para a ampliação da produção e consumo do mesmo.

2.5. Suspensões

As suspensões são sistemas multifásicos, nos quais existe uma fase sólida dispersa em meio líquido. Nesses sistemas pode ou não ocorrer contato ou a interação entre as partículas. A formação das suspensões depende do tipo de estrutura, da composição química das fases, do tamanho e formato de partículas, dos efeitos de superfície e/ou da presença de aditivos (SATO, 2009).

Partículas sólidas suspensas em líquidos podem incluir uma vasta gama de processos, desde sucos com suspensões brandas até dispersões pesadas, tais como pastas utilizadas para pigmentações (MCDONOUGH, 1992). No entanto, para que uma dispersão possa ser alimentada em um processo unitário é preciso conhecer suas características, visto que cada processo necessita de suspensões específicas. Segundo McCabe et al. (1993), as dispersões são classificadas em quatro níveis, sendo eles:

i) Suspensão quase completa com filetagem

A maior parte do sólido é suspensa no líquido, com alguma fração de partículas aglomeradas na periferia ou fundo. Uma pequena quantidade de sólidos parada pode ser permissível em algumas operações unitárias, desde que as aglomerações não aumentem e não grudem nas paredes e fundo do tanque.

ii) Movimento completo das partículas

Todas as partículas são suspensas ou estão se movendo ao longo do tanque. As partículas que se encontram no fundo têm um coeficiente de transferência de massa muito menor do que as partículas em suspensão, o que pode afetar o desempenho da suspensão.

iii) Suspensões completas

Todas as partículas são suspensas e tendem a não ficar no fundo por mais de 1 ou 2 segundos. Quando esta condição é atingida, haverá pequenas concentrações de sólidos e regiões aonde possa conter apenas o líquido. O gradiente de concentração de sólidos terá um pequeno efeito sobre o rendimento da suspensão, podendo ser diminuído com o aumento na velocidade do agitador.

iv) Suspensão uniforme

A velocidade do agitador é consideravelmente superior às utilizadas nas suspensões completas, não existem mais porções onde só exista líquido no tanque, no entanto, podem ainda existir gradientes de concentração verticais, particularmente se os sólidos tiverem uma grande distribuição de tamanho.

2.5.1. Agitação de suspensões

As suspensões de sólidos são provavelmente as aplicações mais comuns quando se trata de tecnologia de misturas. Em se tratando de sólidos suspensos, mais importante que conhecer somente o fluido, é necessário conhecer as características das partículas e a velocidade que o agitador emprega na suspensão. Sempre considerando que essa velocidade deva ser maior que a velocidade terminal dos sólidos, evitando a decantação das partículas para o fundo do tanque (MCDONOUGH, 1992).

De acordo com McDonough (1992), algumas considerações sobre a suspensão devem ser feitas para a escolha de um agitador que forneça a suspensão adequada para a próxima operação unitária do processo, sendo elas:

- tipo de dispersão;
- concentração de cada uma das fases;
- viscosidade do líquido e da dispersão requerida;
- distribuição do tamanho de partícula;
- densidade das duas fases;
- tempo de agitação mínimo para a formação da dispersão.

Com essas considerações é possível determinar quais melhores condições de processo e configuração do sistema de agitação para se alcançar a dispersão desejada.

2.4.2. Reologia de suspensões

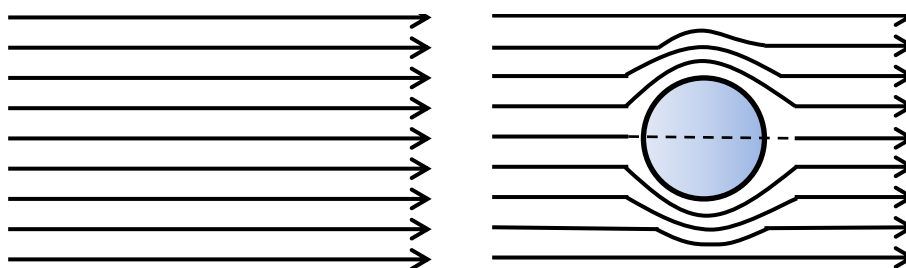
Em geral, as propriedades reológicas de uma suspensão são dependentes de fatores como viscosidade da fase contínua, concentração de sólidos, densidade, forma, tamanho e distribuição de tamanhos das partículas e grau de estabilidade da suspensão.

As variáveis que atuam num sistema de partículas em suspensão são muito diversificadas, podendo ser variáveis hidrodinâmicas, devido à presença do fluido, e até

mesmo resultantes de fenômenos interfaciais, relacionadas à carga na superfície das partículas e à presença ou não de compostos químicos ou íons em solução, podendo todos atuar de maneira simultânea no sistema (FERREIRA et al., 2005).

Segundo Gomes (2004), as partículas em suspensão atuam como uma barreira ao escoamento do fluido ao seu redor, o qual deixa de se deslocar através de lâminas paralelas e passa a formar linhas de fluxo curvadas que contornam a partícula, como apresentado na Figura 2.

Figura 2. Desenho esquemático indicando o efeito da presença de uma partícula sobre as linhas de fluxo de um fluido.

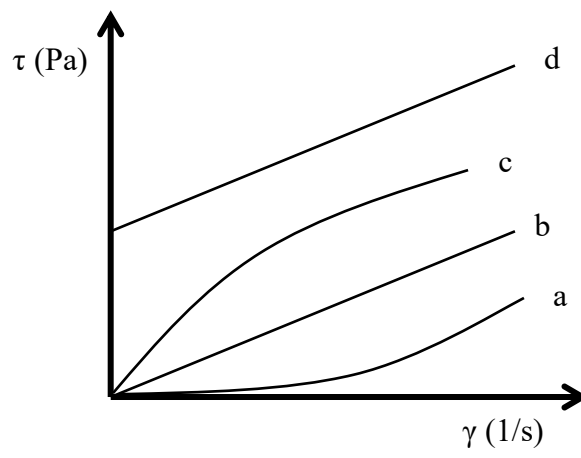


Segundo os autores Cruz (1996) e Gomes (2004), em suspensões com baixas concentrações de sólidos ($< 5\%$ em volume), os principais fatores que afetam a viscosidade da suspensão são:

- concentração volumétrica de sólidos;
- características das partículas, como pureza, tamanho e forma;
- características do meio líquido (viscosidade, densidade, etc.)
- temperatura;

A Figura 3 representa o comportamento reológico comumente observado em fluidos e suspensões. A curva (b) representa o comportamento de suspensões newtonianas, que apresentam uma relação constante entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento. A curva (c) representa materiais com comportamento pseudoplástico, enquanto que a curva (a) representa suspensões com comportamento dilatante. A curva (d) ilustra o comportamento reológico de uma suspensão newtoniana que apresenta tensão inicial de escoamento. Mesmo não estando ilustradas, as suspensões podem também apresentar comportamento pseudoplástico ou dilatante com tensão inicial de escoamento (BIRD, 2002; CHHABRA; RICHARDSON, 1999).

Figura 3. Comportamento reológico de fluidos.



3. OBJETIVOS

O objetivo principal deste projeto é avaliar o processo de microencapsulação de óleo de buriti pelo processo de coacervação complexa utilizando o par gelatina/alginato de sódio.

Objetivos específicos:

- avaliação dos efeitos da frequência de agitação e das propriedades físicas do meio de coacervação sobre a formação das microcápsulas;
- avaliação da concentração dos materiais de parede no meio de coacervação sobre a formação das microcápsulas;
- estudo reológico das suspensões de partículas obtidas no processo de coacervação;
- determinação da eficiência de encapsulação das microcápsulas obtidas;
- caracterização das microcápsulas obtidas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

O óleo de Buriti (Amazon Oil, Brasil) foi microencapsulado por coacervação complexa utilizando gelatina alcalina extraída de pele bovina, tipo B, com bloom 240 (Gelita, Brasil) e alginato de sódio (Danisco, Brasil). O ajuste do pH de coacervação foi realizado com ácido acético a 99,7% (Dynamica, Brasil). As soluções foram preparadas utilizando água purificada por sistema Milli-Q 3 (Millipore, Milford, EUA).

4.2. Métodos

4.2.1. Preparo das microcápsulas por coacervação complexa

O preparo das microcápsulas foi baseado na metodologia descrita por Marfil (2014). Inicialmente o óleo de buriti foi adicionado à solução de gelatina e homogeneizado em dispersor ultraturrax (IKA, modelo T25, Alemanha) a 15000 rpm durante 5 minutos. A emulsão resultante foi aquecida a 50 ± 3 °C, para total solubilização da gelatina. Em seguida, foi transferida para um vaso de agitação (béquer de 600 mL) contendo solução de alginato de sódio na mesma condição de temperatura (50 ± 3 °C). O pH utilizado para coacervação ($3,5 \pm 0,01$) foi o que melhor se enquadrava para a produção de microcápsulas de óleo de palma com o par gelatina e alginato de sódio, nos estudos realizados por Marfil (2014), e para o ajuste do pH de coacervação foi utilizado ácido acético, com o auxílio de um pHmetro digital (Tecnal, modelo 3 MP, Brasil). A coacervação foi realizada usando um agitador mecânico (Marconi, modelo MA 261, Brasil), com o qual foi possível investigar a influência da frequência de agitação, para a qual foram adotados os valores de 600, 950, 1300, 1650 e 2000 rpm, frequência de agitação do agitador mecânico foi aferida a partir de um ciclocomputador (modelo CC-VL520, Cateye, Japão), em triplicata. O sistema de agitação é apresentado pela Figura 5, e é composto por uma hélice de agitação com 0,051 m e béquer com diâmetro de 0,086 m. A temperatura da solução foi mantida a 50 ± 3 °C durante todo o processo. A solução foi então imersa em banho de gelo com agitação constante para seu resfriamento lento até 10 ± 2 °C, sendo coberta com papel alumínio para proteção contra a luz e armazenada, por 24 horas, em um refrigerador

(Consul, modelo 280, Brasil) a 5 °C para a sedimentação completa das partículas. Posteriormente a sedimentação o excesso de água foi eliminado, e os coacervados foram dispostos em bandejas de alumínio e levadas ao congelamento em ultra freezer (Liobrás, modelo FV 500, Brasil) a -40° C por 24 horas. A secagem foi realizada por liofilização. As amostras permaneceram no liofilizador (Liobrás, modelo L101, Brasil) por aproximadamente três dias consecutivos. Posteriormente, as amostras foram maceradas em almofariz, protegidas da iluminação e armazenadas em dessecador para realização dos ensaios.

A Figura 4 representa o fluxograma de produção das microcápsulas. A Tabela 1 apresenta todas as formulações e velocidades testadas no trabalho.

Figura 4. Fluxograma para a produção de microcápsulas de óleo de buriti por coacervação complexa.

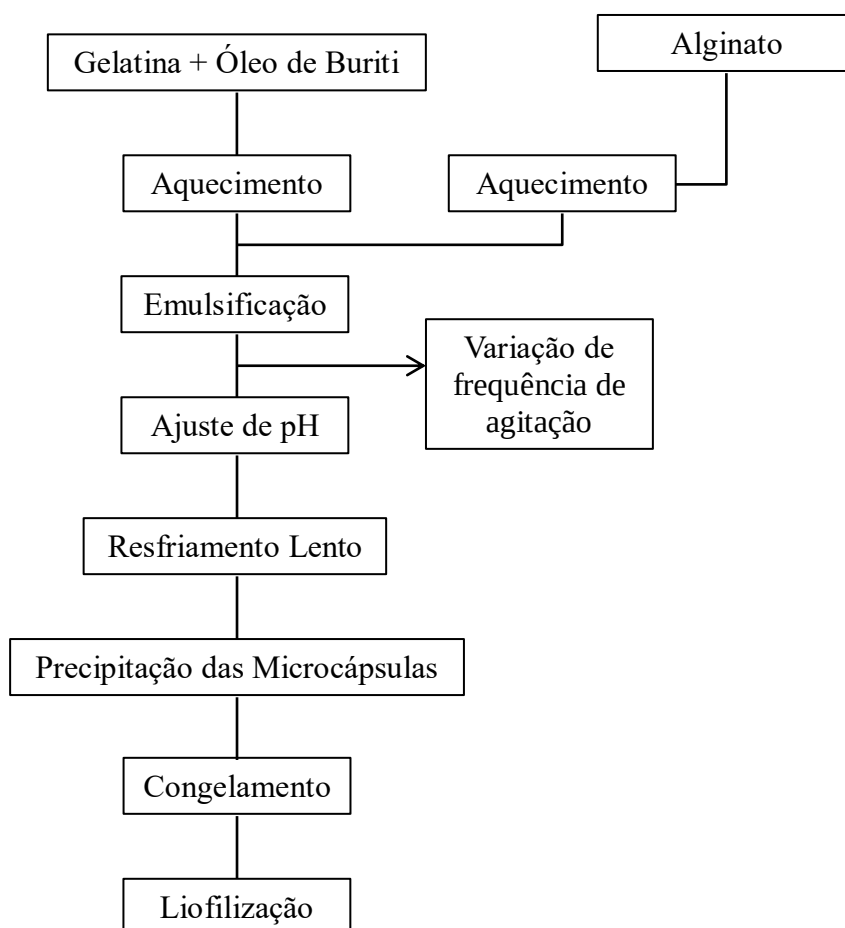


Tabela 1. Formulações e condições de processo para a coacervação complexa.

Código da Amostra	Gelatina (g/100 g)	Alginato (g/100 g)	Óleo de buriti (g/100 g)	Frequência de Agitação (RPM)
3G1A600	3	1	2	600
3G1A950	3	1	2	950
3G1A1300	3	1	2	1300
3G1A1650	3	1	2	1650
3G1A2000	3	1	2	2000
6G2A600	6	2	4	600
6G2A950	6	2	4	950
6G2A1300	6	2	4	1300
6G2A1650	6	2	4	1650
6G2A2000	6	2	4	2000

4.2.2. *Reologia de suspensões*

As suspensões de partículas obtidas após cada um dos ensaios de coacervação foram analisadas em densímetro (Anton Paar, modelo DMA 4500M), em triplicata, e em reômetro (TA Instruments, modelo AR 2000ex), com probe de cilindros concêntricos ().

