

UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE
MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**EFEITO DAS MODIFICAÇÕES NO PROCESSO DE ENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO
DE ALHO POR *SPRAY DRYING***

WALTER TERIET JUNIOR

JOINVILLE

2012

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

T318e Teriet Júnior, Walter
Efeito das modificações no processo de encapsulação de óleo de alho por
spray drying. / Walter Teriet Júnior ; orientadora Dra. Denise Abatti Kasper Silva ;
co-orientadora Andrea Lima dos Santos Schneider : UNIVILLE, 2012.

81 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos –
Universidade da Região de Joinville)

1. Óleo de alho – Processo spray drying. 2. Indústria de alimentos –
Encapsulamento. I. Dra. Carelli, Mariluci Neis (orient.). II. Moraes, Taiza
Mara Rauen de. III. Título.

CDD 635.26

WALTER TERIET JUNIOR

**EFEITO DE MODIFICAÇÕES NO PROCESSO DE ENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO
DE ALHO POR *SPRAY DRYING***

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, na Universidade da Região de Joinville.

Professora Orientadora: Dra. Denise Abatti Kasper Silva.

Professora co-Orientadora: Dra. Andréa Lima dos Santos Schneider

JOINVILLE

2012

Termo de Aprovação

“Efeito das modificações no processo de encapsulação de óleo de alho por *spray drying*”

por

Walter Teriet Junior

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Engenharia de Processos e Tecnologias Limpas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Mestrado em Engenharia de Processos.

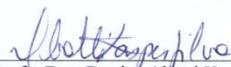


Prof. Dra. Denise Abatti Kasper Silva
Orientadora (UNIVILLE)

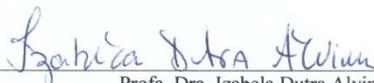


Prof. Dra. Elisabeth Wisbeck
Coordenadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

Banca Examinadora:



Prof. Dra. Denise Abatti Kasper Silva
Orientadora (UNIVILLE)



Prof. Dra. Izabela Dutra Alvim
(ITAL)



Prof. Dra. Regina Maria Miranda Gern
(UNIVILLE)

Joinville, 24 de setembro de 2012.

“Daqui a alguns anos você estará mais
arrependido pelas coisas que não fez do que
pelas que fez. Então solte as amarras.
Afastese do porto seguro. Agarre o vento
em suas velas. Explore. Sonhe. Descubra.”

Mark Twain

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a minha esposa, Rosângela,
que com estímulo, apoio e dedicação
impulsionou-me a seguir em frente, sempre.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que na sua infinita misericórdia me permitiu estar aqui;

Às Professoras Dra. Denise Abatti Kasper Silva e Dra. Andréa Lima dos Santos Schneider pela orientação, dedicação e humildade com que compartilharam seus conhecimentos, sempre dispostas a ajudar em prol do bem comum;

A todo quadro Docente do curso de Mestrado em Engenharia de Processos, pelos conhecimentos compartilhados e crescimento profissional que possibilitaram;

Aos meus pais Walter e Teresa, pela educação, caráter, exemplo e amor incondicional;

Aos irmãos Carlos e Sandra pela companhia;

A Sra. Mônica H. Conrads e ao Sr. Ermes Nissen, pelos conselhos, apoio e por acreditarem nas ideias que surgiram durante toda caminhada;

Aos profissionais e amigos Arthur Ricardo Ehlert, Cecília Eichinger Strebe, Iselde Kelbert, Marisa Pavanello, Mozart da Silva Socas e Yara Cristina de Sousa, pelo apoio nas análises sensoriais e pelas longas e boas conversas que tivemos;

Ao supervisor Sido Horburg, por acreditar e apoiar;

Aos companheiros e amigos dos laboratórios de análises sensoriais, químicas e cromatográficas;

A todos que de forma direta e indireta participaram desta conquista;

A Duas Rodas Industrial Ltda. pelo apoio financeiro e disponibilização das instalações.

RESUMO

A técnica de encapsulamento de ingredientes é utilizada para melhorar a estabilidade dos componentes encapsulados, controlar sua liberação no meio, mudar seu estado de líquido para sólido a fim de facilitar o manuseio e ampliar o campo de aplicação desses ingredientes. Na atual indústria de alimentos, a utilização de equipamentos *spray dryer* para encapsulação de aromas e conservação de substâncias está amplamente difundida, porém há muitas limitações na aplicação deste processo, o que demanda estudos constantes sobre a encapsulação. O estudo e domínio desta técnica possibilitam obtenção de produtos com formulação equilibrada, melhor rendimento do processo e menor impacto ambiental. A maioria dos compostos aromáticos utilizados na indústria de alimentos está na forma líquida e é mantida a temperatura ambiente. Nestas condições, a maioria dos componentes voláteis presentes nos compostos aromáticos sofre degradação. O óleo de alho é constituído por compostos de enxofre, componentes naturalmente presente no alho, e que possuem baixa massa molecular e baixo ponto de ebulição. Assim, a condição de temperatura aplicada ao longo do processo, interfere na estabilidade dos componentes do aroma e na quantidade retida no produto final. O presente trabalho objetivou avaliar o efeito da alteração da formulação e da redução da temperatura do processo de *spray drying* sobre o teor de óleo de alho retido no aroma em pó e suas características sensoriais. Para isso, foram utilizados como materiais emulsificantes a lecitina de girassol e o polissorbatato 80, com concentração de 1% sobre o teor de óleo da formulação. A relação entre os emulsificantes utilizados foi definida para se obter um EHL teórico de 9,5. Como material de parede, encapsulante, foi utilizada uma mistura de dextrina, sacarose e gelatina de forma a aproveitar as vantagens de cada um dos constituintes na retenção de componentes aromáticos. O teor de óleo volátil retido na amostra com a formulação desenvolvida foi 37 % superior ao padrão, em escala piloto, e 17,5 % superior ao padrão em escala industrial. As temperaturas de entrada e saída do processo de atomização em *spray dryer* foram reduzidas e se obteve um incremento na eficiência energética da ordem de 2,5 %. A caracterização química da amostra de aroma de alho por CG-MS *headspace*, apresentou melhor proteção do óleo com a formulação modificada.

Palavras-chave: encapsulamento, *spray dryer*, aroma, alho

ABSTRACT

The encapsulation technique of ingredients is used to improve the stability of the components, control their release in the medium, change the state from liquid to solid to facilitate handling and enlarge the scope of the ingredient. In the present food industry, the use of spray dryer equipment, for encapsulation of flavors and conservation of substances is widespread, but there are many limitations in the application of this process, which requires constant studies on the encapsulation. The study and mastery of this technique enable production of products with balanced formulation, improved process efficiency and lower environmental impact. Most aromatic compounds used in the food industry is in liquid form and is maintained at room temperature. Under these conditions most of the volatile components present in the aromatic compounds is degraded. The garlic oil consists of sulfur compounds, components naturally present in garlic and having low molecular weight and low boiling point. Thus the applied conditions of temperature throughout the process interfere with the stability of flavoring components and the amount retained in the final product. This study has evaluated the effects of changing the formulation and reduction of process temperature on the oil content retained in the aroma of garlic powder and their sensory characteristics. Sunflower lecithin and polysorbate 80, with a concentration of 1% of the oil content of the formulation were used as emulsifiers. The ratio between the emulsifiers used was set to give a theoretical HLB of 9.5. As wall material, encapsulating, it was used a mixture of dextrin, sucrose and gelatin so as to take advantage of each of the constituents in the retention of aromatic components. The content of volatile oil retained in the sample of the developed formulation was 37% higher than the standard, on a pilot scale, and 17,5 % higher than the default on an industrial scale. The inlet and outlet temperatures of the process of atomization in a spray dryer were reduced and an increase in efficiency of 2.5% was obtained. The chemical characterization of the aroma of garlic sample by GC-MS headspace showed a better protection of the oil with the modified formulation.

Keywords: encapsulation, spray dryer, flavor, garlic

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Descrição esquemática dos fatores envolvidos na microencapsulação de ingredientes alimentícios.....	15
Figura 2. Principais tipos de cápsulas formadas no processo de microencapsulação.	17
Figura 3. Sistema de microencapsulação em Spray dryer co-corrente.....	18
Figura 4. Diagrama de fluxo do processo de microencapsulação por spray drying e fatores que afetam o processo.....	19
Figura 5. Processo de desidratação spray drying com ar de processo sem prévia desumidificação.....	30
Figura 6. Processo de desidratação spray drying com inclusão do cilindro dessecante (desumidificador de ar).	31
Figura 7. Pressão parcial de vapor em função da temperatura para água pura (A) e para a partícula contendo sólidos dissolvidos (B).	32
Figura 8. Efeito das propriedades do material de parede no tempo e na taxa de evaporação da partícula atomizada.	33
Figura 9. Características da partícula formada em função das características do material de parede com temperatura do ar acima do ponto de ebulição dos líquidos constituintes da partícula.....	34
Figura 10. Características da partícula formada em função das características do material de parede com temperatura do ar abaixo do ponto de ebulição dos líquidos constituintes da partícula.....	35
Figura 11. Fluxograma de obtenção do aroma de alho em pó em diferentes condições de processo e análises das diferentes amostras geradas.....	37
Figura 12. Spray Dryer Piloto PSD55 APV ANHYDRO HS usado na preparação das amostras de aroma de alho em pó.....	41
Figura 13. Ensaio de viscosidade.....	44
Figura 14. Conjunto de equipamentos utilizados na determinação do teor de óleo volátil nas amostras de aroma de alho em pó obtidas.	47
Figura 15. Detalhe do óleo volátil recuperado da amostra de aroma de alho em pó após 120 minutos de ebulição.....	47

Figura 16. Registro fotográfico comparativo da superfície da emulsão preparada com fórmula padrão (A e B) e emulsão com fórmula modificada (C) no tanque de preparação em escala industrial.....	53
Figura 17. Registro fotográfico comparativo da diferença de definição de gotas formadas na emulsão preparada com fórmula padrão (A) e emulsão com fórmula modificada (B) em escala industrial (400X).....	54
Figura 18. Resultado do teor de óleo volátil das amostras de aroma de alho em pó obtidas com fórmula padrão e modificada (MOD_180 e MOD_140) em escala piloto.	57
Figura 19. Resultado do teor de óleo volátil das amostras de aroma de alho em pó obtidas com fórmula padrão e modificada (MOD_175) em escala industrial.	58
Figura 20. Resultado da análise sensorial das amostras padrão e modificada (MOD_180°C).....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resumo dos principais processos de microencapsulação.	13
Tabela 2. Faixa de valores típicos de EHL e sua principal aplicação.....	25
Tabela 3. Faixa de temperatura utilizada no processo spray drying para obtenção das amostras do aroma de alho em pó padrão e modificado em escala piloto e industrial.....	41
Tabela 4. Equações utilizadas para cálculo das taxas de alimentação, produção e evaporação.....	43
Tabela 6. Resultados de análise de viscosidade e sólidos totais obtidos das amostras de emulsão com fórmula padrão e modificada preparadas em escala laboratorial.....	51
Tabela 6. Resultados de análise de viscosidade obtidos das amostras de emulsão com fórmula padrão e modificada preparadas em escala industrial.....	52
Tabela 8. Resultados da análise de densidade obtidos na emulsão preparada com fórmula padrão e emulsão preparada com fórmula modificada.....	55
Tabela 9. Resultados do teor de umidade e peso específico das amostras do aroma de alho em pó obtidas com fórmula padrão e modificada em escala industrial.	56
Tabela 10. Caracterização química das amostras de aroma de alho em pó com fórmula padrão e modificada (MOD_180) obtidos em escala piloto.	59
Tabela 11. Caracterização química das amostras de aroma de alho em pó com fórmula padrão e modificada (MOD_140) obtidos em escala piloto.	60
Tabela 12. Caracterização química das amostras de aroma de alho em pó com fórmula padrão e modificada (MOD_175) obtidos em escala industrial.	61
Tabela 13. Comparativo dos parâmetros de processo utilizados para obtenção da amostra padrão e modificada (MOD_175) em escala industrial.....	64

SUMÁRIO

RESUMO.....	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
INTRODUÇÃO	6
1. OBJETIVO	9
1.1. Geral.....	9
1.2. Específicos	9
2. REVISÃO.....	10
2.1. Óleo de alho	10
2.2. Microencapsulação	11
2.3. Microencapsulação de aromas por atomização – <i>spray drying</i>	16
2.4. Fatores que afetam a encapsulação por <i>spray drying</i>	19
2.5. Material de parede (encapsulante)	20
2.6. Emulsão / suspensão.....	23
2.7. Emulsificantes.....	25
2.8. Concentração de sólidos	26
2.9. Peso molecular e volatilidade dos componentes aromáticos.....	28
2.10. Umidade absoluta do ar de entrada	29
2.11. Temperatura e fluxo do ar	31
2.12. Análise sensorial	36
3. MATERIAS E MÉTODOS	37
3.1. Material de núcleo	38
3.2. Material utilizado como parede	38
3.3. Material utilizado como emulsificante	39
3.4. Preparação da emulsão.....	39
3.5. Preparação do material de núcleo	39
3.6. Preparação do material de parede	40
3.7. Obtenção do aroma em pó	41
3.8. Eficiência do processo industrial.....	42
4. MÉTODOS ANALÍTICOS	44
4.1. Determinação da viscosidade	44

4.2. Determinação da densidade na emulsão.....	45
4.3. Determinação do teor de umidade no aroma em pó.....	45
4.4. Determinação do peso específico do aroma em pó.....	46
4.5. Determinação do teor de óleo volátil	46
4.6. Caracterização Química	48
4.7. Análise Sensorial	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1. Viscosidade da emulsão.....	51
5.2. Densidade da emulsão	55
5.3. Umidade e peso específico do aroma em pó.....	55
5.4. Resultados do teor de óleo volátil.....	57
5.5. Caracterização química	59
5.6. Resultados da análise sensorial das amostras em pó.....	62
5.7. Resultado do processo industrial.....	64
CONCLUSÕES	66
6. SUGESTÕES E PERSPECTIVAS.....	67
REFERÊNCIAS.....	68

INTRODUÇÃO

A obtenção de aroma de alho em pó, por processo *spray drying*, utiliza a mistura de óleo de alho, amido modificado e dextrina. O óleo de alho é adquirido por R\$72,00/kg e sua quantidade representa 1,66 % da massa e 58,6 % do custo total da emulsão a ser atomizada para se tornar o aroma de alho em pó. Embora sem venda direta pela indústria, produzem-se 20 t/ano desse aroma que é utilizado como intermediário na preparação de outros 304 produtos que são comercializados para outras empresas de grande porte, com participação no mercado nacional e internacional, e que utilizam estes produtos em suas formulações (DUAS RODAS, 2010).

Na indústria de alimentos, a utilização de equipamentos *spray dryer* para encapsulação de aromas e conservação de substâncias, está amplamente difundida, porém, muitas destas indústrias não dominam por completo este processo. O conhecimento detalhado desta técnica possibilita obtenção de produtos com formulação equilibrada, melhor rendimento do processo e menor impacto ambiental (ZUIDAM e NEDOVIC, 2009).

O óleo de alho é constituído naturalmente por compostos com enxofre, metabólitos secundários derivados de aminoácidos, que se originam somente a partir de ação enzimática, que neste caso ocorre por conversão da aliina, pela ação da aliinase, originando a alicina que se decompõe rapidamente na presença de ar e água, e dá origem ao dissulfito de dialila, entre outros compostos (HEINZMANN, 2003; MIRON, 2004; MENDES, 2008). Os compostos de enxofre presentes no óleo de alho, responsáveis pelo forte odor característico do óleo possuem baixa massa molecular, baixo ponto de ebulição e característica lipofílica.

A produção de aroma de alho em pó é um exemplo da necessidade de estudo da técnica de encapsulação por *spray drying*. Resumidamente, podem-se descrever três aspectos que participam do problema: o primeiro em virtude de sua composição, pois o óleo de alho (*Allium sativum*) utilizado como material de núcleo na obtenção de aroma em pó é constituído naturalmente por compostos sulfurados que volatilizam a baixas temperaturas e são de fácil percepção aromática. O segundo, em virtude das características físico-químicas do óleo de alho, substância apolar, lipofílica e insolúvel em água que por sua vez deve ser emulsificada com material encapsulante capaz de promover formação de emulsão homogênea e estável. O

terceiro aspecto, e não menos importante, refere-se aos parâmetros de ajuste do equipamento de produção, durante o processo de atomização e desidratação no *spray dryer*. Estes três aspectos quando não observados ou controlados adequadamente, intensificam a liberação de substâncias odoríferas na atmosfera, a perda de rendimento e a elevação dos custos de produção.

A obtenção de encapsulamento pela técnica de *spray drying* requer a observação de quatro critérios básicos: a) propriedades do material de parede; b) características do material de núcleo; c) especificação da emulsão de alimentação e d) condições de operação do *spray dryer*, para obter o melhor rendimento durante o processo (JAFARI *et al.*, 2008).

Estão entre os parâmetros que devem ser observados na preparação da emulsão para obtenção de adequada encapsulação, a viscosidade, a concentração de sólidos e a estabilidade da emulsão, a seleção dos materiais de parede, a relação núcleo/material de parede, o equilíbrio lipofílico/hidrofílico, a temperatura de processo, entre outros (MASTERS, 1985; GHARSALLAOUI, 2007).

Estudos indicam que a produção de microcápsulas com óleo e gorduras por *spray drying* requer que o material de núcleo esteja finamente e homogeneamente distribuído em uma fase contínua, formando uma emulsão. Desta forma a utilização de emulsificantes, ou a combinação deles, é vital para promover uma fina e estável emulsão (SOOTTITANTAWAT, 2003; DIAN *et al.*, 1996).

A aplicação de altas temperaturas e grande volume de ar, utilizados durante o processo de secagem, aliados a falta de estabilidade da emulsão a ser atomizada, intensifica a perda dos componentes não encapsulados para a atmosfera e produz significativa percepção olfativa na circunvizinhança. O controle destes odores pode ser feito por adoção de técnicas de tratamento *end of pipe* (biofiltros, oxidação térmica e química, adsorção e absorção), porém a aplicação de técnicas de produção mais limpa favorece a redução deste problema e incrementa o equilíbrio entre custo de produção e desempenho ambiental (MASTERS, 1985; ALMEIDA, 2006).

A aplicação generalizada dos tratamentos *end of pipe*, que se traduz em grandes desembolsos e que não agregam valor ao produto, está sendo reanalisada pelas empresas devido à crescente demanda para obtenção de processos mais limpos e custos de produção menores (ALMEIDA, 2006).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de alterações de formulação e da redução da temperatura no processo de secagem do material atomizado tanto sobre o teor de óleo de alho retido no produto final quanto nas características sensoriais deste produto.

Para isso, determinou-se o teor e a composição do óleo de alho retido no produto final, obtido na formulação e processo usado rotineiramente; estabeleceu-se o conjunto de parâmetros a serem observados no momento da formulação para garantir a estabilidade da suspensão; determinou-se uma temperatura inferior para a secagem do material atomizado; aplicaram-se as mudanças estabelecidas, caracterizaram-se os produtos obtidos por análise de “headspace” e sensorial comparando-as com a formulação imediatamente anterior às alterações propostas.

1. OBJETIVO

1.1. Geral

- Avaliar o efeito da alteração da formulação do material de parede utilizado para encapsular óleo de alho e da redução da temperatura do processo de *spray drying* sobre o teor de óleo de alho retido no produto em pó e suas características sensoriais.

1.2. Específicos

- Definir o conjunto de parâmetros a serem observados no momento da formulação para garantir a estabilidade da emulsão;
- Definir a temperatura inferior para a secagem do material atomizado;
- Caracterizar o produto obtido nas condições padrão e comparar com as características do produto modificado;
- Determinar o teor e a composição do óleo de alho retido no produto modificado.

2. REVISÃO

2.1. Óleo de alho

O alho, *Allium sativum*, é um condimento bastante utilizado e apreciado na culinária mundial há varias centenas de anos e ainda na atualidade, nativo do sudoeste da Sibéria, de onde teria sido distribuído pela Europa através das cruzadas. Na idade média, era utilizado no tratamento de uma série de doenças, principalmente contra parasitas da epiderme. No século XIX, Pasteur relatou sua atividade antibacteriana (ANAPA, 2010; COPPI *et al.*, 2006).

