

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE AGRONOMIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

LUCIDARCE MARTINS DA MATTA

**RETENÇÃO DO ÓLEO DE PEQUI EM MICROPARTÍCULAS
DE CONCENTRADO PROTÉICO DE SORO DE LEITE E
MALTODEXTRINA**

GOIÂNIA
2013

LUCIDARCE MARTINS DA MATTA

**RETENÇÃO DO ÓLEO DE PEQUI EM MICROPARTÍCULAS
DE CONCENTRADO PROTÉICO DE SORO DE LEITE E
MALTODEXTRINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Goiás, como exigência para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Orientador: Prof^o. Dr. Ângelo Luiz Fazani Cavallieri

Co-orientador: Prof^o. Dr. Edemilson Cardoso da Conceição

Linha de pesquisa: Propriedades físicas, químicas, biológicas, nutricionais e funcionais de alimentos.

Projeto de Pesquisa: Processos de encapsulação para preservação de componentes alimentícios nutraceuticos e elaboração de alimentos funcionais (Projeto número 474384/2010-1).

GOIÂNIA
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

LUCIDARCE MARTINS DA MATTA

**RETENÇÃO DO ÓLEO DE PEQUI EM MICROPARTÍCULAS
DE CONCENTRADO PROTÉICO DE SORO DE LEITE E
MALTODEXTRINA**

Dissertação DEFENDIDA e APROVADA em 25 de fevereiro de 2013, pela Banca
Examinadora constituída pelos membros:

Prof^o. Dra. Renata Valeriano Tonon
Membro - Engenharia de Alimentos
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA

Prof^a. Dra Maria Ássima Bittar Gonçalves
Membro - Engenharia de Alimentos
Universidade Federal de Goiás

Prof^o. Dr. Edemilson Cardoso da Conceição
Co-orientador - Farmácia
Universidade Federal de Goiás

Prof^o. Dr. Ângelo Luiz Fazani Cavallieri
Presidente da Banca
Universidade Federal de Goiás

DEDICATÓRIAS

Trabalho de muita força e iniciativa sempre tem a quem dedicar....

Primeiro, ao Grande e Todo Poderoso Deus, que me forneceu força e paciência nos diversos momentos de angústia e desequilíbrio ao longo desses dois anos de Pós Graduação.

Sem hipocrisia, a mim, pela constante motivação em executar o trabalho que fora proposto este curso e em colaborar com os meus colegas, sejam da Farmácia ou da C&TA, nos momentos oportunos durante todo esse tempo.

Aos meus orientadores, Ângelo Luiz e Edemilson Cardoso, pela intensa confiança e por terem acreditado na minha capacidade de alcançar e a meta colocada. Ao primeiro, pelo grande possibilidade de aprendizado nas rotinas científica e acadêmica. Ao segundo, por estar presente nas ocasiões de impaciência para mostrar que a calma seria o melhor caminho para solução.

Aos meus pais, Darcisio e Lucilene da Matta, pela grande força e apoio que foram dados a mim, e os muitos momentos de declaração orgulho por esta filha cheia de defeitos.

Ao meu amor, Tulio Tkatchuk, pela intensa e constante demonstração de orgulho, aliadas ao interesse e a preocupação com o meu futuro profissional e acadêmico.

Aos meus sobrinhos, Larissa e Lorenzo da Matta, pelo amor incondicional e as risadas repletas de alegria a cada domingo.

Aos meus irmãos, Darcileno e Darcilucy da Matta, embora com tímidas demonstrações, curtiram as fotos de Simpósio e outras apresentações no *Facebook* e apontaram mais sucesso e orgulho.

A minha eterna irmã de coração e alma, Mirtza Fúlvia, que nos diversos momentos de dúvida foi compreensiva e presente, demonstrando preocupação com a intensa rotina e estando presente para nossas “conversas cabeças” em laboratório ou por telefone.

Às minhas Avós, Iraci e Sebastiana (*in memoriam*), que embora não estejam presentes, deixaram legado de postura que certamente compõe cada atitude em prol da realização de todo objetivo de minha vida.

À minha irmã de orientação, Pamela Cristina, pela brava demonstração de coragem, mostrando que nada é impossível quando se acredita em Deus e tem amigos ao seu redor.

E sem falta, à minha Monalisa, incansável companheira mesmo nas noites de insônia.

Sempre serei agradecida de coração, todavia, faço questão de apontar nessas breves linhas a quem digo o “*Muito Obrigada!*”...

Ao Todo e Poderoso Deus, pela minha saúde e a dos meus familiares, em especial, coloco diante Dele a recuperação de meu pai, pedindo que seja contínua a constante. Digo Glória a ti, Senhor!

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro concedido ao Projeto nº473984/2010-1 que custeou a execução dessa pesquisa.

À CAPES, pela concessão de bolsa essencial para o suprimento das necessidades do dia a dia do curso.

À UFG, que desde a minha graduação vem proporcionando oportunidades de crescimento profissional, abrigando o único curso de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Centro-Oeste.

À equipe de pesquisa do Laboratório de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação da Faculdade de Farmácia, em especial ao Prof^o. Dr. Edemilson, pela concessão do local de trabalho, incluído os equipamentos. Destaco os colegas do Mestrado da Farmácia: Natasha, Priscila, Leandra, Jordana, Gerlon e Maria Juíva, que foram por vários meses, companheiros de trabalho em laboratório nos fins de semana e feriados.

Ao Ângelo Luiz, pela confiança em delegar atividades de responsabilidade de uma “líder” temporária do Grupo de Pesquisa recém nascido e pela compreensão da impossibilidade de ausentar-me de Goiânia nos momentos nos quais meu pai precisava de minha presença próxima a ele.

Ao Edemilson, pelo carinho de ter recebido e me incluído no grupo de seus alunos, sem houvesse distinção, mesmo nas situações de broncas e pela confiança em mim, enxergando a minha a capacidade de operar e, assim como ele, ter cuidado e zelo no uso do atomizador.

Aos professores Nelson e Inês, do Laboratório de Métodos de Extração e Separação (Lames) pela parceria de trabalho com prof^o. Ângelo que proporcionou resultados para este estudo e que acredito perpetuará para futuros estudos.

Ao meu pai, Darcisio da Matta, que foi o construtor das caixas prestas utilizadas no estudo de estabilidade oxidativa desse trabalho.

Aos padrinhos da Pamela Cristina, que nos receberam em sua casa em Campinas para que eu fosse participar do Slaca na Unicamp em 2011. E, mais: levando-nos para tomar aquele maravilhoso sorvete nessa cidade.

À Mirtza Fúlvia, que gentilmente emprestou-me uma pipeta automática de volume regulável imediatamente após tê-la comprado.

À Lara Bueno e a Pamela Cristina, que foram companheiras de almoço, de coleta de manga para sobremesa e de soneca durante as férias na Tecnologia de Alimentos enquanto ainda executávamos nossos experimentos.

Às garotas IC's, Mariana, Lorena e Juliana, que me ajudaram nos momentos certos e, tenho certeza: são garotas de futuro!

Ao pai do Tulio, Simão Tkatchuk, pelo constante interesse no meu curso e disposição colocada caso eu precisasse de ajuda.

Aos técnicos dos vários laboratórios da Tecnologia de Alimentos, Ana Paula e Deivis, porque admito: eles tiveram muita paciência comigo!

Aos demais amigos e colegas do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos/UFG.

“Porque nada podemos contra a verdade, senão pela verdade”

2 Corintios 13:8

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi microencapsular o óleo de pequi em concentrado protéico de soro de leite e maltodextrina utilizando a técnica de atomização ou “*spray drying*”, estudando as variáveis de processo de microencapsulação envolvidas na técnica e, posteriormente, avaliar a estabilidade das microcápsulas de óleo de pequi produzidas na condição otimizada determinada no estudo de processo de microencapsulação pelas isotermas de sorção, transição vítrea e estabilidade térmica. O estudo do processo de produção de microcápsulas de óleo de pequi em maltodextrina dextrose equivalente 4-7 e concentrado protéico de soro de leite por atomização foi realizado utilizando o delineamento composto central rotacional completo. As variáveis independentes foram a pressão de atomização (2,6 – 5,5 bar) e a temperatura de entrada (136 – 165 °C) e as respostas o diâmetro médio, o rendimento e a eficiência de encapsulação. As isotermas de sorção foram determinadas por gerador de isotermas nas temperaturas de 20°C, 30 °C e 40 °C; a temperatura transição vítrea foi medida por Calorimetria Diferencial Exploratória e a estabilidade térmica por Termogravimetria. O óleo de pequi utilizado apresentou perfil de ácidos graxo monoinsaturados, sendo que apresentava mais de 50% de ácido oléico e estabilidade térmica a temperaturas máximas de 220 °C. O estresse fotooxidativo aplicada na avaliação da estabilidade do óleo de pequi produziu processos oxidativos de modo que houve degradação de β -caroteno e produção de peróxidos e aldeídos, produtos do processo oxidativo lipídica. O óleo de pequi exposto diretamente ao estresse apresentou redução da entalpia de cristalização em comparação ao branco, sugerindo que a calorimetria diferencial exploratória pode ser uma análise útil para verificação do estágio oxidativos de produtos lipídicos. O aumento da temperatura de entrada conduziu ao aumento da eficiência de encapsulação e redução no rendimento de processo. As microcápsulas apresentaram formatos e superfícies, respectivamente, esféricos e com enrugamentos e ausência de poros; exibiram semelhantes capacidades de adsorverem água nas temperaturas avaliadas, sendo diferentes entre o intervalo $0,4 < A_w < 0,6$ onde essa capacidade foi maior com o aumento da temperatura. O modelo GAB foi o que melhor ajustou-se para as isotermas obtidas nas temperaturas de 20 °C e 30 °C, enquanto, em 40 °C melhor ajustou-se o modelo de Oswin. As temperaturas de transição vítrea das microcápsulas $T_{on} = -22,5$ °C e $T_{off} = -2,5$ °C. A microcápsula de óleo de pequi possui estabilidade térmica até 180°C.

Palavras-chave: óleo de pequi; micropartículas; spray drying; isotermas de sorção; transição vítrea;

RETENTION OF PEQUI OIL IN MICROPARTICULES OF WHEY PROTEIN CONCENTRATE AND MALTODEXTRIN

ABSTRACT

The main objective of this study was to microencapsulate pequi oil in whey protein concentrate (WPC) and maltodextrin by spray drying, studying the variables of the microencapsulation process and subsequently to evaluate the stability of the microcapsules of pequi oil by sorption isotherms, glass transition temperature and thermal stability. The study of the production process of microcapsules of pequi oil, maltodextrin DE4-7 and WPC by atomization was conducted using a design of central composite rotational complete. The independent variables were atomization pressure (2.6 - 5.5 bar) and inlet temperature (136-165 °C) and the responses were mean diameter, yield and encapsulation efficiency. Microcapsules intended for the stability study were produced following process conditions: inlet temperature 170 °C, 4 bar atomizing pressure, compressed air flow, air drying and feeding, 2.4 m³.h⁻¹, 270 m³. h⁻¹ and 120.0 mL.h⁻¹, respectively. The sorption isotherms were determined by generating isotherms at temperatures of 20 °C, 30 °C and 40 °C, the glass transition temperature was measured by DSC and thermal stability by TG. Pequi oil used had a monounsaturated fatty acid profile, with over 50% oleic acid, and thermal stability at temperatures of maximum 225 °C. Increasing the inlet temperature led to increased encapsulation efficiency and reduction in process yield. The microcapsules have a spherical shape and their surfaces showed no pores and roughness, having similar capacity to absorb water at temperatures evaluated, being different between 0.4 <Aw <0.6. The GAB model was the best fit for the isotherms obtained at temperatures of 20 °C and 30 °C, while at 40 °C adjusted to the better model Oswin. The transition temperatures of the microcapsules T_{on} = -22.5 °C and T_{off} = -2.5 °C. The microcapsule of pequi oil has thermal stability up to 180 °C.

Keywords: pequi oil, microparticles, spray drying, sorption isotherms, glass transition

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 2

Figura 1 – Mudança de embalagens do óleo de pequi adquirido da Empresa Cerrado Goiano. Fonte: Próprio Autor.....	39
Figura 2 – Fluxograma da caracterização do óleo de pequi usado no estudo do processo de microencapsulação desse produto	40
Figura 3 - Caixa preta construída em madeira tipo MDF para o estudo de estabilidade frente a estresse foto oxidativo do óleo de pequi.....	41
Figura 4 - Estudo da estabilidade fotoxidativa de óleo de pequi.....	48
Figura 5 - Quantificação de peróxidos formados durante o tempo de armazenamento em condições aceleradas de oxidação fotoxidativa de óleo de pequi.....	50
Figura 6 - Índices de p-anisidina determinados para óleo de pequi submetido ao estudo de fotoxidação.	51
Figura 7 - Teores de β -caroteno do óleo de pequi submetido ao estresse fotoxidativo.....	52
Figura 8 - Curvas de cristalização determinada pela técnica DSC Cooling para óleo de pequi submetido ao estresse fotoxidativo. (A) Óleo T=0; (B) Óleo Controle T=28 dias; (C) Óleo Não Controle T=28 dias;	54
Figura 9 – Curvas de estabilidade térmica TG/DTG do óleo de pequi submetido ao estresse fotoxidativo. (A) Nitrogênio; (B) Ar atmosférico;	57
Figura 10 - Curva de estabilidade Térmica TG do óleo de pequi submetido ao estresse fotoxidativo. (A) Óleo T=0; (B) Óleo Controle T=28 dias; (C) Óleo Não Controle T=28 dias;	59
Figura 11 - Curva de escoamento do óleo de pequi	60

Capítulo 4

Figura 1 - Fluxograma do estudo de estabilidade oxidativa das microcápsulas de óleo de pequi por spray drying em concentrado protéico de soro de leite e maltodextrina DE 4-7.	71
Figura 2 - Isotermas de adsorção de água das microcápsulas de óleo de pequi em concentrado proteico de soro de leite e maltodextrina determinadas a 20°C, 30°C e 40°C.	77
Figura 3 - Isotermas de adsorção do pó de microcápsulas de óleo de pequi para os modelos GAB, BET, BRUNAUER e OSWIN a 20°C.	79
Figura 4 - Curvas DSC da microcápsula de óleo de pequi, do concentrado protéico de soro de leite (WPC) e da maltodextrina (MD DE 4-7).	80

Figura 5 - Curva de estabilidade térmica TG/DTG do pó de microcápsulas de óleo de pequi em WPC e maltodextrina.....	81
Figura 6 - Curvas de estabilidade térmica TG/DTG do concentrado protéico de soro de leite (A) e da maltodextrina DE4-7 (B).....	82