As medidas reológicas foram obtidas variando a taxa de deformação de 1 a 300 s⁻¹, determinados de acordo com a Equação 1 (STEFFE, 1996), pela qual se pode estimar a taxa de deformação aplicada no sistema pelo agitador mecânico através de uma correlação entre os diâmetros da hélice de agitação e o tamanho do recipiente utilizado para a coacervação, na temperatura de 25 °C. O sistema de obtenção de partículas é apresentado na Figura 5. Para a modelagem das curvas de escoamento (reogramas) obtidas, foram testados os modelos de Newton (eq. 2), Lei da Potência (eq. 3), Bingham (eq. 4) e Herschel-Bulkley, (eq. 5).

$$\dot{\gamma} = \frac{d\Omega}{D-d} \quad (1)$$

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (2)$$

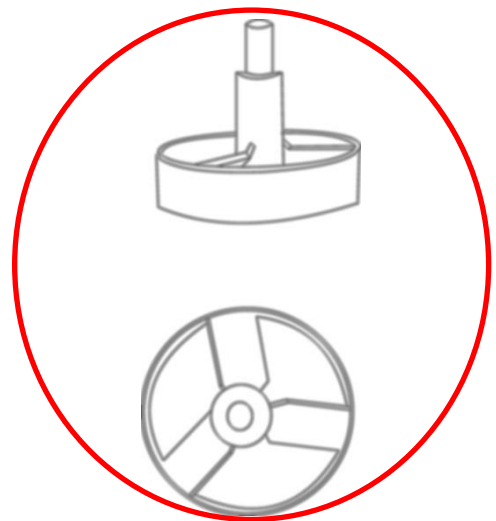
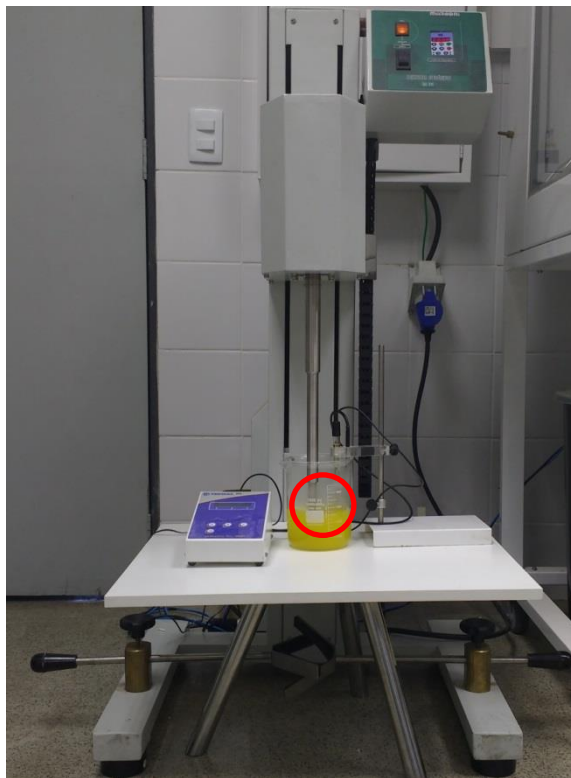
$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (3)$$

$$\tau = \tau_0 + \mu_B \dot{\gamma} \quad (4)$$

$$\tau = \tau_0 + k_{H-B} \dot{\gamma}^n \quad (5)$$

onde τ é a tensão de cisalhamento em Pa, $\dot{\gamma}$ a taxa de deformação em s^{-1} , μ a viscosidade em Pa.s, k o índice de consistência em Pa.sⁿ, n o índice de comportamento do fluido, τ_0 a tensão de cisalhamento inicial em Pa, μ_B a viscosidade de Bingham em Pa.s e k_{H-B} o índice de consistência de Herschel-Bulkley em Pa.sⁿ.

Figura 5. Sistema e hélice de agitação para obtenção de microcápsulas de óleo de buriti por coacervação complexa.



4.2.3. Densidade

Foram realizadas medidas de densidade das suspensões obtidas para o cálculo do número de Reynolds durante a produção das microcápsulas. A densidade foi determinada para as dispersões citadas no item 4.2.2. As análises foram realizadas em densímetro eletrônico (Anton Paar, modelo DMA 4500M, Austrália), com temperatura controlada de 25 °C. A Figura 6 representa a leitura da densidade de água destilada realizada pelo equipamento.

Figura 6. Leitura de água destilada realizada com o densímetro.



4.2.4. Estudo do efeito da frequência de agitação durante a coacervação complexa

O efeito dos diferentes níveis de agitação sobre o rendimento foi correlacionado ao nível de precipitação, medido por meio do volume de partículas decantadas, enquanto o efeito da agitação sobre a qualidade das cápsulas produzidas foi investigado por meio da análise morfológica.

4.2.5. Caracterização morfológica

4.2.5.1. Microscopia ótica

A morfologia das cápsulas foi avaliada em duas etapas do processo de obtenção: após a coacervação, a liofilização e a reidratação. As amostras foram coletadas e

depositadas em lâminas e foram realizadas leituras das partículas em microscópio ótico acoplado com câmera fotográfica digital de 8,1 megapixels (Sony Cyber-Shot, DSC-W150, Brasil).

4.2.5.2. Microscopia eletrônica de varredura

Essa análise foi realizada apenas nas partículas liofilizadas. As amostras foram dispostas em porta amostra sobre fita de carbono, metalizadas com uma camada de ouro e paládio em metalizador (Polaron SC7620, Reino Unido) e analisadas em microscópio eletrônico de varredura (SEM Electron Microscopy Ltd, Magellan 400L XHR, EUA) utilizando voltagem de 2,0 kV. Tais análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

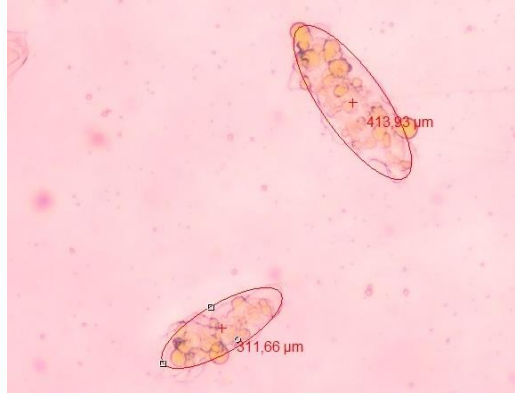
4.2.5.3. Reidratação das partículas secas por liofilização

Para a reidratação das partículas secas por liofilização foram coletadas 0,2 g de cada ensaio realizado, que foram adicionados em tubos de ensaios contendo 50 mL de água destilada e agitados por 5 minutos em agitação contínua utilizando agitador mecânico de tubos.

4.2.5.4. Tamanho das partículas após a coacervação

A distribuição de tamanho das partículas foi determinada a partir de imagens obtidas pelo microscópio ótico (Olympus, modelo CX31RTSF, Japão). Para a leitura o excesso de água foi retirado e as partículas foram analisadas utilizando o software de análise de imagens CellSens 1.11 (Olympus, Japão). A Figura 7 ilustra uma imagem da leitura de tamanho das partículas com o *software* aplicado. Para cada tratamento foram feitas três lâminas, sendo 100 partículas de cada lâmina analisadas individualmente. Os dados recolhidos foram tratados estatisticamente.

Figura 7. Análise do tamanho de partículas pelo software CellSens 1.11.



Tal análise determinou a área média das partículas (A) e a partir da Equação 6, foi possível determinar o diâmetro equivalente médio das partículas (D_e).

$$D_e = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (6)$$

onde D_e é o diâmetro equivalente da partícula em μm e A é a área da partícula obtida pelo *software* em μm^2 .

As dispersões obtidas foram estudadas com base em seus histogramas e através da sua mediana. A mediana é definida como o ponto no qual metade da população reside acima e metade da população reside abaixo, sendo considerado o valor médio da população em questão e denominado de D_{50} . Outro parâmetro de análise é o *Span*, que é um indicativo da amplitude da distribuição de tamanho, representado pela Equação 7.

$$Span = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (7)$$

onde D_{10} , D_{50} e D_{90} são os diâmetros correspondentes a 10, 50 e 90% dos volumes cumulativos, respectivamente.

4.2.5.5. Distribuição de tamanho das partículas liofilizadas

A distribuição de tamanho das partículas liofilizadas foi determinada em um analisador de distribuição de tamanho por difração de laser LA-950V2 (HORIBA, Japão) utilizando etanol anidro (PA) como meio de dispersão. As partículas foram previamente dispersas em etanol em agitador mecânico durante um minuto e tratadas num banho de ultrassom (modelo USC-1400A, Unique, Brasil) durante 30 segundos. Os resultados foram expressos em termos de tamanho médio de partícula, e o diâmetro equivalente (D_e) das partículas, foi calculado por meio da Equação 6. As distribuições obtidas também foram analisadas pela técnica apresentada no item 4.2.5.3.

4.2.6. Eficiência de encapsulação

A eficiência de encapsulação dos carotenoides presentes no óleo de buriti foi calculada como a razão entre o teor de carotenoides totais presentes nas microcápsulas (EC) e a quantidade total de carotenoides presentes no óleo utilizado na formulação (TC), de acordo com a Equação 8. O rompimento das microcápsulas foi realizado utilizando uma solução de citrato de sódio a 3%.

$$\%EE = \frac{EC}{TC} \times 100 \quad (8)$$

O óleo foi quantificado por extração com acetona e a concentração de carotenoides foi determinada por espectrometria de acordo com Rodriguez-Amaya e Kimura (2004). Os carotenoides presentes em aproximadamente 0,7 g de microcápsulas foram extraídos com acetona utilizando homogeneizador ultraturrax (IKA, modelo T25, Alemanha). O homogeneizado foi filtrado sob vácuo em funil com placa de vidro sinterizado (porosidade G2) e as extrações continuaram até o resíduo parecer desprovido de cor. O extrato foi adicionado a um funil separador contendo aproximadamente 10 mL de éter de petróleo, seguido por 400 mL de água destilada e, após separação de fases, a fase inferior contendo água e acetona foi descartada. A fase etérea restante foi lavada cinco vezes para remoção completa da acetona. O extrato resultante foi transferido para um balão volumétrico de 25 mL e, após ajuste do volume,

a absorbância do extrato foi lida em espectrofotômetro (SP-22, Biospectro, Brasil) a 450 nm.

4.2.7. Análise de cor

A análise de cor foi realizada utilizando um colorímetro Konica Minolta (CR-S, Konica Minolta, Japão). As coordenadas de cor (CIE L *, a * e b *) foram medidas com iluminante D65 e ângulo de observação de 10°. O croma (C *) e o ângulo de matiz (h) foram calculados de acordo com as Equações 8 e 9.

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (8)$$

$$h = \arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (9)$$

4.2.8. Obtenção de espectros de infravermelho

Foi utilizado o espectrofotômetro FTIR Perkin-Elmer (Spectrum Two IR, EUA) ligado a um atenuador de reflectância total (FTIR-ATR). Os materiais encapsulantes puros e cápsulas foram colocados no cristal de ZnSe e uma pressão de 75 psi foi aplicada. Foram obtidas varreduras na faixa de 4000 a 650 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹. Os dados foram analisados com o auxílio do *software* Spectrum One.

4.2.9. Análise de dados

Os ensaios foram repetidos três vezes em sequência e as análises foram realizadas em triplicata. Os valores das determinações analíticas foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e comparações de médias pelo teste de Tukey (p <0,05) utilizando o software Minitab 16.1.1.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização morfológica

5.1.1. *Microscopia ótica*

As Figuras 8 e 9 apresentam as cápsulas obtidas em diferentes concentrações de óleo e materiais de parede e em diferentes frequências de agitação, após a coacervação, após a liofilização e após a reidratação. As figuras são distribuídas em grupos, sendo que o grupo 1 representa as microcápsulas após a coacervação, o grupo 2 após a liofilização e, finalmente, o grupo 3 representando as microcápsulas após a reidratação. As imagens de microscopia ótica demonstraram que os tratamentos resultaram na formação das cápsulas.

A coacervação complexa de gelatina e alginato de sódio mostrou ser um processo viável para a produção de microcápsulas de óleo de buriti, embora o tamanho e a morfologia das micropartículas tenham sido altamente dependentes das condições hidrodinâmicas durante a formação do coacervado. Apesar das microcápsulas serem multinucleadas e de formato irregular, com a frequência de agitação adequada foi possível obter partículas individuais, que se transformaram em pó após liofilização. Após a reidratação, as microcápsulas puderam ser dispersas e recuperaram a sua forma (Figuras 8 e 9, grupo 3). Observou-se adicionalmente, que as partículas reidrataram-se em intervalos de tempo inferiores a 10 segundos. Devi e Kakati (2013) relataram que os coacervados não aglomerados produzidos com gelatina e alginato de sódio só podiam ser obtidos usando certa quantidade de reticulante. No presente trabalho, evitou-se a utilização de agentes de reticulação, tendo em conta que a maior parte dos agentes de reticulação disponíveis não são permitidos para utilização em alimentos, enquanto outros apresentam um custo elevado (REDDY et al., 2009; TAVAKOLIPOUR, et al., 2015). Saravanan e Rao (2010) observaram grandes diferenças morfológicas entre as microcápsulas de gelatina-alginato produzidas por coacervação complexa, dependendo do tipo de material do núcleo.

Figura 8. Microscopia ótica das microcápsulas de óleo de buriti obtidas por coacervação complexa na concentração alginato:gelatina 1:3 g/100 g, em diferentes frequências de agitação: A 600 rpm; B 950 rpm; C 1300 rpm; D 1650 rpm; E 2000 rpm, nos três diferentes grupos, grupo 1 após a coacervação, grupo 2 após a liofilização e grupo 3 após a reidratação.