Por conversão da aliina, composto inodoro que ocorre no bulbo em concentrações em torno de 1% de peso fresco, pela ação da enzima aliinase, origina a alicina, forte agente antibacteriano, que representa 70% dos componentes sulfurosos existentes no alho (MIRON, 2004; ARNAULT *et al.*, 2003; MENDES, 2008). A alicina se decompõe rapidamente na presença de ar e água, originando dissulfido de dialila, trissulfido de dialila e polissulfetos correspondentes, todos apresentando odor intenso, sendo o dissulfido de dialila o principal responsável pelo odor característico do alho (HEINZMANN, 2003). A exploração e utilização do alho não é tão somente como especiaria. É utilizado também para outros fins (medicamento) dependendo da cultura. Com o passar dos tempos foi descoberto que o bulbo desta planta possui também propriedades benéficas à saúde, no combate a infecções como, por exemplo, na inibição da infecção de malária (COPPI *et al.*, 2006).

Há uma tendência mundial que aponta para a necessidade de que os alimentos não sejam mais somente vistos como fonte de nutrientes com apelo sensorial, mas também como fonte de bem estar e de saúde para os indivíduos. Esta mudança de perspectiva requer, indiscutivelmente, mudança de paradigmas no desenvolvimento de novos produtos, aplicando-se métodos tradicionais, mas também se observando a necessidade do controle da bioacessibilidade de determinados componentes dos alimentos (FAVARO-TRINDADE *et al.*, 2008).

Neste contexto mundial crescente, já está bem estabelecido que alho em pó e grânulos podem servir como um importante suplemento nutricional. Contudo, é também conhecido que alho quando estocado por longos períodos, sob essas formas, apresenta perda ou inativação significativa dos ingredientes ativos presentes

no alho fresco moído na hora. A aliinase é irreversivelmente desativada ao nível do pH do estômago humano e ao consumirmos alho em pó diretamente haveria apenas uma pequena fração de alicina produzida no interior do corpo humano. Assim, o alho em pó encapsulado, revestido por materiais que resistem às condições do estômago humano, está protegido e a vida útil da aliinase no estômago é prolongada. Desta maneira a alicina seria liberada somente no intestino resultando em redução do sabor e odor característico, garantindo a sua funcionalidade após o consumo (LI *et al.*, 2007).

2.2. Microencapsulação

Encapsulação pode ser definida como um processo para prender uma substância dentro de outra substância e resultar em partículas com diâmetros que variam de poucos nanômetros até milímetros.

A substância encapsulada pode ser chamada de material de núcleo, agente ativo, material de preenchimento, fase interna ou fase de carga. A substância que é encapsulante pode ser chamada de revestimento, cobertura, membrana, casca, material de suporte, material de parede, fase externa ou matriz (ZUIDAM e NEDOVIC, 2009).

Neste trabalho utilizaremos a nomenclatura núcleo para substância encapsulada e material de parede para substância encapsulante.

A maioria dos compostos aromáticos utilizados na indústria alimentícia está sob a forma líquida e é mantida a temperatura ambiente. Nestas condições a maioria dos componentes voláteis, presentes nos compostos aromáticos, sofrem degradação oxidativa ou fotólise. Além disso, são líquidos oleosos e lipofílicos difíceis de manusear. A aplicação de recobrimento desses compostos por meio da técnica da microencapsulação proporciona proteção aos componentes voláteis contra a oxidação, a umidade, combinação com outras substâncias e diminuição de sua volatilidade (RE, 1998). Dessa forma, a microencapsulação tornou-se um procedimento atrativo para transformar líquidos aromáticos em pós estáveis, fáceis de manusear e incorporar em produtos alimentícios secos (CHUMPITAZ, 1995).

O encapsulamento de componentes ativos em pó tornou-se um processo muito atraente nas últimas décadas, sendo adequados para ingredientes

alimentares, bem como para produtos químicos, medicamentos ou cosméticos (FUCHS *et al.*, 2006).

A microencapsulação de compostos não é um processo novo, trabalhos pioneiros foram realizados pela National Cash Register Co. na década de 30 e utilizados comercialmente pela primeira vez em 1954, com o lançamento do papel carbono (SHAHIDI e HAN, 1993; ZUIDAM e NEDOVIC, 2009). Nesta aplicação, a tinta foi encapsulada por meio do processo físico-químico de coacervação, obtendo-se microcápsulas com diâmetros menores que 20 μm , as quais eram depositadas em camadas finas no verso da folha de papel e que rompidas pela pressão de uma caneta liberavam a tinta.

Favaro-Trindade e Rocha (2008) definiram microencapsulação como processo de empacotamento de materiais sólidos, líquidos ou gasosos em cápsulas extremamente pequenas, as quais podem liberar o conteúdo de forma controlada e sob condições específicas. Esta técnica tem solucionado limitações no emprego de ingredientes alimentícios visto que pode reduzir ou eliminar odores indesejáveis, reduzir volatilidade e reatividade, e aumentar a estabilidade destes em condições ambientais adversas, como na presença de luz, oxigênio e pH extremos.

Existem muitos requisitos para o controle e liberação sustentada de ingredientes alimentícios e novos mercados serão desenvolvidos com o contínuo desenvolvimento na área de encapsulação (NEDOVIC *et al.*, 2011).

No entanto limitações em muitas das técnicas de encapsulação tem ocorrido devido ao alto custo de produção e a falta de materiais de grau alimentício. Pesquisas são necessárias para eliminar estas limitações. O encapsulamento de substâncias, atualmente, é uma técnica difícil para o cientista de alimentos dominar. Gibbs *et al.* (1999) destacam em seus estudos a falta de informação nos bancos de dados para que o cientista de alimentos possa escolher o material e o processo mais adequado para efetivar a encapsulação de substâncias.

Na indústria de alimentos especificamente, a microencapsulação tem sido utilizada para o recobrimento de aromas e corantes, visando principalmente a retenção dos componentes voláteis e melhor estabilidade de produtos. Existem vários métodos de encapsulamento, os quais têm sido amplamente estudados (NEDOVIC *et al.*, 2011; SHAHIDI e HAN, 1993; FAVARO-TRINDADE e ROCHA, 2008).

Dentre os processos comumente utilizados para encapsular agentes ativos para alimentos podem ser citados os processos relacionados na Tabela 1.

Tabela 1. Resumo dos principais processos de microencapsulação.

Tecnologia	Materiais Encapsuláveis	Núcleo (%)	Tamanho da Partícula (μm)
Spray drying	Líquido / Sólido	5 – 50	10 – 400
Extrusão	Líquido / Sólido / Gás	6 – 20	200 – 2.000
Leito fluidizado	Sólido	5 – 50	5 – 5.000
Spray chilling/cooling	Líquido / Sólido	10 – 20	20 – 200
Inclusão Molecular	Líquido	5 – 20	5 – 50
Coacervação simples	Líquido / Sólido	40 – 90	20 – 500
Bocal submerso	Líquido / Sólido / Gás	20 – 50	700 – 6.000
Formação lipossomas	Líquido / Sólido	5 – 50	0,02 – 3
Preparação de nanopartículas	Vários	Vários	0,1 – 1

Fonte: Adaptado de ZUIDAM e NEDOVIC, 2009; FAVARO-TRINDADE e ROCHA, 2008; MADENÉ *et al.*, 2006.

A microencapsulação obtida com a secagem por atomização, *spray drying*, é o método de recobrimento mais antigo e utilizado na indústria de alimentos, por ser um processo econômico e facilmente adaptável e que produz microcápsulas de boa qualidade (SHAHIDI e HAN, 1993; ZUIDAM e NEDOVIC, 2009).

Zuidam e Nedovic (2009) destacam em seu estudo os benefícios de ingredientes microencapsulados na indústria de alimentos:

- ✓ Maior facilidade de movimentação do agente ativo (conversão de agente ativo líquido em pó);
- ✓ Imobilização do agente ativo em sistema de processamento de alimentos;
- ✓ Melhor estabilidade do produto final e durante o processamento (menor evaporação de ativo volátil);
- ✓ Melhor segurança (reduz inflamabilidade de voláteis com o aroma);
- ✓ Possibilidade de criar efeitos visuais e de textura;
- ✓ Ajuste de propriedades dos componentes ativos;
- ✓ Mascaram sabor e odor indesejado;
- ✓ Melhor controle da liberação.

Segundo os mesmos autores, tais benefícios devem superar os seguintes pontos negativos:

- ✓ Custos adicionais;
- ✓ Incremento da complexidade de processo produtivo ou cadeia de suprimentos;
- ✓ Consumidor considerar indesejável a presença das cápsulas em produtos alimentares;
- ✓ Alteração da estabilidade do produto encapsulado durante o processamento ou armazenagem de produtos alimentícios.

Gouin (2004) e Desai e Park (2005), chegaram a afirmar que por meio de propriedades de liberação controlada finamente ajustadas, a microencapsulação deixa de ser somente um método de agregação de substâncias em uma formulação alimentícia, e se torna uma fonte de ingredientes totalmente novos com propriedades únicas.

Embora a microencapsulação seja uma tecnologia muito inovadora, é ainda pouco explorada comercialmente na área de alimentos. Faz-se necessário um grande esforço em pesquisa e desenvolvimento para aprimorar e otimizar as técnicas e identificar materiais de parede ideais para aplicações comerciais, uma vez que os resultados das pesquisas têm sido promissores e esta tecnologia tem se mostrado uma alternativa viável para solucionar dificuldades na incorporação de alguns ingredientes e aditivos em alimentos (FAVARO-TRINDADE e ROCHA, 2008; CONSTANT e STRINGHETA, 2002).

A Figura 1 retrata a descrição esquemática dos diferentes fatores envolvidos no processo de microencapsulação de ingredientes alimentícios: propriedades dos materiais de parede, núcleo e técnicas diferentes de microencapsulação.

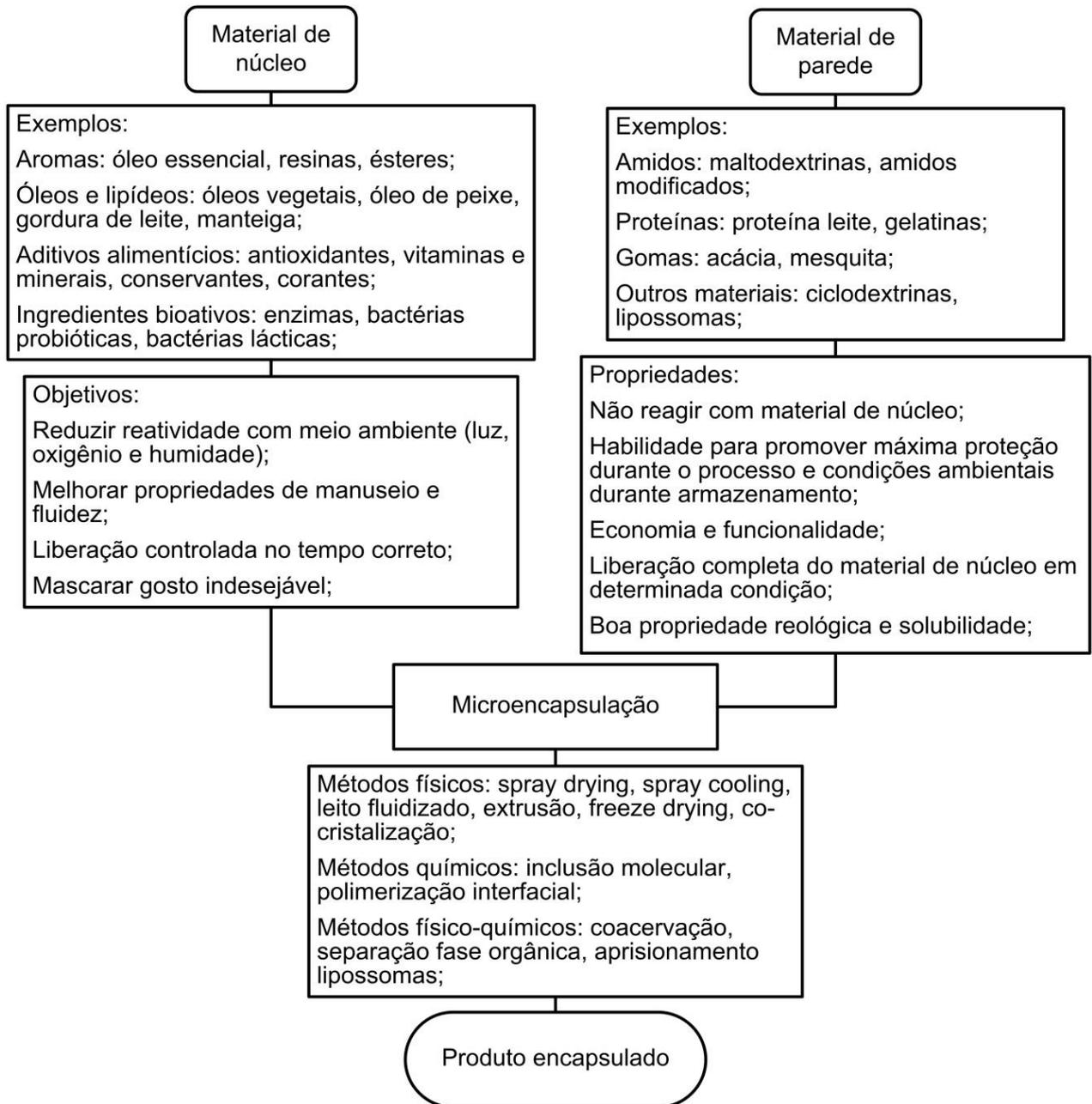


Figura 1. Descrição esquemática dos fatores envolvidos na microencapsulação de ingredientes alimentícios.

Fonte: JAFARI *et al.*, 2008.

2.3. Microencapsulação de aromas por atomização – *spray drying*

Embora muitas técnicas tenham sido desenvolvidas para microencapsular ingredientes alimentares, a tecnologia *spray drying* é a mais utilizada na indústria de alimentos devido ao baixo custo e a disponibilidade de equipamentos (GHARSALLAOUI *et al.*, 2007).

O processo basicamente envolve quatro etapas: preparação da suspensão ou emulsão, homogeneização, atomização e desidratação das gotículas. *Spray drying* é uma operação onde um produto líquido é atomizado em uma corrente gasosa aquecida para obtenção instantânea de pó. A corrente gasosa normalmente utilizada é o ar e muito raramente um gás inerte, como nitrogênio (GHARSALLAOUI *et al.*, 2007).

Aromas alimentícios são altamente voláteis e, quando secos diretamente por *spray drying* levam a alta perda de voláteis aromáticos com o ar de exaustão. Para prevenir estas perdas, estes compostos são emulsionados com gomas comestíveis, que servem como material de parede (exemplo: carboidratos solúveis em água), e então atomizados e secos em *spray dryer*, para formar aroma encapsulado em pó, pois neste caso os compostos voláteis são envolvidos por um sólido filme comestível (MASTERS, 1985).

O grau de retenção dos voláteis nas partículas formadas durante a atomização depende do tamanho da gota, do ponto de ebulição do óleo ou aroma e da rápida e completa formação do filme de proteção. A goma arábica é adequada para proteção de aromáticos. O filme de goma arábica é formado durante os primeiros estágios de evaporação da gota e é permeável para água, mas não para muitos dos componentes aromáticos, além de possuir propriedades emulsionantes. Esta seletividade permite a rápida evaporação da água e muito pouco do aroma volátil. Perdas que ocorrem durante o início do estágio de evaporação podem ser reduzidas pelo uso de aditivos que tenham baixo ponto de ebulição e contribuam para reduzir a volatilidade do aroma (MASTERS, 1985).

O líquido inicial alimentado na forma de *spray* pode ser uma solução, uma emulsão, ou uma suspensão. Os produtos obtidos no processo de *spray drying* dependem do material contido na alimentação inicial e das condições de operação do equipamento *spray dryer*, aspectos que permitem a obtenção de um pó muito fino (10-50 μ m) ou partículas maiores (2-3mm) (GHARSALLAOUI, 2007).

Entre os materiais que podem ser encapsulados por esta técnica, para aplicação na indústria alimentícia, incluem-se ácidos, bases, óleos, vitaminas, sais, gases, aminoácidos, óleos essenciais, corantes enzimas e microrganismos (DESAI e PARK, 2005).

Dois tipos principais de cápsulas podem ser identificados, as do tipo reservatório e as do tipo matriz, conforme Figura 2. As do tipo reservatório possuem material de parede ao redor do material de núcleo. Este tipo também pode ser chamado de cápsula, único núcleo, mono núcleo ou tipo núcleo. As do tipo matriz apresentam-se com vários reservatórios do material de núcleo dispersos no material de parede. O material de núcleo, na cápsula tipo matriz, é muito mais disperso sobre o material de parede; pode ser na forma de gotas relativamente pequenas ou mais homogeneamente distribuídas ao longo da cápsula formada. Este tipo de cápsula também pode ser chamada de poli ou múltiplos núcleos (ZUIDAM e NEDOVIC, 2009).

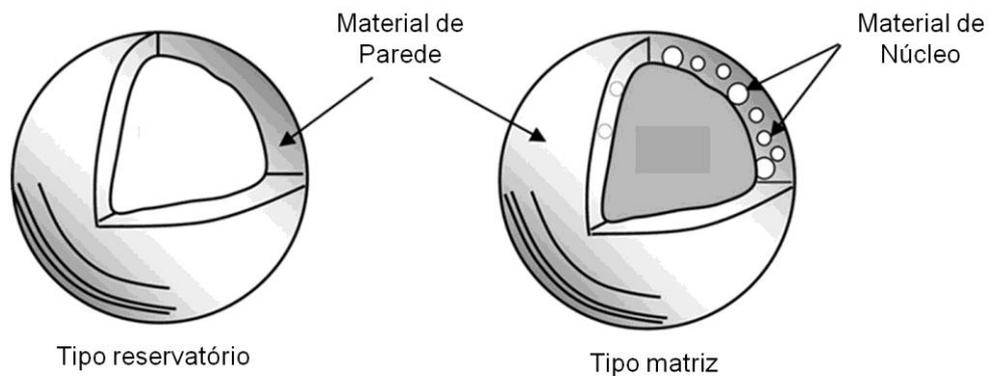


Figura 2. Principais tipos de cápsulas formadas no processo de microencapsulação.
Fonte: JAFARI *et al.*, 2008.

A Figura 3 representa basicamente o sistema de microencapsulação por *spray drying*, fluxo co-corrente, no qual, o fluxo de produto atomizado e do ar na câmara de secagem seguem no mesmo sentido.