Anexo C

Figura 1 - Isotermas de adsorção do pó de microcápsulas de óleo de pequi para os modelos GAB, BET, BRUNAUER e OSWIN a 30°C.	93
Figura 2 - Isoterma de adsorção do pó de microcápsulas de óleo de pequi para os modelos GAB, BET, BRUNAUER e OSWIN a 40°C.	93

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo 1

Tabela 1- Composição química e valor nutricional da polpa e da amêndoa de pequi¹ 20

Tabela 2 - Perfis de ácidos graxos de óleo da polpa de pequi 22

Capítulo 2

Tabela 1 - Caracterização físico-química do óleo de pequi..... 47

Tabela 2 - Perfil de ésteres de ácidos graxos do óleo de pequi antes e após o estresse fotoxidativo..... 48

Tabela 3 - Propriedades térmicas obtidas de DSC cooling do óleo de pequi armazenado em condições de estresse fotoxidativo. 55

Tabela 4 - Viscosidades médias aparente do óleo de pequi submetido ao estresse fotoxidativo.
..... 60

Capítulo 5

Tabela 1 - Ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de pequi..... 76

Tabela 2 - Parâmetros dos ajustes dos modelos isotermas de adsorção das microcápsulas de óleo de pequi, os coeficientes de correlação (R^2) e os erros médios relativos (%E)..... 78

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	15
<u>CAPÍTULO 1</u> - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
PEQUI	19
1. Óleo de pequi	20
MICROENCAPSULAÇÃO	24
2. Material encapsulante ou revestimento	25
3. Microencapsulação por <i>spray drying</i>	27
OBJETIVO	29
4. Objetivos específicos	29
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30
<u>CAPITULO 2</u> - ESTRESSE FOTOOXIDATIVO DO ÓLEO DE PEQUI: ANÁLISES TÉRMICAS E COMPORTAMENTO REOLÓGICO	35
RESUMO	36
ABSTRACT	36
INTRODUÇÃO	36
MATERIAL E METODOS	38
1. Material	38
2. Delineamento experimental	39
3. Métodos.....	40
3.1. Caracterização do óleo de pequi.....	40
3.2. Estresse fotooxidativo	41
4. Análises	42
4.1. Determinação do perfil de ésteres de ácidos graxos	42
4.2. Ácidos graxos livres	43
4.3. Índice de Iodo.....	43
4.4. Índice de saponificação	43
4.5. Determinação do teor de β -caroteno	43
4.6. Índice de peróxido.....	44
4.7. Valor de p-anisidina.....	44
4.8. Densidade relativa.....	45

4.9.	Ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial de Congelamento (DSC Cooling)	45
4.10.	DTG/TG.....	45
4.11.	Análises Reológicas	45
5.	Análises Estatística	46
RESULTADOS E DISCUSSÃO		46
1.	Estabilidade Oxidativa	47
1.1.	Valor de peróxido	49
1.2.	Valor de p-anisidina.....	50
1.3.	Teor de β -caroteno.....	51
2.	Calorimetria Exploratória Diferencial de Congelamento (DSC Cooling).....	53
3.	Termogravimetria (TG) /Termogravimetria Derivada (DTG).....	56
4.	Comportamento Reológico	60
CONCLUSÃO.....		61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		62
<u>CAPÍTULO 3 - EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO DE MICROENCAPSULAÇÃO DO ÓLEO DE PEQUI EM CONCENTRADO PROTÉICO DE SORO DE LEITE E MALTODEXTRINA POR <i>SPRAY DRYING</i></u>		<u>64</u>
<u>CAPÍTULO 4 – “MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO DE PEQUI EM CONCENTRADO PROTÉICO DE SORO DE LEITE (WPC) E MALTODEXTRINA”</u>		<u>65</u>
<u>CAPÍTULO 5 - DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ÁGUA E TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA DAS MICROCÁPSULA DE ÓLEO DE PEQUI</u>		<u>66</u>
RESUMO.....		67
ABSTRACT		67
INTRODUÇÃO		67
MATERIAL E MÉTODOS		70
1.	Material	70
2.	Delineamento Experimental.....	71
3.	Métodos.....	72
3.1.	Preparo da Emulsão	72
3.2.	Processo de produção das microcápsulas por <i>spray drying</i>	72
3.3.	Determinação das Isotermas de Sorção.....	72
3.4.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	72

3.5.	Termogravimetria (TG)/ Derivada Termogravimetria (DTG).....	73
4.	Análises	73
4.1.	Determinação do perfil ésteres de ácidos graxos do óleo de pequi	73
4.2.	Modelagem matemática das isotermas de sorção	74
RESULTADOS E DISCUSSÃO		75
1.	Isotermas de sorção	76
2.	Ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	79
3.	Termogravimetria (TG) / Derivada Termogravimetria (DTG).....	81
CONCLUSÃO.....		83
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS.....		84
CONCLUSÃO GERAL		88
ANEXO A		90
ANEXO B.....		91
ANEXO C.....		93

INTRODUÇÃO

Atualmente, a preocupação com a saúde e com melhor qualidade de vida, tem levado a população mundial a uma crescente demanda por alimentos que exibam características funcionais. Em função disso, a atual preocupação da indústria alimentícia é ampliar a oferta de alimentos no mercado que apresentem altos teores de substâncias que possuam atividade antioxidante e ácidos graxos insaturados. Conseqüentemente, isso tem impulsionado pesquisas científicas em prol do desenvolvimento tecnológica que apresentem opções que atendam a necessidade industrial.

Ácidos graxos insaturados e carotenóides são compostos que apresentam propriedades benéficas à saúde porque são substâncias relacionadas a prevenção de doenças. A ingestão de ácidos graxos insaturados (PUFA, *Polyunsaturated Fatty Acids*), especialmente, de ácidos graxos essenciais é altamente recomendada pela prevenção dos riscos de doenças coronarianas, como hipertensão e colesterol alto. Semelhante aos ácidos graxos insaturados, os carotenóides apresentam benefícios à saúde, em função das atividades antioxidantes que desempenham no organismo.

Alimentos que apresentam ácidos graxos PUFA e substâncias antioxidantes estão sendo estudados e caracterizados para que possam ser oferecidos ao mercado consumidor. Embora seja um produto regional e sazonal, óleo extraído do pequi, fruto do pequizeiro árvore típica do Cerrado, desponta como um potencial ingrediente das indústrias alimentícia, farmacêutica e de cosmético, devido a sua qualidade de ácidos graxos monoinsaturados e carotenóides, respectivamente, com destaque para o ácido oléico e o β -caroteno.

As insaturações e ciclizações presentes nas cadeias carbônicas dos ácidos graxos e dos carotenóides, também relacionadas aos benefícios à saúde, oferecem instabilidade oxidativa aos alimentos que os contém. Quando esses alimentos são processados e armazenados em condições não controladas de temperatura e luz, é considerável a possibilidade de ocorrerem alterações sensoriais indesejáveis, como odor e aroma de ranço, oriundas dos processos oxidativos. Ou seja, se empregados como ingredientes no desenvolvimento ou melhoria de formulações alimentícias, também podem ser facilmente oxidados durante o processamento e o armazenamento levando a deterioração nas qualidades sensorial e nutricional das formulações desenvolvidas.

A proteção de compostos que exibam instabilidade oxidativa está sendo demonstrada em muitas pesquisas, através do processo de microencapsulação. Neste processo físico, o material facilmente oxidado (material de recheio ou núcleo) é envolvido por uma matriz homo ou heterogênea (material de parede ou revestimento). A encapsulação confere proteção ao material de recheio inibindo ou reduzindo o processo oxidativo, preservando sabor e aroma e, a qualidade nutricional (DIAS, 2009; UBBINK; KRÜGER, 2006). Além da proteção, a encapsulação confere estabilidade, solubilidade, permite que haja controle da liberação do material de recheio e transforma ingredientes líquidos em sólidos permitindo que sejam utilizados em matrizes de alimentos de baixa umidade.

O processo de secagem por atomização ou *spray drying* apresenta resultados positivos na microencapsulação de óleos e vem sendo mais utilizado (ANWAR; KUNZ, 2011; DRUSCH; MANNINO, 2009; JYOTHI et al., 2010; ROCHA; FÁVARO-TRINDADE; GROSSO, 2011; TONON; GROSSO; HUBINGER, 2011). Neste processo, os materiais passam por atomização seguida da secagem pelo contato com o ar quente em circulação. As temperaturas de entrada e de saída do ar atomizante, a pressão de atomização, as taxas de fluxo de alimentação e do ar atomizante são as características do processo que podem exibir efeito sobre a formação das microcápsulas e, conseqüentemente, sobre as características físicas das micropartículas, como morfologia e diâmetro.

A escolha do material de parede constitui uma etapa de suma importância no processo de retenção de compostos instáveis em micropartículas por atomização ou *spray drying*. Diversos materiais podem ser utilizados como revestimento para a microencapsulação de óleos, como polissacarídeos, proteínas e fibras solúveis. A maltodextrina, derivado da hidrólise ácida do amido de milho, e a proteína do soro de leite são materiais que tem sido amplamente empregados nos estudos de microencapsulação de óleos por *spray drying*. Quando usados em combinação, os resultados alcançados de proteção e estabilidade oxidativa encontrados na literatura mostram serem mais eficientes aos comparados quando empregados isoladamente.

Diante da baixa estabilidade oxidativa do óleo de pequi, a microencapsulação é vista como um processo que pode fornecer a este produto estabilidade oxidativa durante o desenvolvimento, processamento e o armazenamento de formulações alimentícias, permitindo uma ampliação do uso do óleo de pequi nos processos produtivos da indústria de alimentos. Portanto, o objetivo geral deste estudo foi microencapsular o óleo de pequi em concentrado protéico de soro de leite (WPC) e maltodextrina utilizando a técnica de atomização ou “*spray drying*”. Avaliou-se o processo de retenção do óleo de pequi utilizando o delineamento

composto central rotacional completo (DCCR) de forma a determinar os efeitos da temperatura de entrada do ar de secagem e da pressão de atomização sobre o rendimento de processo, a eficiência de encapsulação e o diâmetro das micropartículas de óleo de pequi produzidas. Adicionalmente, foram avaliadas as isotermas de sorção e a estabilidade térmica das micropartículas de óleo de pequi produzidas na condição otimizada de processo de retenção estudado no delineamento proposto.

Para fins de organização e práticas didáticas, esta dissertação foi estruturada em 5 (cinco) capítulos, conforme segue descrito:

- O Capítulo 1 apresenta uma revisão bibliográfica que aborda as informações científicas sobre o óleo de pequi e o processo de microencapsulação pela técnica de *spray drying*.
- O Capítulo 2 mostra a caracterização físico-química do óleo de pequi e a aplicação de condição de estresse fotooxidativo sobre ele para detecção de possíveis alterações na estabilidade térmica, por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e Termogravimetria (TG), e no comportamento reológico do óleo.
- O Capítulo 3 apresenta o estudo da retenção do óleo de pequi em micropartículas de concentrado protéico de soro de leite e maltodextrina produzidas pela técnica de atomização. Esse estudo foi realizado seguindo o delineamento composto central rotacional completo para avaliação dos efeitos da temperatura de entrada do ar de secagem e da pressão do ar de atomização sobre o rendimento de processo, a eficiência de encapsulação e o diâmetro das micropartículas. Mediante a condição otimizada foi realizada a validação dos modelos obtidos.
- O Capítulo 4 apresenta a Patente número BR 10 2010 0323028 depositada no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI).
- Capítulo 5 apresenta o estudo de isotermas de sorção e avaliação da estabilidade térmica das micropartículas de óleo de pequi produzidas nas condições de processo validadas mediante o modelo predito no Capítulo 3.

CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

PEQUI

O pequizeiro é uma planta arbórea pertencente à família *Caryocaraceae*, ao gênero *Caryocar* difundido na América do Sul e que possui mais de vinte espécies (SENA et al., 2010; FACIOLI, 1996). No Brasil, as espécies *Caryocar brasilienses* Camb. e *Caryocar coriaceum* Wittn. são encontradas no bioma Cerrado que ocupa os territórios dos estados de Amazonas, Pará, Maranhão, Piauí, Goiás, Bahia, Ceará, São Paulo e Minas Gerais (AQUINO et al., 2009; FACIOLI, 1996).

O pequi é reconhecido pelo valor socioeconômico e pela grande aceitabilidade da população das regiões Centro Oeste, Nordeste e do Norte do país. O fruto, muitas vezes, é a principal fonte de renda das famílias que sobrevivem do extrativismo dessas regiões, sendo empregado na complementação alimentar, na medicina tradicional e na produção de óleo vegetal que é aplicado na elaboração de alimentos e de cosméticos (PIANOVSKI et al. 2008).

Segundo o Centro de Abastecimento de Goiás (Ceasa, 2012), em 2011 a quantidade de pequi comercializada no Centro foi superior a 5 500 toneladas do fruto, sendo que a contribuição na oferta do estado de Goiás foi de quase 40% desse montante, sendo os municípios de Montes Claros de Goiás e Santa Terezinha de Goiás os maiores produtores. De novembro a abril do mesmo ano, o pequi foi negociado no centro ao valor médio de R\$ 625,00/tonelada, logo, o comércio do fruto produziu um faturamento superior a 3,4 milhões de reais.

A polpa carnosa e a amêndoa são as porções consumidas do pequi (SOUZA et al., 2007): a primeira é amplamente consumida em pratos culinários, como galinhada com pequi e torta de pequi (CARVALHO, 2008), no preparo de suco, sorvete, licor, geléia (ROESLER et al., 2008) e a segunda consumida após ser torrada (RABELO et al., 2008). Segundo Rodrigues (2005), o pequi apresenta características sensoriais bastante apreciadas pelos consumidores, como cor, aroma, textura e aparência. E o autor ainda enfatiza o perfil e os teores significantes de nutrientes que esse fruto apresenta, dando potencial a sua utilização.

A polpa e a amêndoa de pequi apresentam altos valores energéticos atribuídos aos seus elevados teores de óleo (Tabela 1). Além de ser uma fonte oleaginosa, a polpa de pequi é fonte de fibra alimentar e estando desidratada pode substituir parcialmente a farinha de trigo na formulação de biscoitos (MEDEIROS, 2009).