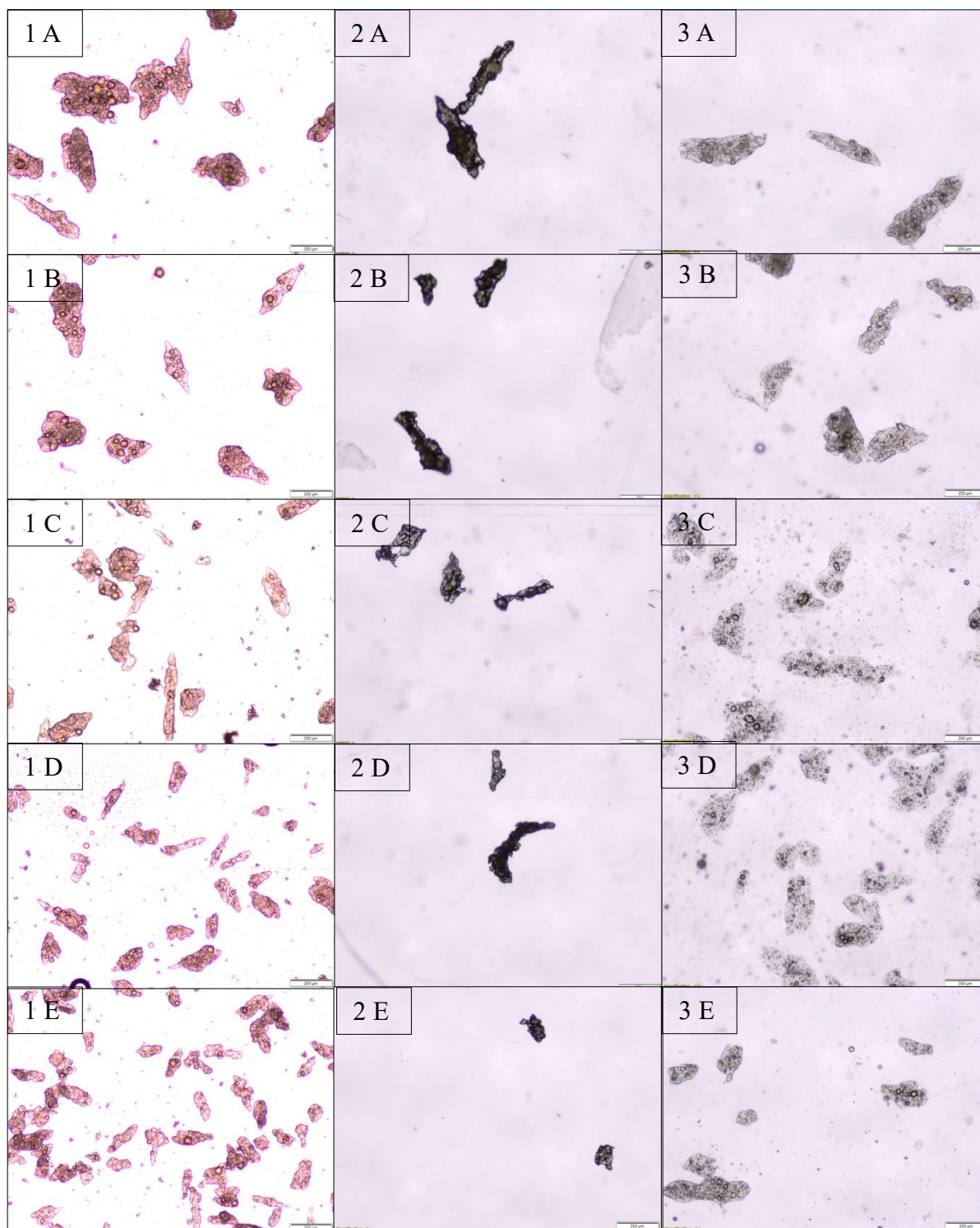
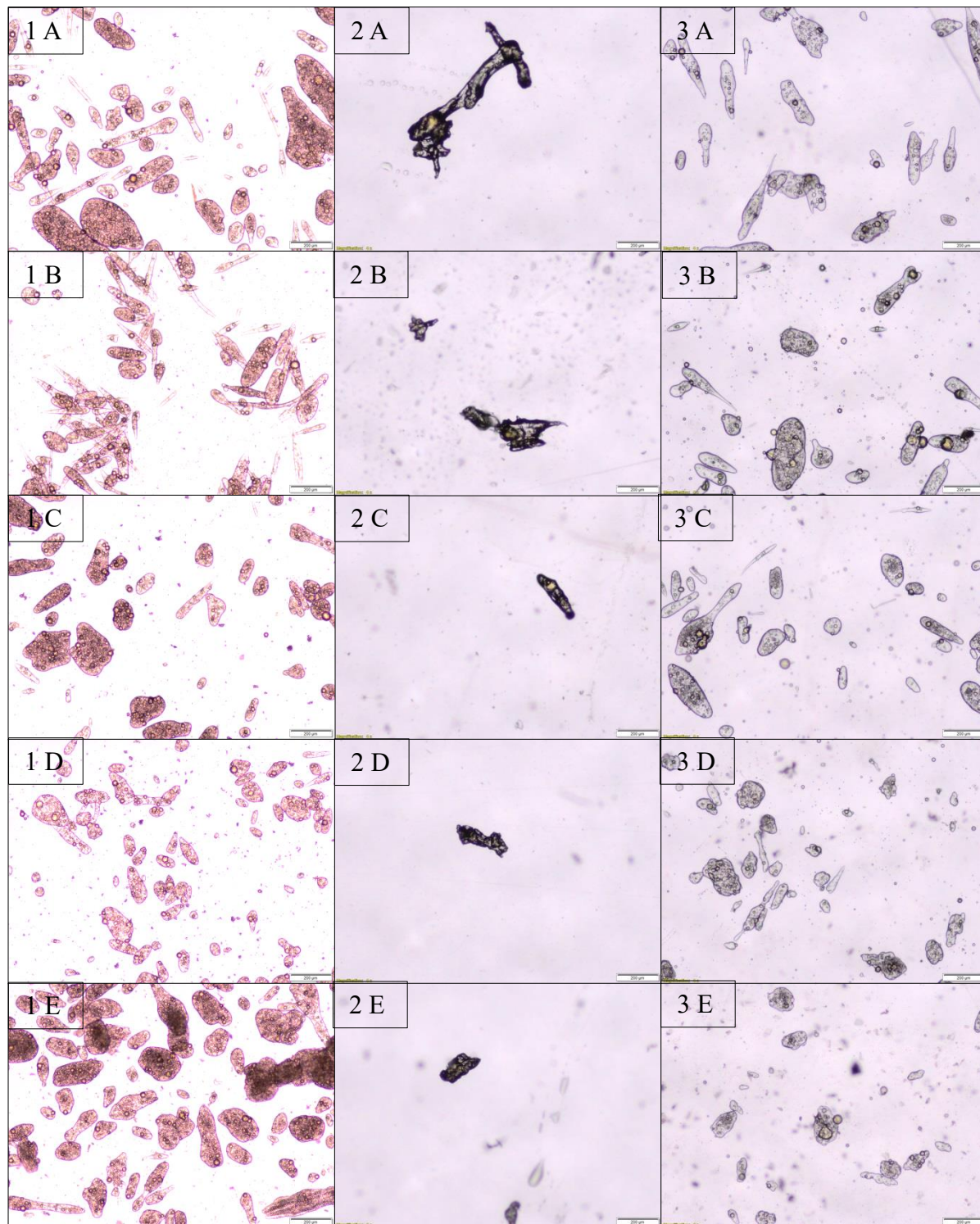


Figura 9. Microscopia ótica das microcápsulas de óleo de buriti obtidas por coacervação complexa na concentração alginato:gelatina 2:6 g/100 g, em diferentes frequências de agitação: A 600 rpm; B 950 rpm; C 1300 rpm; D 1650 rpm; E 2000 rpm, nos três diferentes grupos, grupo 1 após a coacervação, grupo 2 após a liofilização e grupo 3 após a reidratação.



5.1.2. Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 10 e 11 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de todos os ensaios realizados no presente trabalho. Todas as partículas obtidas apresentaram características similares, com uma superfície rugosa e tendência ao formato de uma elipse, no entanto, não apresentaram fissuras e/ou poros, o que pode indicar que o óleo de buriti foi totalmente coberto pelos materiais de parede utilizados na coacervação complexa.

Figura 10. MEV de microcápsulas de óleo de buriti obtidas por coacervação complexa na concentração alginato:gelatina 1:3 g/100 g.

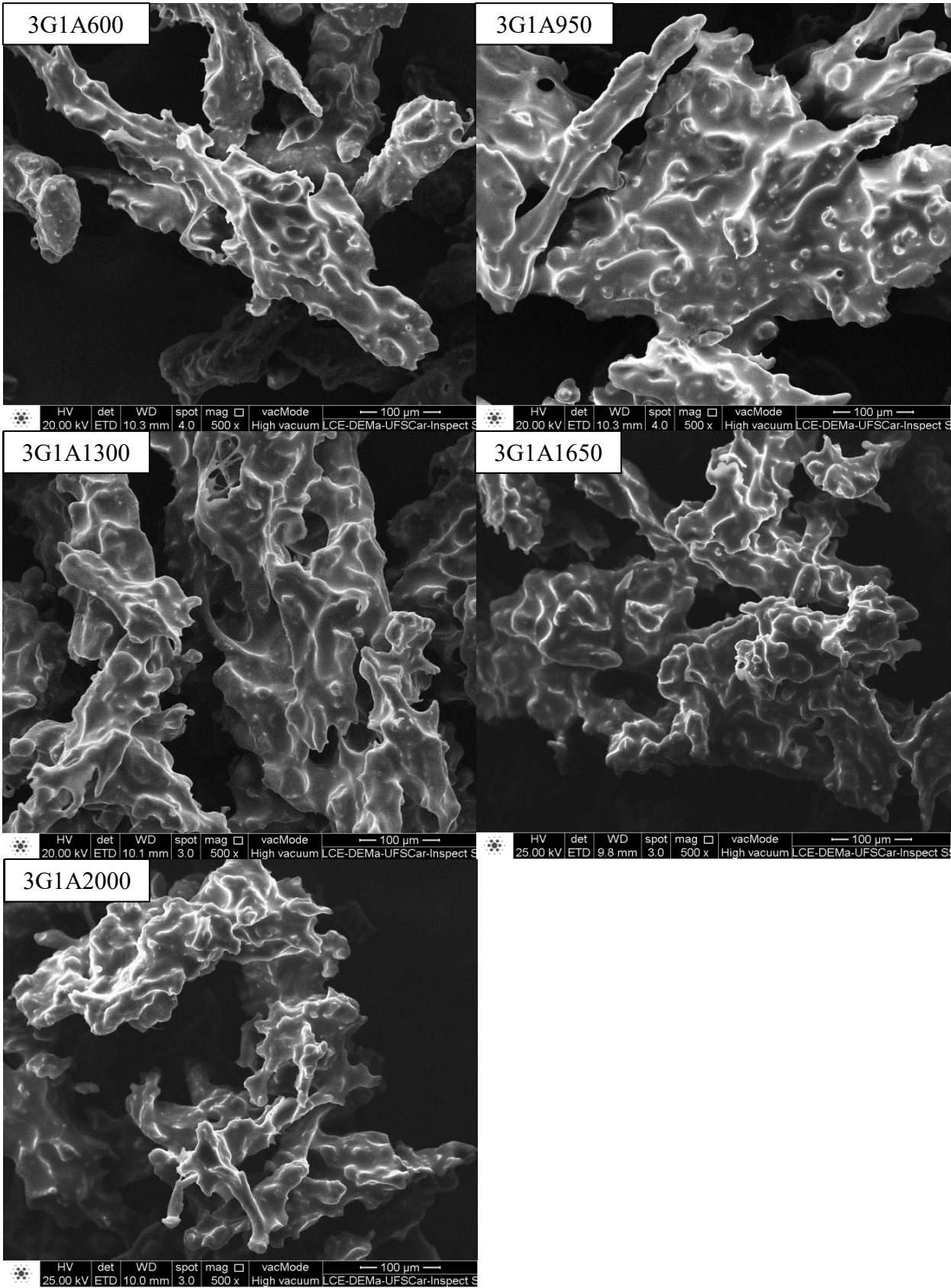
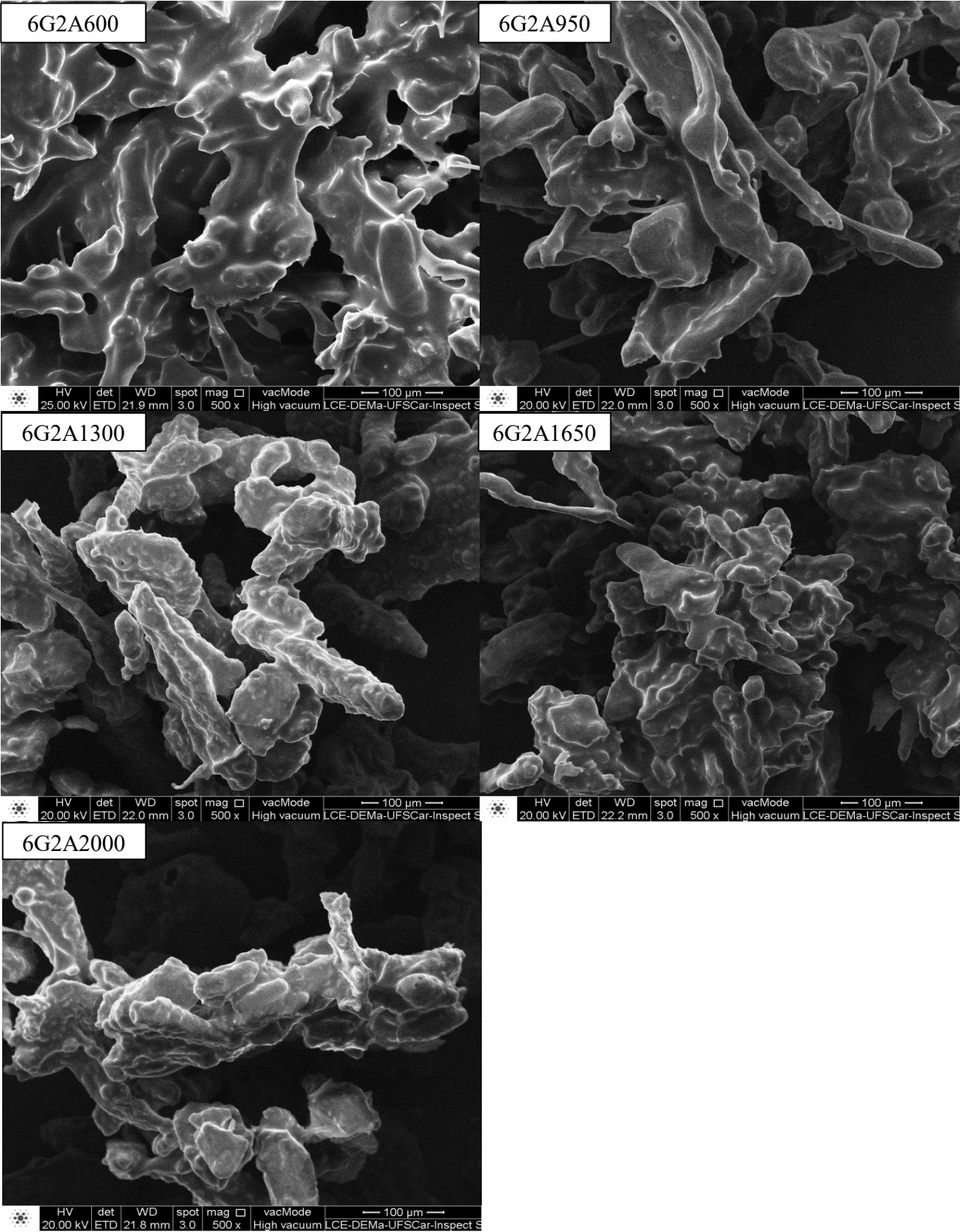


Figura 11. MEV de microcápsulas de óleo de buriti obtidas por coacervação complexa na concentração alginato:gelatina 2:6 g/100 g.