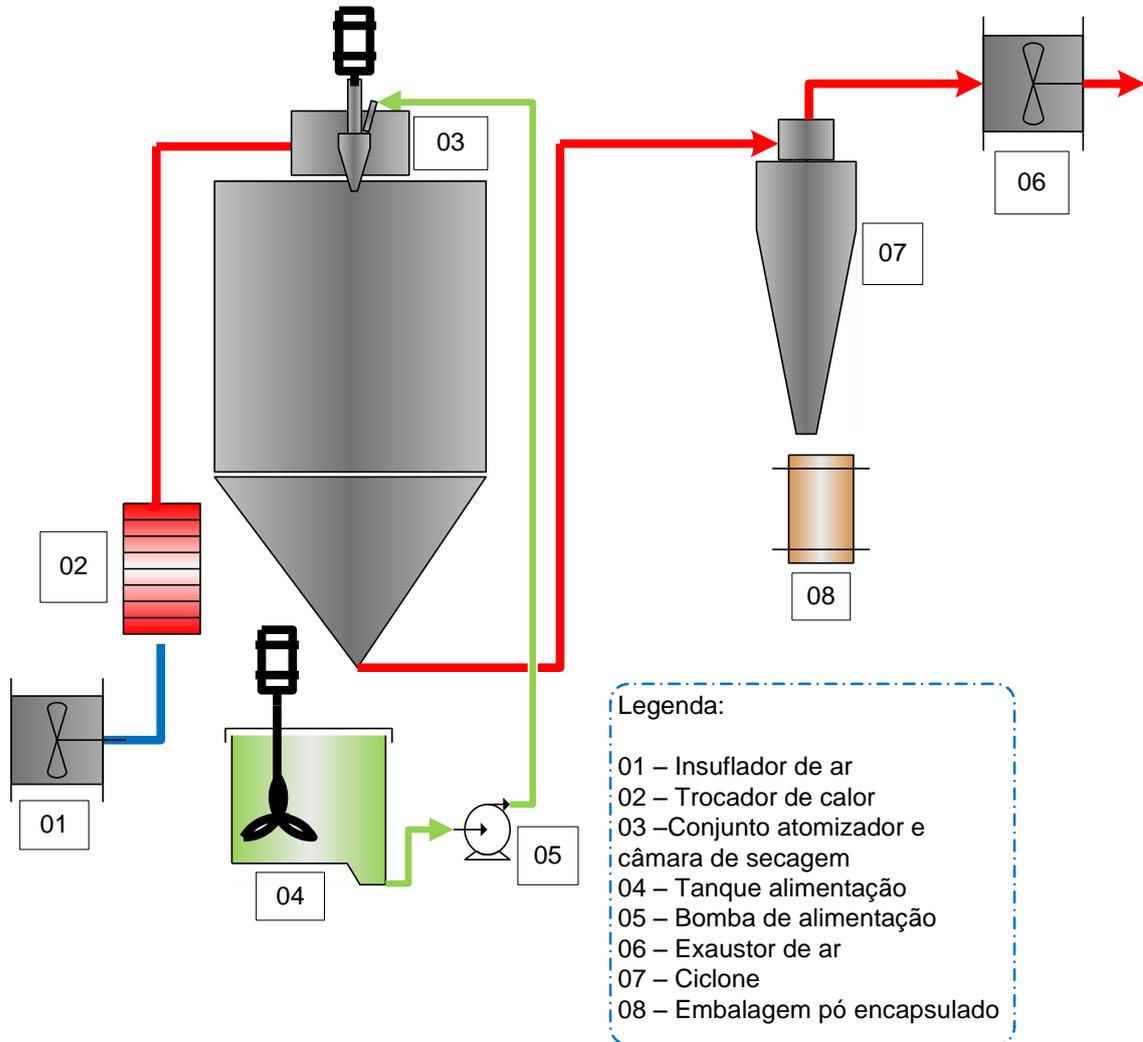


Figura 3. Sistema de microencapsulação em *Spray dryer* co-corrente.
Fonte: Adaptado de MASTERS, 1985.

2.4. Fatores que afetam a encapsulação por *spray drying*

São muitos os fatores que afetam o processo de encapsulação por *spray drying*, e podem ser de ordem química, física ou a soma das duas. A Figura 4 resume, de forma objetiva, os fatores que afetam o processo de encapsulamento de aromas e óleos essenciais por processo *spray drying*.

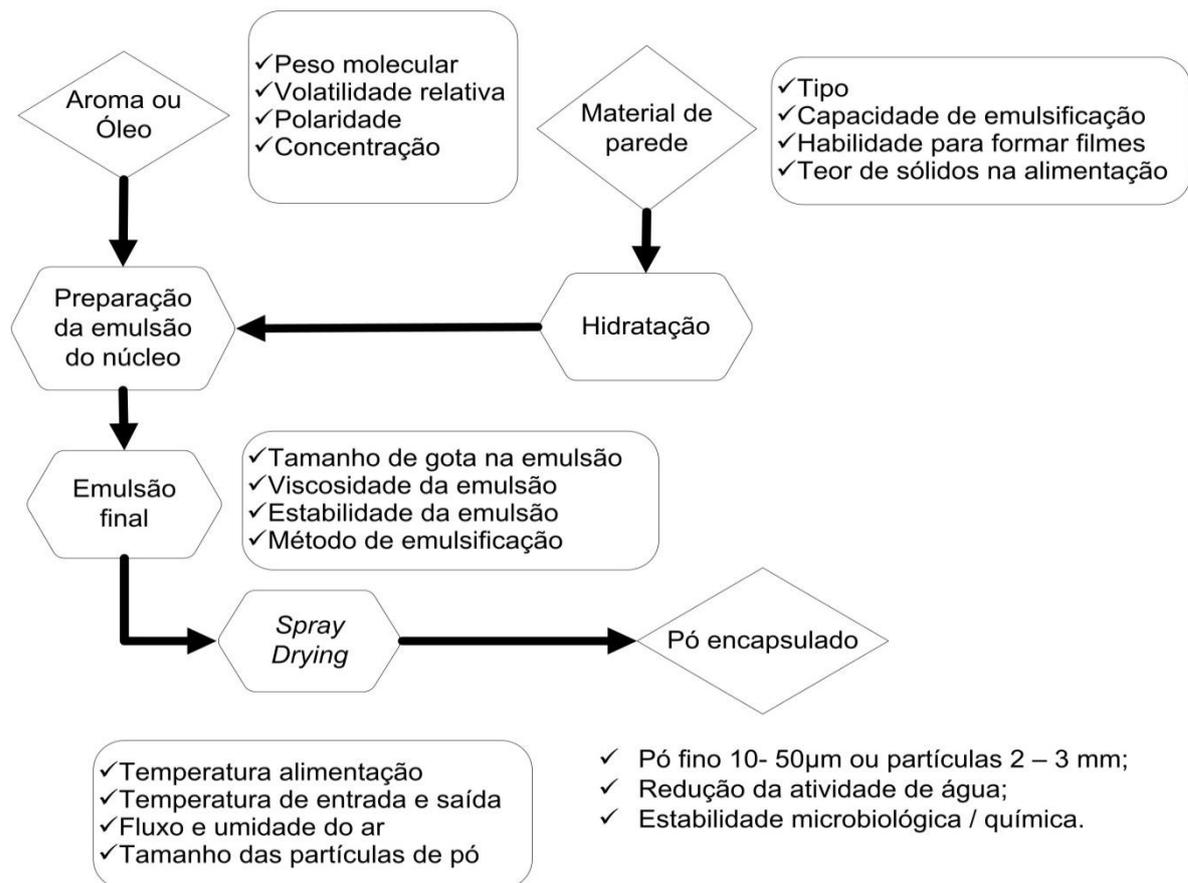


Figura 4. Diagrama de fluxo do processo de microencapsulação por *spray drying* e fatores que afetam o processo.

Fonte: JAFARI *et al.*, 2008.

A retenção de núcleo encapsulado é influenciada por sua função química, solubilidade, polaridade e volatilidade, frente ao material de parede (JAFARI *et al.* 2008).

De acordo com Reineccius (2004), o método mais utilizado para obtenção de aromatizantes em pó é a secagem por atomização. A retenção do aroma foi bastante satisfatória quando se utilizou alta viscosidade e alto conteúdo de sólidos

na alimentação, respeitando-se a capacidade de bombeamento e atomização do sistema, temperatura de entrada entre 160 e 210 °C e de saída maior que 100 °C.

Shahidi e Han (1993) recomendam concentração de sólidos acima de 45 % mas de forma a manter baixa a viscosidade da emulsão, menor que 500 centipoise (cp).

Santos *et al.* (2005) utilizaram temperaturas de entrada de 120 e 150 °C e saída de 92 e 88 °C na obtenção de microcápsulas de óleoresina de páprica obtidas por secagem por atomização, com material de parede formado por grânulos porosos de amido de arroz-gelatina e goma arábica. Os autores concluíram que a produção de microcápsulas de óleoresina de páprica pelo método de secagem por atomização com os agentes encapsulantes goma arábica e grânulos porosos de amido/gelatina gerou um produto em pó de fácil solubilidade, o que é extremamente conveniente para indústria de alimentos, o que pode representar uma alternativa viável para proteger os carotenoides presentes no pigmento contra os fatores que provocam a oxidação destes e conseqüentemente a perda da cor vermelha.

2.5. Material de parede (encapsulante)

O passo inicial para encapsular um ingrediente alimentício é a seleção de um adequado material de parede, basicamente um filme formado por uma ampla variedade de polímeros naturais ou sintéticos, dependendo do material de núcleo e das características desejadas nas microcápsulas finais (RÉ, 1988).

Para encapsulamento de aromas e óleos em particular, o material de parede ideal deve apresentar propriedades emulsificantes; ser bom formador de filme; ter baixa viscosidade com alta concentração de sólidos (500 cp em concentrações maiores que 45 %); baixa higroscopicidade; condições de liberar o aroma quando reconstituído no produto final; baixo custo; neutralidade no sabor; fornecimento estável e de promover boa proteção para o aroma ou óleo encapsulado. Geralmente, utilizam-se como agentes encapsulantes, hidrocolóides de grau alimentar como: gelatinas, gomas vegetais, amidos modificados, dextrinas ou proteínas que não gelificam (RÉ, 1998; DESAI e PARK, 2005; REINECCIUS e BANGS, 1985; SHAHIDI e HAN, 1993; ZUIDAM e NEDOVIC, 2009).

Os materiais encapsulantes disponíveis não englobam todas estas características e propriedades, por isto se faz necessária à utilização de combinações de materiais encapsulantes e ou modificadores, o que requer do especialista em encapsulação um alto grau de conhecimento.

Os materiais mais utilizados como agentes encapsulantes incluem:

- ✓ Gomas: goma arábica, alginato de sódio, carragena;
- ✓ Carboidratos: amido, dextrina, açúcar, xarope de milho;
- ✓ Celuloses: carboxi-metil-celulose, etil-celulose, metil-celulose, acetilcelulose, nitrocelulose;
- ✓ Lipídeos: cera, parafina, triestearina, ácido esteárico, monoglicerídeos e diglicerídeos, óleos, gorduras e óleos hidrogenados;
- ✓ Proteínas: glúten, caseína, gelatina e albumina (SHAHIDI e HAN, 1993; ZUIDAM e NEDOVIC, 2009).

A goma arábica, amidos modificados e amidos hidrolisados são os agentes encapsulantes mais frequentemente utilizados em spray drying (REINECCIUS, 2004; ZUIDAM e NEDOVIC, 2009).

Dian *et al.* (1996), utilizaram como material de parede misturas de maltodextrina DE 15 e goma acácia ou maltodextrina DE 15 e caseinato de sódio, ambos na proporção de 80:20 e emulsificante hidrossolúvel, monoestearato de decaglicerina. Para a parte lipossolúvel, utilizaram como emulsificante lecitina de soja. Estes materiais foram utilizados para obtenção de emulsões estáveis com óleo de palma. As condições utilizadas no estudo apresentaram emulsões estáveis e homogêneas, sem incremento de viscosidade. Os autores concluíram que a melhor qualidade de microcápsulas foi obtida com material de parede contendo material proteico. As microcápsulas puderam ser facilmente utilizadas como ingrediente alimentício.

Yoshii *et al* (2001) observaram que a adição de gelatina à solução encapsulante, à base de maltodextrina e goma arábica, promoveu um aumento da retenção de etilbutirato durante a atomização, além de um melhor controle das taxas de liberação do material volátil. A explicação, sugerida pelos autores, é de que a gelatina forme uma crosta na superfície das partículas durante a encapsulação, favorecendo a retenção do núcleo.

Nestas composições do material de parede além dos tradicionais, e suas combinações, pode-se utilizar um ou outro e incluir substâncias fora destas

classificações. A seguir serão descritas algumas características das substâncias usadas neste trabalho.

A sacarose é um dissacarídeo que pode ser utilizado para encapsular aromas e óleos, embora quando utilizado individualmente, não apresenta resultados relevantes. Porém quando este é combinado com outros agentes encapsulantes como goma arábica e ou gelatina torna-se atrativo, dependendo das condições de operação do equipamento e da quantidade utilizada (CARVALHO, 2009).

A sacarose também é utilizada para encapsular aromas por co-cristalização, porém sua estrutura química cristalina deve ser modificada para uma microestrutura irregular com formação de aglomerados antes de se obter a co-cristalização (SHAHIDI e HAN, 1993). A estrutura modificada se caracteriza por possuir espaços vazios com elevada superfície específica que contribui para incorporação de componentes ativos (CARVALHO, 2009).

O açúcar cristal, utilizado neste estudo, é produto de origem vegetal, obtido através da cristalização da sacarose, com as etapas de extração da cana, tratamento do caldo, decantação, evaporação, flotação do xarope, cozimento, centrifugação, secagem e acondicionamento (SANTELISAVALE, 2009).

A gelatina é uma proteína que deriva da hidrólise parcial do colágeno e tem a capacidade de formar gel quando em contato com água. É uma mistura heterogênea de polipeptídeos. Tem caráter anfótero, com propriedades catiônicas ou aniônicas em condições básicas ou ácidas. A natureza anfifílica confere boa propriedade emulsificante e tem sido muito utilizada para encapsulamento devido a suas propriedades, tendo sido objeto de estudos para encapsulamento de aromas (CARVALHO, 2009; ZUIDAM e NEDOVIC, 2009; FUCHS *et al.*, 2006).

A gelatina solúvel, Rousselot 200 H 30, utilizada neste estudo, é extraída da pele bovina para aplicação alimentícia. Entre suas funcionalidades pode-se destacar a capacidade de formação de gel e sua ação estabilizante, emulsificante e prevenção de sinérese (ROUSSELOT, 2009; ROUSSELOT, 2012).

O termo dextrina é empregado, no mais amplo senso, a uma gama de produtos obtidos a partir da degradação do amido por aquecimento, hidrólise ácida ou enzimática. A dextrina é uma classe de polissacarídeos de baixo peso molecular, misturas de polímeros de D-glucose (α -1,4). As dextrinas são solúveis em água, sendo brancas a levemente amareladas e suas propriedades físicas podem abranger um amplo espectro. A força de tensão do filme de dextrina é menor quanto

maior for seu grau de conversão. Entretanto, as formulações com dextrina podem ser preparadas com elevada concentração de sólidos quando comparado com amidos não modificados. As dextrinas secam mais rápido e formam camadas mais espessas (CARGIL, 2012; ZUIDAM e NEDOVIC, 2009).

A dextrina Cadex 200, utilizada neste estudo, é obtida pela conversão termoquímica da fécula de mandioca, com aplicações na indústria de alimentos como encapsulante de aromas e essências, conservas de carne e embutidos, cremes para recheios, pudins, sopas e bebidas instantâneas (CASSAVA, 2011).

2.6. Emulsão / suspensão

Emulsões e suspensões são sistemas dispersos, e praticamente todos os alimentos contêm ou são formados por emulsão ou suspensão. O primeiro normalmente é constituído de duas fases líquidas imiscíveis entre si, usualmente água e óleo, e o segundo, apresenta ainda um constituinte sólido. São termodinamicamente instáveis e para o desenvolvimento tecnológico, procura-se utilizar de meios que possam retardar pelo maior tempo possível a separação das fases (OLIVEIRA *et al.*, 2004; Mc CLEMENTS, 2005; FRANGE e GARCIA, 2009).

Para isso, aplicam-se agentes emulsificantes que atuam na interface óleo/água (O/A) e têm papel fundamental na estabilização de emulsões. Entretanto, estes compostos não conseguem diminuir a tensão interfacial a ponto de contrariar totalmente a energia livre de superfície provocada pelo aumento da área interfacial (SOOTTITANTAWAT *et al.*, 2003; FRANGE e GARCIA, 2009).

A estabilidade das emulsões óleo e água (O/A) pode ser obtida pela otimização da mistura de emulsificantes hidrofílicos e lipofílicos. A similaridade estrutural dos agentes emulsificantes, com a fase dispersa, é essencial para a estabilidade da emulsão, onde esta estabilidade é favorecida pela sinergia entre o agente de viscosidade hidrofílico e o tensoativo hidrofílico e também pela interação do tensoativo hidrofílico com a fase oleosa (GULLAPALLI e SHETH, 1999; FRANGE e GARCIA, 2009).

O método de equilíbrio hidrofílico-lipofílico (EHL) tem se tornado uma ferramenta útil na escolha de agentes emulsionantes para uma determinada fase oleosa. O método parte do princípio que a emulsificação adequada se dá quando o

agente emulsificante possui EHL igual ao da fase oleosa a ser emulsificada (FRANGE e GARCIA, 2009).

Para emulsões de óleo em água são indicados valores de EHL entre 8 – 18 o que pode ser obtido com uso de um único emulsificante ou pela mistura entre eles (FRIBERG e LARSON, 1997; FRANGE e GARCIA, 2009). No caso de se optar pela aplicação de uma mistura a proporção entre os agentes poderá ser obtida por meio da equação 1:

$$(EHL \text{ resultante} = EHL \ 1 \times \text{fração } 1 + EHL \ 2 \times \text{fração } 2) \quad \text{Eq. 1}$$

Nessa equação, EHL 1 e EHL 2 representam o valor de equilíbrio hidrofílico lipofílico do emulsificante 1 e 2, respectivamente. Os termos fração 1 e 2 representam a proporção de cada um dos emulsificantes no total utilizado dos mesmos.

Estudos conduzidos por Gullapalli e Sheth (1999) identificaram como EHL ideal para estabilidade de emulsão O/A, azeite de oliva em água, o valor de 10 que foi obtido pela mistura entre Tween 80 (palmitato de monosorbitana) e Span 40 (monoleato de polioxietileno de sorbitana) na concentração de 2%.

As propriedades de uma emulsão dependem principalmente das propriedades da fase externa e da proporção desta em relação à fase interna (CHUMPITAZ, 1995).

Uma boa emulsão depende do tamanho das gotas formadas, que depende do tipo e quantidade de emulsificante, grau de homogeneização e ordem de adição dos componentes (SOOTTITANTAWAT *et al.*, 2003).

Assim sendo, a tensão superficial baixa na emulsão favorece a formação de gotas de tamanho pequeno que secarão rapidamente até níveis mais baixos de umidade, com obtenção de produto com densidade mais elevada. Por outro lado, gotas grandes proporcionam obtenção de produto com baixa densidade como também a formação de crateras nas cápsulas (MASTERS, 1985).

A estabilidade de uma boa emulsão pode ser observada pela manutenção da sua aparência original, viscosidade e odor, sob as condições de armazenamento e transporte (CHUMPITAZ, 1995).

2.7. Emulsificantes

O termo emulsificante é usado para definir uma série de substâncias com superfície ativa capazes de estabilizar e proteger as emulsões. A capacidade do emulsificante em formar e estabilizar emulsões vai depender da sua característica molecular e físico química. O emulsificante ideal deve ser rapidamente absorvido na interface óleo/água durante homogeneização, reduzindo a tensão superficial e prevenindo a coalescência das gotas formadas (Mc CLEMENTS, 2005).

A escolha do emulsificante pode ser feita de duas maneiras. A primeira é a escolha de emulsificante com valor de EHL apropriado para emulsão. A segunda é por combinação de emulsificantes, em porções, para se obter o melhor valor de EHL e estabilidade da emulsão (Mc CLEMENTS, 2005).

A Tabela 2 apresenta a faixa de valores típicos de EHL para diferentes aplicações de emulsificantes.

Tabela 2. Faixa de valores típicos de EHL e sua principal aplicação.

Faixa de valor EHL	Aplicação
3 – 6	A/O ⁽¹⁾ emulsificante
7 – 9	Agente umectante
8 – 18	O/A ⁽²⁾ emulsificante
13 – 15	Detergente
15 – 18	Solubilizante

Fonte: FRIBERG e LARSON, 1997.

(1) Água/óleo

(2) Óleo/água

Na indústria de alimentos entre os emulsificantes empregados na estabilidade das emulsões estão às lecitinas e polissorbatos. Neste trabalho foi utilizada como emulsificante para parte lipofílica a lecitina de girassol e para parte hidrofílica o polissorbato 80, que estão descritos a seguir.

A lecitina é um emulsificante natural utilizado em alimentos há séculos. A denominação lecitina é utilizada para ocorrência natural da mistura de glicolipídeos, triglicerídeos e fosfolipídeos. São substâncias anfífilas iônicas e devido ao seu

caráter anfifílico funcionam bem como agentes emulsificantes e dispersantes (ZUIDAM e NEDOVIC, 2009; FRIBERG e LARSON, 1997).