Tabela 1- Composição química e valor nutricional da polpa e da amêndoa de pequi¹

Constituintes	Polpa ²	Polpa ³	Amêndoa ⁴
Umidade (%)	56,56	41,50	8,68
Lipídeos (%)	63,3	57,10	56,40
Proteínas (%)	4,6	5,12	27,67
Carboidratos (%)	16,9	19,57	9,12
Cinzas (%)	1,1	1,08	4,40
Fibra alimentar (%)	14,1	17,13	2,41
Valor energético (kcal.100g ⁻¹)	655,7	612,66	654,76

¹Caracterização de composição química e valor nutricional realizada em base seca (bs);

Valores adaptados de ²SANTOS et al. (2010), de ³Medeiros (2009) e de ⁴Lima et al. (2007)

Avaliando o teor lipídico e os perfis químicos de pequis coletados em seis regiões do estado de Goiás, Mariano-da-silva et al. (2009) verificaram variação no teor lipídico da polpa do fruto de 55 g.100g⁻¹ a 59 g.100g⁻¹ e que os frutos coletados apresentavam nitrogênio, potássio, cobre, ferro, manganês e zinco em grandes quantidades. Os autores ainda afirmam que não houve variação dos valores entre as regiões avaliadas, devido à alta tendência de homogeneidade das espécies vegetais promovida pela destruição do Bioma Cerrado, que tem conduzido à uniformização das características químicas e físicas dos solos e, consequentemente, dos vegetais.

Outra característica importante da polpa de pequi é o alto teor de carotenóides, que também são os principais pigmentos responsáveis pela coloração da polpa (WAGNER; WARTHESEN, 1995). Lima et al. (2007) determinaram que no pequi a concentração de carotenóides totais está em torno de 7,25mg.100g⁻¹. Quanto à identificação de carotenóides, Azevedo-Meleiro e Rodriguez-Amaya, 2004 mostraram que os principais carotenóides do pequi são violaxantina, luteína e zeaxantina, β -criptoxantina, β -caroteno e neoxantina.

1. Óleo de pequi

O óleo de pequi é obtido, unicamente, da extração dos frutos do pequizeiro e constituído de glicerídeos de ácidos graxos (Brasil, 2005). Em seu estudo, Rodrigues (2011) denomina o produto obtido da extração do pequi como sendo “azeite” alegando que o produto não passa pelo processo de refino para desodorização e despigmentação. Entretanto, segundo a Resolução RDC n° 270 de 2005 (Brasil, 2005), o termo “azeite” deve ser empregado para denominar o produto obtido do fruto das oliveiras e, ainda, o divide entre virgem e refinado. O azeite de dendê é a exceção permitida pela mesma Resolução citada, para a designação dada somente ao óleo bruto obtido da extração da palma (*Elaeis guineenses* Jacq.).

O óleo de pequi tem se destacado como matéria prima para as indústrias alimentícia e farmacêutica em função da excelente qualidade associada aos altos teores de ácidos graxos monoinsaturados e de carotenóides. Todavia, grande parte da produção de óleo de pequi ainda é realizada por pequenos produtores ou cooperativas que utilizam a tecnologia de extração artesanal que apresenta baixa produtividade.

A fervura é a tecnologia empregada para promover a extração do óleo de pequi (RODRIGUES, 2011; AQUINO et al., 2009). Após a retirada da casca, os frutos são colocados para cozinhar por 40 minutos em água que é retirada após o tempo de fervura para que o fruto esfrie. Então, os frutos são colocados em outro recipiente onde será realizado o processo de maceração manual em pilão onde a polpa é separada do fruto. Durante esse processo, água gelada é adicionada em pequenas quantidades para que o óleo seja facilmente separado na forma de gordura, que é levado a fervura para a eliminação do restante da água, seguido de filtração e envase em garrafas. O rendimento do processo é de 2 litros de óleo para cada 100 dúzias de pequi e, o tempo de produção é de 10 horas por litro de óleo.

A extração da polpa e do óleo de pequi em escala industrial patenteada (GONÇALVES, 2005) consiste na prensagem dos frutos seguido de uma centrifugação. Os frutos são descascados, cozidos e colocados na prensa mecânica para obtenção de polpa, óleo e espinhos. Os espinhos são separados por centrifugação, a polpa e óleo ficam no sobrenadante sendo separados fisicamente.

O perfil de ácidos graxos presente no óleo da polpa de pequi apresenta diferenças nas proporções de saturados e insaturados em função das características do solo onde a árvore está plantada e, também, do processo de extração do óleo. Avaliando os ácidos graxos de pequi adquirido de três regiões próximas ao Distrito Federal, Lopes et al., (2012) determinaram teores de ácidos graxos insaturados e de saturados acima de 57% e 42%, respectivamente, no óleo extraído por solventes da polpa de pequi. Enquanto, Rodrigues (2011) analisando o óleo de pequi extraído por fervura e adquirido de Cooperativa determinou que o óleo apresentava pouco mais de 52% de ácidos graxos insaturados e 37% de saturados..

De maneira geral, o óleo de pequi apresenta altos de teores dos ácidos graxos palmítico (maior que 35%) e oléico (maior que 49%) e baixíssimos teores de ácido linolênico (Tabela 2), perfil interessante para as indústrias de alimentos devido a maior estabilidade oxidativa frente ao aquecimento.

Tabela 2 - Perfis de ácidos graxos de óleo da polpa de pequi

Ácidos Graxos		Composição (%)			
		Lopes et al. (2012) ¹	Rodrigues (2011) ²	Deus (2008) ¹	Aquino (2007) ¹
Mirístico	C14:0	0,11	0,09	0,2	0,09
Palmitico	C16:0	39,02	35,07	41,1	41,55
Palmitoléico	C16:1	0,83	0,07	0,5	1,11
Estearico	C18:0	2,04	2,19	1,90	2,52
Oléico	C18:1	53,5	49,84	54,2	52,90
Linoléico	C18:2	2,87	1,85	1,0	1,10
α -Linolênico	C18:3	0,37	-	0,3	0,24
Araquídico	C20:0	0,22	0,19	0,2	0,19
Gadoléico	C20:1	0,22	0,88	0,2	0,15

¹Quantificação realizada em óleo extraído por Soxhlet usando hexano como solvente;

²Valores obtidos de óleo adquirido de Cooperativa, extraído por fervura;

Garcia et al. (2007) avaliaram a estabilidade térmica dos óleos de amburana, baru e polpa de pequi por análises termogravimétricas (TG) e concluíram que o óleo da polpa de pequi apresenta a menor estabilidade térmica dentre os óleos analisados nas condições de ar atmosférico, em virtude de sua composição dos ácidos graxos monoinsaturados, portanto, dando a menor estabilidade térmica ao óleo.

O setor de cosméticos também utiliza o óleo de pequi como matéria prima para a produção de emulsões, tanto pela presença de ácido oléico quanto pelos carotenóides (DEUS, 2008). Para Pianovski et al. (2008), o fator que valoriza o óleo de pequi como matéria prima para a indústria de cosméticos no preparo de emulsões é a presença de carotenóides que promovem proteção da pele impedindo a lipoperoxidação, ou seja, a formação de radicais livres e, conseqüentemente, retardando envelhecimento cutâneo.

Carotenóides são considerados um grande grupo de pigmentos encontrados na natureza: plantas, algas, fungos bactérias e em alguns animais. Em grande parte, são moléculas hidrofóbicas que interagem com a parte lipídica das células, aspecto que justifica serem encontrados nos óleos extraídos dos vegetais. Os carotenóides são divididos em carotenos, hidrocarbonetos, e carotenóides oxidados com grupos como hidroxilas (UENOJO; MARÓSTICA JUNIOR; PASTORE, 2007).

Precursor da vitamina A, o β -caroteno é o carotenóide responsável pela pigmentação característica do óleo de pequi e age como um antioxidante natural presente no óleo. Sua cadeia carbônica apresenta insaturações e ciclizações fornece a capacidade sequestrar o oxigênio atmosférico evitando que ocorra o processo oxidativo do óleo. Outra função do β -caroteno é a fotoproteção de componentes do óleo de pequi.

Ribeiro et al. (2012) avaliaram os teores de carotenóides totais de óleo de pequi extraído através dos métodos de solventes (éter etílico e acetona), de cozimento e de prensagem da polpa do fruto. Conforme relatado pelos autores, os maiores teores de carotenóides totais foram encontrados nos óleos extraídos por meio do emprego de solventes sendo que, o éter etílico apresentou-se mais eficiente do que a acetona. O β -caroteno é o principal carotenóide encontrado no óleo de pequi, atingindo 50% do conteúdo total. Ribeiro et al. (2012) explica ainda que o maior teor de β -caroteno é obtido com a exposição do óleo temperaturas baixas durante o processo de extração, pois, esta condição favorece a preservação dos carotenóides no óleo.

Assim como ácidos graxos polinsaturados são indicados por vários estudos científicos como compostos benéficos na prevenção de doenças, os carotenóides também são apontados como compostos eficientes na prevenção de cânceres, doenças de coração e no tratamento de feridas e ainda por possuírem ação anti-inflamatória (OLIVEIRA et al., 2010). Tais propriedades fitoterápicas associadas aos carotenóides são atribuídas à capacidade antioxidante que esses compostos exibem, sequestrando radicais livres no organismo (KOBORI, 2010), compostos apontados e associados ao desenvolvimento dos cânceres.

As características benéficas à saúde dos carotenóides torna essencial o consumo de alimentos considerados fontes desses compostos, como é o caso do buriti. Todavia, os carotenóides são compostos altamente insaturados e são instáveis, o que os torna passíveis a degradação durante o processamento e armazenamento, diminuindo o valor nutricional dos alimentos (KOBORI, 2010; RIBEIRO, 2010).

O óleo de pequi extraído mediante o uso de solventes apresenta melhor preservação do conteúdo de carotenóides do que os extraídos pelos métodos de cozimento e prensagem. Ribeiro (2010) avaliou a vida de prateleira dos óleos extraídos por solventes, por prensagem mecânica e por cozimento, armazenando-os em frasco escuro, protegido da luz, e em temperatura ambiente sob 180 dias. O autor constatou que não houve degradação significativa ($p < 0,05$) dos carotenóides do óleo extraído por cozimento durante o armazenamento porque a degradação ocorreu durante a exposição a altas temperaturas no método de extração. Foi constatada significativa degradação dos carotenóides ao final do tempo de armazenamento para os demais métodos, mas, no processo de prensagem houve menor perda (32%) do que no método com uso de solventes (63%).

Rodrigues (2011) avaliou a cinética de degradação do β -caroteno presente no óleo de pequi mediante estresse térmico sob temperatura de fritura (180°C) por 60 minutos. Segundo o autor, o óleo de pequi apresenta baixa estabilidade térmica em função da

significativa degradação do β -caroteno e, ainda afirma que a cinética de alteração da cor seguiu uma reação de primeira ordem e que a meia vida do carotenóide citado no óleo de pequi foi de 12 minutos.

Diante da comprovada instabilidade dos carotenóides, é necessário o desenvolvimento de tecnologias que ofereçam possibilidades de preservação desses componentes durante o processamento e armazenamento dos alimentos. O processo de microencapsulação é uma alternativa tecnológica para fornecer proteção e melhor estabilidade aos carotenóides e, assim, preservando as suas propriedades de pigmentos e antioxidante (KOBORI, 2010).

MICROENCAPSULAÇÃO

A microencapsulação é definida como um processo em que minúsculas partículas ou gotas são envolvidas por cobertura homo ou heterogênea, com o objetivo de formar pequenas cápsulas com muitas propriedades úteis. É uma técnica que oferece a possibilidade de isolar as substâncias sensíveis evitando interações indesejáveis com fatores do ambiente externo. É uma ferramenta útil porque confere proteção, estabilidade e solubilidade; também pode ser adotada quando é desejável a liberação controlada dos compostos encapsulados tanto no alimento quanto em outro local, de forma a aperfeiçoar a absorção de compostos bioativos em alimentos, especialmente os probióticos, minerais, vitaminas, fitoesteróis, ácidos graxos, o licopeno e antioxidantes. É utilizada em alimentos e produtos farmacêuticos (CHAMPAGNE; FUSTIER, 2007; DE VOS et al., 2010; DRUSCH; BERG, 2008; GHARSALLAOUI et al., 2007).

O processo de microencapsulação pode ser realizado por *spray drying*, *spray cooling*, liofilização, coacervação, secagem em leito fluidizado, polimerização, extrusão, formação de lipossomas e nanoencapsulação, quando as partículas apresentam tamanho na ordem 10^{-9} . (DE VOS, 2010; DRUSH; MANINO, 2009; GOUIN, 2004; SURYANARAYANA; RAO; KUMAR, 2008; WEINBRECK; MINOR; KRUIF, 2004).

O processo de microencapsulação nos alimentos é aplicado para encapsular ingredientes, como óleos essenciais, ácidos graxos polinsaturados, pigmentos e aromas, para controlar a liberação de antioxidantes e antibióticos naturais em produtos alimentícios, e para converter líquidos em partículas (GOUIN, 2004; JYOTHI et al, 2010; WEINBRECK;

MINOR; KRUIF, 2004; WANG et al., 2009-b). De acordo com Ubbink e Krüger (2006), o emprego da microencapsulação em alimentos pode ser utilizado para resolver problemas da formulação decorrente da limitação química ou estabilidade física de um ingrediente, uma incompatibilidade entre um ingrediente ativo e a matriz do alimento ou controlar a liberação de compostos sensorialmente ativos ou ampliar a biodisponibilidade de nutrientes.

Os materiais de parede, e os processos de produção das micropartículas são fatores muito importantes para a melhor eficiência de processo de microencapsulação. Em função dessa importância, existem diversos trabalhos nos quais foram avaliados e comparados métodos de formação e materiais de revestimento nos processos de microencapsulação, com intuito de determinar os processos mais eficientes para cada tipo de material a ser encapsulado ou de recheio (ANWAR; KUNZ, 2011; HUYNH et al., 2008; KAGAMI et al., 2003; DIAS, 2009; ROCHA; FÁVARO-TRINDADE; GROSSO, 2011).

Os processos de *spray drying* e liofilização foram comparados como método de secagem no estudo do uso da fração protéica de reserva do milho, também chamada de zeína, na microencapsulação de óleo de linhaça por Quispe-Condori; Saldaña; Temelli, (2011). Foram realizadas variações nas concentrações de óleo de linhaça e de zeína a fim de mensurar a umidade, rendimento de partícula e a eficiência dos processos. Os autores concluíram que a concentração de zeína afeta o rendimento de partícula enquanto a de óleo de linhaça exibe efeito sobre a eficiência de encapsulação e, entre os processos de secagem a atomização forneceu maior eficiência de encapsulação (93,26%) do que a liofilização (59,63%).