5.1.3. Distribuição do tamanho médio das partículas

O tamanho médio das partículas e a distribuição de tamanhos de partícula são de máxima importância quando a intenção é a incorporação do ingrediente no alimento, uma vez que as partículas grandes podem afetar os atributos de textura do produto final. Quando se analisa o tamanho de partículas pequenas ou pós, a utilização de uma distribuição de tamanhos é muito importante para que agregados ou aglomerados não sejam interpretados como partículas individuais (GERMAN, 1996).

As Figuras 12 e 13 apresentam as distribuições de diâmetro equivalente das partículas obtidas após a coacervação e analisadas por microscopia ótica, enquanto que, as Figuras 14 e 15 apresentam as distribuições de diâmetro equivalente das partículas liofilizadas, obtidas pela análise de difração de laser. Os histogramas das distribuições são apresentados no Anexo 1.

Figura 12. Dispersões dos diâmetros das microcápsulas úmidas de óleo de buriti obtidas por coacervação complexa na concentração alginato:gelatina 1:3 g/100 g em função das diferentes frequências de agitação.

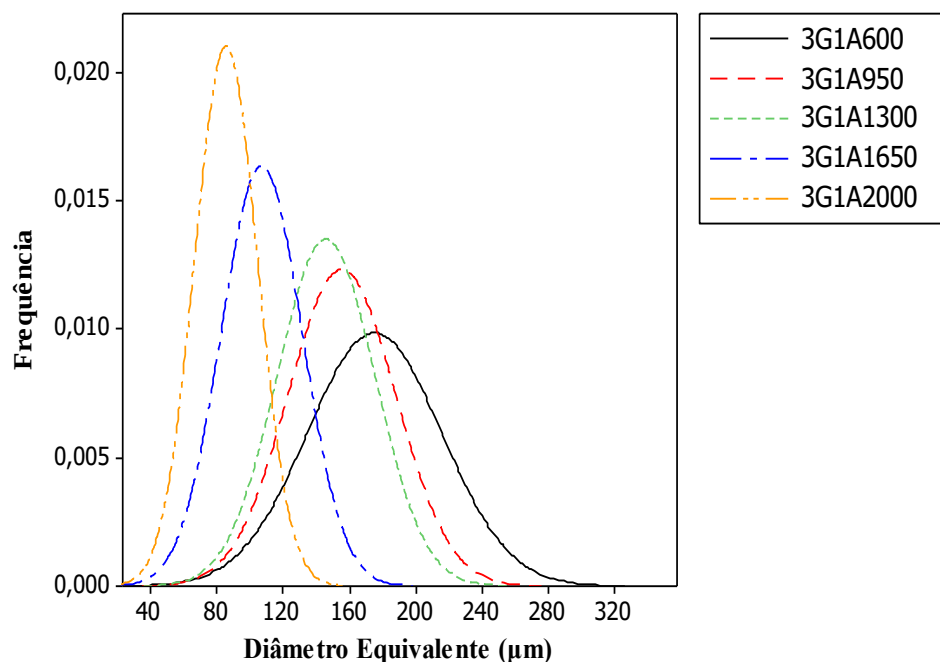


Figura 13. Dispersões dos diâmetros das microcápsulas úmidas de óleo de buriti obtidas por coacervação complexa na concentração alginato:gelatina 2:6 g/100 g g em função das diferentes frequências de agitação.

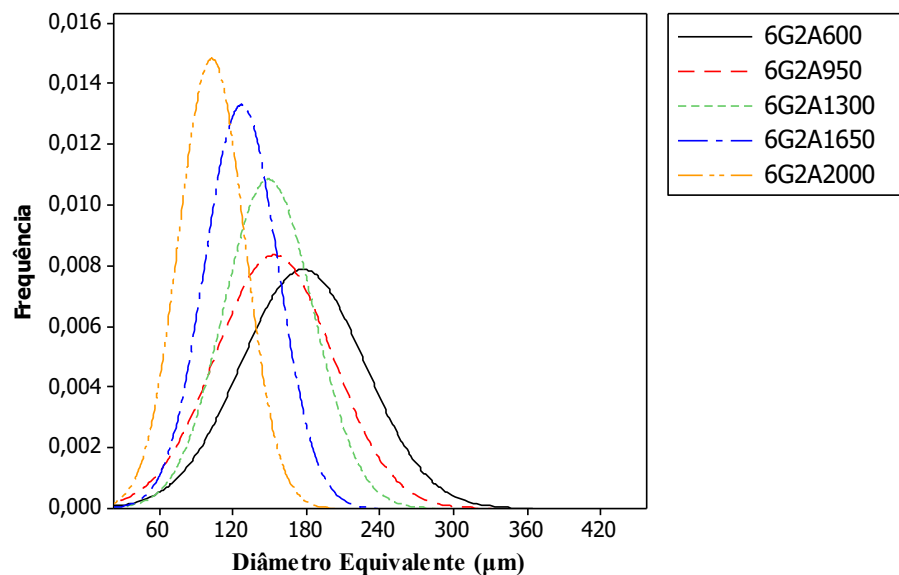


Figura 14. Dispersões dos diâmetros das microcápsulas de óleo de buriti liofilizadas obtidas por coacervação complexa na concentração alginato:gelatina 1:3 g/100 g g em função das diferentes frequências de agitação.

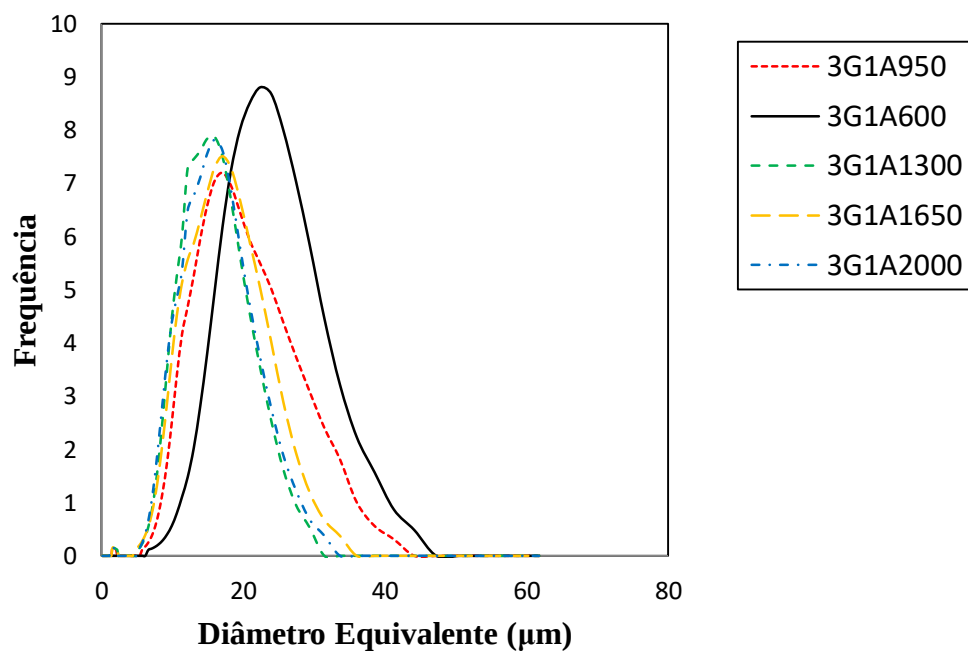
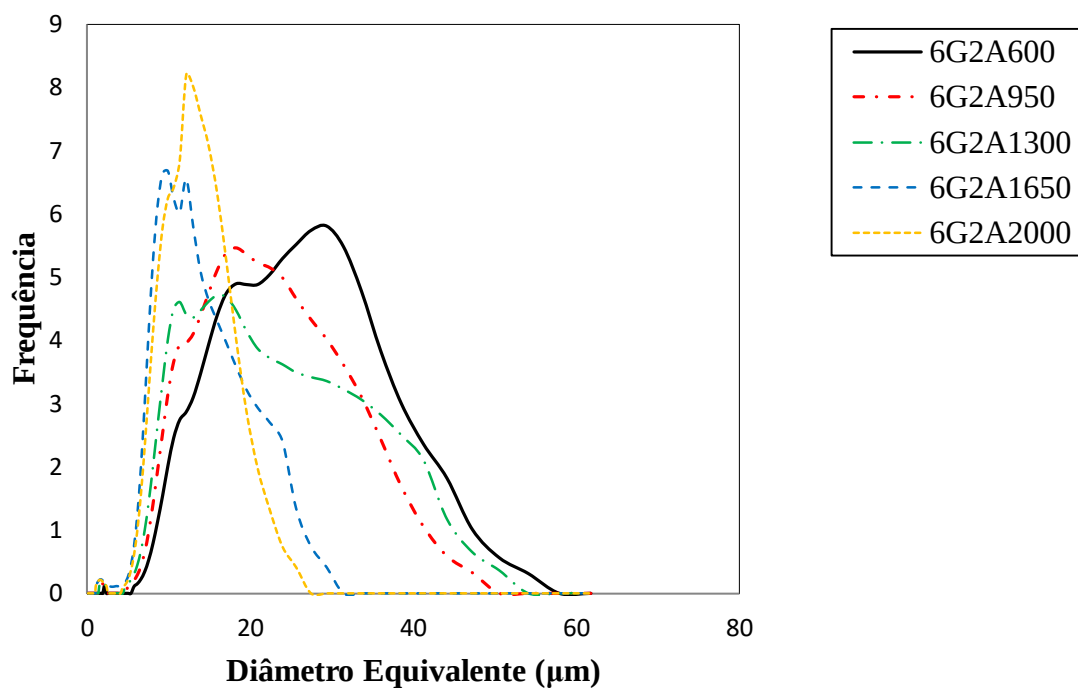


Figura 15. Dispersões dos diâmetros das microcápsulas de óleo de buriti liofilizadas obtidas por coacervação complexa na concentração alginato:gelatina 2:6 g/100 g em função das diferentes frequências de agitação.



Através das dispersões correspondentes a cada população de partículas, foi possível determinar os valores D_{10} , D_{50} , D_{90} e o *Span* (Tabelas 2 e 3). Constata-se que tanto os diâmetros equivalentes quanto os valores de D_{50} expressam a mesma tendência e que ambos foram afetados pela frequência de agitação e pela concentração dos materiais de formação das microcápsulas.

Tabela 2. Valores de diâmetro equivalente das microcápsulas úmidas, D₁₀, D₅₀, D₉₀ e *Span*.

Amostra	Diâmetro Equivalente médio (µm)	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)	<i>Span</i>
3G1A600	175,29±40,47 ^d	130	170	230	0,59
3G1A950	155,53±32,35 ^e	120	150	200	0,53
3G1A1300	145,87±29,54 ^e	120	140	180	0,43
3G1A1650	107,13±24,40 ^g	90	110	140	0,45
3G1A2000	85,62±18,98 ^h	65	85	110	0,53
6G2A600	176,94±50,68 ^d	120	160	240	0,75
6G2A950	153,21±47,81 ^e	100	140	220	0,86
6G2A1300	148,53±36,80 ^e	110	140	200	0,64
6G2A1650	126,38±30,01 ^f	90	120	160	0,58
6G2A2000	102,11±26,93 ^{gh}	70	100	140	0,70

Tabela 3. Valores de diâmetro equivalente das microcápsulas obtidas após a liofilização, D₁₀, D₅₀, D₉₀ e *Span*.

Amostra	Diâmetro Equivalente médio (µm)	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)	<i>Span</i>
3G1A600	21,72±54,95 ^b	14	22	33	0,86
3G1A950	16,54±23,84 ^c	10	17	27	1,00
3G1A1300	13,65±6,92 ^{de}	9	14	20	0,79
3G1A1650	14,57±15,68 ^d	9	15	21	0,80
3G1A2000	14,09±7,25 ^{de}	8	14	22	1,00
6G2A600	24,94±63,17 ^a	10	20	38	1,40
6G2A950	21,42±68,57 ^b	9	19	32	1,21
6G2A1300	17,97±39,79 ^c	8	15	27	1,27
6G2A1650	13,68±33,12 ^{de}	7	11	21	1,27
6G2A2000	12,97±2,92 ^e	7	12	18	0,92

Analisando os valores de *span* é possível observar uma tendência de aumento com o aumento da concentração, tanto para as partículas úmidas após a coacervação, quanto para as partículas analisadas após a liofilização. Tal indício é confirmado quando são analisadas as dispersões, que nas maiores concentrações apresentam curvas com maiores amplitudes.