A lecitina não é adequada para uso isolado na estabilização de emulsões O/A, ou vice versa, porém quando utilizada na combinação com outros emulsificantes pode ser muito eficiente (Mc CLEMENTS, 2005).

Os fosfolipídios estão presentes em todas as células animais e vegetais e estão disponíveis comercialmente com alto grau de pureza. O valor de EHL para lecitinas pode variar entre 2 a 11, dependendo do grau de hidrólise e pode ser encontrada na forma líquida ou em pasta (SOLAE, 2012; NORTE, 2012).

Os polissorbatos são obtidos da reação de monoglicerídeos ou ésteres de sorbitana com óxido de etileno. O resultado produz componentes com caráter fortemente hidrofílico ampliando sua habilidade para formar micelas em água.

O polissorbato 80 (PS80), também conhecido como *Tween* 80, possui valor de EHL 15 o qual está baseado na porcentagem relativa de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos presentes na molécula do tensoativo. É um ótimo emulsificante para emulsões do tipo O/A (FRIBERG e LARSON, 1997; Mc CLEMENTS, 2005).

2.8. Concentração de sólidos

Aumentar a concentração inicial de sólidos na emulsão do produto pode aumentar a velocidade de secagem e diminuir os custos com consumo de energia nesse processo em virtude da redução do tempo de secagem (MASTERS, 1985).

A alta concentração de sólidos na emulsão (aproximadamente 50%) permite que a membrana semipermeável se forme mais rapidamente na superfície da gota, e com umidade a partir de 10% as moléculas dos aromáticos não se difundem através da película, o que favorece a retenção desses compostos. Estudos mostram que há uma concentração ótima de sólidos na alimentação do secador sendo única para cada material encapsulante (REINECCIUS, 2004; REINECCIUS e COULTER, 1969).

Bangs e Reineccius (1981) indicam que o tipo de material de parede utilizado na formação da emulsão é mais significativo do que a concentração de sólidos na retenção de componentes voláteis.

A concentração de sólidos na emulsão deve ser a mais alta possível, para melhorar a eficiência energética, mas não pode exceder a capacidade do sistema de

bombeamento ou atomização. O aumento da concentração de sólidos acima da capacidade do sistema aumenta o depósito de produto na câmara de secagem e acarreta degradação do produto. Contudo, muitos sistemas operam com baixa concentração de sólidos e temperatura mais baixa no ar de entrada. Estas condições são ditadas pelas propriedades do produto a ser desidratado, e nesses casos o sucesso da operação não se baseia tanto na eficiência energética, mas na habilidade do processo produzir delicados produtos sem degradação (MASTERS, 1985; REINECCIUS e BANGS, 1985).

Nos estudos apresentados por Zilberboim *et al.* (1986) a emulsão preparada com 40% de sólidos na emulsão, concentração do material de parede, se mostrou muito mais eficaz na retenção de ésteres aromáticos, quando comparada a concentrações de 35% e 30% de sólidos na emulsão. Os autores utilizaram goma arábica como material de parede.

Soottitantawat *et al.*, (2003), conduziram todos os testes de sua pesquisa com concentração de material de parede de 40% e concentração de material aromático de 25%. Os autores concluíram que o tamanho das gotas da emulsão formada influencia a retenção de componentes aromáticos. Os resultados indicam vantagens na utilização de gotas pequenas para retenção de materiais insolúveis quando preparadas para *spray drying*. Contudo, quanto menor for o tamanho das partículas na emulsão, maior energia é necessária na sua preparação e conseqüentemente os custos operacionais aumentam.

A investigação da influência da concentração de sólidos e tipo de material de parede utilizado na retenção de voláteis e ou caracterização das microcápsulas obtidas, permitiram identificar que a variação da concentração de sólidos deve ficar entre 10% e 40%. Deve-se, também, observar as características do material de parede e do material a ser encapsulado (KIECKBUSCH e KING, 1980; YOSHII *et al.*, 2001; CARDOSO, 2000; SANTOS *et al.*, 2005).

2.9. Peso molecular e volatilidade dos componentes aromáticos

A retenção de voláteis durante a secagem é influenciada pelo peso molecular e volatilidade relativa dos compostos encapsulados. O peso molecular representa razoavelmente o tamanho da molécula do componente e, na verdade, é o primeiro fator determinante da difusão do componente no material de parede. Quando se incrementa o tamanho das moléculas a velocidade de difusão decresce e com isto a molécula aromática não consegue atingir a superfície da partícula rapidamente, o que favorece sua retenção. Esta difusão seletiva promove retenção de moléculas grandes que após o início da formação da membrana impermeável na partícula, tem o seu coeficiente de difusividade no material de parede, constituinte da partícula, efetivamente interrompido. A pressão de vapor ou volatilidade é o segundo fator na determinação da retenção de voláteis, devido a sua influência em controlar a perda de voláteis até a formação da membrana semipermeável da partícula atomizada. Por fim, componente com menor peso molecular e mais volátil é retido em menor proporção em relação ao componente com maior peso molecular e menos volátil (REINECCIUS, 2004; CONSTANT e STRINGHETA, 2002).

A utilização de altas concentrações de compostos aromáticos resulta em menor eficácia de retenção desse componente. Por isto, muitas emulsões são atomizadas para desidratação mantendo-se a proporção da concentração de sólidos / concentração de aromático de 4/1. O teor do componente aromático não deve exceder a 20% da concentração da emulsão, pois concentrações maiores resultam em perdas inaceitáveis (MASTERS, 1985; ZILBERBOIM *et al.* 1986).

2.10. Umidade absoluta do ar de entrada

O ar de secagem com baixa umidade relativa favorece a retenção de voláteis durante a secagem devido ao aumento da taxa de evaporação superficial da gota e à formação da crosta inicial. O aumento da velocidade de formação da crosta inicial da gota influencia na retenção de voláteis (COUMANS, KERKHOF e BRUIN, 1994; MASTERS, 1985; SANTOS, FÁVARO-TRINDADE e GROSSO, 2005; REINECCIUS, 1994, 2004).

Masters (1985) apresenta exemplos de balanços de massa e dimensionamento de equipamentos *spray dryer* e utiliza como base uma umidade absoluta de 7g H₂O / kg de ar.

A condição climática da região norte do estado de Santa Catarina, apresenta médias de umidade absoluta em torno de 15g H₂O / kg de ar (INMET, 2011), ou seja, o dobro do proposto nos exemplos apresentados por Masters (1985).

A condição desfavorável no processo de encapsulamento por *spray drying*, quanto se tem elevada umidade absoluta no ar de entrada da câmara de secagem também é relatada por Santos, Fávoro-Trindade e Grosso (2005), que ressalta no seu estudo a inviabilidade de manter o processo de microencapsulação nos dias chuvosos, nas condições definidas, temperaturas do ar de entrada entre 120 – 150 °C e saída entre 88 – 92 °C, uma vez que o ar de secagem estava com alta umidade relativa o que impossibilitava a desidratação adequada das suspensões de alimentação do *spray dryer*. Esta condição também foi registrada por Reineccius (1994) e Cardoso (2000), que sugeriram a utilização de desumidificador de ar na entrada do secador.

Atualmente o sistema de desumidificação de ar Cargocaire, que tem como elemento principal um cilindro rotativo monolítico com o formato de colméia, constituído por lâminas corrugadas de material inerte, não metálico, não corrosivo, impregnado com substância de grande capacidade de adsorção, formando um meio dessecante sólido não granular, que retém em sua superfície, água na fase de vapor, apresenta-se em condições de fornecer aos equipamentos de *spray dryer* ar de processo em condições de baixa umidade absoluta, 5 g de H₂O / kg de ar, com elevada eficiência energética e custos operacionais reduzidos.

O cilindro gira lentamente, entre duas correntes de ar em sentidos opostos: de um lado, a corrente de ar úmido que é secada ao passar através dos canais,

chamada de ar de processo, e do outro, a corrente de ar previamente aquecida, que passa através dos canais do setor de reativação do cilindro, removendo a umidade retida pelo dessecante, chamada de ar de reativação (MUNTERS, 2011).

O ar de processo com baixa umidade absoluta, em torno de 5 g H₂O / kg de ar, é introduzido na câmara de atomização do *spray dryer* para obtenção de produtos em pó.

Na Figura 5 está demonstrada de forma hipotética a quantidade de água adicionada ao sistema de secagem com ar de processo sem prévia desumidificação, ou seja, 240 kg. Esta umidade do ar vai interferir na velocidade de desidratação das partículas.

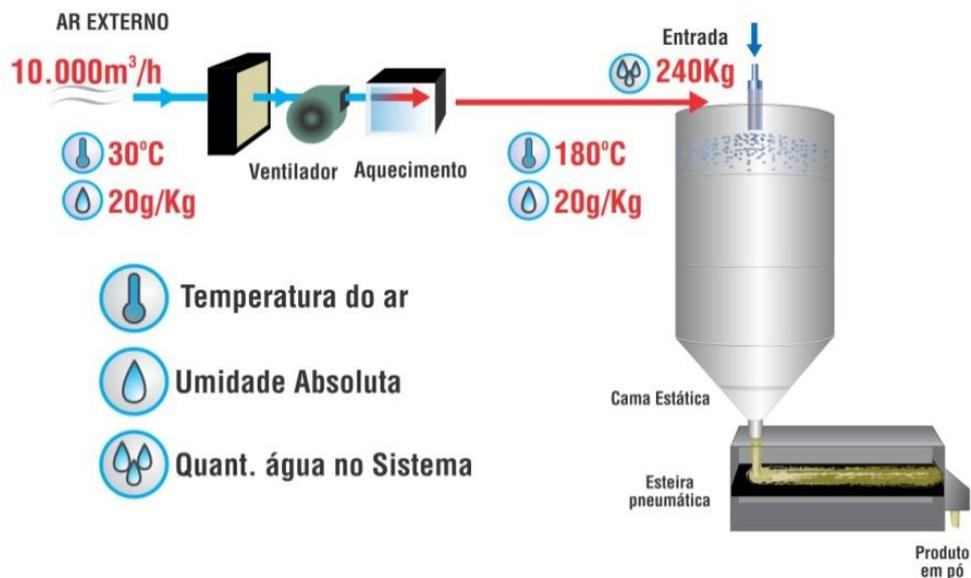


Figura 5. Processo de desidratação *spray drying* com ar de processo sem prévia desumidificação.
Fonte: MUNTERS, 2011.

Já na Figura 6 está demonstrada a inclusão do cilindro dessecante do ar de processo que reduz a quantidade de água adicionada a câmara de secagem, junto com o ar de processo (240 kg, figura 5), para 25 % do inicial (60 kg). Isto permite uma desidratação das partículas de forma mais rápida, possibilidade de utilização de temperaturas mais amenas e manutenção das condições de processo mesmo em dias com alta umidade absoluta.

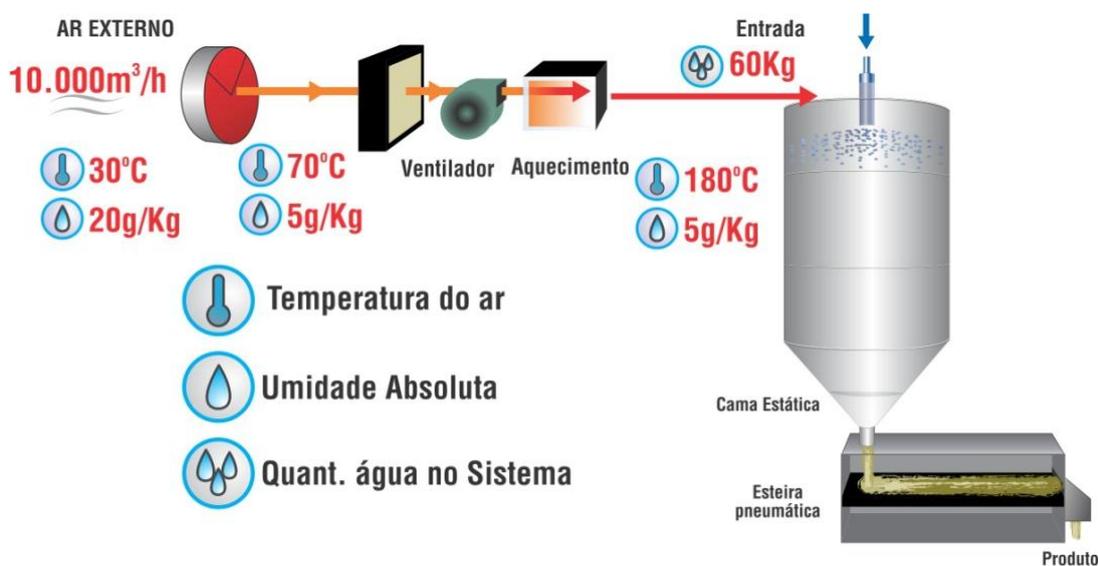


Figura 6. Processo de desidratação *spray drying* com inclusão do cilindro dessecante (desumidificador de ar).

Fonte: MUNTERS, 2011.

2.11. Temperatura e fluxo do ar

É desejável a utilização da temperatura de entrada mais alta possível para promover a rápida formação da membrana semipermeável na superfície da partícula atomizada, sem comprometer a qualidade do material de núcleo. Materiais que sofrem degradação térmica requerem temperaturas menores. Temperaturas na faixa de 160 a 210 °C proporcionam ótima retenção de componentes aromáticos voláteis durante secagem por atomização e temperaturas acima de 210°C causam uma redução na retenção desses compostos dependendo dos materiais de parede. Essa diminuição devida a altas temperaturas é ocasionada pelo aparecimento de bolhas de vapor no interior da gotícula durante o processo de secagem e que provocam partículas com paredes finas e, portanto, retenção baixa de compostos voláteis. Esse efeito de borbulhamento depende, principalmente, do tipo de material de parede

utilizado e das características do material encapsulado (MASTERS, 1985; REINECCIUS, 2004; BANGS e REINECCIUS,1981).

A Figura 7 retrata de forma ilustrativa o efeito da concentração de sólidos na temperatura da partícula formada. A curva “A” retrata a temperatura e pressão parcial de vapor da água pura, a curva “B” retrata a temperatura e pressão parcial da partícula contendo sólidos dissolvidos. Isto nos indica que é necessária mais energia térmica para desidratação das partículas contendo sólidos e esta energia somente será atingida com adequada temperatura e fluxo de ar no interior da câmara de secagem. A curva de saturação adiabática do ar de processo é representada pelos pontos T_a e P_a , temperatura e pressão vapor respectivamente (MASTERS, 1995).

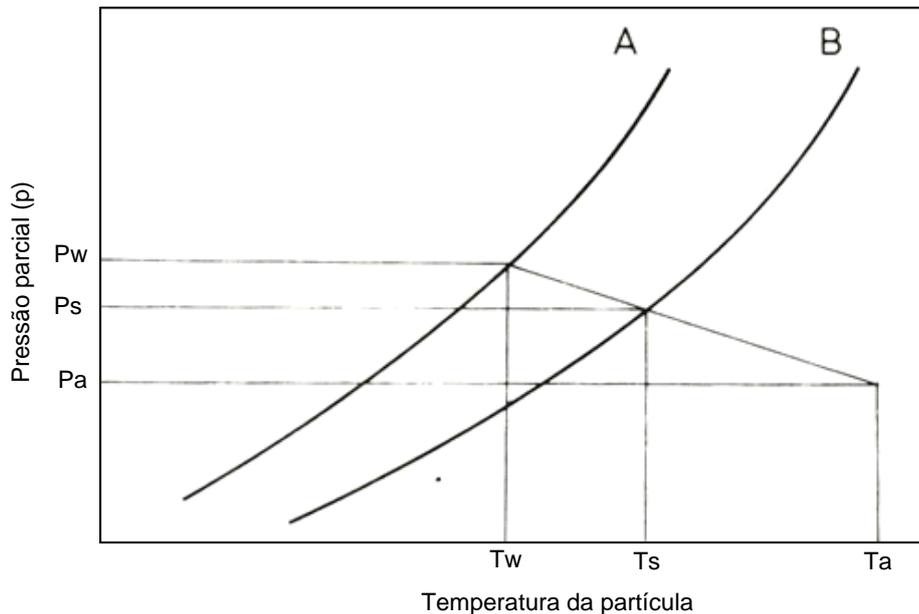


Figura 7. Pressão parcial de vapor em função da temperatura para água pura (A) e para a partícula contendo sólidos dissolvidos (B).

Fonte: MASTERS, 1995.

O incremento de temperatura na entrada dos secadores, quando não observadas às características do material de parede e do componente a ser encapsulado, resulta em produtos com alto teor de umidade residual, cápsulas grandes e baixo peso específico. O baixo peso específico é resultado do efeito “*ballooning*” quando se formam bolhas no interior da cápsula (REINECCIUS e COULTER, 1969; MASTERS, 1985).

A Figura 8 representa o efeito das propriedades do material de parede sobre a velocidade de evaporação da parte líquida da partícula atomizada e nos remete a importância da escolha de material de parede adequado e capaz de realmente promover a proteção do material de núcleo durante o processo de desidratação.

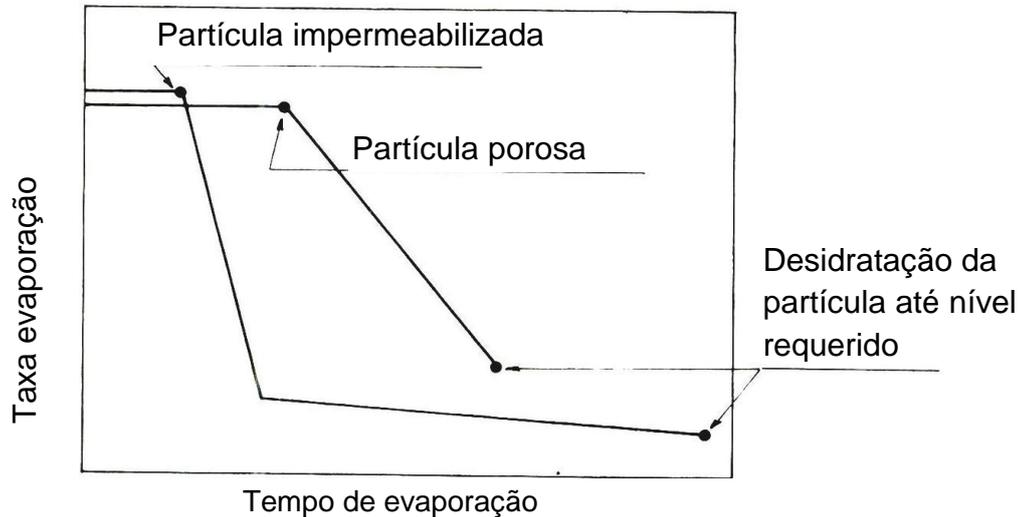


Figura 8. Efeito das propriedades do material de parede no tempo e na taxa de evaporação da partícula atomizada.

Fonte: MASTERS, 1995.

O material de parede que fornece mais impermeabilização vai demorar mais para atingir os níveis de umidade residual desejada e com isto também vai expor o material de núcleo a temperaturas mais elevadas para que o vapor de água possa vencer a barreira física criada. Nesta etapa as partículas podem inflar e até romper deixando de ter a efetiva função de proteção do núcleo e aumenta a perda de material aromático para atmosfera (MASTERS, 1995).

As Figuras 9 e 10 retratam de forma esquemática o que ocorre com a gota atomizada durante o processo de secagem, nas diferentes características de porosidade formada, dependendo da blenda dos materiais de parede utilizados e temperatura do ar de entrada. A Figura 9 trata da temperatura acima do ponto de ebulição dos líquidos da gota e a Figura 10 trata da temperatura abaixo do ponto de ebulição dos líquidos.