2. Material encapsulante ou revestimento

O material de parede, também denominado revestimento ou encapsulante, tem a finalidade de proteger o material do núcleo ou recheio de fatores que podem causar ou acelerar sua deterioração, de evitar uma interação prematura entre o material do núcleo e outros ingredientes, de limitar as perdas voláteis, e também permitir liberação controlada ou sustentada sob condições desejadas (GHARSALLAOUI et al., 2007).

A seleção do material de parede pode ser feita entre uma ampla variedade de polímeros sintéticos ou naturais, dependendo do material de recheio e das características do produto final ou do alimento onde o encapsulado será incorporado. Sobretudo, Huynh et al. (2008) salienta que embora existam vários materiais de parede que podem ser empregados

para encapsulação efetiva e eficiente, é importante otimizar o processo pela seleção apropriada dos agentes encapsulantes e na concentração adequada. Isto porque a estabilidade do material de recheio microencapsulado depende da matriz do material de parede, condições de processamento e suas correspondentes interações (DRUSCH; MANNINO, 2009).

Para a realização do processo de microencapsulação de óleos é necessário que seja produzido um sistema emulsionado tipo O/A onde são formadas as gotas que darão origem a microcápsula. Logo, os materiais de revestimento utilizados na microencapsulação dos óleos devem apresentar propriedades emulsificantes para que haja a interação água:óleo, sendo assim, é de suma importância que o revestimento seja solúvel em água.

Os emulsificantes são moléculas surfactantes que adsorvem na superfície de gotas formadas em uma recente homogeneização, produzindo uma membrana protetora que previne que as gotas se agreguem. Muitos emulsificantes são usados na indústria de alimentos e que são divididos entre macromoléculas (proteínas de leite e ovos, fosfolipídios) e substâncias surfactantes de baixo peso molecular (monoglicerídeos, polisorbatos, Tween) (COUPLAND; MCCLEMENTS, 1996).

Segundo Gouin (2004), para o processo de microencapsulação de óleos realizada por atomização, existe número limitado de materiais de parede que podem ser empregados, são eles: goma arábica ou acácia, maltodextrina, amidos modificados, proteínas de soro de leite e de soja, caseinato de sódio.

A goma arábica é o material de parede largamente utilizado para o processo de microencapsulação de óleos brutos e óleos essenciais (FRASCARELI et al., 2012b; TONON; GROSSO; HUBINGER, 2011). A grande utilização desse material deve-se à sua alta propriedade emulsificante atuando como um excelente agente de interação na interface óleo-água, fornecendo estabilidade aos sistemas emulsionados. Todavia, a desvantagem do uso da goma arábica é o seu alto custo e os pesquisadores tem testado a utilização de materiais diferentes como opção de substituição a goma arábica (ANWAR; KUNZ, 2011). Considerando que a goma arábica em sistemas emulsionados possui tanto as propriedades emulsificantes e estabilizantes, torna-se necessário a utilização de um material ou a combinação de dois ou mais que tenham tais características (DRUSCH; BERG, 2008; KAGAMI et al., 2003; DIAS, 2009; SANSONE et al., 2011; SANTOS, 2003; WANG et al., 2009)

A maltodextrina é apontada pelas recentes pesquisas como uma opção de material de parede viável porque exhibe excelente propriedade de estabilização, no entanto a sua capacidade de emulsionar é fraca (FRASCARELI et al., 2012a; SANSONE et al., 2011;

MOREIRA, 2007). Diante disso, é importante que haja a presença de outro material que exiba as propriedades emulsificantes e as proteínas surgem como uma excelente opção de material.

As proteínas do soro do leite são uma opção que tem sido avaliada, principalmente, por ser um produto derivado de um resíduo industrial de laticínios e de altíssima qualidade. Avaliada separada ou em combinação com estabilizantes, como maltodextrina, as proteínas do soro de leite tem apresentado promissora atividade emulsificante revelando-se uma eficiente substância da qual a indústria alimentícia pode lançar mão no desenvolvimento de formulações de emulsões (AHN; KIM; KIM, 2012) e para produção de microcápsulas (FRASCARELI et al., 2012b; RODEA-GONZÁLEZ et al., 2012; SHEU; ROSENBERG, 1998).

O tamanho e estado físico das gotas, concentração de sólidos, natureza do emulsificante e a interação entre as gotas são propriedades físicas que precisam ser conhecidas, que influenciam na intensidade da oxidação lipídica (COUPLAND; MCCLEMENTS, 1996) e, também, nos tamanhos das micropartículas.

3. Microencapsulação por *spray drying*

Existem várias técnicas desenvolvidas para o processo de microencapsulação de óleos ricos em ácidos graxos insaturados e que são empregadas comercialmente ou no desenvolvimento em pequena escala pela indústria de alimentos: *spray drying* (atomização), liofilização, *spray cooling*, *spray chilling*, extrusão, coacervação (DRUSCH; BERG, 2007; DRUSH; MANNINO, 2009; SELIM; TSIMIDOU; BILIADERIS, 2000).

O secador *spray dryer* é amplamente utilizado na desidratação de alimentos líquidos, como leite ou café solúvel, e alimentos pastosos. Consiste basicamente de uma câmara onde o fluido a ser desidratado sofre aspensão ou atomização, através de bicos atomizadores, e recebe uma corrente de ar aquecido promovendo a formação de partículas porque neste processo é suprido o calor necessário para a evaporação da água (MOREIRA, 2007).

O processo de microencapsulação por *spray drying* tem sido empregado na indústria alimentícia desde o final de 1950, para fornecer sabor aos óleos, proteção contra degradação e oxidação, além de permitir a conversão do estado líquido em partícula (GOUIN, 2004; MOREIRA, 2007). É considerado um processo de baixo custo comercial, as partículas do núcleo são dispersas em uma solução de polímero e pulverizado em uma câmara onde ar

quente circula. Em contato com o ar de secagem, o material de revestimento solidifica sobre as partículas do núcleo enquanto o solvente evapora, de modo que, as microcápsulas obtidas podem ser mono ou polinucleares (JYOTHI et al., 2010)

De acordo com Huynh et al., (2008), a otimização dos parâmetros de processo de microencapsulação é geralmente realizado com base no modelo de estado estacionário: a determinação das condições do funcionamento ideal, variando uma variável de cada vez, mantendo os outros em um nível constante. Os autores afirmam que essa técnica não é mais coerente para a determinação de processo de microencapsulação mais eficiente, uma vez que pode exigir um grande número de experimentos e, provavelmente, não preveem a interação entre as variáveis.

As variáveis envolvidas na microencapsulação efetiva e eficiente pelo processo *spray drying* são: composição da emulsão prévia, as temperaturas de entrada e de saída, a pressão do ar atomizante, a taxas de fluxo do ar e de alimentação, a concentração dos materiais de parede, a constituição da parede da cápsula, o tamanho das gotas formadas na emulsão e a proporção de recheio e material de parede (POLAVARAPU et al., 2011; TONON; GROSSO; HUBINGER, 2011).

Ao avaliar o processo de encapsulação de extratos de bagaço de acerola, Moreira (2007) observou que ao serem empregadas temperaturas de entrada do ar atomizante abaixo de 170°C no processo de atomização são produzidos pós com significativo teor de umidade e acima de 200°C ocorrem degradações dos compostos de recheio (antocianinas e ácido ascórbico) uma vez que estes são compostos termossensíveis. O pesquisador observou que a temperatura de secagem teve efeito negativo sobre a retenção de antocianinas e ácido ascórbico; a proporção de sólido de material encapsulante/sólidos de acerola apresentou efeito positivo sobre a retenção dos compostos de interesse; e a goma de cajueiro possuiu melhor capacidade de retenção de antocianina à medida que se substituiu a maltodextrina pela goma.

As influências da temperatura de entrada do ar, conteúdo de sólidos totais e da concentração de óleo foram avaliados no processo de microencapsulação de óleo de linhaça por atomização com a goma arábica como material de revestimento por Tonon, Grosso e Hubinger, (2011). Os pesquisadores concluíram que o conteúdo de sólidos (concentração de cobertura) e a temperatura de entrada do ar exibem efeito positivo na viscosidade, no tamanho das gotas da emulsão, na eficiência de encapsulação, no tamanho das cápsulas e na oxidação lipídica, enquanto a concentração de óleo apresenta efeito negativo.

No estudo da estabilidade de carotenos de cenoura encapsulados em amidos hidrolisados sob a temperatura de 21°C, determinou-se um aumento na vida média dos

carotenos de 70 a 220 vezes sobre o controle, de acordo com o amido hidrolisado empregado. Acredita-se que o efeito benéfico da encapsulação como um meio de prevenir a degradação de carotenos encapsulado por spray drying durante a armazenagem seja devido a barreira física a oxidação (WAGNER; WARTHESEN, 1995).

OBJETIVO

O objetivo geral deste estudo foi microencapsular o óleo de pequi em concentrado protéico de soro de leite (WPC) e maltodextrina utilizando a técnica de atomização ou “*spray drying*”.

4. Objetivos específicos

Os objetivos específicos desse trabalho foram:

- Determinar o perfil de ácidos graxos do óleo de pequi e o conteúdo de carotenóides total do óleo de pequi;
- Avaliar as características físico-químicas e a estabilidade oxidativa do óleo de pequi;
- Microencapsular os óleos de pequi em maltodextrina e concentrado protéico de soro de leite utilizando a técnica secagem por atomização ou “*spray drying*”;
- Avaliar os efeitos da temperatura de entrada do ar e pressão de atomização sobre a eficiência de encapsulação, tamanho de cápsula e rendimento utilizando delineamento composto central rotacional completo (DCCR);
- Determinar a melhor condição de processo de encapsulação mediante o modelo predito, considerando morfologia e eficiência de encapsulação;
- Avaliar isotermas de sorção das microcápsulas obtidas na melhor condição em três temperaturas e a estabilidade térmica usando a Termogravimetria (TG) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) como metodologias de análises;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN, J.-H.; KIM, Y.-P.; KIM, H.-S. Effect of natural antioxidants on the lipid oxidation of microencapsulated seed oil. **Food Control**, v. 23, n. 2, p. 528-534, fev. 2012.

ANWAR, S. H.; KUNZ, B. The influence of drying methods on the stabilization of fish oil microcapsules: Comparison of spray granulation, spray drying, and freeze drying. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 2, p. 367-378, jul. 2011.

AQUINO, LUDMILA PEREIRA. **Extração do óleo da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense*): influência das variáveis operacionais**. 2007. 107f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

AQUINO, L. P. et al. Influência da secagem do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) na qualidade do óleo extraído. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 354-357, jun. 2009.

BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária: **Regulamento Técnico de óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal, Resolução nº 270, 22 de setembro de 2005**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/82d8d2804a9b68849647d64600696f00/RDC_n_270.pdf?MOD=AJPERES>. Acessado em: 25 de maio de 2011.

CARVALHO, MARIANA VERAS OLIVEIRA. **Preparações regionais saudáveis do centro-oeste brasileiro**. 89f. 2008. Monografia (Especialização em Gastronomia e Saúde)-Centro de Excelência em Turismo, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

CEASA, Centro de Abastecimento do Estado de Goiás: **Análise conjuntural nº 36 2011**. Disponível em: <<http://www.ceasa.goias.gov.br/>>. Acessado em 12 de dezembro de 2012.

CHAMPAGNE, C. P.; FUSTIER, P. Microencapsulation for the improved delivery of bioactive compounds into foods. **Current opinion in biotechnology**, v. 18, n. 2, p. 184-90, abr. 2007.

COUPLAND, J. N.; MCCLEMENTS, D. J. Lipid oxidation in food emulsions. **Trends in Food Science & Technology**, v. 71, n. March, p. 944-948, 1996.

DE VOS, P. et al. Encapsulation for preservation of functionality and targeted delivery of bioactive food components. **International Dairy Journal**, v. 20, n. 4, p. 292-302, abr. 2010.

DEUS, TATIANA NOGUEIRA. **Extração e caracterização de óleo do pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.) para o uso sustentável em formulações cosméticas óleo/água (O/A)**. 2008. 75f., Dissertação (Mestrado em Ecologia e Produção Sustentável) – Pontifícia Universidade Católica de Goiás, Goiânia, 2008

DIAS, PATRÍCIA DE CASTRO MOREIRA. **Microencapsulação de óleo de peixe utilizando goma arábica/maltodextrina e o complexo caseína-pectina/maltodextrina**.

2009. 109f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

DRUSCH, S.; BERG, S. Extractable oil in microcapsules prepared by spray-drying: Localisation, determination and impact on oxidative stability. **Food Chemistry**, v. 109, n. 1, p. 17-24, jul. 2008.

DRUSCH, S.; MANNINO, S. Patent-based review on industrial approaches for the microencapsulation of oils rich in polyunsaturated fatty acids. **Trends in Food Science & Technology**, v. 20, n. 6-7, p. 237-244, jul. 2009.

FACIOLI, N. L. **Modificação via enzimática da composição triblicerídica do óleo de piqui (Caryocar brasiliense Camb.)**. 1996. 94f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

FRASCARELI, E. C. et al. Determination of critical storage conditions of coffee oil microcapsules by coupling water sorption isotherms and glass transition temperature. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 47, n. 5, p. 1044-1054, 20 maio. 2012a.

FRASCARELI, E. C. et al. Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 3, p. 413-424, jul. 2012b.

GARCIA, C. C. . ET AL. et al. Thermal stability studies of some cerrado plant oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 645-648, 7 mar. 2007.

GHARSALLAOUI, A. et al. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. **Food Research International**, v. 40, n. 9, p. 1107-1121, nov. 2007.

GONÇALVES, MARIA ÁSSIMA BITTAR. **Extração de polpa e óleo de pequi em escala industrial**. BR P10506310-8 A-2. Depósito em 29 de novembro de 2005.

GOUIN, S. Microencapsulation. **Trends in Food Science & Technology**, v. 15, n. 7-8, p. 330-347, jul. 2004.

HUYNH, T. V. et al. Optimization of the Microencapsulation of Lemon Myrtle Oil Using Response Surface Methodology. **Drying Technology**, v. 26, n. 3, p. 357-368, 13 mar. 2008.

JYOTHI, N. V. N. et al. Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. **Journal of microencapsulation**, v. 27, n. 3, p. 187-97, maio. 2010.

KAGAMI, Y. . et al. Oxidative stability, structures, and physical characteristics of microcapsules formed by spray drying of fish oil with protein and dextrin wall materials. **Food Engineering and Physical Properties**, v. 68, n. 7, p. 2248-2255, 2003.