Comparando as duas técnicas de análise, é claramente observado que a técnica de espalhamento de luz obteve dispersões com maiores amplitudes e consequentemente maiores valores de *span*. Isso pode ser explicado por vários fatores: segundo Papini (2003), partículas não esféricas são medidas em todas as orientações, causando um alargamento na distribuição de tamanhos de partículas (como visto nas Figuras 8 e 9), e partículas com a superfície muito rugosa (como visto nas Figuras 10 e 11) tendem a apresentar um aumento na faixa fina da distribuição. Outro fator inerente à técnica é a possível leitura de aglomerados, o que não ocorre quando se analisa o tamanho das partículas por microscopia ótica. No entanto, a técnica de microscopia considera uma amostragem menor, podendo não representar toda a população de partículas.

5.1.3.1. Diâmetro equivalente das partículas

Como ilustrado nas Figuras 8 e 9, o aumento da frequência de agitação levou a uma diminuição do tamanho de partícula, assim como à redução dos desvios padrão no diâmetro equivalente, indicando um tamanho de partícula mais uniforme (Tabelas 2 e 3), tanto para as partículas obtidas após a coacervação (úmidas) quanto após a liofilização. De acordo com Jegáti e Taverdet (2000), o aumento da frequência de agitação gera um aumento na turbulência do sistema que provoca a desintegração de materiais de parede, formando coacervados menores e, assim, partículas menores. Este efeito foi observado em todos os ensaios. Comparando o tamanho das partículas úmidas após a coacervação e após a liofilização o previsto ocorreu, já que, como a liofilização é uma técnica de secagem, a diminuição de tamanho das partículas é esperada, e isso é observado tanto nas Figuras 8 e 9 quanto nas Tabelas 2 e 3. Analisando somente a concentração dos materiais constituintes das partículas, o aumento de sua concentração ocasionou um aumento no diâmetro equivalente.

5.2. Comportamento reológico das suspensões de partículas

Para a elaboração dos reogramas, inicialmente empregou-se a Equação (1) (STEFFE, 1996) para estimar a taxa de deformação aplicada pelo agitador mecânico durante a formação das microcápsulas. Para os valores de diâmetro de hélice de 0,051 m e diâmetro do béquer 0,086 m, as taxas de deformação resultantes em função da frequência de agitação obtidas através do medidor de frequência, são apresentadas na Tabela 2. Observa-se que as taxas de deformação se encontram na faixa de 90 a 306 s⁻¹ e, dessa forma, as curvas de escoamento foram determinadas nessa mesma faixa de taxas de deformação.

Tabela 4. Valores de taxa de deformação (1/s) calculados a partir da Equação (1) (STEFFE, 1996).

frequência de agitação empregada pelo agitador (rpm)	Velocidade angular (rad/s)	Taxa de deformação obtida pela equação (1) (1/s)
600	62,33 ± 0,38	90,83
950	99,24 ± 0,46	144,61
1300	136,41 ± 0,43	198,77
1650	172,25 ± 0,37	250,99
2000	209,91 ± 0,37	305,87

Os reogramas são apresentados nas Figuras 16 a 20, onde são comparados de acordo com a concentração dos polímeros e em frequência constante de agitação durante a produção de microcápsulas.

Figura 16. Reograma das suspensões de microcápsulas obtidas na frequência de agitação de 600 RPM.

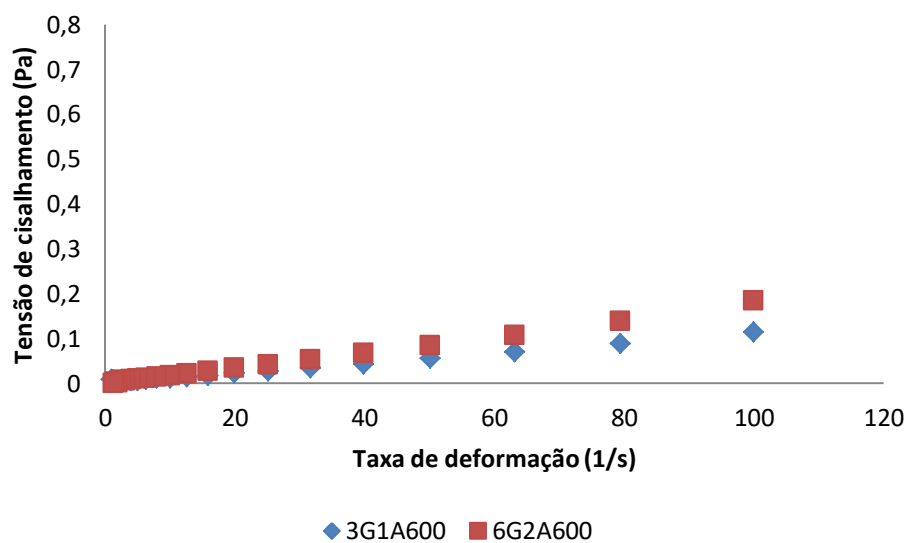


Figura 17. Reograma das suspensões de microcápsulas obtidas na frequência de agitação de 950 RPM.

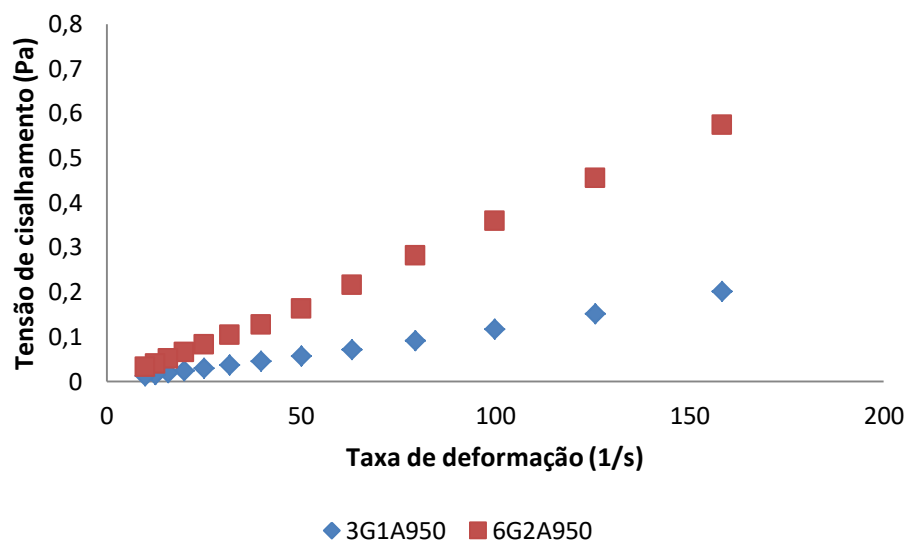


Figura 18. Reograma das suspensões de microcápsulas obtidas na frequência de agitação de 1300 RPM.

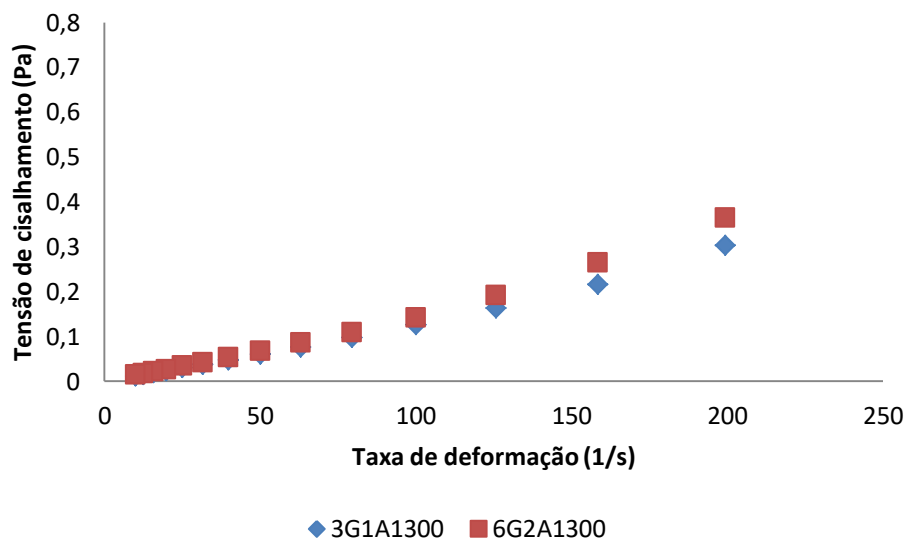


Figura 19. Reograma das suspensões de microcápsulas obtidas na frequência de agitação de 1650 RPM.

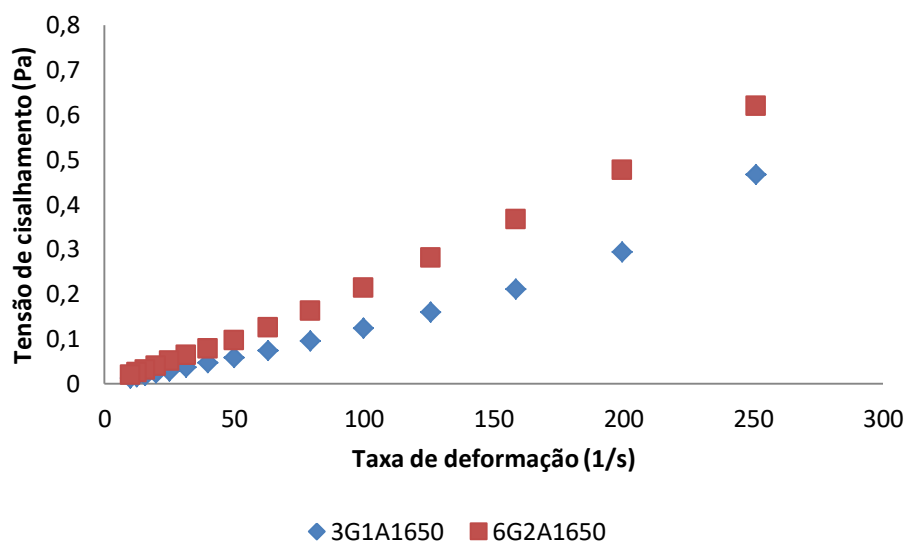
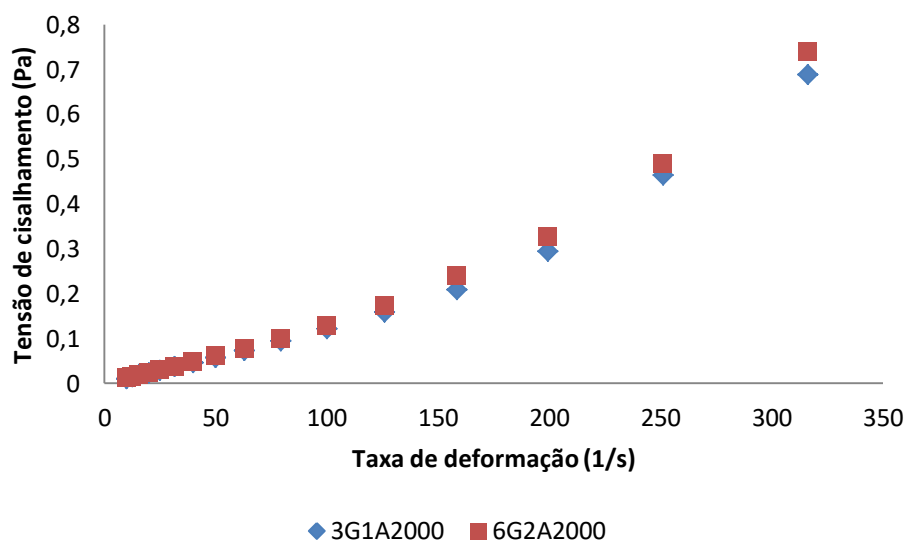


Figura 20. Reograma das suspensões de microcápsulas obtidas na frequência de agitação de 2000 RPM.



Com base nos reogramas, observa-se um aumento gradual na tensão de cisalhamento em relação ao aumento da taxa de deformação; tal comportamento é característico de fluidos dilatantes. No entanto, a análise global dos reogramas, por si só não permite caracterizar completamente o comportamento reológico de cada uma das amostras. Para essa caracterização foram testados quatro diferentes modelos, Newton, Bingham, Lei da Potência e Herschel-Bulkley. O modelo que melhor se ajustou aos reogramas foi o de Herschel-Bulkley e os valores dos parâmetros são apresentados na Tabela 5. Observa-se que, para todas as soluções, o modelo apresentou alto índice de correlação ($R^2 > 0,994$).

Tabela 5. Parâmetros do modelo de Hershel-Bulkley ajustados aos reogramas das suspensões.

Amostra	τ_0 (mPa)	k (mPa·s ⁿ)	n	r ²
3G1A600	3,48	0,71	1,10	0,999
3G1A950	7,14	0,78	1,17	0,999
3G1A1300	5,45	0,48	1,18	0,998
3G1A1650	0,56	0,25	1,39	0,991
3G1A2000	0,99	0,27	1,31	0,996
6G2A600	13,28	0,21	1,40	0,999
6G2A950	19,26	0,05	1,64	0,994
6G2A1300	7,14	0,90	1,18	0,996
6G2A1650	27,26	0,07	1,14	0,999
6G2A2000	21,72	0,03	1,70	0,998

O meio de coacervação consiste num sistema disperso, no qual gotículas de óleo, polímeros de parede e partículas de coacervado são suspensas numa fase aquosa. O aumento da concentração de material na parede e o correspondente aumento da fração de óleo afetaram o comportamento reológico do sistema. O índice de comportamento, n, indicou comportamento dilatante ($n > 1$), confirmando o que foi observado nos reogramas. A tensão inicial e n aumentaram com o aumento da concentração da suspensão. Esse comportamento pode ser atribuído a uma maior concentração da fase dispersa e tamanho e forma diferentes das micropartículas de coacervado, uma vez que o aumento das forças de cisalhamento depende das propriedades da fase dispersa e é governado por interações hidrodinâmicas (SINAKI, 2016).

Com os parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo de Herschel-Bulkley foi possível calcular os valores de viscosidade aparente, através da Equação 8.

$$\mu_{ap} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + K_{H-B} \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (8)$$

onde μ_{ap} é a viscosidade aparente em kg/m.s, τ_0 é a tensão de cisalhamento inicial em Pa, $\dot{\gamma}$ a taxa de deformação em s⁻¹, n o índice de comportamento do fluido e k_{H-B} o índice de consistência de Herschel-Bulkley em Pa.sⁿ.