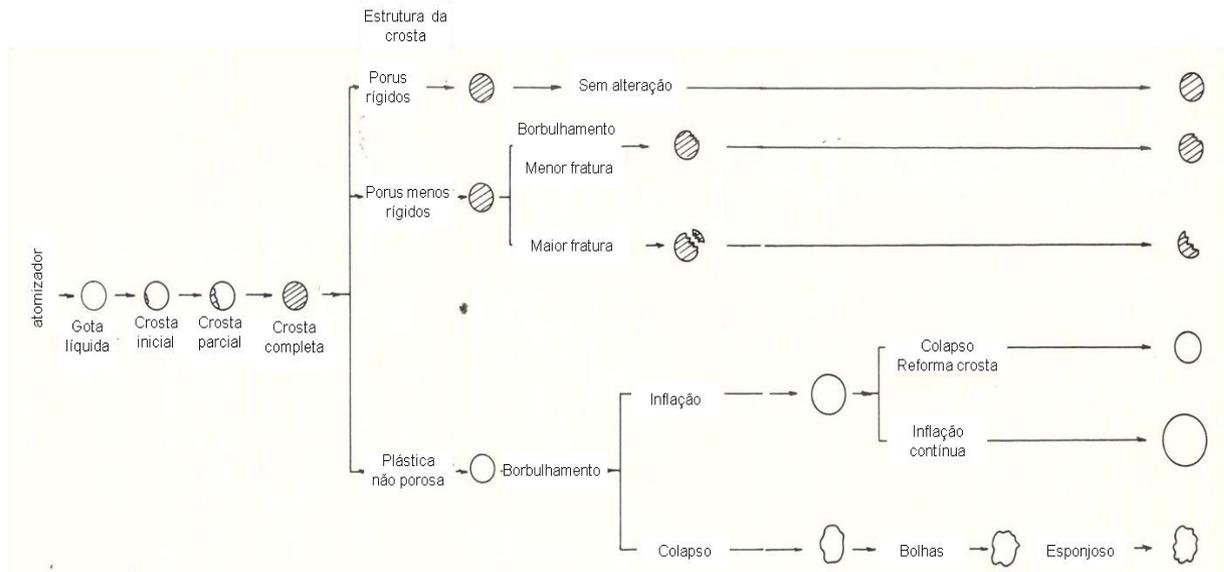


Figura 9. Características da partícula formada em função das características do material de parede com temperatura do ar acima do ponto de ebulição dos líquidos constituintes da partícula.

Fonte: MASTERS, 1985.

A finalização da desidratação das partículas atomizadas ocorre quando a taxa de transferência de calor excede a transferência de massa então a temperatura da gotícula se eleva. A evaporação da umidade interna da gota ocorre se a transferência de calor é suficientemente elevada para causar a vaporização dentro da gotícula. Em operações de secagem *spray drying*, onde a temperatura do ar é acima do ponto de ebulição da fase líquida da gota, o líquido dentro da gotícula atinge o seu ponto de ebulição e vapor é formado. O vapor vai ser liberado se a parte sólida for porosa, porém se não for porosa a cápsula formada pode se romper ou até desintegrar. No caso de formação de superfície semi plástica as partículas com estas características vão conter muitos vacúolos, efeito "*ballooning*", que gera produto de baixa densidade (MASTERS, 1985).

Temperaturas abaixo do ponto de ebulição da fração líquida da gota podem ser utilizadas, porém, é necessário ter um segundo estágio de secagem devido o

tempo de residência da gota na parte mais quente da zona de secagem ser curto, apenas alguns segundos, pois o fluxo de ar é intenso, e se a temperatura da partícula não alcançar o ponto de ebulição, a liberação da umidade interna vai ocorrer por mecanismo de difusão e capilaridade.

Cada material de parede apresenta uma característica diferente de secagem, sendo assim, se a partícula forma rapidamente um filme impenetrável para o fluxo do vapor a taxa de secagem decresce rapidamente e o tempo de secagem completa é muito estendido, como demonstrado anteriormente na Figura 8 (MASTERS, 1985).

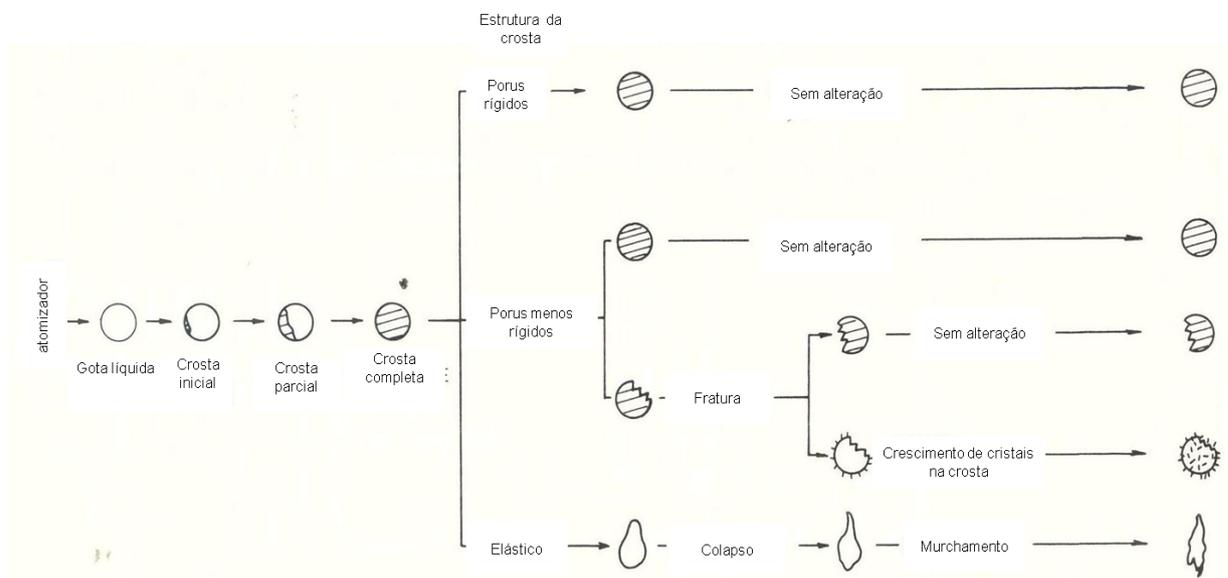


Figura 10. Características da partícula formada em função das características do material de parede com temperatura do ar abaixo do ponto de ebulição dos líquidos constituintes da partícula. Fonte: MASTERS, 1985.

2.12. Análise sensorial

A análise sensorial ou avaliação sensorial é considerada a ciência que utiliza os cinco sentidos, visão, tato, audição, olfato e paladar, para avaliação das características ou atributos de um produto. Esta ferramenta passou a ser intensamente utilizada pela indústria de alimentos, bebidas, cosméticos e perfumes porque observou-se que a qualidade sensorial de um produto não é uma característica própria do produto e sim o resultado da interação entre o mesmo e o homem (DUTCOSKY,2007).

São muitas as aplicações da análise sensorial na indústria de alimentos e instituições de pesquisa, e representa uma poderosa ferramenta para (DUTCOSKY,2007):

- ✓ Desenvolver novos produtos;
- ✓ Modificar produtos existentes no mercado;
- ✓ Avaliar tempo de vida na prateleira;
- ✓ Comparar produtos;
- ✓ Melhorar qualidade de produtos;
- ✓ Descobrir a preferência do consumidor alvo;
- ✓ Redução de custos, com escolha de ingredientes de menor preço;
- ✓ Seleção de novas fontes de suprimentos;
- ✓ Teste de mercado de um novo produto ou produto reformulado.

3. MATERIAS E MÉTODOS

Na Figura 11 está demonstrado o fluxograma dos passos seguidos na preparação, obtenção e caracterização das amostras modificadas (MOD). Como referência, utilizou-se a amostra obtida de acordo com a formulação e as condições empregadas rotineiramente para produção do aroma de alho. Esta referência foi denominada amostra padrão.

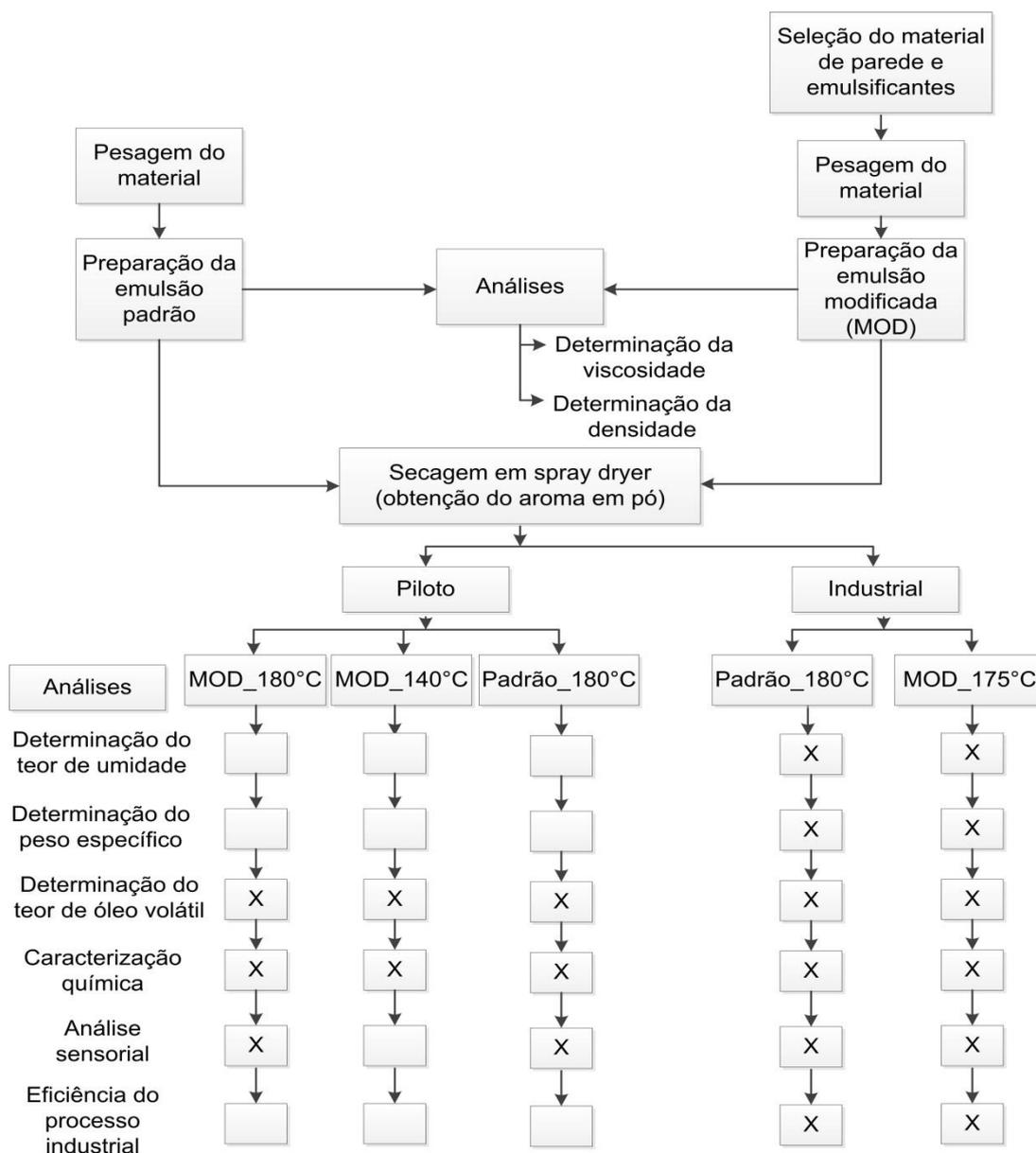


Figura 11. Fluxograma de obtenção do aroma de alho em pó em diferentes condições de processo e análises das diferentes amostras geradas.

Fonte: Dados da pesquisa, 2011.

3.1. Material de núcleo

Na realização desta pesquisa, o material a encapsular, óleo essencial de alho tipo Mexicano, CAS 8000-78-0, Extract Mex, apresentou-se na forma líquida, cor amarelo âmbar e odor pungente característico do alho.

As propriedades físico-químicas foram obtidas na folha de dados de segurança do fornecedor, ponto de fulgor: 46°C, densidade 20°C: 1,065g/cm³, índice de refração: 1,569 e solubilidade em água a 20 °C igual a 0 g/l (POLAROME, 2005).

3.2. Material utilizado como parede

No desenvolvimento deste estudo, destaca-se a importância do custo do aroma final, onde a formulação alterada não pode ter custo mais elevado do que a atual formulação, que custa R\$1,70/kg de emulsão. A utilização de materiais encapsulantes que possam conter material geneticamente modificado e ou alergênicos também foi evitada.

Na preparação da emulsão modificada (MOD) a ser atomizada utilizou-se como material de parede, a mistura de dextrina, açúcar e gelatina.

A dextrina, CADEX 200, apresentou-se na forma de pó branco, umidade máxima de 4%, pH (20%) 2,5 – 3,5, solubilidade mínima 50% – 60% e viscosidade Brookfield RVT (40% - 25°C) máximo 750 cp (CASSAVA, 2011).

O açúcar cristal apresentou-se na forma de sólido cristalino, branco, contendo no mínimo 99,7% de sacarose e umidade máxima de 0,04% (SANTELISAVALE, 2009).

A gelatina solúvel utilizada, Rousselot 200 H 30, apresentou-se com aparência de pó bege, tamanho de partícula 30 mesh, força de gel (bloom) 190 – 210 g, viscosidade 2,5 – 3,5 cp, pH 5 – 6, umidade ≤ 13 %, cinzas ≤ 2 %, proteínas 85 % (ROUSSELOT, 2009; ROUSSELOT, 2012).

3.3. Material utilizado como emulsificante

Os emulsificantes utilizados na elaboração da amostra de emulsão modificada (MOD) foram lecitina de girassol e polissorbato 80, de acordo com as seguintes especificações:

- ✓ Lecitina de girassol padronizada, SOLEC™ SF-10, contendo no mínimo 60% de fosfolípidios, odor característico, cor marrom, densidade 1,04g/mL, imiscível em água, valor EHL (equilíbrio hidrofílico-lipofílico) 2 a 4 (SOLAE, 2012). Considerou-se neste caso o valor do EHL 4 para o cálculo do valor de EHL resultante na mistura dos emulsificantes.
- ✓ Polissorbato 80, Alkest TW 80K, emulsificante hidrofílico, EHL 15,0, densidade 25°C 1,08g/mL, solúvel em água e óleo vegetal (OXITENO, 2010).

3.4. Preparação da emulsão

A preparação da emulsão padrão seguiu na sequência habitual de produção, ou seja, água (263 g), dextrina (174,1 g), amidomax 2500 (54,8 g) e por final o material de núcleo, o óleo de alho (8,3 g), respectivamente. A mistura foi mantida em agitação por mais 10 minutos e atomizada para secagem.

O preparo da emulsão MOD ocorreu em duas etapas: a primeira foi a adição dos emulsificantes ao óleo de alho, e a segunda etapa a preparação do material de parede para receber e emulsionar o óleo de alho. Esta emulsão modificada foi submetida a diferentes temperaturas de processo.

Ambas as emulsões, padrão e MOD foram submetidas à secagem em *spray dryer* em escala piloto e industrial.

3.5. Preparação do material de núcleo

Para o preparo do material de núcleo, a sequência de adição dos materiais iniciou pela pesagem da lecitina de girassol 0,08 g, (1%), sobre o peso do óleo de alho. Em seguida, adicionou-se o óleo de alho previamente fracionado (8,3 g). Manteve-se esta mistura sob agitação manual com auxílio de bastão por 5 minutos para obter completa solubilização da lecitina no óleo de alho. Após solubilização completa da lecitina adicionou-se o polissorbato 80 0,08 g, (1%) sobre o peso do

óleo de alho, mantendo agitação por mais 5 minutos para completa mistura e interação dos componentes.

As frações de lecitina e polissorbato 80 foram definidas para se obter um valor de EHL após a mistura das frações dos emulsificantes em torno de 9,5.

3.6. Preparação do material de parede

Inicialmente, todos os componentes foram pesados em separado: a água (263 g), a gelatina (1,6 g), o açúcar (16,5 g) e a dextrina (210,8 g).

Os componentes foram adicionados ao copo de liquidificador industrial marca METVISA, tipo TA-2, capacidade para 2 litros, iniciando-se com a água e a gelatina. Aguardou-se 5 minutos para completa solubilização. A seguir adicionou-se o açúcar e a dextrina, aguardou-se 2 minutos e sobre esta mistura adicionou-se o material de núcleo previamente preparado. A mistura foi mantida em agitação por mais 10 minutos e atomizada para secagem.

3.7. Obtenção do aroma em pó

Na Tabela 3 está descrita a faixa de temperaturas de entrada e saída utilizadas para obtenção da amostra do aroma em pó padrão e amostras de aroma em pó modificado MOD_180 e MOD_140 em escala piloto e MOD_175 em escala industrial.

Tabela 3. Faixa de temperatura utilizada no processo *spray drying* para obtenção das amostras do aroma de alho em pó padrão e modificado em escala piloto e industrial.

Amostra	Temperatura entrada (°C)	Temperatura saída (°C)
Padrão	180-185	80-85
MOD_180	180-185	80-85
MOD_140	140-145	75-80
MOD_175	175-180	75-80

Fonte: Dados de pesquisa, 2011.

A emulsão modificada (MOD) preparada em laboratório foi desidratada em *spray dryer* piloto, marca APV ANYDRO, modelo PSD55. Para atomização das amostras foi utilizado sistema de bico nozzle, 2,45 mm, pressão de trabalho 3,5 kgf/cm². O equipamento possui capacidade de evaporação 3 kg H₂O/h, diâmetro da câmara de 0,99m, altura total da câmara de 1,73 m e volume da câmara de 0,84 m³. A vazão de ar medida foi de 35 m³/h e o tempo de retenção na câmara foi de 87 s. A Figura 12 mostra o equipamento descrito.

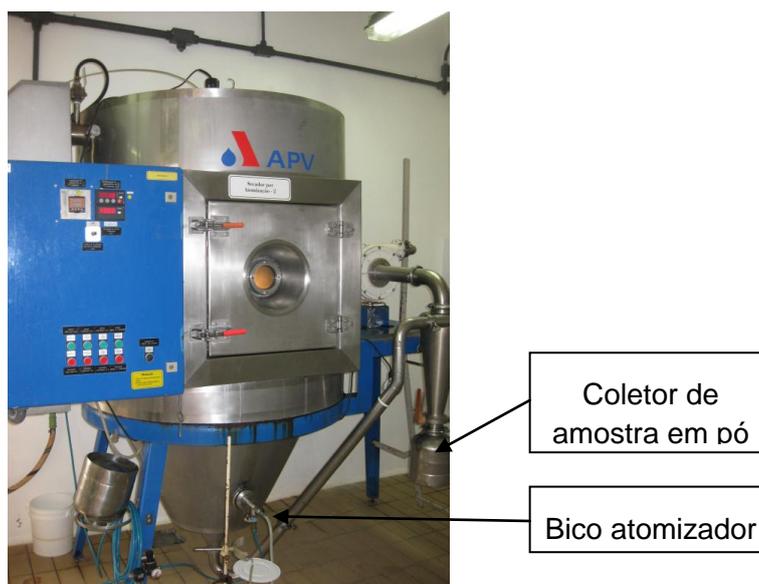


Figura 12. *Spray Dryer* Piloto PSD55 APV ANHYDRO HS usado na preparação das amostras de aroma de alho em pó

Fonte: Dados de pesquisa, 2011.

Em escala industrial, as emulsões padrão e MOD foram desidratadas em *spray dryer* com rotor atomizador de diâmetro igual a 229 mm e rotação de 12.940 rpm. O equipamento possui capacidade de evaporação de 120 kg H₂O/h, diâmetro da câmara de 3 m, altura total da câmara de 5,33 m e volume da câmara de 27,3 m³. A vazão de ar medida foi 5.736 m³/h e o tempo de retenção na câmara de 17 s.

3.8. Eficiência do processo industrial

Para amostras obtidas em escala industrial MOD_175 calculou-se a eficiência energética, a taxa de alimentação, produção, evaporação e o rendimento do processo no *spray dryer* utilizado para obtenção do aroma de alho em pó.