KOBORI, CÍNTIA NANCI. **Composição e estabilidade de carotenóides em alimentos**. 2010. 247f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

LIMA, A.; SILVA, A.M.O.; TRINDADE, R.A.; TORRES, R.P.; MANCINI-FILHO, J.; Composição química e compostos bioativos presentes na polpa e na amêndoa do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 29, n. 3, p. 695-698, 2007.

LOPES, R. M. et al. Composição de ácidos graxos em polpa de frutas nativas do cerrado. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 34, n. 2, p. 635-640, 2012.

MARIANO-DA-SILVA, S. . et al. Chemical characteristics of pequi fruits (*Caryocar brasiliense* Camb.) native of three municipalities in the State of Goiás - Brazil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 4, p. 771-777, dez. 2009.

MEDEIROS, PRISCILLA RAMOS MORTATE DA SILVA. **BISCOITOS ELABORADOS COM POLPA DE PEQUI (*Caryocar brasiliense* Camb.) DESIDRATADA**. 2009. 69 F. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Goiás, 2009.

MOREIRA, GERMANO ÉDER GADELHA. **Obtenção e caracterização de extrato microencapsulado de resíduo agroindustrial de acerola**. 2007. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio do Norte, Natal, 2007.

OLIVEIRA, M.L.M.; NUNES-PINHEIRO, D.C.S.; TOMÉ, A.R.; MOTA, E.F.; LIMA-VERDE, I.A.; PINHEIRO, F.G.M.; CAMPELLO, C.C.; MORAIS, S.M.; *In vivo* topical anti-inflammatory and wound healing activities of the fixed oil de *Caryocar coriaceum* Wittm. seeds. **Journal of Ethnopharmacology**, Lausanne, v. 129, n. 2, p. 214-219, 2010.

PIANOVSKI, A. R.; LIMA, C. G. et al. Desenvolvimento e avaliação da estabilidade de emulsões múltiplas O / A / O com. **Revi. Bras. Farm.**, v. 89, n. 2, p. 155-159, 2008a.

PIANOVSKI, A. R.; VILELA, A. F. G. et al. Uso do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense*) em emulsões cosméticas: desenvolvimento e avaliação da estabilidade física. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 44, n. 2, p. 249-259, jun. 2008b.

POLAVARAPU, S. et al. Physicochemical characterisation and oxidative stability of fish oil and fish oil–extra virgin olive oil microencapsulated by sugar beet pectin. **Food Chemistry**, v. 127, n. 4, p. 1694-1705, ago. 2011.

QUISPE-CONDORI, S.; SALDAÑA, M. D. A.; TEMELLI, F. Microencapsulation of flax oil with zein using spray and freeze drying. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 9, p. 1880-1887, nov. 2011.

RABELO, A.M.S.; TORRES, M.C.L.; GERALDINE, R.M.; SILVEIRA, M.F.A.; Extration, drying, and toasting of the pequi almond (*Caryocar brasiliense* Camb.). **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 4, p.868-871, 2008.

RIBEIRO, MILTON COSME.; **Óleo de Pequi: Qualidade físico-química, teor de carotenóides e uso em animais com carência de vitamina A**. 2010. 78f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

RIBEIRO, M. C. et al. Influence of the extraction method and storage time on the physicochemical properties and carotenoid levels of pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) oil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, n. ahead, 2012.

ROCHA, G. A.; FÁVARO-TRINDADE, C. S.; GROSSO, C. R. F. Microencapsulation of lycopene by spray drying: Characterization, stability and application of microcapsules. **Food and Bioproducts Processing**, p. 1-6, jan. 2011.

RODEA-GONZÁLEZ, D. A. et al. Spray-dried encapsulation of chia essential oil (*Salvia hispanica* L.) in whey protein concentrate-polysaccharide matrices. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 1, p. 102-109, jul. 2012.

RODRIGUES, M. LI. **Azeite de pequi: efeito do aquecimento em temperatura de fritura e utilização como ingrediente na formulação de maionese**. 2011, 93f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Goiás, 2011.

ROESLER, R. ; CATHARINO, R.R.; MALTA, L.G.; EBERLIN,M.N.; PASTORES, G.; Antioxidant activity of *Caryocar brasiliense* (pequi) and characterization of components by electrospray ionization mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 110, n. 3, p. 711-717, out. 2008.

SANSONE, F.; MENCHERINI, T.; PICERNO, P.; D'AMORE, M.; AQUINO, R.P.; LAURO, M.R.; Maltodextrin/pectin microparticles by spray drying as carrier for nutraceutical extracts. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 105, n. 3, p. 468-476, 2011.

SANTOS, ANDRÉA BARBOSA. **Encapsulação de oleoresina de páprica por atomização em goma arábica em aglomerados porosos de amido/gelatina: estabilidade e aplicação**. 2003. 196f. Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição) – Faculdade de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

SANTOS, P. ; PORTO, A.G.; SILVA, F.S.; FURTADO, G.F.; AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E SENSORIAL DO PEQUI (*Caryocar brasiliensis*). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 12, n. 2, p. 115-123, 2010.

SELIM, K.; TSIMIDOU, M.; BILIADERIS, C.G.; Kinetic studies of degradation of saffron carotenoids encapsulated in amorphous polymer matrices. **Food Chemistry**, Londres, v.71, n. 2, p.199-206, 2000.

SENA, D. M.; RODRIGUES, F.F.G.; FREIRE, P.T.C.; LIMA, S.G.; COUTINHO, H.D.M.; CARVAJAL, J.C.L.; COSTA, J.G.M.; Physicochemical and spectroscopical investigation of Pequi (*Caryocar coriaceum* Wittm.) pulp oil. **Grasas y Aceites**, v. 61, n. 2, p. 191-196, 22 fev. 2010.

SHEU, T.; ROSENBERG, M. Microstructure of microcapsules consisting of whey proteins and carbohydrates. **Journal of Food Science**, v. 63, n. 3, p. 491-494, 1998.

SOUZA, E.C.; VILAS BOAS, E.V.B.; VILAS BOAS, B.M.; RODRIGUES, L.J.; PAULA, N.R.F.; Quality and shelf life of fresh-cut pequi stored under modified atmosphere. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 31, n. 6, p. 1811-1817, 2007.

SURYANARAYANA, C.; RAO, K.; KUMAR, D.; Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coating. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 63, n. 1, p.72-78, 2008.

TONON, R. V.; GROSSO, C. R. F.; HUBINGER, M. D. Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying. **Food Research International**, v. 44, n. 1, p. 282-289, jan. 2011.

UBBINK, J.; KRÜGER, J. Physical approaches for the delivery of active ingredients in foods. **Trends in Food Science & Technology**, v. 17, n. 5, p. 244-254, maio. 2006.

UENOJO, M.; MARÓSTICA JR, M.R.; PASTORES, G.M.; Carotenóides: propriedade, aplicações e biotransformação para formação de compostos de aroma. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 616-622, 2007.

WANG, Y. et al. Study on microencapsulation of curcumin pigments by spray drying. **European Food Research and Technology**, v. 229, n. 3, p. 391-396, 18 abr. 2009.

WAGNER L.A.; WARTHESEN J.J.; Stability of spray-dried encapsulated carotenes. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 60, n. 5, p. 1048-1053, 1995.

WEINBRECK, F.; MINORI, M.; KRUIF, C.G.; Microencapsulation of oils using protein/gum arabic coacervates. **Journal Microencapsulation**, Londres, v. 21, n. 6, p. 667-679, 2004.

**CAPITULO 2 - ESTRESSE FOTOOXIDATIVO DO ÓLEO DE PEQUI: ANÁLISES
TÉRMICAS E COMPORTAMENTO REOLÓGICO¹**

¹ Artigo a ser submetido.

RESUMO

O óleo de pequi possui baixa estabilidade oxidativa em função do perfil de ácidos graxos monoinsaturados e considerável teor de carotenóides. O objetivo deste trabalho foi avaliar o óleo de pequi submetido a condições aceleradas de estresse fotooxidativo por 28 dias e, após esse tempo, avaliar a estabilidade térmica e o comportamento reológico. O óleo de pequi submetido a exposição fotooxidativa sofreu processos oxidativos observados pelo aumento dos índices de peróxido e valor de p-anisidina observado durante e ao final dos 28 dias de estudo. O conteúdo de β -caroteno do óleo de pequi apresentou redução sendo que o óleo exposto à luz apresentou maior degradação desse carotenóide, a condição de estresse fotooxidativo promoveu redução da entalpia de cristalização do óleo de pequi desprotegido comparado ao óleo branco, do submetido a variação crescente de temperatura, teve estabilidade térmica até 225°C e decomposição após isso; apresenta comportamento newtoniano e a viscosidade do óleo de não apresentou diferença após o estresse fotooxidativo.

Palavras chaves: Óleo de pequi, estabilidade fotooxidativa, β -caroteno, newtoniano.

ABSTRACT

Pequi oil has low oxidative stability due to the monounsaturated fatty acid profile and high carotenoid content. The objective of this study was to evaluate the oil pequi subjected to accelerated stress conditions photooxidative for 28 days and after that time, to evaluate the thermal stability and rheological behavior. Pequi oil subjected to exposure fotooxidativa suffered oxidative processes observed by the increase in peroxide and p-anisidine value observed during and at the end of the 28 day study. The content of β -carotene pequi oil decreased mainly the oil exposed to light showed higher degradation than carotenoid, the stress condition photooxidative promoted reduction of the enthalpy of crystallization unprotected pequi oil compared to blank pequi oil, subjected to the increasing variation temperature, had thermal stability up to 225 ° C and decomposition after that; shows Newtonian behavior and viscosity of pequi oil no significant difference after the stress conditions photooxidative.

Keywords: pequi oil, photooxidative stability, β -carotene, Newtonian.

INTRODUÇÃO

O pequi (*Caryocar brasiliense*) é reconhecido pelo valor socioeconômico e pela grande aceitabilidade da população das regiões brasileiras centro e norte. Muitas vezes, o fruto é a principal fonte de renda das famílias que sobrevivem do extrativismo dessas regiões, sendo empregado na complementação alimentar, na elaboração de pratos regionais, na medicina tradicional e na produção de óleo vegetal que é aplicado no desenvolvimento de formulações alimentícias e emulsões de cosméticos (PIANOVSKI et al. 2008).

O óleo de pequi apresenta um perfil de ácidos graxos monoinsaturados, com quantidades médias de ácido oléico não inferiores a 50% (RODRIGUES, 2011; LOPES et al., 2012). Outra característica que agrega valor ao óleo de pequi é a riqueza de carotenóides que possui. Segundo Azevedo-Meleiro; Rodriguez-Amaya (2004), os principais carotenóides presentes na polpa do pequi são a violaxantina, luteína e a zeoxantina e, em menores quantidades, o β -caroteno e neoxantina.

Semelhante ao de buriti, o óleo de pequi pode ser considerado uma fonte de β -caroteno que, além de ser precursor da vitamina A, fornece a coloração característica do produto e, ainda, participa na rota de formação do alto teor de compostos voláteis que caracterizam o aroma do azeite de pequi. Estudos mostram que o consumo do óleo de pequi é altamente indicado porque, além de ser apontado como fonte de vitamina A (RIBEIRO, 2010), apresenta atividades anti-inflamatória (SARAIVA et al., 2011) e antioxidante (ROESLER et al., 2008).

O perfil de ácidos graxos monoinsaturados e a presença de carotenoides tornam o óleo de pequi um potencial alimento que pode fornecer benefícios a saúde de quem o consome. Entretanto, essa característica benéfica fornece ao óleo de pequi instabilidade oxidativa pela grande quantidade de insaturações e ciclizações daqueles compostos. Quando colocado em condições de armazenamento insatisfatórias podem ocorrer reações de oxidação que conduzem a alterações indesejáveis nos aspectos sensoriais e nutricionais.

Muitos estudos avaliaram a estabilidade oxidativa dos mais diferentes óleos e azeite existentes sob condições de estresse térmico, no entanto, a estabilidade oxidativa do óleo de pequi é pouco estudada. Estudo mostrou que o processo de produção ou extração do azeite de pequi pode gerar degradação de carotenóides e a formação de produtos da oxidação (RIBEIRO et al., 2012). Rodrigues (2011) avaliando os efeitos do processo de fritura a 180°C verificou que ocorreram alterações na densidade, na viscosidade e no teor de carotenóides do azeite do pequi, sendo que as alterações foram diretamente proporcionais ao tempo de exposição ao estresse térmico.

As análises térmicas são ferramentas muito úteis para diversas áreas e fornecem informações sobre degradações dos componentes de uma matriz. A termogravimetria (TG/DTG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) são análises usadas para obtenção de informações acerca da variação da massa (decomposição) em função do aumento da temperatura e sobre as transformações de estado de uma determinada amostra, respectivamente (SILVA, 2003).

Silva (2003), estudando a atividade e inativação de peroxidase em frutos do cerrado, avaliou a estabilidade térmica por análise termogravimétrica (TG/DTG) e o autor verificou que a polpa de pequi apresentou estabilidade até a temperatura de 170°C, sendo que abaixo desse valor, houve perda de massa que foi associada à perda de umidade. Entre as temperaturas de 170°C e 400°C houve decomposição da amostra e após o fim da análise foi observado um resíduo carbonáceo de 20,17%. Ainda segundo o autor, a decomposição da polpa de pequi durante a análise térmica realizada sob atmosfera dinâmica de ar aconteceu em múltiplas etapas, sendo de no mínimo 3 etapas.

De maneira geral, existem reduzidos trabalhos que avaliaram a estabilidade do pequi e seus derivados, seja por método térmico, que utiliza estufas, e/ou por análises térmicas. A determinação de informações de caracterizações acerca de produtos alimentícios oriundos do pequi, como o óleo de pequi, é muito importante para o desenvolvimento tecnológico. Diante da reduzida quantidade de informações na literatura sobre a estabilidade térmica e fotooxidativa do óleo de pequi, o objetivo deste trabalho foi avaliar o óleo de pequi submetido a condições aceleradas de estresse fotooxidativo por 28 dias e, após esse tempo, avaliar os parâmetros físico-químicos, a estabilidade térmica e o comportamento reológico.

MATERIAL E METODOS

1. Material

O óleo de pequi usado neste estudo foi adquirido da Empresa Cerrado Goiano (Senador Canedo) oriundo de Cooperativa do estado e foi entregue em embalagens de vidro de 1000mL e repassado para embalagens de plástico na cor preta de mesmo volume (Figura 1) e mantido sob temperatura de congelamento (-18°C) até o momento das análises de caracterização e demais etapas desse estudo.



Figura 1 – Mudança de embalagens do óleo de pequi adquirido da Empresa Cerrado Goiano. Fonte: Próprio Autor.