5.2.1. Efeito da frequência de agitação e da concentração de materiais de parede na viscosidade aparente das suspensões de partículas

As Figuras 21 a 25 representam os gráficos de viscosidade aparente em função da taxa de deformação das suspensões obtidas nas frequências de agitação 600, 950, 1300, 1650 e 2000 rpm, respectivamente.

Figura 21. Viscosidade aparente em função da taxa de deformação da suspensão de partículas obtida com agitação de 600 RPM.

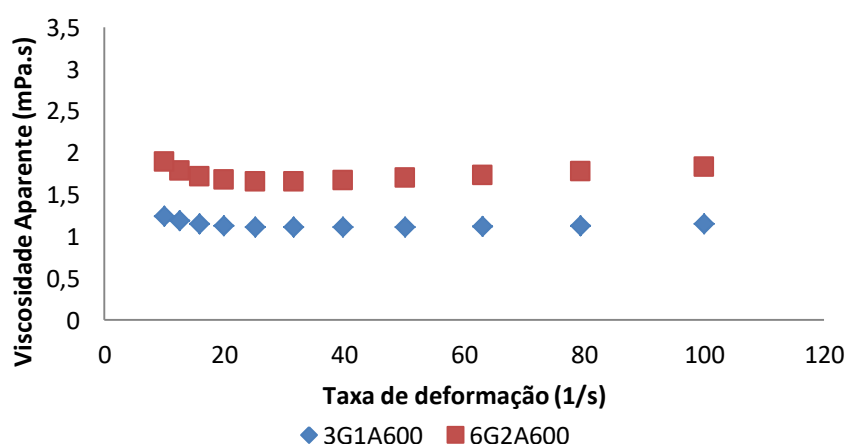


Figura 22. Gráfico de viscosidade aparente em função da taxa de deformação da suspensão de partículas obtida com agitação de 950 RPM.

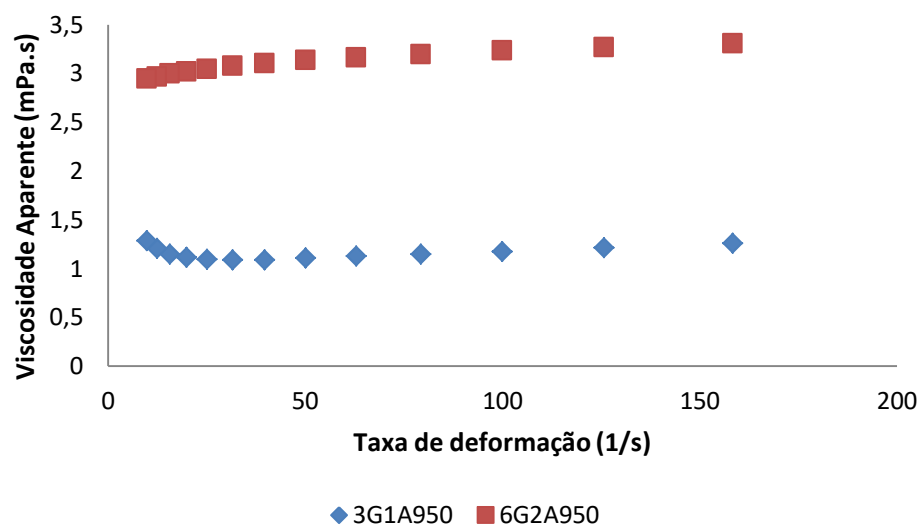


Figura 23. Gráfico de viscosidade aparente em função da taxa de deformação da suspensão de partículas obtida com agitação de 1300 RPM.

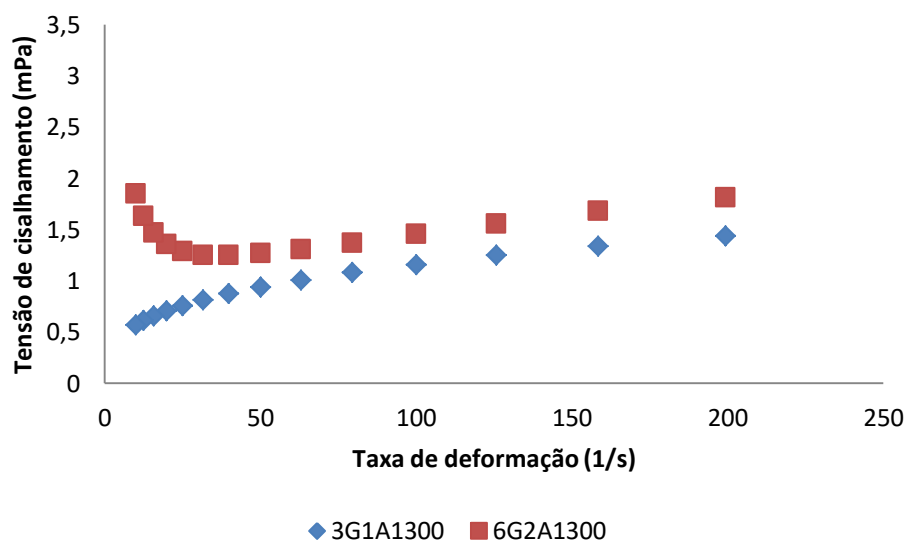


Figura 24. Gráfico de viscosidade aparente em função da taxa de deformação da suspensão de partículas obtida com agitação de 1650 RPM.

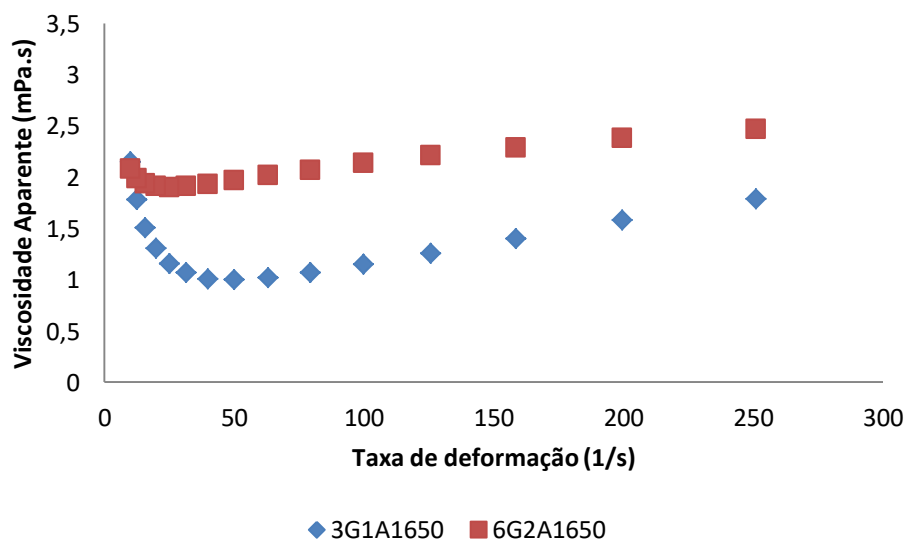
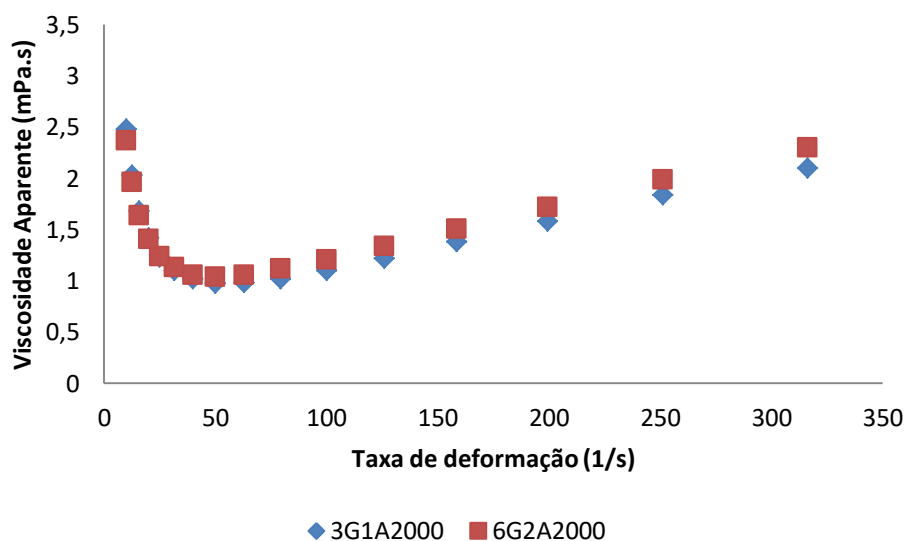


Figura 25. Gráfico de viscosidade aparente em função da taxa de deformação da suspensão de partículas obtida com agitação de 2000 RPM.



Os resultados encontrados indicaram que a viscosidade depende da forma e distribuição de tamanho das partículas, os quais são dependentes da frequência e concentrações dos polímeros utilizados. Verificou-se, por meio dos experimentos que a viscosidade aumentou com o aumento do tamanho da partícula. O mesmo foi observado por Vazques (2003) no estudo de suspensões de suco de goiaba.

Outro fator observado é a relação entre a frequência de agitação e viscosidade aparente, onde o aumento da primeira causa uma diminuição da segunda. Tal característica também foi observada por Miranda et al. (2012), em pesquisa sobre a influência da agitação em polpas de graviola.

Analisando os gráficos é possível identificar que o aumento da concentração de partículas ocasiona o aumento da viscosidade da suspensão, e nos casos de concentrações maiores, o aparecimento de uma tensão inicial, como esperado, considerando que, como descrito por Sato (2009), a concentração e o tamanho das partículas influencia diretamente no valor viscosidade da suspensão.

5.2.2. Densidade

A Tabela 6 apresenta os valores da densidade (ρ , g/cm³) para as dispersões de microcápsulas de óleo de buriti. Todas as dispersões e emulsões, exceto a 3G1A950, apresentaram valores de densidade acima da densidade da água pura, 995 kg/m³ a 25°C. As dispersões que apresentaram maiores concentrações de materiais constituintes das microcápsulas apresentaram maiores valores de densidade.

Tabela 6. Densidade (g/cm³) para as dispersões e emulsões.

Amostra	Densidade (g/cm ³)
3G1A600	1,003 ± 0,12
3G1A950	0,997 ± 0,02
3G1A1300	1,006 ± 0,35
3G1A1650	1,003 ± 0,40
3G1A2000	1,002 ± 0,25
6G2A600	1,007 ± 0,15
6G2A950	1,007 ± 0,52
6G2A1300	1,004 ± 0,37
6G2A1650	1,006 ± 0,19
6G2A2000	1,004 ± 0,16

5.2.3. Efeito do número de Reynolds no tamanho da partícula

Com os valores obtidos para densidade (Tabela 6) e viscosidade aparente (Tabela 4) foi possível calcular o número de Reynolds generalizado para agitação. Segundo Menegalli et al. (2015), o número de Reynolds para agitadores é definido pela Equação 9.

$$Re = \frac{\rho ND^2}{\mu_{ap}} \quad (9)$$

onde Re é o número de Reynolds de agitação, N o número de revoluções por segundo, D o diâmetro da hélice do agitador em m, μ_{ap} a viscosidade aparente em kg/m.s.

Substituindo a Equação 8 em 9, obtém-se temos o número de Reynolds generalizado de agitação para o modelo de Herschel-Bulkley, representado pela Equação 10.

$$Re_{H-B} = \frac{\rho N D^2}{\left(\frac{\tau_0}{N} + k_{H-B} N^{(n-1)}\right)} \quad (10)$$

onde ρ é a densidade em kg/m^3 , N o número de revoluções por segundo, D o diâmetro da hélice em m, τ_0 a tensão inicial em Pa, n o índice de comportamento do fluido e k_{H-B} o índice de consistência de Herschel-Bulkley em Pa.s^n .

Os resultados são apresentados na Tabela 7. A viscosidade utilizada para o cálculo do número de Reynolds foi calculada através dos valores de taxa de deformação empregadas durante a coacervação (Tabela 4). Os valores de Reynolds mostraram-se satisfatórios para a formação das microcápsulas pois, de acordo com Jegáti e Taverdet (2000), os valores mínimos para o favorecimento da coacervação são superiores a 10000. Houve uma clara correlação entre o número de Reynolds e o tamanho de partícula, independentemente da concentração de materiais de parede na suspensão, com uma diminuição no tamanho médio de partícula com aumento do número de Reynolds (Figuras 26 e 27).

Todos os ensaios de coacervação foram realizados com número de Reynolds superior a 10000, que é o limite entre fluxo laminar e turbulento em vasos agitados (GABELLE e al., 2013). Lemetter et al. (2009) observaram que o aumento do número de Reynolds levou a um menor tamanho de partícula em coacervação complexa usando gelatina e goma arábica e afirmaram que esse adimensional seria o parâmetro indicado a considerar para o aumento de escala no processo de coacervação. Os dados obtidos sugerem que acima de certo valor do número de Reynolds (> 70000) há uma tendência de estabilização no tamanho médio de partículas. Essa tendência de estabilização também foi observada por Castillo et al. (1992) ao estudar a encapsulação de células biocatalisadoras inteiras em pérolas de gel, embora os seus ensaios fossem realizados em regime laminar ($Re < 180$).

Por outro lado, a frequência de agitação crescente afetou a taxa de cisalhamento (Equação 1) e, devido ao comportamento do meio de coacervação, esse aumento

também afetou a viscosidade aparente. Todas essas influências no comportamento do escoamento podem ser levadas em conta através do cálculo do número de Reynolds (Equação 10), que aumentou com a frequência de agitação crescente, mas diminuiu com o aumento da concentração do meio de coacervação devido às viscosidades aparentes mais elevadas.

Tabela 7. Valores de Reynolds generalizado após a coacervação.

Amostra	Viscosidade Aparente (mPa.s)	Reynolds (Re)
3G1A600	0,77	32648
3G1A950	1,14	66873
3G1A1300	0,77	70778
3G1A1650	1,12	73795
3G1A2000	1,07	77635
6G2A600	1,89	13338
6G2A950	3,51	34928
6G2A1300	1,33	41009
6G2A1650	1,10	62842
6G2A2000	1,11	75433

Figura 26. Diâmetro equivalente das partículas produzidas com (■) 3:1 g/100 g gelatina:alginato e (●) 6:2 g/100 g gelatina:alginato, após a coacervação em função do número de Reynolds.