A eficiência energética foi calculada conforme a equação 2 proposta por Masters (1985) e leva em consideração a variação de temperatura do processo e temperatura do ar ambiente.

$$\%eficiencia = \left(\frac{T1 - T2}{T1 - T0} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

T0 – Temperatura ar ambiente em (°C);

T1 – Temperatura do ar de entrada na câmara de secagem (°C);

T2 – Temperatura do ar de saída da câmara de secagem (°C).

A eficiência energética em processo *spray drying* será maior quando se utilizar o maior ΔT entre a temperatura de entrada e saída do ar de processo e menor ΔT entre a temperatura do ar ambiente e entrada do ar de processo. Para este cálculo adotou-se temperatura de 20°C como valor de T0.

As equações utilizadas para cálculo das taxas de alimentação, produção e evaporação estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Equações utilizadas para cálculo das taxas de alimentação, produção e evaporação.

Taxa de alimentação	$Txa = \frac{\text{Total de emulsão (kg)}}{\text{Tempo total de processo (h)}}$	Eq. 3
Taxa de produção	$Txp = \frac{\text{Total de produto seco obtido (kg)}}{\text{Tempo total de processo (h)}}$	Eq. 4
Taxa de evaporação	$Txe = \frac{\text{Total de água na emulsão (kg)}}{\text{Tempo total de processo (h)}}$	Eq. 5

Fonte: MASTERS, 1985.

O rendimento de produto em pó obtido no processo foi calculado conforme equação 6.

$$\% \text{ Rendimento} = \frac{\text{Total de produto seco obtido (kg)} \times 100}{(\text{ST (kg)} + \text{Ba (kg)})} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde:

ST – Total de sólidos na emulsão

Ba – Base aromática na emulsão

4. MÉTODOS ANALÍTICOS

4.1. Determinação da viscosidade

Para determinação da viscosidade nas amostras de emulsão, foi utilizado viscosímetro analógico BROOKFIELD modelo RVT, serial 103071, eixo número 2, com velocidade de 20 rpm.

A determinação da viscosidade iniciou com a tomada de temperatura da amostra. Em seguida efetuou-se a conexão do eixo ao equipamento e introduziu-se no becker contendo 500 mL da amostra. Ligou-se o aparelho, aguardou-se 60 segundos e efetuou-se a leitura. Com o valor de leitura, identificou-se na tabela RV que acompanha o equipamento, o valor do fator de multiplicação igual a 20. Os valores de viscosidade foram expressos em centipoise (BRASEQ, 2000).

As amostras foram mantidas em temperatura ambiente, sem correção para padrão de 25°C. O valor médio foi determinado a partir de resultados obtidos em cinco amostras.

A Figura 13 mostra o equipamento e a forma de acomodação da amostra para tomada dos valores de viscosidade.



Figura 13. Ensaio de viscosidade
Fonte: Dados de pesquisa, 2011.

4.2. Determinação da densidade na emulsão

A determinação da densidade da emulsão é necessária para posterior simulação dos volumes de produção nos equipamentos de preparação das emulsões em escala industrial.

Para determinação da densidade das amostras foi utilizada balança analítica marca Mettler Toledo, modelo PB303-S, com precisão de 0,01 g e proveta de 100 mL. As análises foram conduzidas em quadruplicata.

O cálculo da densidade da emulsão foi efetuado conforme equação 7.

$$\text{Densidade da emulsão } \left(\frac{g}{mL} \right) = \frac{\text{peso da amostra (g)}}{\text{volume de amostra (mL)}} \quad \text{Eq. 7}$$

4.3. Determinação do teor de umidade no aroma em pó

A determinação do teor de umidade no aroma foi efetuada somente na amostra MOD_175, para evidenciar o atendimento da especificação do produto que é de no máximo 5 g/100 g.

Para determinação de umidade Karl Fischer foi utilizado balança analítica marca Mettler Toledo, modelo AB 204-S/FALT acoplada ao titulador marca Mettler Toledo, modelo DL31.

A quantidade de amostra utilizada na análise foi entre 0,1 e 0,3 g. Após adição da amostra no copo de titulação, que contém metanol como solvente, registrou-se o peso no equipamento e aguardou-se a titulação e informação do resultado no display do equipamento. Os testes foram realizados em quadruplicata.

4.4. Determinação do peso específico do aroma em pó

A determinação do peso específico foi efetuada somente na amostra MOD_175, para se conhecer o valor e possibilitar a simulação para embalagens com quantidades diferentes.

Para a determinação do peso específico das amostras procedeu-se de forma semelhante ao descrito na subseção 4.2, com exceção do processo de compactação da amostra sólida dentro da proveta. Nesta etapa, adicionou-se o produto em pó na proveta para obter em torno de 50 mL e procedeu-se a compactação do produto na proveta, batendo levemente o fundo sobre uma superfície firme e recoberta com uma toalha de pano até obter volume constante. Em seguida, procederam-se as leituras. As análises foram conduzidas em quadruplicata.

O cálculo do peso específico foi efetuado conforme equação 8.

$$\text{Peso específico} \left(\frac{g}{mL} \right) = \frac{\text{peso da amostra (g)}}{\text{volume de amostra (mL)}} \quad \text{Eq. 8}$$

4.5. Determinação do teor de óleo volátil

A determinação do teor de óleo volátil foi efetuada nas amostras de aroma em pó, padrão e modificado.

Na determinação do teor de óleo volátil utilizou-se extrator do tipo Clevenger (Figura 14), balão de vidro de 500 mL, proveta de 500 mL, manta de aquecimento e esferas de vidro, com diâmetro de 1mm. À amostra (15 g) foi adicionando 300 mL de água e 7 esferas de vidro. O dispositivo (balão de vidro) foi acoplado ao extrator tipo Clevenger e iniciado o aquecimento em potência média. Após o início de ebulição a potência foi reduzida e a ebulição mantida por 120 minutos.

Ao final do tempo de ebulição, a água do extrator Clevenger foi drenada e feita a leitura do volume de óleo recuperado. O percentual de óleo recuperado foi calculado conforme equação 9. O valor médio foi determinado a partir dos resultados obtidos em 4 amostras.

$$\text{óleo volátil \%} = \frac{\text{volume destilado (mL)} \times 100}{\text{peso da amostra (g)}} \quad \text{Eq. 9}$$

A Figura 14 mostra o extrator Clevenger e demais equipamentos utilizados na análise do teor de óleo volátil das amostras.

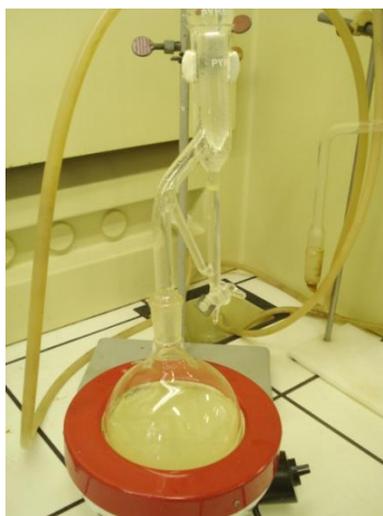


Figura 14. Conjunto de equipamentos utilizados na determinação do teor de óleo volátil nas amostras de aroma de alho em pó obtidas.
Fonte: Dados de pesquisa, 2011.

A Figura 15 traz em destaque o recolhimento do óleo volátil para posterior leitura do volume de óleo volátil ao final do tempo de ebulição da amostra.



Figura 15. Detalhe do óleo volátil recuperado da amostra de aroma de alho em pó após 120 minutos de ebulição.
Fonte: Dados de pesquisa, 2011.

4.6. Caracterização Química

Para caracterização química das amostras de aroma de alho em pó, foi utilizado CG-MS, onde se comparou composição das amostras do aroma de alho em pó padrão, MOD_180, MOD_140 e MOD_175 após processo *spray drying*.

Como preparo inicial das amostras de aroma de alho em pó, pesou-se 46 g de amostra em becker de vidro, com auxílio de balança analítica Metler Toledo PB303-s, em seguida a este peso adicionou-se água deionizada, (54 g), para obtenção de peso total igual 100 g. Esta mistura foi agitada com auxílio de bastão de vidro, por 10 min, para completa solubilização do material sólido e formação de suspensão homogênea, sem a presença de grumos. Parte desta amostra foi então transferida para o frasco âmbar, tampada e enviada para análise cromatográfica.

Para a análise cromatográfica utilizou-se 2 g de cada amostra pesadas em vial (recipiente para amostra), com balança Analítica AND HR120. Em seguida, acoplou-se este recipiente ao módulo *headspace sampler Agilent 7694E*, acoplado ao CG *Sistem Agilent 6890N*, coluna *Phenomenex Wax plus 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm* e *Mass Selective Detector Agilent 5973*.

O módulo *headspace sampler Agilent 7694*, aqueceu a amostra no vial à 70°C, sendo a temperatura do loop mantida em 80°C e o volume utilizado de 30 µL. A linha de transferência manteve a temperatura de 90°C e tempo de aquecimento de 45 min. O gás utilizado para arraste foi hélio, com fluxo de 1 mL/min.

4.7. Análise Sensorial

A amostra modificada e a amostra padrão foram preparadas para avaliação sensorial com concentração de 0,03% (p/v), em bebida de base salgada. A bebida de base salgada é preparada com concentração de 0,5% (p/v) de NaCl, em água mineral.

A análise sensorial da amostra modificada MOD_180 e amostra padrão, produzidas em escala piloto, foi conduzida por teste comparativo entre as amostras. A primeira rodada de avaliação ocorreu 5 dias após processo de secagem por atomização. Decorridos 11 dias após a primeira avaliação sensorial, efetuou-se a segunda rodada de avaliação. A terceira rodada de avaliação foi efetuada depois de decorridos 41 dias da primeira avaliação.

O resultado foi apresentado na forma de análise descritiva quantitativa, para os atributos aparência, odor e sabor, representados em escala de 0 a 5. O grupo avaliador foi composto por cinco (05) avaliadores treinados, especialistas e flavoristas, aptos para desenvolver e avaliar produtos para o mercado consumidor.

A amostra industrial MOD_175 foi comparada com a amostra padrão e o resultado foi expresso como liberada ou rejeitada, para seguir o processo industrial.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tradicionalmente, o aroma de alho em pó é obtido com a utilização de materiais de parede Dextrina e Amidomax 2500, sem a utilização de agente emulsificante. Após análise de vários trabalhos, dos quais muitos listados na revisão de literatura apresentada neste documento, optou-se por testar a formulação contendo dextrina, sacarose e gelatina, aplicando-se como emulsificante uma mistura de lecitina de girassol e polissorbatato 80.

A escolha deste conjunto de materiais foi em virtude das características físico-químicas de cada componente. A lecitina de girassol é um emulsificante natural utilizado em alimentos e devido seu caráter anfifílico funciona bem como agente emulsificante e dispersante. O polissorbatato 80 por sua vez com caráter hidrofílico, possui habilidade para formar micelas em água. A junção destes dois emulsificantes proporciona valor de EHL adequado para formação de emulsões de óleo em água.

A dextrina foi mantida em virtude de seu baixo custo, disponibilidade, baixo peso molecular e boa solubilidade em água. As formulações com dextrina podem ser preparadas com elevada concentração de sólidos quando comparado com amidos não modificados. As dextrinas secam mais rápido e formam camadas mais espessas.

A sacarose é um dissacarídeo que pode ser utilizado para encapsular aromas e óleos, quando este é combinado com outros agentes encapsulantes como a gelatina.

A gelatina é uma proteína, de caráter anfótero, que provê boa propriedade emulsificante e tem sido muito utilizada para encapsulamento com resultados muito satisfatórios.

Além da escolha detalhada dos materiais e suas concentrações efetuou-se testes com alteração da temperatura de secagem. A temperatura de secagem foi reduzida devido às características de volatilidade dos componentes aromáticos presentes no óleo de alho, e decidiu-se testar se esta redução proporcionaria melhor retenção do material aromático.

5.1. Viscosidade da emulsão

A Tabela 6 apresenta os resultados de viscosidade e sólidos totais obtidos nas amostras de emulsão preparadas em escala laboratorial, com fórmula padrão e MOD.

Tabela 5. Resultados de análise de viscosidade e sólidos totais obtidos das amostras de emulsão com fórmula padrão e modificada preparadas em escala laboratorial.

	Viscosidade (cp)	Sólidos totais (%)	Dados
Padrão	2073 ±95	41,8	T:28 °C; 20 rpm
MOD	441 ±41	41,6	T:29 °C; 20 rpm

Fonte: Dados de pesquisa, 2011.

A viscosidade da emulsão é um dos fatores que afetam a encapsulação por *spray drying*. A amostra MOD apresentou melhor resultado quando comparado ao padrão e se aproximou do valor indicado por Shahidi e Han (1993), que recomendam concentração de sólidos acima de 45 % mas de forma a manter baixa a viscosidade da emulsão (menor que 500 cp).

Os resultados obtidos demonstram que o propósito de manter o teor de sólidos na faixa de 40 a 50 % foi mantido enquanto a modificação dos componentes de parede repercutiu na redução de 65 % no valor de viscosidade.

Aumentar a concentração inicial de sólidos na emulsão do produto, mantendo a viscosidade dentro dos limites de capacidade de bombeamento e atomização, pode aumentar a velocidade de secagem e diminuir os custos com consumo de energia nesse processo em virtude da redução do tempo de secagem (MASTERS, 1985).

Esta alta concentração de sólidos na emulsão (acima de 40%) permite que a membrana semipermeável se forme mais rapidamente na superfície da gota, e com umidade a partir de 10% as moléculas dos aromáticos não se difundem através da película, o que favorece a retenção destes compostos. Estudos mostram que há uma concentração ótima de sólidos na alimentação do secador sendo única para cada material encapsulante (REINECCIUS, 2004; REINECCIUS e COULTER, 1969).

A redução de viscosidade da emulsão modificada é atribuída à utilização dos agentes emulsificantes e da eliminação do componente Amidomax 2500, que

apresenta menor grau de modificação em relação à dextrina e com isto maior força de tensão no filme formado.

A viscosidade abaixo de 500 cp permite melhor bombeamento da emulsão com melhor atomização e secagem mais rápida das partículas, o que reduz a perda de material aromático e evita a formação de anel aderido às paredes do secador e conseqüente perda de rendimento. Valores semelhantes de viscosidade foram relatados por (MASTERS, 1985; SHAHIDI e HAN, 1993; CHUMPITAZ, 1995; SOOTTITANTAWAT *et al.*, 2003).

A Tabela 6 apresenta os resultados de viscosidade obtidos nas amostras de emulsão preparadas em escala industrial das fórmulas padrão e modificada.

Tabela 6. Resultados de análise de viscosidade obtidos das amostras de emulsão com fórmula padrão e modificada preparadas em escala industrial.

	Viscosidade (cp)	Dados
Padrão	3520 ±95	T:31 °C; 10 rpm
MOD	464 ±41	T:30 °C; 50 rpm

Fonte: Dados de pesquisa, 2011.

Para os resultados apresentados na Tabela 6 utilizaram-se velocidades de rotação diferentes para as análises com objetivo de manter a leitura no dial do equipamento o mais alto possível e devido à grande diferença de viscosidade das amostras esta velocidade apresentou significativa diferença.

Na leitura das medidas de viscosidade, o critério para aceitação das leituras no dial é para leituras compreendidas entre a faixa de 10% e 100% de torque, sendo a conformidade com exatidão Brookfield de (\pm) 1% em qualquer faixa resultante da combinação sensor de cisalhamento/velocidade. Quanto mais alta a leitura no dial, menor a porcentagem de erro na viscosidade calculada (BRASEQ, 2000).

Os valores de viscosidade diferem estatisticamente ao nível de significância de 5 %.

As Figuras 16 “A” e “B” representam o aspecto visual da superfície da emulsão preparada com fórmula padrão em escala industrial.

Percebe-se na Figura 16 “A” presença de halos, manchas de óleo sobre a superfície da emulsão, indicadas pelas setas, formadas pela fração de óleo de alho que não foi emulsionado. A Figura 16 “B” apresenta superfície da emulsão com evidente e acentuada separação de fases. Esta separação se atribui a falta de material de parede com propriedades emulsificantes.

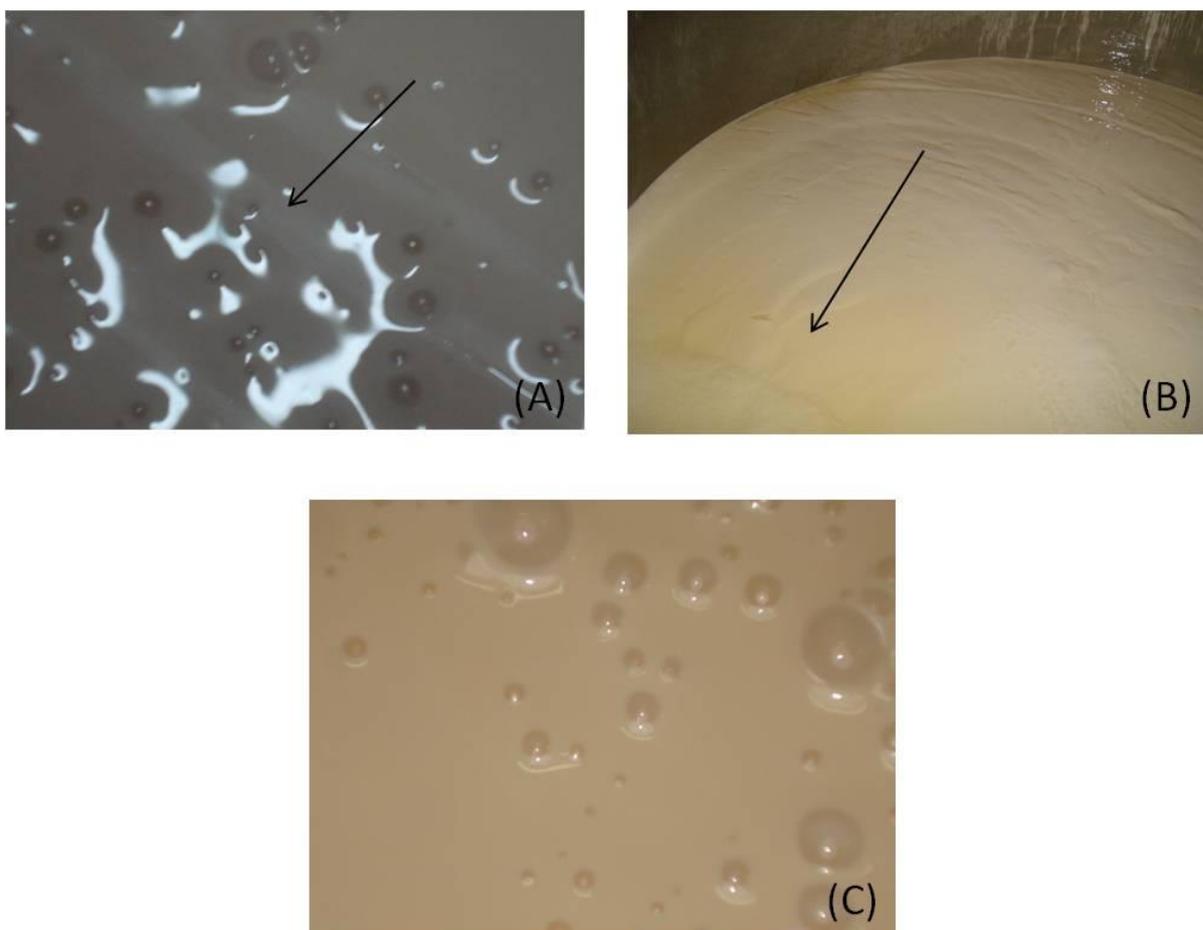


Figura 16. Registro fotográfico comparativo da superfície da emulsão preparada com fórmula padrão (A e B) e emulsão com fórmula modificada (C) no tanque de preparação em escala industrial.
Fonte: Dados de pesquisa, 2011.

A emulsão preparada com a fórmula MOD, Figura 16 “C”, apresentou aspecto homogêneo, liso e sem formação de halos na superfície. Esta ausência de formação dos halos visuais é indicação de que as gotículas de óleo estão melhor emulsionadas. Este aspecto visual indica ótima interação entre todos os constituintes da formulação.