Os demais reagentes utilizados nas análises de caracterização do óleo foram comprados da marca Vetec e Synth, com exceção do padrão β -caroteno adquirido Sigma.

2. Delineamento experimental

A caracterização do óleo de pequi foi realizada nos Laboratórios do Departamento de Tecnologia de Alimentos na Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos/UFG e nos Laboratório de Métodos de Extração e Separação do Instituto de Química/UFG. A Figura 2 apresenta o fluxograma esquemático da caracterização do óleo de pequi utilizado no estudo do processo de microencapsulação.

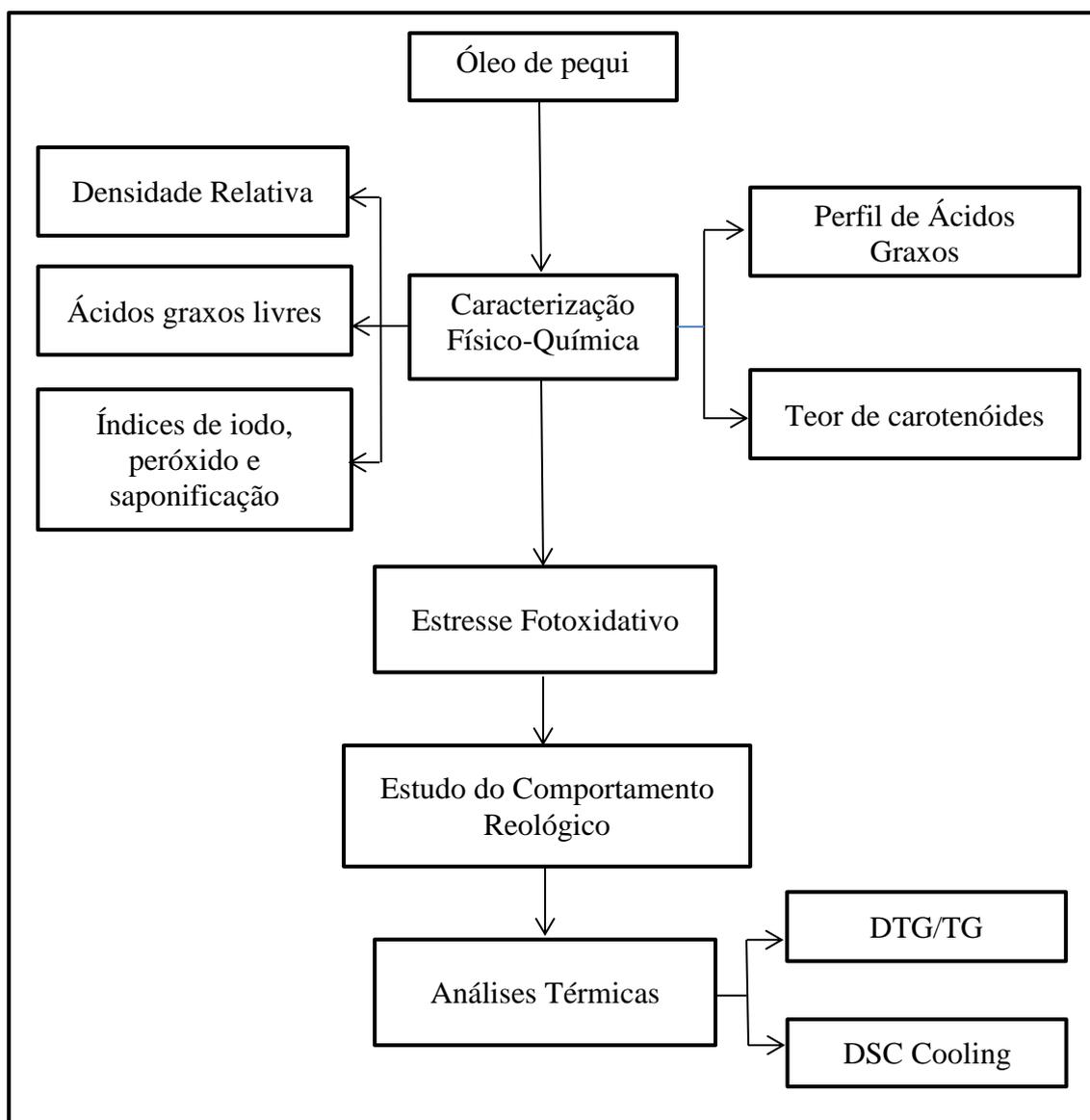


Figura 2 – Fluxograma da caracterização do óleo de pequi usado no estudo do processo de microencapsulação desse produto

3. Métodos

3.1. Caracterização do óleo de pequi

O óleo de pequi foi retirado do freezer e deixado 24 horas para o descongelamento, sendo em seguida, colocado em banho maria sob 40°C para fusão, pois, houve solidificação durante o tempo de armazenamento. O óleo de pequi conduzido para a caracterização foi submetido à eliminação de água pela adição de sulfato sódico anidro, seguida de filtração.

A caracterização do óleo de pequi empregado nesse estudo foi realizada quanto à densidade, perfil de ácidos graxos, teor de carotenoides, ácidos graxos livres, valor de p-anisidina, índices de peróxido, de saponificação e de iodo; análises térmicas e estudo do comportamento reológico.

3.2. Estresse fotooxidativo

O estudo da estabilidade do óleo de pequi foi realizado promovendo um estresse oxidativo acelerado mediante a exposição à luz branca no interior de caixas de madeira MDF, metodologia adaptada da original utilizada por Wagner e Warthesen (1995) e, também, adaptada por Santos (2003).

A caixa preta (“*black box*”), vedada à troca luz com o ambiente externa, foi construída em MDF 9mm nas medidas 60x30x32 cm e as paredes internas foram pintadas com tinta PVA na cor branca para aumentar a reflexão da luz e, assim o estresse oxidativo. A caixa (Figura 3) foi equipada com três lâmpadas fluorescentes de luzes brancas com 15 watts (marca OSRAM) e caracterizada quanto à iluminância (lux) utilizando o luxímetro digital (Marca ICEL, modelo LD-500, Manaus, Amazonas, Brasil) em 11 000 lux.



Figura 3 - Caixa preta construída em madeira tipo MDF para o estudo de estabilidade frente a estresse foto oxidativo do óleo de pequi

A avaliação foi realizada armazenando o óleo de pequi em tubos de rosca colocados a 20 cm das lâmpadas. Foram colocados 15 mL de óleo de pequi em tubos de ensaio com rosca, a metade foi embalada com folha de alumínio (Controle-C) e a outra mantida sem a proteção (Não Controle-NC). As amostras foram colocadas na caixa que tinha suas lâmpadas ligadas há um tempo mínimo de 30 minutos antes para equilíbrio de temperatura no interior. Os tubos de ensaio foram sendo homogeneizados e reorganizados

dentro da caixa de madeira no intervalo de 24 horas, de modo a randomizar a foto exposição dos tubos. Para controle das condições internas das caixas durante o estudo, foi colocado um termo higrômetro para o registro da Umidade Relativa (%) e da Temperatura interna.

A avaliação quantitativa do óleo de pequi foi realizada antes e após o estresse oxidativo, determinando os ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo pequi, os valores peróxido e de p-anisidina, teor de β -caroteno, avaliação reológica do óleo de pequi, análises térmicas para avaliação da estabilidade térmica pela técnica termogravimétrica TG/DTG e a avaliação do processo de cristalização por calorimetria exploratória diferencial de congelamento (DSC cooling).

As análises da quantificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos, avaliação do comportamento reológico e análises térmicas do óleo de pequi foram realizados no Tempo 0 dia (T_0) e o no Tempo 28 dias (T_f), sendo que no último foram avaliadas as amostras Controle e a Não Controle. Os valores de peróxido e p-anisidina e o teor de β -caroteno cor do óleo de pequi foram realizadas, inicialmente, no primeiro, terceiro e sétimo dias e, posteriormente, com intervalo de 7 (sete) dias até que fossem alcançados 28 dias do estudo, sendo que foram realizadas em triplicata.

4. Análises

4.1. Determinação do perfil de ésteres de ácidos graxos

O processo de transesterificação do óleo de pequi foi realizado segundo a metodologia descrita por Antoniosi Filho, Mendes e Lanças (1995) que adaptou para microescala o método anteriormente descrito por Hartmam e Lago (1973). A amostra foi pesada ($35,0 \pm 0,5$ mg) em tubos de ensaio e foi adicionado 0,5mL de solução metanólica de NaOH 0,5 molar, em seguida, aqueceu-se em banho maria a 90°C por 10 (dez) minutos. Realizou-se resfriamento dos tubos em banho de gelo e, após, foi acrescentado 1,5mL da mistura esterificante, conduzindo novamente ao aquecimento por mais 10 (dez) minutos, seguido de resfriamento em banho de gelo. Foram acrescentados aos tubos resfriados 5mL de n-heptano e 10mL de água destilada e deixados em repouso para separação de fase, sendo a fase orgânica (heptânica) contendo os ésteres analisada por cromatografia (GC-FID).

A análise de composição FAME do óleo de pequi foi realizada por cromatografia gasosa (Agilent Technologies 7890A, Palo Alto, EUA) com detecção FID e injetor Split/splitless. A coluna capilar empregada foi a de sílica fundida DB-WAX 30m x

0,25mm x 0,25 μ m; a temperatura do forno usada foi de 70°C a 240°C a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e, inicialmente, mantida a 240°C por 13 minutos e, posteriormente, houve aquecimento a uma taxa de 5° C.min⁻¹ até que fosse atingido 250°C e a temperatura do injetor mantida sob 310°C. Os cromatogramas foram obtidos mediante a injeção no modo Split no volume de 2 μ L na razão de 10:1. A temperatura do detector foi de 310°C e os gases de arraste e auxiliar foram o hidrogênio 5.0 e o nitrogênio, respectivamente.

4.2. Ácidos graxos livres

Determinado pelo método volumétrico ou titulação da amostra com hidróxido de sódio (NaOH) descrito na metodologia Ca 5a-40 e o resultado expresso em % de ácido oléico (AOCS,1997).

4.3. Índice de Iodo

Determinado pelo método volumétrico ou titulação da amostra acrescida da solução Wijs com tiosulfato de sódio na presença de amido como indicador, conforme descrito na metodologia Cd 1b-87 e o resultado expresso em centigramas de iodo absorvido por grama de amostra (AOCS, 1997).

4.4. Índice de saponificação

Determinado pelo método volumétrico ou titulação da amostra com tiosulfato de sódio do iodo liberado pelo iodeto de potássio, utilizando o amido como indicador, conforme descrito na metodologia Cd 8-53 e o resultado expresso em miliequivalente (meq) de peróxido por 1000g de óleo (AOCS,1997).

4.5. Determinação do teor de β -caroteno

O teor de β -caroteno presente no óleo de pequi foi quantificado pelo método espectrofotométrico no comprimento de onda equivalente a 450nm. A amostra foi preparada conforme metodologia descrita por Rodrigues-Amaya e Kimura (2004) utilizando hexano para as diluições: a leitura da absorbância empregando o mesmo solvente como branco e o resultado de absorbância da amostra obtido foi comparada com a curva padrão construída com o padrão β -caroteno (Sigma).

4.6. Índice de peróxido

O valor de peróxido do óleo de pequi foi determinado pelo método oficial por espectrofotometria da Federação Internacional de Laticínios (IDF 74A:1991) e modificado por Shantha e Decker (1994). O método descrito por esses autores ainda foi modificado para que fosse aplicado nesse estudo de estabilidade fotooxidativa de óleo de pequi.

O óleo de pequi (0,4-0,6g) foi diluído em solução clorofórmio-metanol (7+3 v/v) em balão volumétrico de 25mL. Depois, uma alíquota de 0,5 mL da solução estoque preparada foi adicionado a 9,8 mL da solução clorofórmio-metanol (7+3 v/v) e agitada em vortex por 2-4s. Nesse tubo, foi adicionado 50 µL da solução de tiocianato de amônio 3% agitado em vortex por 2-4s depois, ao mesmo tubo foi acrescentado 50 µL de solução de cloreto de ferro (II) agitado em vortex por 2-4s. A mistura no tubo ficou em repouso em abrigo de luz em temperatura ambiente durante 5 minutos. A leitura da absorbância da solução obtida foi feita em espectrofotômetro no comprimento de onda igual 500 nm. O mesmo procedimento foi realizado para o branco que continha todos os reagentes menos o óleo de pequi.

O valor de peróxido ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) foi determinado pela interpolação pelo modelo matemático obtido do ajuste linear realizado na curva de padronização construída usando o hidroperóxido de cumeno (Sigma) como padrão.

4.7. Valor de p-anisidina

O valor de p-anisidina quantifica os produtos da reação secundária da oxidação lipídica. Essa quantificação foi feita segundo a British Standard Method: foram adicionados 0,5-4mL do óleo dentro de um balão volumétrico de 25mL e o volume completado com isoctano. Após homogeneização, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 5000rpm e a absorbância (A_1) foi medida em 350nm contra o isoctano puro branco no espectrofotômetro. Aliquotas de 5mL da mistura óleo:isoctano e isoctano foram transferidas para tubos de 10mL e acrescentado 1mL da solução para-anisidina. Depois de ser agitado em vortex por 10s e em repouso por 10 min, a absorbância (A_2) foi mensurado em 350nm contra o isoctano branco contendo para-anisidina. Os valores de anisidina foram calculados usando a seguinte equação:

$$AV = \frac{25 [1,2x(A_2 - A_1)]}{\text{Massa da amostra}}$$

4.8. Densidade relativa

A densidade relativa do óleo de pequi foi determinada por método gravimétrico usando picnômetro (10mL) para análise do azeite em relação a da água a 25°C, conforme descrito na metodologia Cc 10a-25 e o resultado expresso em valor absoluto (AOCS, 1997).

4.9. Ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial de Congelamento (DSC Cooling)

A avaliação da curva de cristalização do óleo em calorímetro diferencial de exploratória (modelo DSC 882^e, marca Mettler Toledo), foi controlada pelo software Star^e SW versão 10.0. O instrumento foi calibrado por índium (ponto de fusão = -157,06°C, entalpia de fusão = 218,58J.g⁻¹). O material de referência foi o cadinho de alumínio vazio com tampa. O óleo de pequi (2,5-3,5mg) foi pesado em cadinhos de alumínio e a curva de cristalização do óleo obtido. A amostra de óleo de pequi foi equilibrada na temperatura de 30°C por 3 minutos, em seguida congelada a -60°C sob a taxa de congelamento de 2°C.min⁻¹. O nitrogênio seco foi injetado na célula do calorímetro sob a taxa de fluxo igual a 50cm³.min⁻¹.