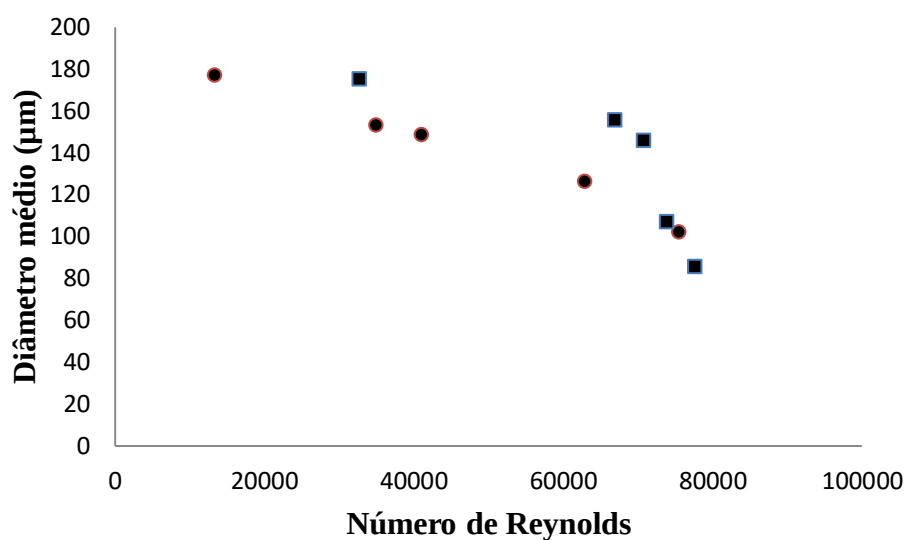
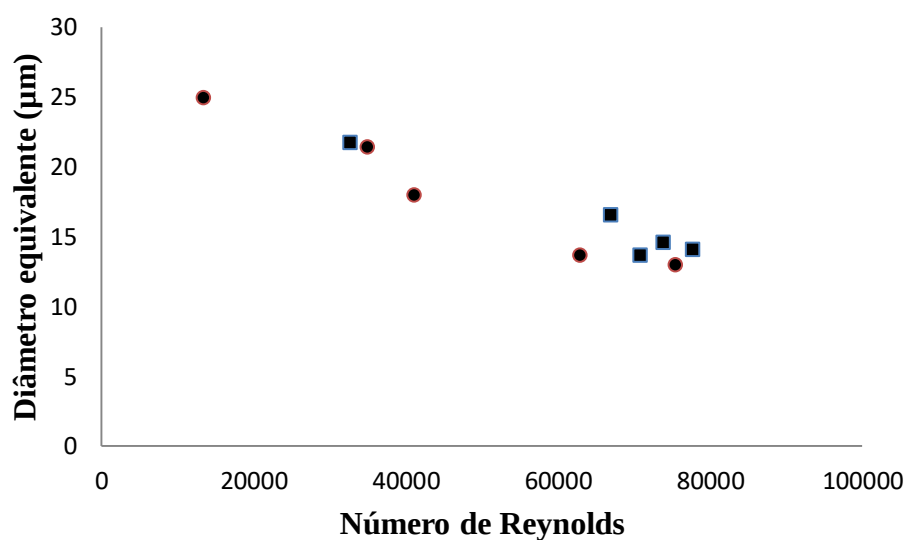


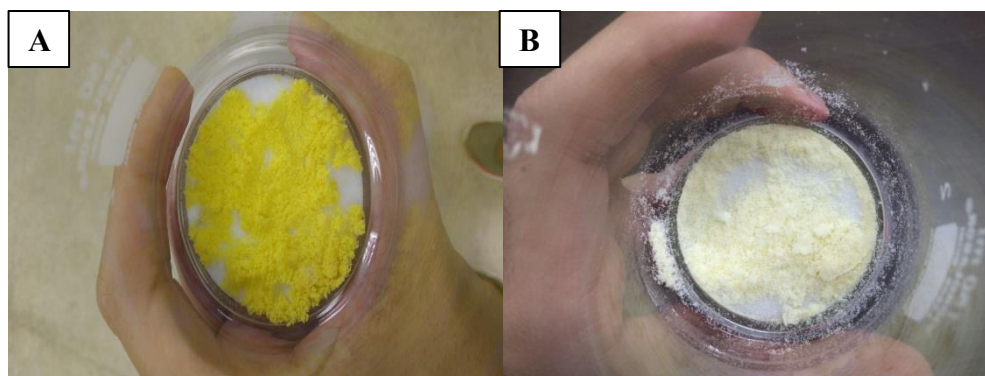
Figura 27. Diâmetro equivalente das partículas produzidas com (■) 3:1 g/100 g gelatina:alginato e (●) 6:2 g/100 g gelatina:alginate, após a liofilização em função do número de Reynolds.



5.3. Eficiência de encapsulação

A Figura 28 apresenta o pó resultante das microcápsulas antes e após o rompimento e extração do óleo presente interna e externamente.

Figura 28. Coloração final das microcápsulas antes (A) e após (B) a extração do óleo de buriti.



Os valores de eficiência de encapsulação (% EE) das microcápsulas de óleo de buriti são apresentados na Tabela 8. Os valores de eficiência não foram afetados pelas condições de processamento e foram ligeiramente acima de 80%. A microencapsulação por coacervação pode resultar em altos valores de eficiência de encapsulamento, tais como 96% encontrados por Alvim e Grosso (2010). Qv et al. (2011) obtiveram valores em torno de 85% para a eficiência de encapsulação da luteína. Por outro lado, Santos et al. (2015) relataram menores valores de eficiência de encapsulação para coacervação complexa de uma dupla emulsão de xilitol (variando de 31 a 72%), enquanto que Zuanon et al. (2013) obtiveram valores na faixa de 49 a 73% para curcumina encapsulada em coacervados de gelatina e goma arábica. Levando em conta a coacervação complexa entre gelatina e alginato, Saravanan e Rao (2010) observaram que a eficiência de encapsulação dependia muito do tipo de material do núcleo.

Tabela 8. Valores de eficiência de encapsulação (%EE) para as diferentes microcápsulas.

Amostra	%EE
3G1A600	81,74±0,63 ^a
3G1A950	81,36±0,82 ^a
3G1A1300	81,15±1,43 ^a
3G1A1650	81,24±0,24 ^a
3G1A2000	80,71±0,49 ^a
6G2A600	81,17±1,14 ^a
6G2A950	81,28±1,06 ^a
6G2A1300	81,08±0,44 ^a
6G2A1650	80,62±1,47 ^a
6G2A2000	80,94±1,63 ^a

5.4. Análise dos parâmetros de cor

De acordo com a Tabela 9, os parâmetros de cor das microcápsulas foram influenciados pelas condições de processamento durante a coacervação. O óleo de Buriti tem uma cor laranja-avermelhada e isto é refletido pelos valores do ângulo de tonalidade das cápsulas ($h \approx 80$), que estão localizados na região de amarelo intenso. O croma variando de 54 a 63 indica que todas as amostras apresentaram alta saturação de cor. Além disso, os valores de luminosidade (L^*) aumentaram com o aumento da frequência de agitação, mostrando que partículas menores apresentavam uma cor amarela mais viva, provavelmente devido à menor espessura da parede da cápsula.

Tabela 9. Luminosidade (L^*), ângulo hue (h) e croma (C^*) das microcápsulas de óleo de buriti

Sample Code	L^*	C^*	H
3G1A600	79,26±0,35 ^a	55,98±0,85 ^f	80,12±0,09 ^b
3G1A950	78,48±0,22 ^b	54,88±0,63 ^f	80,57±0,24 ^a
3G1A1300	77,57±0,34 ^c	55,85±0,38 ^g	80,24±0,23 ^b
3G1A1650	75,68±0,62 ^{de}	61,89±0,88 ^{bc}	79,55±0,23 ^c
3G1A2000	74,30±0,49 ^g	62,48±0,31 ^{ab}	78,84±0,21 ^{de}
6G2A600	75,31±0,50 ^{ef}	61,84±0,48 ^{bc}	78,83±0,09 ^{de}
6G2A950	76,31±0,50 ^d	60,49±0,55 ^d	78,90±0,05 ^d
6G2A1300	74,66±0,54 ^{fg}	59,57±0,23 ^e	78,76±0,05 ^{de}
6G2A1650	73,40±0,39 ^h	61,21±0,42 ^{cd}	78,60±0,11 ^e
6G2A2000	72,73±0,14 ⁱ	62,90±0,47 ^a	78,64±0,06 ^e

5.5. FTIR

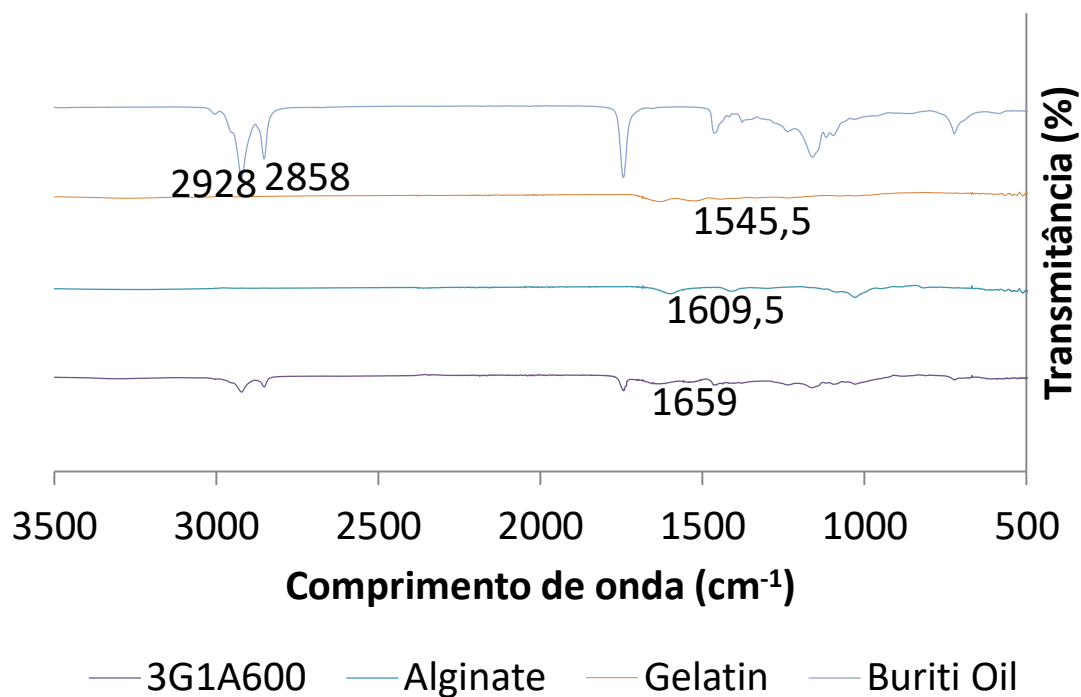
Os espectros infravermelhos de alginato, gelatina e óleo de buriti são mostrados na Figura 29, em comparação com o espectro de microcápsulas produzidas com 3:1 g/100 g de gelatina:alginato a 600 rpm. Os espectros das diferentes formulações de microcápsulas apresentaram características semelhantes, com picos variando apenas em intensidade, o que pode ser atribuído à concentração de compostos utilizados na sua formulação.

No espectro de alginato é possível identificar uma banda com um valor de comprimento de onda de 1609 cm^{-1} , valores próximos aos encontrados por Abruzzo (2013), que indicam o grupo $C = O$. No espectro de gelatina é possível observar a banda característica do grupo amida, no comprimento de onda de $1545,0\text{ cm}^{-1}$, próximo àquelas encontradas por Yakimets (2005). Os picos característicos em 2928 e 2858 cm^{-1} de óleo buriti foram identificados em todas as microcápsulas, indicando a sua presença nas partículas.

De acordo com Saravanan e Rao (2010) e Santos (2015), durante a coacervação complexa os grupos carboxila no polissacárido e os grupos amino da proteína interagem formando o grupo amida, que aparece na análise FTIR com um comprimento de onda

de cerca de 1650 cm^{-1} , o que pode ser observado no espectro das microcápsulas mostrado na Figura 29. Devi e Kakati (2013) também observaram a presença de grupos amida em micropartículas carregadas com ácido ascórbico produzidas por coacervação complexa de gelatina-alginato.

Figura 29. Espectros de FTIR a amostra codificada como 3G1A600 (3:1 g/100 g de gelatina:alginato a 600 rpm) e gelatina pura, alginato e óleo de buriti.



6. CONCLUSÕES

O par gelatina/alginato de sódio demonstrou resultados positivos para a formação de microcápsulas de óleo de buriti por coacervação complexa.

A frequência de agitação para a produção das microcápsulas teve grande influência no tamanho das mesmas, sendo que a elevação da frequência de agitação resultou em menores tamanhos de microcápsulas, que variaram de 176,94 a 85,62 μm para as partículas após a coacervação e de 24,94 a 12,97 μm para partículas após a liofilização.

A frequência de agitação também teve influência direta na viscosidade aparente das suspensões de partículas obtidas após a coacervação, sendo que as maiores frequências de agitação diminuíram as viscosidades aparentes das amostras.

O aumento da concentração dos polímeros formadores das microcápsulas resultou em maiores tamanhos de microcápsulas e maiores valores de viscosidade aparente.

Em geral, as microcápsulas exibiram superfícies rugosas e ausência de fissuras e poros, sugerindo uma cobertura completa do recheio.

Os valores de eficiência de encapsulação do óleo de buriti se apresentaram similares para todos os ensaios realizados, com valores próximos a 80%.

7. BIBLIOGRAFIA

ABRUZZO, A.; BIGUCCI, F.; CERCHIARA, T.; SALADINI, B.; GALLUCCI, M.C.; CRUCIANI, F.; VITALI, B.; LUPPI, B. Chitosan/alginate complexes for vaginal delivery of chlorhexidine digluconate. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, p. 651– 658, 2013.