Estas figuras retratam a importância do balanço hidrofílico/ lipofílico e que a escolha do material de parede e emulsificantes foi adequada para perfeita interação com o material de núcleo, com conseqüente aumento da eficiência de encapsulação.

As imagens obtidas no microscópio ótico para as formulações padrão e modificada, Figuras 17 “A” e “B”, respectivamente, ajudam a demonstrar a importância da seleção adequada dos materiais. A Figura 17 “A” mostra uma interface entre as gotas de óleo de alho e o material de parede com pouca definição. Por outro lado a figura 17 “B” mostra as gotas de óleo de alho muito bem definidas e distribuídas no material de parede.

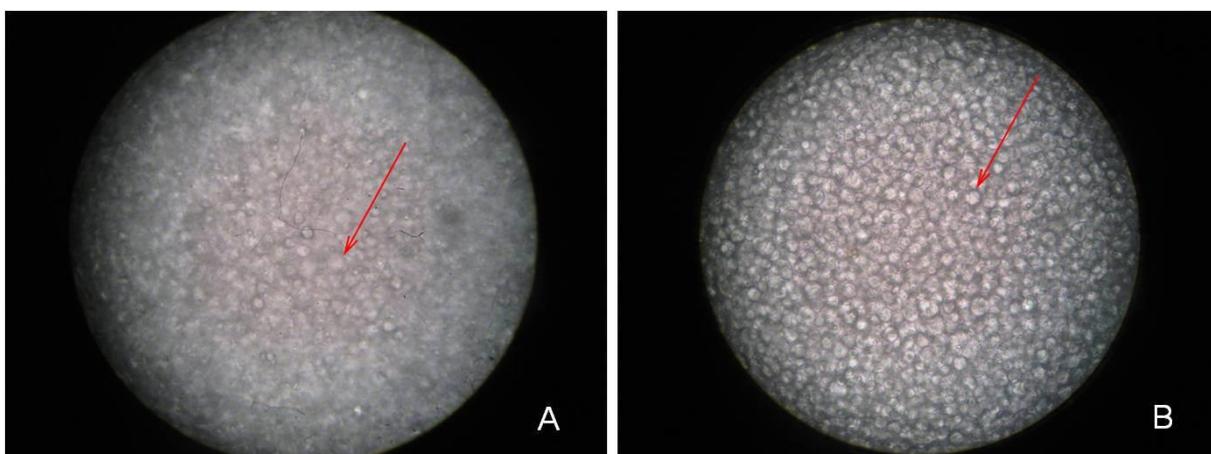


Figura 17. Registro fotográfico comparativo da diferença de definição de gotas formadas na emulsão preparada com fórmula padrão (A) e emulsão com fórmula modificada (B) em escala industrial (400X).

Fonte dados de pesquisa, 2012.

Esta percepção e melhor estabilidade da emulsão sem formação de halos na superfície da emulsão obtida e a melhor definição das gotas formadas na emulsão preparada com fórmula MOD, corrobora com Jafari *et al.* (2008) que informa que a retenção de núcleo encapsulado é influenciada por sua função química, solubilidade, polaridade e volatilidade, frente ao material de parede.

5.2. Densidade da emulsão

A determinação da densidade das emulsões foi realizada nas amostras de escala piloto, para fórmula padrão e fórmula MOD.

Não houve diferença de valores ao nível de significância de 5 % entre as amostras, como demonstrado na Tabela 8. Esta semelhança de valores já era esperada uma vez que, em ambas as formulações, os componentes água e dextrina estão em maior concentração, em torno de 94 % do peso total da emulsão.

Tabela 7. Resultados da análise de densidade obtidos na emulsão preparada com fórmula padrão e emulsão preparada com fórmula modificada.

	Temperatura (°C)	Densidade (g/mL)
Padrão	28	1,1567 ±0,02
MOD	29	1,1651 ±0,01

Fonte: Dados de pesquisa, 2011.

5.3. Umidade e peso específico do aroma em pó

A umidade e peso específico não foram determinados nas amostras de aroma em pó obtido em escala piloto, devido à variação na forma de atomização. Em escala piloto a atomização foi efetuada com bico fixo em fluxo contracorrente e na escala industrial a atomização é efetuada com disco rotor em fluxo co-corrente.

Desta forma, optou-se pela determinação da umidade e peso específico somente nas amostras de aroma de alho em pó obtidas somente em escala industrial por ser possível assim representar e reproduzir de forma fiel o processo de produção.

Os resultados apresentados na Tabela 9 mostram que a redução na temperatura do processo de secagem possibilita alteração nos valores de umidade residual e peso específico do produto final. Os valores obtidos não apresentam diferença estatística ao nível de significância de 5 %.

Tabela 8. Resultados do teor de umidade e peso específico das amostras do aroma de alho em pó obtidas com fórmula padrão e modificada em escala industrial.

	Umidade KF (g/100g)	Peso específico (g/mL)
Padrão	1,85 ±0,60	0,82 ±0,02
MOD_175	2,12 ±0,88	0,86 ±0,03

Fonte: Dados de pesquisa, 2011.

A umidade residual em torno de 2 % não interfere na qualidade do produto e está conforme especificação definida pela empresa (máx 5 %). A umidade residual mais alta proporciona melhor rendimento em peso e menor exposição do material aromático a temperatura elevada e assim os componentes voláteis são menos afetados, pois a calor disponível é utilizada na evaporação da umidade e não eleva a temperatura interna da cápsula. Esta umidade tem limite (≤ 7 %) pois nesta condição a difusividade dos componentes orgânicos no material de parede é muito inferior a difusividade da água e assim a movimentação das moléculas dos componentes aromáticos pelo material de parede fica praticamente nula, impedindo estes componentes de atingirem a superfície da cápsula e evaporar (REINECCIUS, 2004).

O pequeno incremento no peso específico (4,8 %), obtido na amostra MOD_175 colabora na eficiência do ciclone de separação e com isto se obtém melhora no rendimento de processo, ou seja, a perda de produto por arraste diminui.

Outra observação importante que pode ser feita neste ponto refere-se ao efeito *ballooning* (apresentado na Figura 9 do item 2.11), ou seja, quando se formam os vacúolos durante a secagem e com isto se reduz a densidade das cápsulas formadas e conseqüentemente o peso específico do produto. Sendo assim, pode-se dizer que a redução das temperaturas adotadas para o processo da fórmula modificada, mostrou-se adequada.

5.4. Resultados do teor de óleo volátil

A Figura 18 mostra os resultados do teor de óleo volátil obtidos na amostra padrão, MOD_180 e MOD_140.

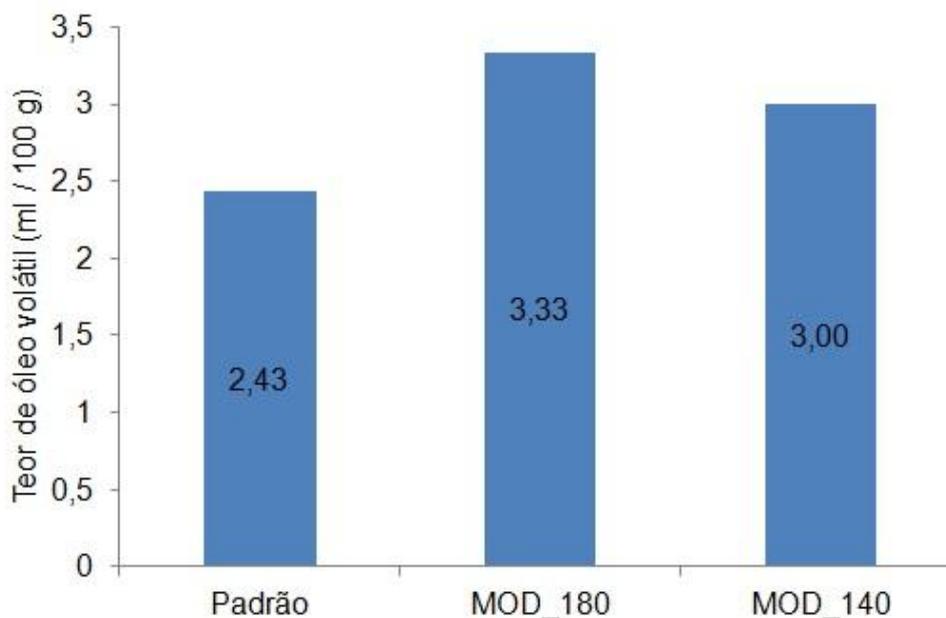


Figura 18. Resultado do teor de óleo volátil das amostras de aroma de alho em pó obtidas com fórmula padrão e modificada (MOD_180 e MOD_140) em escala piloto.

Fonte: Dados da pesquisa, 2011.

Observa-se que entre as amostras MOD_180 e MOD_140 o teor de óleo volátil apresenta-se muito próximo, mesmo quando a temperatura do ar de entrada é variada em 40 °C. Estes resultados sugerem que a formulação modificada tem um bom equilíbrio e favorece a retenção do material aromático.

A função química do núcleo, sua solubilidade, sua polaridade e volatilidade, frente ao material de parede influenciam sua retenção na cápsula formada (JAFARI *et al.* 2008).

O resultado para amostra MOD_180, em relação ao padrão é 37 % superior. Nesta amostra a variação é somente função da formulação; as condições de processo para obtenção do aroma em pó foram mantidas inalteradas para ambas as amostras.

Já o resultado obtido para amostra MOD_140, em relação ao padrão é 23 % superior. O objetivo deste ensaio foi a redução da temperatura de entrada no processo da amostra modificada e verificar como isto afetaria a retenção de óleo volátil. O resultado obtido apontou para uma melhora, porém menos acentuada,

evidenciando que a temperatura não deve ser utilizada no seu limite inferior. Estes dados corroboram com as informações encontradas em Masters (1985) e Reineccius (1994), que indicam a utilização de temperatura tão alta quanto possível, sem afetar a qualidade da cápsula formada, para retenção de voláteis.

Na Figura 19 observa-se o resultado do teor de óleo volátil da amostra padrão e MOD_175, em escala industrial. Embora o valor médio obtido para amostra modificada MOD_175 em relação ao padrão ser 17,5 % superior os valores não diferem estatisticamente ao nível de significância de 5 %, porém o desvio padrão da amostra MOD_175 é 50 % menor daquele da amostra padrão o que indica amostra mais homogênea.

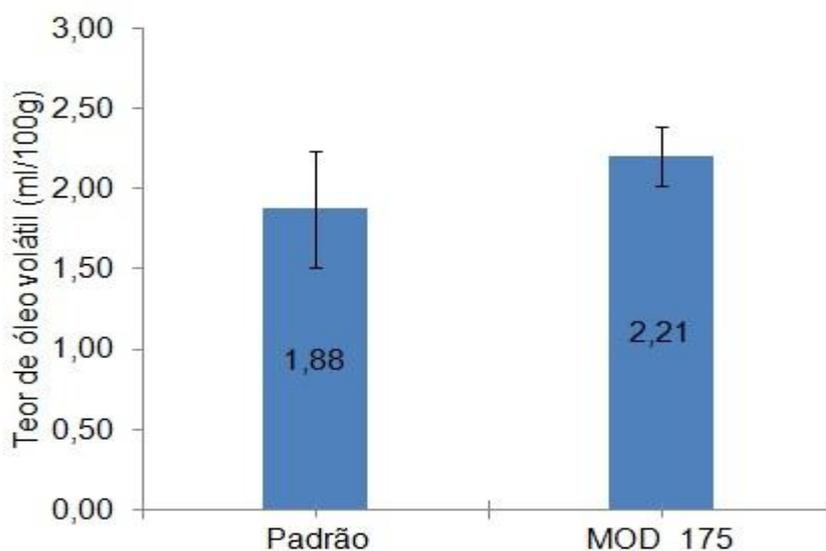


Figura 19. Resultado do teor de óleo volátil das amostras de aroma de alho em pó obtidas com fórmula padrão e modificada (MOD_175) em escala industrial.

Fonte: Dados da pesquisa, 2011.

O resultado demonstra que a modificação do material encapsulante utilizado aliado ao diferencial de temperaturas do ar de entrada e saída da câmara de secagem, cujo valor foi reduzido em 5 °C, em relação ao processo padrão, é capaz de manter o teor médio de óleo volátil acima do resultado padrão.

Portanto, a sinergia entre material de núcleo e material de parede proporcionou obtenção de emulsão com melhor estabilidade, que aliada à redução da temperatura do processo de secagem proporcionou melhor homogeneidade entre as amostras.

A diferença de valor no processo industrial em relação ao piloto pode-se atribuir também ao modo de atomização da emulsão. Em escala piloto as amostras

foram atomizadas com bico em fluxo de ar contra corrente, e em escala industrial as amostras foram atomizadas com disco rotor em fluxo de ar co-corrente, que é mais adequado para processos onde se tem produtos com sensibilidade térmica e altamente voláteis, pois ficam menos tempo expostos a altas temperaturas.

5.5. Caracterização química

A Tabela 10 apresenta os resultados da análise de *headspace* para as amostras de aroma de alho em pó padrão e modificado MOD_180, ambas com temperatura do ar de entrada e saída no processo *spray drying* piloto ajustadas em 180 °C e 80 °C respectivamente.

Tabela 9. Caracterização química das amostras de aroma de alho em pó com fórmula padrão e modificada (MOD_180) obtidos em escala piloto.

Fórmula	TR ⁽¹⁾	Identificação	CAS ^(*)	Padrão	MOD_180
C ₄ H ₈ S	2,27	Alil sulfeto de metila	010152-76-8	5,78	6,96
C ₂ H ₆ S ₂	3,67	Disulfeto de dimetila	000624-92-0	4,69	4,83
C ₆ H ₁₀ S	5,30	Sulfeto alílico	000592-88-1	11,98	12,46
C ₄ H ₈ S ₂	9,40	Dissulfeto de dietileno	000505-29-3	12,38	14,66
C ₂ H ₆ S ₃	12,80	Trissulfureto dimetil	003658-80-8	2,27	2,84
C ₆ H ₁₀ S ₂	16,30	Dissulfeto de alil	002179-57-9	30,65	30,08
C ₄ H ₈ S ₃	19,70	Alil trissulfureto metil	034135-85-8	7,25	7,15
C ₆ H ₁₀ S ₃	25,65	Trissulfureto dialil	002050-87-5	12,78	11,06
Total (% área)				87,78	90,04

(1)Tempo de retenção (min).

Fonte: Dados de pesquisa, 2011.

Os resultados da Tabela 10 apontam maior percentual (%) de área para amostra modificada MOD_180 (90,04 %) em relação ao padrão (87,78 %). Este pequeno ganho de área (2,26 %), indica melhor retenção dos voláteis na amostra MOD_180 e colabora na consolidação dos resultados anteriores de óleo volátil e paridade sensorial entre as amostras após 41 dias.

*CAS – Chemical Abstract Service, uma divisão da American Chemical Society, é a fonte mais confiável e abrangente de informações químicas (CAS, 2011).

O perfil das duas amostras indica uma melhor retenção de componentes mais voláteis, com menor tempo de retenção, na amostra MOD_180.

Estes resultados corroboram com as informações obtidas de Chumpitaz (1995), Masters (1985) e Jafari *et al.* (2008) de que a emulsão mais equilibrada quimicamente, com concentração de sólidos e viscosidade adequada favorece a retenção dos componentes voláteis.

Para a amostra modificada MOD_140 os resultados estão exibidos na Tabela 11. Os resultados apontam que ao submetermos as partículas de emulsão atomizadas a temperaturas menores no ar de entrada reduzimos também a intensidade de conversão dos componentes mais pesados para os mais leves. As amostras padrão e modificada MOD_140 foram submetidas à temperatura do ar de entrada 180 °C e 140 °C com temperatura do ar de saída 85 °C e 75 °C respectivamente, em escala piloto.

Tabela 10. Caracterização química das amostras de aroma de alho em pó com fórmula padrão e modificada (MOD_140) obtidos em escala piloto.

TR	Identificação	Padrão	MOD_140
2,17	Alil sulfeto de metila	22,73	17,27
3,49	Disulfeto de dimetila	6,50	3,15
5,06	Sulfeto alílico	21,84	21,17
9,40	Dissulfeto de dietileno	12,68	11,90
12,26	Trisulfureto dimetil	0,95	0,91
15,79	Dissulfeto de alil	22,11	29,24
19,70	Alil trisulfureto metil	4,63	6,15
25,00	Trisulfureto dialil	6,60	8,39
Total (% área)		98,04	98,18

Fonte: Dados de pesquisa, 2011.

Os resultados mostram similaridade na área total dos picos das amostras, com diferença de 0,14 % em favor da amostra MOD_140. A amostra MOD_140 apresenta áreas menores para TR (tempo de retenção) abaixo de 9,40 minutos. Isto significa menor concentração de componentes com menor peso molecular, ou seja, mais voláteis. Em contrapartida, apresenta maior concentração para componentes com maior peso molecular, menos voláteis. Estes resultados evidenciam que a redução da temperatura de processo reduz a velocidade de degradação dos componentes menos voláteis presentes no óleo de alho em componentes mais voláteis e responsáveis pelo forte odor característico do alho.

Este resultado corrobora com a observação nos estudos conduzidos por Chi-Tang Ho *et al.* (1995), que demonstram a contribuição dos componentes precursores não voláteis do alho, para formação dos componentes de menor peso molecular e mais voláteis, quando este é submetido a aquecimento com água em ebulição e na interação térmica, em temperaturas de 180 °C, com D-glicose ou 2,4 decadienal .

Na Tabela 12 estão apresentados os resultados da caracterização química por *headspace* das amostras padrão e MOD_175. A amostra padrão foi obtida com temperatura do ar de entrada no processo *spray drying* 180°C e saída 80°C. A amostra modificada MOD_175 foi obtida com temperatura do ar de entrada no processo *spray drying* 175°C e saída 75°C. Ambas as amostras foram obtidas em escala industrial.

Tabela 11. Caracterização química das amostras de aroma de alho em pó com fórmula padrão e modificada (MOD_175) obtidos em escala industrial.

TR	Identificação	Padrão	MOD_175
2,17	Alil sulfeto de metila	7,04	6,15
3,49	Disulfeto de dimetila	1,88	1,27
5,06	Sulfeto alílico	17,32	17,06
9,40	Dissulfeto de dietileno	17,20	14,5
12,26	Trissulfureto dimetil	1,89	1,96
15,79	Dissulfeto de alil	38,77	40,02
19,7	Alil trissulfureto metil	6,38	7,52
25,00	Trissulfureto dialil	8,48	10,29
Total (% área)		98,96	98,77

Fonte: Dados de pesquisa, 2011.

A amostra modificada MOD_175, apresenta uma pequena variação da área total em relação à amostra padrão, porém se manteve a menor conversão dos componentes com maior peso molecular, menos voláteis, em componentes com menor peso molecular, ou seja mais voláteis e que provocam ou causam a maior percepção do odor característico do alho. Os resultados obtidos neste ensaio mantiveram a mesma linha obtida para MOD_140, menor degradação dos componentes do óleo de alho de maior peso molecular. Entende-se que ambas as amostras apresentam o mesmo perfil químico.

É desejável a utilização da temperatura de entrada mais alta possível para promover a rápida formação da membrana semipermeável na superfície da partícula

atomizada, sem comprometer a qualidade do material de núcleo. Materiais que sofrem degradação térmica requerem temperaturas menores (MASTERS, 1985; REINECCIUS, 2004; BANGS e REINECCIUS,1981).

5.6. Resultados da análise sensorial das amostras em pó.

A amostra modificada MOD_180 e a amostra padrão produzidas em escala piloto foram avaliadas e os resultados estão apresentados na Figura 20.

A Figura 20 “A” apresenta o resultado da avaliação sensorial inicial da amostra modificada MOD_180 versus o padrão, e identificou-se a grande similaridade entre as duas amostras. A pequena diferença de intensidade no sabor se atribui a mudanças do material de parede, gelatina e sacarose, com inclusão de emulsificantes lecitina de girassol e polissorbato 80, materiais que tem melhor afinidade com o óleo de alho e com isto reduzir o impacto sensorial inicial, porém no impacto sensorial final o resultado é idêntico.