4.10. DTG/TG

As curvas de estabilidade térmica TG/DTG foram obtidas usando forno (modelo TG/SDTA 851^e, marca Mettler Toledo). O óleo de pequi (7±0,5mg) foi pesado em cadinhos de alumínio e foi aquecido de 25°C até 650°C sob uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. As análises foram realizadas utilizando duas atmosferas dinâmicas: nitrogênio e ar atmosférico com vazão de 50mL.min⁻¹. Para as amostras oriundas do estudo do estresse fotoxidativo, foi utilizada atmosfera composta de ar, condição próxima da realidade.

4.11. Análises Reológicas

As propriedades reológicas do óleo de pequi foram medidas usando um reômetro de taxa de deformação controlada (Physica MCR 101, Anton Paar, Austria) ajustado com a geometria plana e cônica sob 25°C. A tensão de cisalhamento foi medida variando a taxa de deformação de 1 a 300s⁻¹. O modelo de Fluidos Newtonianos foi utilizado para o ajuste das curvas de escoamento do fluxo do óleo de pequi:

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

onde: σ é tensão de cisalhamento (Pa), $\dot{\gamma}$ é taxa de deformação (s^{-1}), η é o índice de comportamento

5. Análises Estatística

As análises foram realizadas em triplicatas e os resultados analisados pela análise variância (ANOVA) e as diferenças estatísticas foram determinadas pelo Teste de Tukey ao nível de confiança de $p < 0,05$, no software Statistica versão 7.0 (Statisoft Inc., Tulsa USA, 2004).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização da matéria prima é um dos pilares de sustentação do controle de qualidade da produção de alimentos na indústria de alimentos. O Padrão de Identidade e Qualidade para o óleo de pequi estabelecido pela Portaria DINAL/MS n° 04 de 1989 conceitua o produto, porém não estabelece os parâmetros físico-químicos que dão identidade ao produto obtido da extração do pequi. Esse aspecto impede a identificação do produto comercializado em mercados populares e feiras, impossibilitando a fiscalização do Estado e, assim, permitido que haja adulteração com o acréscimo de óleos de outras fontes vegetais ou até mesmo mineral em qualquer fase do processo de obtenção e distribuição do produto.

Diante do exposto, a avaliação do óleo de pequi oriundo de Cooperativa do Estado se fez necessária e foi realizada com o intuito de verificar a situação da matéria prima adquirida. As características físico-químicas do óleo de pequi determinadas nesse estudo estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização físico-química do óleo de pequi

Parâmetro	Quantidade
Densidade (g.mL ⁻¹)	0,923±0,001
Acidez (%) em ácido oléico	1,131±0,269
Índice de saponificação (mgKOH.g ⁻¹)	207,86±2,47
Índice de iodo (%)	69,471±1,705
Índice de peróxido (µg.g ⁻¹)	115,51±5,79
Valor de p-anisidina	2,748±0,292

O óleo de pequi utilizado neste estudo foi produzido pelo método de cocção ou fervura por Cooperativas de Goiás. Ribeiro (2010) avaliando os métodos de extração do óleo de pequi extraído pelo mesmo método determinou para este óleo estudado acidez titulável 1,03mg NaOH.g⁻¹, índice de peróxido pelo método volumétrico 0,76meq.kg⁻¹, índice de saponificação 214,36mg de KOH.g⁻¹) e índice de iodo 55,91%.

1. Estabilidade Oxidativa

O estudo da estabilidade fotooxidativa do óleo de pequi foi conduzido em caixa de madeira dotada de lâmpadas de luz branca (Figura 4) durante 28 dias para avaliação do perfil de ésteres de ácidos graxos e dos parâmetros físico-químicos de valor de peróxido, valor de p-anisidina e teor de β-caroteno por métodos espectrofotométricos.

A utilização da caixa preta construída de MDF dotada de lâmpadas de luz brancas mostrou ser uma condição de estudo de processos fotooxidativo satisfatória e viável, principalmente, para substâncias fotoinstáveis, Isto porque a condição de estresse (acima de 10 000 lux) acelera os processos oxidativos e assim é possível prever o processo oxidativo que acomete a amostra e prever os modelos cinéticos que regem a fotooxidação da amostra, no caso o óleo de pequi.

A maioria dos estudos de processos de oxidação encontrados na literatura abordam as condições de estresses térmicos (RODRIGUES, 2011; RIBEIRO, 2010). Isso é porque as operações unitárias mais aplicadas nos processos industriais envolvem a variação de temperaturas o que acaba gerando alterações no produto processado. No entanto, muitos alimentos são embalados em embalagens plásticas, permanecendo por um variado período de

tempo expostos a iluminação dos hipermercados ou pontos de vendas, condição de armazenamento que conduz a alteração química e, conseqüentemente, sensorial.



Figura 4 - Estudo da estabilidade fotooxidativa de óleo de pequi.

A Tabela 2 apresenta o perfil dos ésteres metílicos dos ácidos graxos (FAME) do óleo de pequi antes e após terem sido submetidos ao estresse fotooxidativo (Tabela 2). O óleo de pequi utilizado para a microencapsulação apresenta maior quantidade dos ácidos oléico e de palmítico, característica esperada para o produto e confere com as informações presentes na literatura (RODRIGUES, 2011; RIBEIRO, 2010; AQUINO, 2007). Observou-se que a alteração dos ácidos graxos envolveu, principalmente, o ácido oléico porque houve redução tanto na amostra Controle e Não Controle, sendo que o óleo mantido protegido da luz apresentou uma redução de ácido oléico menor que o óleo exposto.

Tabela 2 - Perfil de ésteres de ácidos graxos do óleo de pequi antes e após o estresse fotooxidativo.

Ésteres metílicos	TEOR (%)		
	Tempo 0	Controle (30 dias)	Não Controle (30 dias)
Palmitico C16:0	32,5	32,4	35,9
Palmitoléico C16:1	0,8	0,7	0,8
Esteárico C18:0	0,9	4,8	1,4
Oléico C18:1	55,8	52,1	50,8
Linoléico C18:2	8,9	8,9	9,8
Linolênico C18:3	1,1	1,1	1,2

Rodrigues (2011) avaliou o perfil de ácidos graxos do óleo pequi submetido a temperatura de 180°C, equivalente à temperatura de fritura, e verificou que houve degradação de ácidos graxos monoinsaturados e saturados, principalmente o oléico e palmítico. Resultados que conferem com a degradação determinada para o ácido oléico presente no óleo de pequi, todavia, difere do resultado de ácido palmítico obtido para amostras e, especialmente, para a amostra Não Controle que apresentou maior quantidade de ácido palmítico. Observando os valores no T₀ e amostras Controle e Não Controle (Tabela 2), verificou-se que não houve degradação do ácido palmítico na amostra Controle de forma considerável e pelo contrário houve um aumento desse ácido na amostra Não Controle.

1.1. Valor de peróxido

A formação dos compostos de grupo peroxil na fase primária de um processo de oxidação de lipídios é indesejável nos alimentos porque são radicais livres que promovem a propagação da reação de oxidação, afetando outros compostos presentes no óleo de pequi. Os carotenóides são compostos que apresentam atividade antioxidante e, portanto, seriam oxidados pelos grupos peroxil formados pelas condições estresse.

A quantificação dos peróxidos proposta pelo método espectrofotométrico baseado na formação de íons Fe³⁺ foi utilizada pelos autores Shantha e Decker (1994) que avaliaram o método da Federação Internacional de Laticínios (IDF 74A: 1991) em comparação a outros métodos na determinação de peróxidos oriundos da oxidação dos lipídios de alguns alimentos, como vegetais ricos em lipídios e óleo de peixe. Segundo os autores, os resultados alcançados no método proposto não diferem significativamente ao método oficial proposta pela AOAC (965:33) no teste t de Student ao nível de 5% de significância.

Observando a curva obtida para valores de peróxido expressos $\mu\text{g.g}^{-1}$ de óleo pequi durante o período de estudo (Figura 5), verifica-se que a proteção oferecida ao óleo pelo folha de alumínio impediu de forma considerável o processo oxidativo. A amostra do tubo envolvido com a folha de alumínio, mantida ao abrigo da luz, apresentou ao final da estocagem sob a luz branca teor médio de peróxido igual $454,34\mu\text{g.g}^{-1}$, enquanto o óleo de pequi colocado sob exposição direta de luz branca apresentou quase $730\mu\text{g.g}^{-1}$.

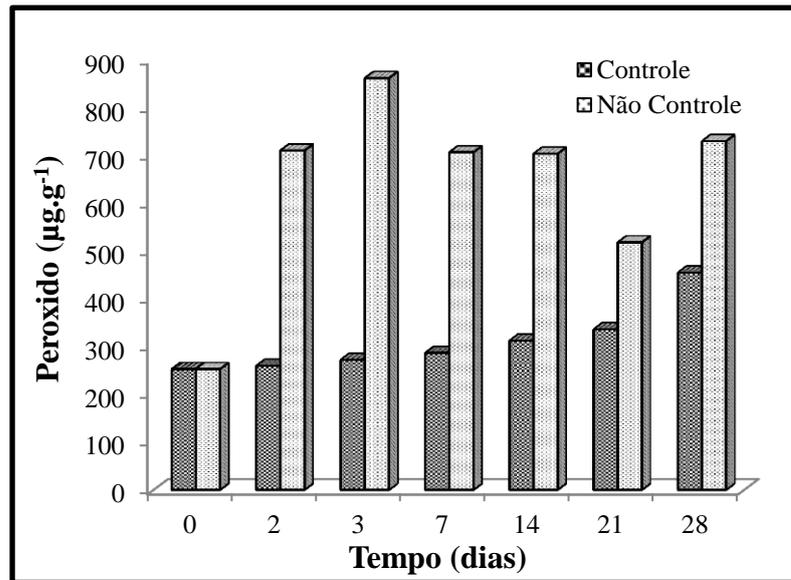


Figura 5 - Quantificação de peróxidos formados durante o tempo de armazenamento em condições aceleradas de oxidação fotooxidativa de óleo de pequi.

O aumento da quantidade de peróxidos no óleo de pequi mantido protegido da luz branco pode ser associado aquecimento produzido dentro das caixas. Durante o período do estudo, a temperatura interna a caixa de madeira ficou acima de 30°C e mesmo que de forma lenta foi um fator preponderante na indução de formação dos peróxidos. Embora a temperatura possa ser considerada baixa, na região Centro Oeste onde o óleo de pequi é produzido e comercializado, em boa parte do ano temperaturas ambientes ficam próximas ou acima de 30°C e considerando o binômio Tempo x Temperatura, o tempo prolongado de exposição conduz a formação de peróxidos oriundos da oxidação do óleo.

1.2. Valor de p-anisidina

Os peróxidos são produtos primários da oxidação e são intermediários instáveis e, no decorrer de sua decomposição, produzem compostos de natureza variada, como aldeídos, cetonas, hidroxiácidos e hidrocarbonetos, os quais são genericamente designados produtos secundários. O valor ou índice de p-anisidina indica o nível de oxidação efetiva do material porque a p-anisidina em meio acético complexa os aldeídos formados na reação secundária do processo oxidativo dos óleos. Óleos que apresentem o índice de p-anisidina inferior a 10 são considerados óleos de boa qualidade (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

A Figura 6 apresenta as curvas de índices de p-anisidina obtidos para o óleo de pequi submetido ao processo de fotooxidação. Observando as curvas, verifica-se que a proteção oferecida pela folha de alumínio foi considerável no processo de oxidação porque a apenas a

partir do 3º (terceiro) dia que houve diferenciação quantitativa de formação de aldeídos, ou seja, de oxidação efetiva. Considerando o óleo de pequi mantido a exposição a luz, verifica-se que no sétimo dia o índice de p-anisidina obtido estava próximo ao obtido no último tempo de análise do óleo mantido envolvido com a folha de alumínio.

O aumento do índice de p-anisidina observado nesse estudo (Figura 6) indica que existe a necessidade envasar o óleo de pequi, em especial, em embalagens que fornecem barreira contra a luz ambiente.

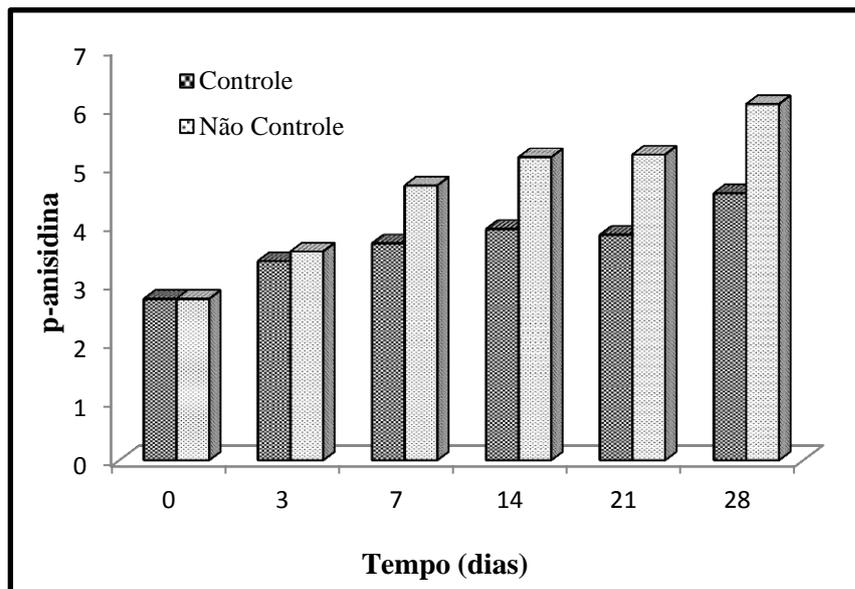


Figura 6 - Índices de p-anisidina determinados para óleo de pequi submetido ao estudo de fotoxidação.

O teste do tiobarbitúrico é também um método que quantifica os aldeídos produzidos na reação secundária da oxidação na forma de malonaldeído e, é o método amplamente corrente entre os estudos de nível de oxidação. Avaliando o processo de oxidação térmica do óleo de pequi, Rodrigues (2011) observou que o índice de tiobarbitúrico obtido apresentava redução com o aumento do tempo de exposição ao aquecimento e justificou alegando que tal fato foi afetado pela presença dos antioxidantes naturais ao óleo de pequi e pela baixa degradação dos ácidos graxos, pois o tempo de exposição não fora suficiente para de fato promover degradação dos ácidos graxos do óleo de pequi.