ALVIM, I. D.; GROSSO, C. R. F. Microparticles obtained by complex coacervation: Influence of the type of reticulation and the drying process on the release of the core material. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, p. 1069–1076, 2010.

ARANHA, C. P. M. **Microencapsulação por gelificação iônica e interação eletrostática do corante de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.)**. 2015. Tese de Doutorado. PPG em Engenharia e Ciência de Alimentos, UNESP-IBILCE, São José do Rio Preto.

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

BIRD, R. B; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Solutions to the problems in transport phenomena**. New York: John Wiley& Sons, Inc., 2002.

BITAR, M. J. R.; ALCÂNTARA, M. M. Extração do óleo vegetal da palmeira de buriti, *Mauritia flexuosa* L. f ., em Itumbiara. **Anais da III semana interdisciplinar, X seminário de iniciação científica e IV semana da família**, v. 1, n.1, 2015.

CANTU-JUNGLES, T. M.; DE ALMEIDA, C. P.; IACOMINI, M.; CIPRIANI, T. R.; CORDEIRO, L. M. C. Arabinan-rich pectic polysaccharides from buriti (*Mauritia flexuosa*): An Amazonian edible palm fruit. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 276– 281, 2015.

CARVALHO, C. O. **Comparação entre métodos de extração do óleo de *Mauritia flexuosa* L.f. (ARECACEAE - buriti) para o uso sustentável na reserva de desenvolvimento tupé: rendimento e atividade antimicrobiana**. 2011. Dissertação de

Mestrado. PPG em Biotecnologia e Recursos Naturais, Universidade do Estado do Amazonas, Manaus.

CASTILLO, E.; RAMÍREZ, D.; CASAS, L.; LÓPEZ-MUNGUÍA, A. A two-phase method to produce gel beads: Application in design of a whole cell β -galactosidase catalyst. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 34, p. 477-486, 1992.

CHENA, S.; TANGA, L.; SUA, W.; WENGA, W.; OSAKOC, K.; TANAKAD, M. Separation and characterization of alpha-chain subunits from tilapia (*Tilapia zillii*) skin gelatin using ultrafiltration. **Food Chemistry**, v. 188, p. 350-356, 2015.

CHHABRA, R. P.; RICHARDSON, J. F. **Non-Newtonian Flow in the Process Industries: Fundamentals and Engineering Applications**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999.

COMAPOSADA, J.; GOU, P.; MARCOS, B.; ARNAU, J. Physical properties of sodium alginate solutions and edible wet calcium alginate coatings. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 1, p. 212–219, 2015.

CORDEIRO, L. M. C.; ALMEIDA, C. P.; IACOMINI, M. Unusual linear polysaccharides: (1 $\rightarrow$ 5)- α -l-Arabinan, (1 $\rightarrow$ 3)-(1 $\rightarrow$ 4)- α -d-glucan and (1 $\rightarrow$ 4)- β -d-xylan from pulp of buriti (*Mauritia flexuosa*), an edible palm fruit from the Amazon region. **Food Chemistry**, v. 173, p. 141-146, 2015.

CORRÊA, P. C.; JÚNIOR, P. A. C.; QUEIROZ, D. M.; SAMPAIO, C. P.; CARDOSO, J. B. Variação das dimensões características e da forma dos frutos de café durante o processo de secagem. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 6, n. 3, p. 466-470, 2002.

CORRÊA, N. M.; JÚNIOR, F. B. C.; IGNÁCIO, R. F.; LEONARDI, G. R. Avaliação do comportamento reológico de diferentes géis hidrofílicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 41, n. 1, 2005.

CRUZ, R. C. D. **Comportamento reológico de suspensões de misturas de pós cerâmicos**. 1996. Dissertação de Mestrado. PPG em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

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

DEVI, N.; KAKATI, D. K. Smart porous microparticles based on gelatin/sodium alginate polyelectrolyte complex. **Journal of Food Engineering**, v. 117, p. 193-204, 2013.

DURAK, N. C. M. Z.; TOKER, O. S.; SAGDIC, O.; ARICI, M. An evaluation of Fourier transforms infrared spectroscopy method for the classification and discrimination of bovine, porcine and fish gelatins. **Food Chemistry**, v. 190, p. 1109-1115, 2016.

FERREIRA, E. E.; BRANDÃO, P. R. G.; KLEIN, B.; PERES, A. E. C. Reologia de suspensões minerais: uma revisão. **Revista Escola de Minas**, v. 58, n. 1, 2005.

FUJIWARA, G. M.; KAMINSKI, G. T. A.; FIN, M. T.; SASSO, D. G. B.; TIBERIO, C. C.; MIGUEL, M. D.; ZANIN, S. M. W. Comparação entre os perfis de liberação de azul de metileno a partir de micropartículas de alginato-quitosana em pH ácido. **Visão Acadêmica**, v. 11, n. 2, 2010.

FUJIWARA, G. M.; CAMPOS, R.; COSTA, C. K.; DIAS, J. F. G.; MIGUEL, O. G.; MIGUEL, M. D.; MARQUES, F. A.; ZANIN, S. M. W. Production and characterization of alginate-starch-chitosan microparticles containing stigmasterol through the external ionic gelation technique. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 49, n.3, p. 537-547, 2013.

GABELLE, J. C.; MORCHAIN, J.; ANNE-ARCHARD, D.; AUGIER, F.; LINÉ, A. Experimental determination of the shear rate in a stirred tank with a non-newtonian fluid: carbopol, **AIChE Journal**, v. 59, p. 2251-2266, 2013.

GALDINO, A. P. P. **Estudo de Mercado: Andiroba, Buriti/Miriti e Murumur.** Instituto do homem e meio ambiente da Amazônia, 2007.

GERMAN, R. M. A Measure of the Number of Particles in Agglomerates, **International Journal of Powder Metallurgy**, v. 32, p. 365-373, 1996.

GOMES, C. M. **Avaliação do comportamento reológico de suspensões cerâmicas triaxiais utilizando abordagem do delineamento de misturas.** 2004. Dissertação de Mestrado. PPG em Ciência de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

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

JEGÁTI, C.; TAVERDET, L. J. Stirring speed influence study on the microencapsulation process an on the drug release from microcapsules. **Polymer Bulletin**, v. 44, p. 345-351, 2000.

KOOLENA, H. H. F.; DA SILVA, F. M. A.; GOZZOA, F. C.; DE SOUZA, A. Q. L.; DE SOUZA, A. D. L Antioxidant, antimicrobial activities and characterization of phenolic compounds from buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) by UPLC–ESI-MS/MS. **Food Resarch International**, v. 51, p. 467-473, 2013.

LEIMANN, F. V. **Microencapsulação de óleo essencial de capim limão utilizando o processo de coacervação simples.** 2008. Dissertação de Mestrado. PPG em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.

LEMETTER, C.Y.G.; MEEUSE, F. M.; ZUIDAM, N. J. Control of the morphology and the size of complex coacervate microcapsules during scale-up. **AIChE Journal**, v. 56, p. 1487-1496, 2009.

MADENE, A.; JACQUOT, M.; SCHER, J.; DESOBRY, S. Flavour encapsulation and controlled release – a review. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 41, p. 1–21, 2006.

MARFIL, P. H. M. **Microencapsulação de óleo de palma por coacervação complexa em matrizes de gelatina/goma arábica e gelatina/alginato.**, 2014. Tese de Doutorado. PPG em Engenharia e Ciência de Alimentos), UNESP-IBILCE, São José do Rio Preto

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering.** New York: McGraw-Hill, Chap 9, p. 235 – 284.

MCDONOUGH, R. J. **Mixing for the process industries.** New York: Van Nostrand Reinhold., 1992, Chap 2, p. 36 - 101.

MEHNERT, W. E MADER, K. Solid lipid nanoparticles: production, characterization and applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 47, n. 2, p. 165-196, 2001.

MENGALLI, F. C. TELIS, V. R. N., TELIS ROMERO, J. Bombeamento, agitação e mistura de fluidos alimentícios. In: TADINI, C. C., TELIS, V. R. N., MEIRELLES, A. J. A., FILHO, P. A. P. **Operações unitárias na indústria de alimentos.** São Paulo: LTC, 2015. Cap. 5, p 169-209.

MIGUEL, L. M.; Tendências do uso de produtos naturais nas indústrias de cosméticos da França. **Revista Geográfica de América Central**, v. especial, p. 1-15, 2011.

MIGUEL, L. M. **A biodiversidade na indústria de cosméticos: contexto internacional e mercado brasileiro.** 2012. Tese de Doutorado. PPG em Geografia USP – Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, São Paulo.

MIRANDA, V. A. M.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; SANTOS, D. C. S. Viscosidade aparente de polpas de graviola com diferentes concentrações. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.14, p.423-434, 2012.

MÜLLER, S. P. **Microencapsulação de óleo essencial de laranja.** 2011. Dissertação de Mestrado. PPG em Tecnologia de Alimentos, UFPR, Curitiba.

ONWULATA, C. I. Microencapsulation and functional bioactive foods. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 37, p. 510–532, 2013.

PAPINI, C. J. **Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho de partícula**. 2003. Dissertação de Mestrado. PPG em Tecnologia Nuclear, USP, São Paulo.

QV, X.-Y., ZENG, Z.-P.; JIANG, J.-G. Preparation of lutein microencapsulation by complex coacervation method and its physicochemical properties and stability. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 1596–1603, 2011.

RAMALHO, R. A.; ANJOS, L. A.; FLORES, H. Valores séricos de vitamina a e teste terapêutico em pré-escolares atendidos em uma unidade de saúde do rio de janeiro, brasil. **Revista Nutrição**, v. 14, n. 1, p. 5-12, 2001

REDA, S.Y.; CARNEIRO, P.I.B.; Óleos e Gorduras: Aplicações e Implicações. **Revista Analytica**, Paraná, n.27, p.60-67, 2007.

REDDY, N.; LI, Y.; YANG, Y. Alkali-Catalyzed low temperature wet crosslinking of plant proteins using carboxylic acids. **Biotechnology Progress**, v. 25, p. 139–146, 2009.

RIBEIRO, B. D. **Aplicação de Tecnologia Enzimática na Obtenção de β -Caroteno a partir de Óleo de Buriti (*Mauritia vinifera*)**. 2008. Dissertação de Mestrado. PPG em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, UFRJ, Escola de Química, Rio de Janeiro.

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

SAMPAIO, M. B. CARRAZZA, L. R. **Aproveitamento integral do fruto e da folha do buriti (*Mauritia flexuosa*)**. Brasília, 2012. Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN). Disponível em: <http://www.ispn.org.br/arquivos/Mont_buriti0061.pdf>. Acesso em: 27 jul. 2016.

SAMPAIO, M. B. **Manual tecnológico de aproveitamento integral do fruto e da folha do buriti (*Mauritia flexuosa*)**. Brasília – DF. Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN). Brasil, 2012, 76 p.

SANTOS, M. G.; BOZZA, F. T.; THOMAZINI, M.; FAVARO-TRINDADE, C. S. Microencapsulation of xylitol by double emulsion followed by complex coacervation. **Food Chemistry**, v. 171, p. 32-39, 2015.

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

SARAVANAN, M.; RAO, K. P. Pectin–gelatin and alginate–gelatin complex coacervation for controlled drug delivery: Influence of anionic polysaccharides and drugs being encapsulated on physicochemical properties of microcapsules. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 808–816, 2010.

SATO, A. C. K. **Reologia de suspensões-modelo: efeito da concentração de sólidos e da matriz dispersante**. 2009. Tese de Doutorado. PPG em Engenharia de Alimentos, Universidade de Campinas, Campinas.

SCHMITT, C.; TURGEON, S. L. Protein/polysaccharide complexes and coacervates in food systems. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 167, p. 63-70, 2011.

SILVA, P. T.; FRIES, L. L. M.; MENEZES, C. R.; HOLKEM, A. T.; SCWAN, C. L.; WIGMANN, E. F.; BASTOS, J. O.; SILVA, C. B. Microencapsulation: concepts, mechanisms, methods and some applications in food technology. **Ciência Rural**, v. 44, n. 7, p.1304-1311, 2014.

SILVA, C.; RIBEIRO, A.; FERREIRA, D.; VEIGA, F. Administração oral de peptídeos e proteínas: II. Aplicação de métodos de microencapsulação. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 39, n. 1 São Paulo, 2003.

SINAKI, N. Y. MARTIN, G. SCANLON, M. G. Flow behavior of native corn and potato starch granules in aqueous suspensions. **Food Biophysics**, v. 11, p. 345–353, 2016.

SUAVE, J.; DALL'AGNOL, E. C.; PEZZIN, A. P. T.; SILVA, D. A. K.; MEIER, M. M.; SOLDI, V. Microencapsulação: Inovação em diferentes áreas. **Health and Environment Journal**, v. 7, n. 2, 2006.

STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering**. Freeman Press, East Lansing, USA, 1996.

TAVAKOLIPOUR, H.; BAGHERI, L.; MADADLOU, A. Pomegranate seed oil-loaded particles of the zein cross-linked with citric acid. **Journal of Food Process Engineering**, v. 28, p. 49–56, 2015.

THIES, C. A survey of microencapsulation processes. In: BENITA, S. **Microencapsulation: Methods and industrial applications**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996 Chap. 1, p. 1 - 19.

THIES, C. Microencapsulation of flavors by complex coacervation. In: LAKKIS, J. M. **Encapsulation and controlled release technologies in food systems**. Iowa: Blackwell Publishing Ltd., 2007, Chap. 7, p. 149 – 170.

YAKIMETS, I.; WELLNER, N.; SMITH, A. C.; WILSON, R. H.; FARHAT, I.; MITCHELL, J. Mechanical properties with respect to water content of gelatin films in glassy state. **Polymer**, v. 46, p. 12577-12585, 2005.

YANG, X.; GAO, N.; HU, L.; LI, J.; SUN, Y. Development and evaluation of novel microcapsules containing poppy-seed oil using complex coacervation. **Journal of Food Engineering**, v. 161, p. 87–93, 2015.

ZUANON, L. A. C.; MALACRIDA, C. R.; TELIS, V. R. N. Production of turmeric oleoresin microcapsules by complex coacervation with gelatin–gum arabic. **Journal of food process engineering**, v. 36, p. 364-373, 2013.