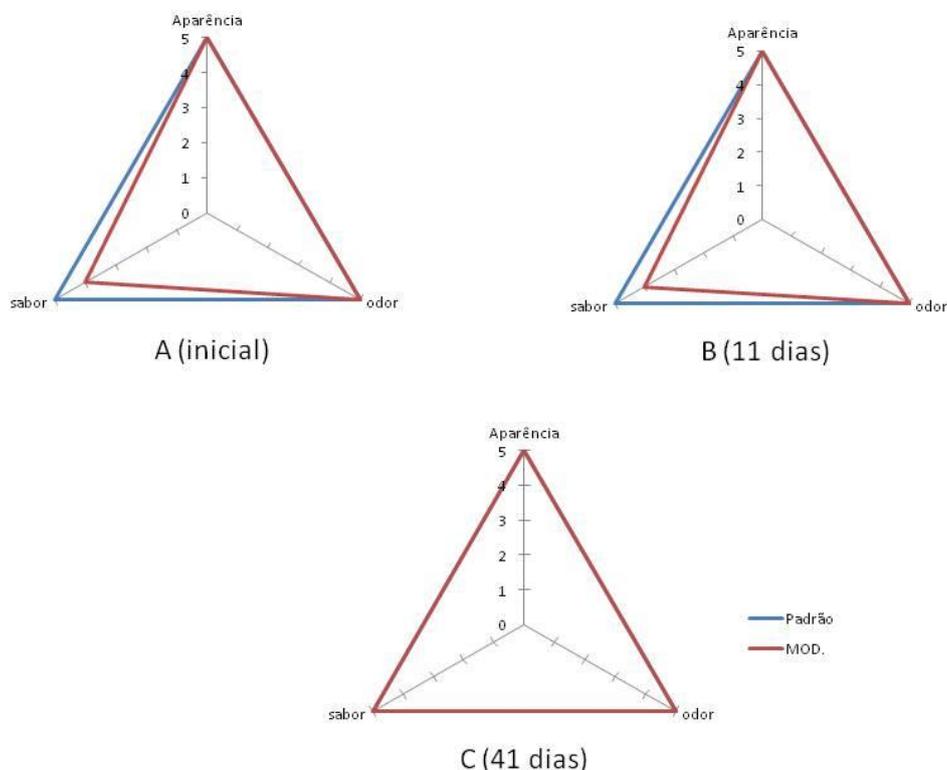


Figura 20. Resultado da análise sensorial das amostras padrão e modificada (MOD_180°C) obtidas em escala piloto.
Fonte: Dados de pesquisa, 2011.

A segunda rodada de avaliação sensorial ocorreu após 11 dias da primeira avaliação e é apresentada na Figura 20 “B”. Observa-se que não houve diferença em relação à primeira rodada o que indica a estabilidade da amostra modificada MOD_180 frente ao padrão.

Depois de decorridos 41 dias da primeira avaliação efetuou-se a terceira rodada de avaliação sensorial, apresentada na Figura 20 “C”. A similaridade entre as amostras foi muito significativa e julgou-se que ambas apresentavam o mesmo direcionamento. Nesta etapa pode se considerar que a amostra modificada MOD_180 apresenta melhor estabilidade se comparada com o padrão, ambas se igualaram no julgamento, ou seja, a diferença inicial das duas primeiras rodadas de análise sensorial deixou de ser perceptiva sensorialmente.

A amostra modificada MOD_140 não foi avaliada sensorialmente. Esta decisão foi tomada devida a amostra não apresentar resultado do teor de óleo volátil melhor quando comparado a MOD_180 e por apresentar resultado de caracterização química muito divergente da amostra MOD_180 (item 5.5).

A amostra MOD_175 foi avaliada pelo grupo de flavoristas envolvidos para comprovação de paridade entre amostra industrial padrão e MOD_175. Nesta etapa a amostra industrial MOD_175 foi avaliada segundo os critérios aparência, odor e sabor, e qualificada em aprovada ou não quando comparada ao padrão. A variação de depressão na câmara de secagem não influenciou na liberação sensorial da amostra. As amostras foram aprovadas e o produto liberado para seguir o processo normal de finalização e entrega ao mercado consumidor.

5.7. Resultado do processo industrial

A Tabela 13 apresenta, de forma geral e condensada, o comparativo entre os parâmetros de processo e dados obtidos em produção industrial da fórmula padrão e modificada MOD_175. O valor médio foi determinado após coleta de dados referente a cinco amostras.

Tabela 12. Comparativo dos parâmetros de processo utilizados para obtenção da amostra padrão e modificada (MOD_175) em escala industrial.

Parâmetro	Padrão	MOD_175
Temperatura ar de entrada (°C)	180 - 185	175 – 180
Temperatura ar de saída (°C)	80 - 85	75 – 80
Depressão Câmara Atomização (mmCA)	30 - 40	30 – 40
Eficiência energética (%)	60,60	62,50
Taxa Alimentação (kg/h)	187,21 ±18,32	200,29 ±18,90
Taxa Evaporação (kg/h)	98,17 ±9,61	105,13 ±9,92
Taxa Produção (kg/h)	87,77 ±9,21	94,76 ±8,40
Rendimento (%)	98,53 ±0,02	99,63 ±0,01

Fonte: Dados de pesquisa, 2011.

A temperatura do ar de entrada e saída foi reduzida com intuito de amenizar a influência da temperatura na conversão dos componentes menos voláteis em componentes mais voláteis, conforme foi identificado na caracterização da amostra de aroma de alho em pó MOD_140 e confirmado em MOD_175. A temperatura do ar de saída foi também ajustada para garantir umidade residual adequada à especificação do produto.

A manutenção do ΔT entre a temperatura do ar de entrada e de saída do processo e a redução do ΔT entre a temperatura do ar de entrada no processo e o ar ambiente proporcionou melhor eficiência energética ao processo. Esta redução da temperatura do ar de entrada não resultou em perda de produção e isto se deve a menor viscosidade da fórmula modificada que pode ser melhor atomizada aumentando a velocidade de secagem das partículas.

Esta velocidade maior de secagem impacta diretamente na retenção dos componentes orgânicos voláteis que tem sua difusividade no interior da cápsula drasticamente reduzida, quando comparada à água.

As taxas de alimentação, produção e evaporação também foram melhores devido ao exposto acima. Estas são influenciadas diretamente pelas condições de umidade do ar de processo, temperatura de entrada e saída do ar, viscosidade da emulsão e tamanho de partícula atomizada. A análise estatística indicou que os valores não diferem estatisticamente ao nível de significância de 5 %.

CONCLUSÕES

A utilização de emulsificantes lecitina de girassol e polissorbato 80 com fração para obtenção de EHL teórico de 9,5, aliado a escolha do material de parede, encapsulante, dextrina, sacarose e gelatina melhorou a estabilidade da emulsão sem prejudicar a retenção de material volátil.

A viscosidade da emulsão produzida com os materiais selecionados e nas frações aplicadas foi adequada para produção de aromas em pó via *spray drying*.

A redução de 5 °C da temperatura de processo em escala industrial proporcionou redução no consumo energético e a sinergia desta redução com a melhor condição de atomização devido a menor viscosidade proporciona a obtenção de produto com maior peso específico e melhor rendimento do processo. A temperatura de processo incide diretamente na qualidade do produto.

Os resultados alcançados demonstram a importância da escolha dos materiais adequados, relação adequada entre os constituintes da formulação, viscosidade da emulsão, adequada emulsificação do óleo, determinação de faixa de temperatura mais adequada ao processo *spray drying*, ou seja, a sinergia de todos os fatores é que levaram ao resultado obtido.

A formulação com blendas de materiais utilizados neste estudo demonstrou ser uma boa alternativa para encapsular óleo aromático por processo *spray drying*.

A técnica de encapsulamento de aromas via *spray drying* depende de muitas variáveis, requer dedicação, observação, esforço na quebra de paradigmas, ousadia e muito estudo.

6. SUGESTÕES E PERSPECTIVAS

Estender a aplicação dos conceitos expostos nesta dissertação a outros produtos aromáticos produzidos na empresa;

Utilizar maltodextrina com DE20 (dextrose equivalente) no lugar de dextrina;

Conduzir estudo de shelf life por tempo superior ao realizado neste trabalho;

Avaliar diferentes proporções de material de núcleo e material de parede, utilizado na amostra modificada;

Avaliar o tamanho das gotas da emulsão obtida;

Avaliar a quantidade de óleo na superfície da partícula e óleo total;

Analisar o teor de óleo volátil na emulsão e no produto em pó obtido;

Produzir aroma de alho em equipamento dotado de sistema de desumidificador de ar para avaliar a influência da menor umidade absoluta do ar de entrada na retenção dos componentes voláteis do aroma de alho. Testes preliminares com equipamento *spray dryer* dotado de sistema Cargocaire para desumidificação do ar de processo possibilita elevar em 30 % a capacidade de produção do equipamento *spray dryer*. Isto significa formação da membrana semipermeável da partícula atomizada mais rapidamente. Este incremento na capacidade de evaporação proporciona a possibilidade de redução de temperatura do processo, o que é favorável aos produtos sensíveis a alta temperatura, sem perder a capacidade produtiva do equipamento.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, C. M. V. B. de; GIANNETTI, B. F. **Ecologia industrial: conceitos, ferramentas e aplicações**. 1. ed. São Paulo: Edgard blucher, 2006. 109 p.

ANAPA. **O alho na história**. Disponível em: <<http://www.anapa.com.br/principal/index.php/curiosidades/91-o-alho-na-historia>>. Acesso em: 10/2010.

ARNAULT, I; CHRISTIDÈS, J. P; MANDON, N; HAFFNER, T; KAHANEC, R; AUJER, J. High-performance ion-pair chromatography method for simultaneous analysis of alliin, deoxyalliin, allicin and dipeptide precursors in garlic products using multiple mass spectrometry and UV detection. **Journal of Chromatography A**, 991, 69–75, 2003.

BANGS, W. E; REINECCIUS, G. A. Influence of dryer infeed matrices on the retention of volatile flavor compounds during spray drying. **Journal of Food Science**, 47, 254 – 259, 1981.

BRASEQ – Brasileira de Equipamentos Ltda. **Manual de Instrução de Operação Viscosímetro Brookfield**. 2. revisão. 2000.

CAS – Chemical Abstracts Service. **About CAS**. CAS is the only organization in the world whose objective is to find, collect and organize all publicly disclosed substance information. Disponível em: <<http://cas.org/aboutcas/index.html>>. Acesso em: 05/2012.

CARDOSO, F. S. N. **Produção de microencapsulados de amido com recobrimento em leite fluidizado**. 2000. 76 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2000.

CARVALHO, J. S. R. **Encapsulamento de óleo essencial de *origanum virens* L. em matrizes de gelatina e gelatina/sacarose**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Alimentar, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2009.

CARGIL. **Dextrina**. Informações sobre dextrina. Disponível em: <<http://www.cargill.com/food/lat/pt/produtos/amidos-edextrinas/dextrina/index.jsp>>, Acesso em: 02/2012.

CASSAVA S.A (2011). **Boletim técnico**: CADEX 200, recebido em 14/03/2011.

CHUMPITAZ, L. D. A. **Microencapsulação de óleo essencial de laranja por atomização**. 1995. 95 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1995.

COPPI, A; CABINIAN, M; MIRELMAN, D; SINNIS, P. Antimalarial activity of allicin, a biologically active compound from garlic cloves. **American Society for Microbiology**, 50, 1731-1737, 2006.

COUMANS, W. J; KERKHOF, P. J. A. M; BRUIN, S. Theoretical and practical aspects of aroma retention in spray drying and freeze drying, **Drying Thechnology**, 12(1&2), 99-149, 1994.

CONSTANT, P. B. L; STRINGHETA, P. C. Microencapsulação de Ingredientes Alimentícios, **Boletim SBCTA**, Campinas, SP. 36(1), 12-18, jan.-jun. 2002.

DESAI. K. G. H; PARK, H. J. Recent Developments in Microencapsulation of Food Ingredients, **Drying Technology**, 23, (7), 1361-1394, 2005.

DIAN, N. L. H. M; SUDIN, N; YUSOFF, M. S. A. Characteristics of Microencapsulated Palm-Based Oil as Affected by Type of Wall Material, **Journal Science Food Agriculture**, 70, 422-426, 1996.

DUAS RODAS INDUSTRIAL Ltda. Jaraguá do Sul, SC. 2010.

DUTCOSKY, S. D. **Análise Sensorial de Alimentos**. 2. ed. Curitiba: Champagnat, 2007. 239 p.

FAVARO-TRINDADE, S. C; ROCHA, G. A. Revisão: Microencapsulação de Ingredientes Alimentícios, **Brazilian Journal of Food Technology**, 11, 2, 103-112, 2008.

FUCHS, M; TURCHIULI, C; BOHIM, M; CUVELIER, M. E; ORDONNAUD, C; PEYRAT-MAILLARD, M. N; DUMOULIN, E. Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidized bed agglomeration, **Journal of Food Engineering**, 75, 27-35, 2006.

FRANGE, R. C. C; GARCIA, M. T. J. Desenvolvimento de emulsões óleo de oliva/água: Avaliação da estabilidade física. **Revista de Ciências Básica e Aplicada**, 30(3), 263-271, 2009.

FRIBERG, S. E; LARSON, K. **Food Emulsions**. 3. ed. Estados Unidos: Marcel Dekker. 1997. 582 p.

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

GIBBS, B. F; KERMASHA, S; ALLI, I. MULLIGAN, C. N; Encapsulation in the Food Industry: a Review, **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, 50, 213-224, 1999.

GOUIN, S; Microencapsulation: Industrial Appraisal of Existing Technologies and Trends. **Trends in Food Science & Technology**, 15, 330–347, 2004.

GULLAPALLI, R. P; SHETH, B. B; Influence of an optimized non-ionic emulsifier blend on properties of oil-in-water emulsions. **Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, 48, 233–238, 1999.

HO, C-T; YU, T-H; LIN, L-Y. Contribution of non volatile flavor precursor of garlic to thermal flavor generation. **Developments in Food Science**, 37, 909-918, 1995.

INMET. Instituto Nacional de Meteorologia. **Estações Meteorológicas**. Estação: INDAIAL-A817, Registro: 18 UTC 05/09/2011. Apresenta dados da estação meteorológica. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/sonabra/maps/automaticas>>. Acesso em: 05/2011.

JAFARI, S. M; ASSADPOOR, E; HE, Y; BHANDARI, B. Encapsulation Efficiency of Food Flavours and Oils during Spray Drying, **Drying Technology**, 26, 816–835, 2008.

KIECKBUSCH, T. G; KING, C. J. Volatiles loss during atomization in spray drying, **AIChE Journal**, 26, 5, 718–725, 1980.

LI, Y; XU, S-Y; SUN, D-W. Preparation of powder with high allicin content by using combined microwave-vacuum and vacuum drying as well as microencapsulation, **Journal of Food Engineering**, 83, 76–83, 2007.

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

MASTERS, K. **Spray drying handbook**. 4. ed. New York: Halsted Press, a Division of John Wiley & Sons Inc, 1985. 696 p.

Mc CLEMENTS, D. J. **Food emulsions: principles, practice, and techniques**. 2. ed. Estados Unidos: CRC Press, 2005. 378 p.

MENDES, P. A. P. **Estudo do teor de alicina em alho**. 2008. 55 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Superior de Tecnologia e de Gestão, Instituto politécnico de Bragança, Bragança, 2008.

MIRON, T; BERCOVICI, T; RABINKOV, A; WILCHEK, M; MIRELMAN, D. Allicin: preparation and applications, **Analytical Biochemistry**, 331, 364–369, 2004.

MUNTERS BRASIL. Apresentação Solução Munters para *Spray dryer*, proposta técnica 11DHQ.ML.018. Curitiba, 04 março 2011. 14 slides. Apresentação em Power-point.

NEDOVIC, V; KALUSEVIC, A; MANOJLOVIC, V; LEVIC, S; BUGARSKI, B. An overview of encapsulation technologies for food applications, **Procedia Food Science**, 1, 1806–1815, 2011.

NORTE. Compton e Rivera SA. **Lecitina**. Apresenta dados do produto e processo de obtenção. Disponível em: <<http://www.norte-crsa.com/lecitina/mainsp.htm>>. Acesso em 02/2012.

OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V.; CORREA, M. A.; CERA, L. F. R.; FORMARIZ, T. P. Microemulsões: Estrutura e aplicação como sistema de liberação de fármacos, **Química Nova**, 27, 1, 13–138, 2004.

OXITENO. **Polissorbato 80**. Especificação comercial de produto acabado, Alkest TW 80K. Revisão: 20/00, ficha técnica, 1 f.. 2010.

POLAROME INTERNACIONAL USA. **Garlic**, Mexican type. Material safety data sheet, Reviewed on 2005, 3 f.. Jersey City, NJ07305/USA. 2005.

RÉ, M. I. Microencapsulation by Spray Drying. **Drying Technology**, 16, 6, 1195–1236, 1998.

REINECCIUS, G. A. Spray-drying of food flavors. **Drying Technology**, 22, 6, 1289–1324, 2004.

REINECCIUS, G. A. **Source book of flavors**. 2. Ed. New York: Chapman & Hall, 605–613, 1994.

REINECCIUS, G. A. COULTER, S. T. Flavor retention during drying. **Journal Dairy Science**, 58, 8, 1219–1223, 1969.

REINECCIUS, G. A.; BANGS, W. E. Spray Drying of Food Flavors. III. Optimum Infeed Concentrations for the Retention of Artificial Flavors. **Perfumer & Flavorist**, 9, 27–29, 1985.

ROUSSELOT. **Gelatina Rousselot**. Informações do processo de produção e características técnicas. Disponível em: <<http://www.rousselot.com/pt/informacoes-e-downloads/downloads/folheto/asset/-cd474f9a05/download.file>>. Acesso em: 02/2012.

ROUSSELOT. **Gelatina Rousselot 200 H 30**. Ficha técnica com descrição do produto, limites físico/químico/microbiológicos. Revisão: 4, Rispoa F. padrão, 001. 2009

SANTOS, A. B; FÁVARO-TRINDADE, C. S; GROSSO, C. R. F. Preparo e caracterização de microcápsulas de óleo resina de páprica obtidas por atomização. **Ciência e tecnologia de Alimentos**. Campinas SP. 25, 2, 322–326, abr-jun, 2005.

SANTELISAVALE. **Açúcar cristal**. Especificação técnica: Açúcar cristal tipo C2. revisão: 00, ficha técnica, 4 f.. 2009.

SHAHIDI, F; HAN, X-Q. Encapsulation of Food Ingredients. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 33, 6, 501-547, 1993.

HEINZMANN, B. M. Compostos com enxofre. In: **Farmacognosia**: da planta ao medicamento. 5. ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 2003. p. 741-763.

SOOTTITANTAWAT, A; YOSHII, H; FURUTA, T; OHKAWARA, M; LINKO, P. Microencapsulation by Spray Drying: Influence of Emulsion Size on the Retention of Volatile Compounds, **Journal of Food Science**, 68, 7, 2259–2262, 2003.

SOLAE. **Lecitina**. Apresenta informações sobre aplicação dos diversos tipos de lecitina disponíveis. Disponível em: <<http://www.solae.com/Soy-Ingredients/Lecithin.aspx>>. Acesso em: 02/2012.

YOSHII, H; SOOTTITANTAWAT, A; LIU, X-D; ATARASHI, T; FURUTA, T; AISHIMA, S; OHGAWARA, M; LINKO, P. Flavor release from spray-dried maltodextrin / gum arabic or soy matrices as a function of storage relative humidity, **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, 2, 55–61, 2001.

ZILBERBOIM, R; KOPELMAN, I. J; TALMON, Y. Microencapsulation by dehydrating liquid: Retention of paprika oleoresin and aromatic esters, **Journal of Food Science**, 51, 5, 1301–1306, 1986.

ZUIDAM, N. J; NEDOVIC, V. A. **Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing**. New York: Springer, 2009. 400 p.