1.3. Teor de β -caroteno

O β -caroteno é o composto muito abundante no óleo de pequi e é responsável pela coloração característica do produto. Outra função é a fotoproteção do β -caroteno: este

carotenóide, assim como os outros, apresenta atividade antioxidante natural e no óleo de pequi ele protege os constituintes instáveis.

A Figura 7 apresenta as curvas de degradação do β -caroteno presente no óleo de pequi submetido ao estudo fotoxidativo. As curvas obtidas são parábolas sendo que a curva referente a degradação do β -caroteno do óleo protegido da luz apresenta a concavidade voltada a cima, enquanto a do óleo exposto apresenta voltada para baixo. A curva da degradação do β -caroteno observada por Rodrigues (2011) no estresse térmico do óleo de pequi é semelhante ao resultado obtido para o estresse fotoxidativo.

Analisando-as, observa-se que o óleo de pequi protegido da exposição da luz apresentou degradação do β -caroteno com menor intensidade comparada à amostra colocada em exposição à luz. A degradação do carotenóide do óleo protegido foi inferior a 10% em relação ao teor no início do estudo, no entanto, o óleo de pequi desprotegido teve degradação de β -caroteno superior a 17%. A degradação térmica apresenta maiores danos ao teor de β -caroteno porque a energia fornecida ao processo de indução de oxidação é muito maior comparado a energia fornecida pela luz. Visto isso, Rodrigues (2011) obteve maior intensidade de degradação de β -caroteno porque forneceu energia ao manter por um considerável período a temperatura constante equivalente a 180°C.

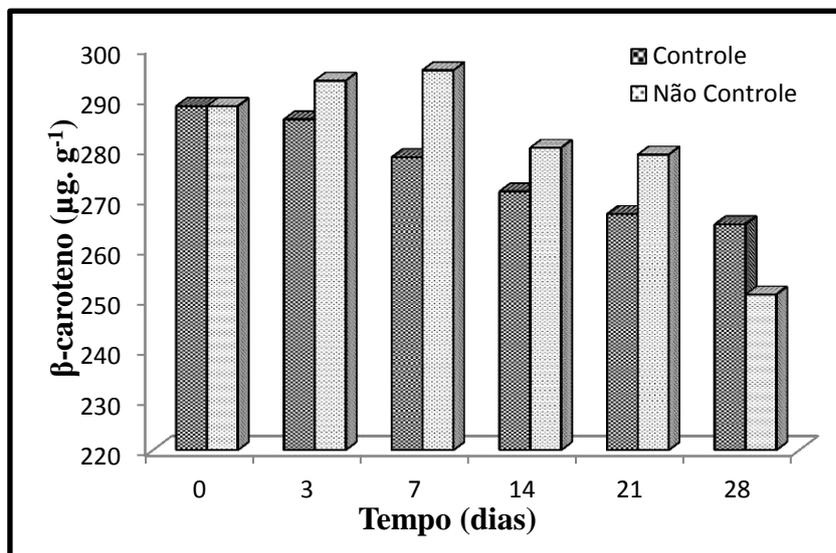


Figura 7 - Teores de β -caroteno do óleo de pequi submetido ao estresse fotoxidativo.

Avaliando a curva referente à degradação do β -caroteno do óleo de pequi exposto, verificou-se que houve um aumento no teor de β -caroteno até o sétimo dia e, posteriormente, houve acentuada degradação do carotenóide. O aumento do teor de β -caroteno pode ser relacionado ao aumento da concentração dos peróxidos: sendo radicais

livres esses compostos sequestram elétrons dos compostos que apresentam nuvem eletrônica capaz de doar elétrons e acabam degradando-se em outros compostos, como é o caso da luteína que apresenta cadeia carbônica semelhante a do β -caroteno, mas, com a presença de uma hidroxila em cada anel fenólico. O grupo hidroxil presente na cadeia carbônica da luteína apresenta maior capacidade de doar elétron aos radicais livres e degradando-se em β -caroteno.

2. Calorimetria Exploratória Diferencial de Congelamento (DSC Cooling)

A curva de cristalização de óleo e azeite é apontada como uma ferramenta analítica muito útil e fácil para verificação do estado de óleo quanto ao processo oxidativo, uma vez que a quantidade de energia envolvida no processo de cristalização do óleo pode sofrer alterações quando a amostra é armazenada e/ou submetida a condições de estresse oxidativo, como temperatura e luz (CERRETANI et al., 2012). Diante disso, as curvas de cristalização do óleo de pequi podem ser um parâmetro de avaliação de estado de oxidação que o óleo exibe.

As curvas de cristalização dos óleos de pequi submetidos ao período de estresse fotooxidativo avaliados nesse estudo são apresentadas pela Figura 8. Avaliando a curva de cristalização pode-se observar que houve a formação de dois picos exotérmicos para todas as amostras de óleo de pequi analisadas, conforme o perfil de congelamento de azeite de oliva submetido a aquecimento descrito por Cerretani et al. (2012) e por Maggio et al. (2012)

Ao contrário do azeite de oliva pós estresse térmico que apresentou o maior pico exotérmico a temperaturas abaixo de -30°C (CERRETANI et al., 2012; MAGGIO et al., 2012), o óleo de pequi apresentou seu principal e primeiro pico exotérmico na temperatura de -6°C e o segundo pico ocorreu a temperaturas próximas a -27°C . Essa diferença pode ser associada à diferença dos perfis de ácidos graxos entre o azeite de oliva e o óleo de pequi. Entre esses dois produtos, o óleo de pequi apresenta a maior quantidade de ácido palmítico que é associado à cristalização de óleos quando submetido à redução da temperatura e, o maior teor desse ácido graxo no óleo de pequi pode ter contribuído para antecipação da transição de fase das amostras.

A avaliação da energia de entalpia de cristalização tem sido apontada como uma ferramenta de investigação do estado oxidativo de óleos. Isto porque os processos oxidativos promovem alterações nos arranjos moleculares dos ácidos graxos saturados e insaturados produzindo mudanças na energia necessária para a transição de fase, no caso a cristalização.

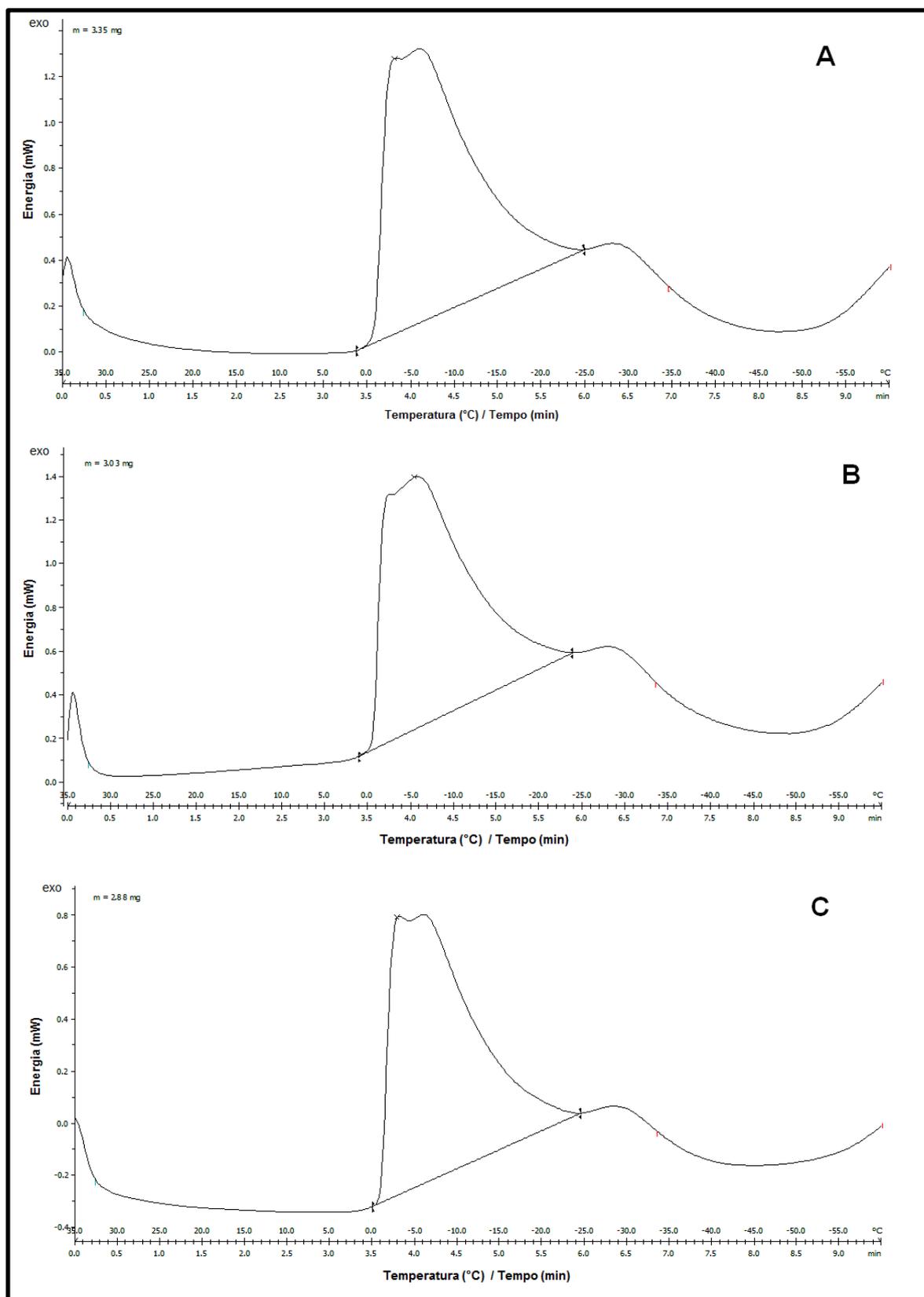


Figura 8 - Curvas de cristalização determinada pela técnica DSC Cooling para óleo de pequi submetido ao estresse fotooxidativo. (A) Óleo T=0; (B) Óleo Controle T=28 dias; (C) Óleo Não Controle T=28 dias;

Foram calculadas as energias de entalpia dos maiores picos exotérmicos e as temperaturas de início (T_{in}), de término (T_{off}) e do pico (T_{pico1}) de cada amostra de óleo pequi (Tabela 3), ou seja, tempo zero (T_0), Controle (T_C) e Não Controle (T_{NC}). Avaliando as energias de cristalização foi verificado que o óleo de pequi submetido ao estresse fotooxidativo (T_C e T_{NC}) apresentou menor valor de entalpia que o óleo no tempo zero. A amostra de óleo de pequi exposta diretamente a luz (T_{NC}) apresentou entalpia de cristalização menor que amostra protegida da luz com o envolvimento dos tubos com a folha de alumínio.

Tabela 3 - Propriedades térmicas obtidas de DSC cooling do óleo de pequi armazenado em condições de estresse fotooxidativo.

Amostras	Entalpia de Cristalização Pico 1 ($J.g^{-1}$)	T_{in} ($^{\circ}C$)	T_{off} ($^{\circ}C$)	T_{pico1} ($^{\circ}C$)
T_{zero}	82,15	1,0	-25	-6,0
T_C 28 dias	80,32	1,0	-24	-6,0
T_{NC} 28 dias	71,26	0,0	-25	-6,0

A redução das entalpias de cristalização das amostras de óleo de pequi submetidas ao estudo fotooxidativo pode ser associada ao estado de oxidação determinado pelo índice de peróxido e pelo valor de p-anisidina. A presença dos produtos das reações oxidativas promovem mudanças nas cadeias dos triglicerídeos, inclusive na liberação de cadeias carbônicas de menores pesos moleculares e, assim, a demanda por energia necessária para que houve a cristalização foi menor comparada ao óleo no tempo zero. Cerretani et al. (2012) avaliaram a curva de cristalização como método de investigação do estado oxidativo de azeites de olivas de três regiões diferentes da Itália submetidos à condição de estresse térmico a $60^{\circ}C$ por 21 semanas. Os autores verificaram que em todas as amostras houve diminuição da entalpia de cristalização com o tempo de estresse térmico, sendo que, duas amostras mostraram diferenças nos picos exotérmicos a partir da 12^o semana de armazenamento, chegando a desaparecerem na 21^o semana. Os autores associaram a mudança das entalpias de cristalização ao estado de oxidação dos azeites verificados pelo índice de peróxido. Segundo os autores, os produtos oriundos do processo oxidativo causam desorganização dos cristais de triglicerídeos que necessitam de menor energia de cristalização e, também, conduzem ao retardo da transição de fase do azeite. Diante dos resultados, Cerretani et al. (2012) concluem que a calorimetria exploratória diferencial de congelamento é um método sensível para detecção do estado de oxidação de azeites de oliva pela comparação energia de entalpia de

cristalização e para verificação do estado das amostras e, assim, uma alternativa de metodologia de análise de matérias primas oleosas.

Estudo semelhante foi realizado por Maggio et al. (2012) que submeteram amostras de azeite de oliva ao estresse em aquecimento convencional a 180°C e em aquecimento em microondas e realizaram avaliação em DSC de congelamento. Os autores verificaram que existe diferença nos picos exotérmicos entre os tempos de estresse, de forma que o aumento do tempo do estresse influenciou nas alturas dos picos, de maneira a reduzi-las

3. Termogravimetria (TG) /Termogravimetria Derivada (DTG)

As curvas TG/DTG realizadas do óleo de pequi em atmosferas de nitrogênio e ar atmosférico sintético não submetidos ao estresse fotooxidativo são apresentados pela Figura 9. Analisando as curvas TG/DTG do óleo de pequi no tempo T_0 obtida em atmosfera de nitrogênio (Figura 9A), observa-se que a decomposição do óleo de pequi nessa atmosfera aconteceu em única etapa. O óleo de pequi exibiu estabilidade mássica até a temperatura de 225°C e, após essa temperatura, houve decomposição/volatização completa do óleo de pequi em única fase. A ocorrência da decomposição em única fase do óleo de pequi é confirmada pela formação de um pico observado na curva obtida pela primeira derivada (DTG).

Ao contrário da decomposição do óleo de pequi em única etapa observada em atmosfera de nitrogênio, as curvas TG/DTG do óleo de pequi determinadas em atmosfera de ar mostraram que a decomposição do óleo de pequi ocorre em três etapas (Figura 9B). Nessa atmosfera, o óleo de pequi apresentou estabilidade térmica até a temperatura de 220°C e, posteriormente, houve decomposição completa do óleo de pequi em três etapas.

As completas decomposições do óleo de pequi em atmosferas de nitrogênio e de ar ocorreram em temperaturas diferentes, respectivamente, a 450°C e 550°C, (Figuras 9A e B).

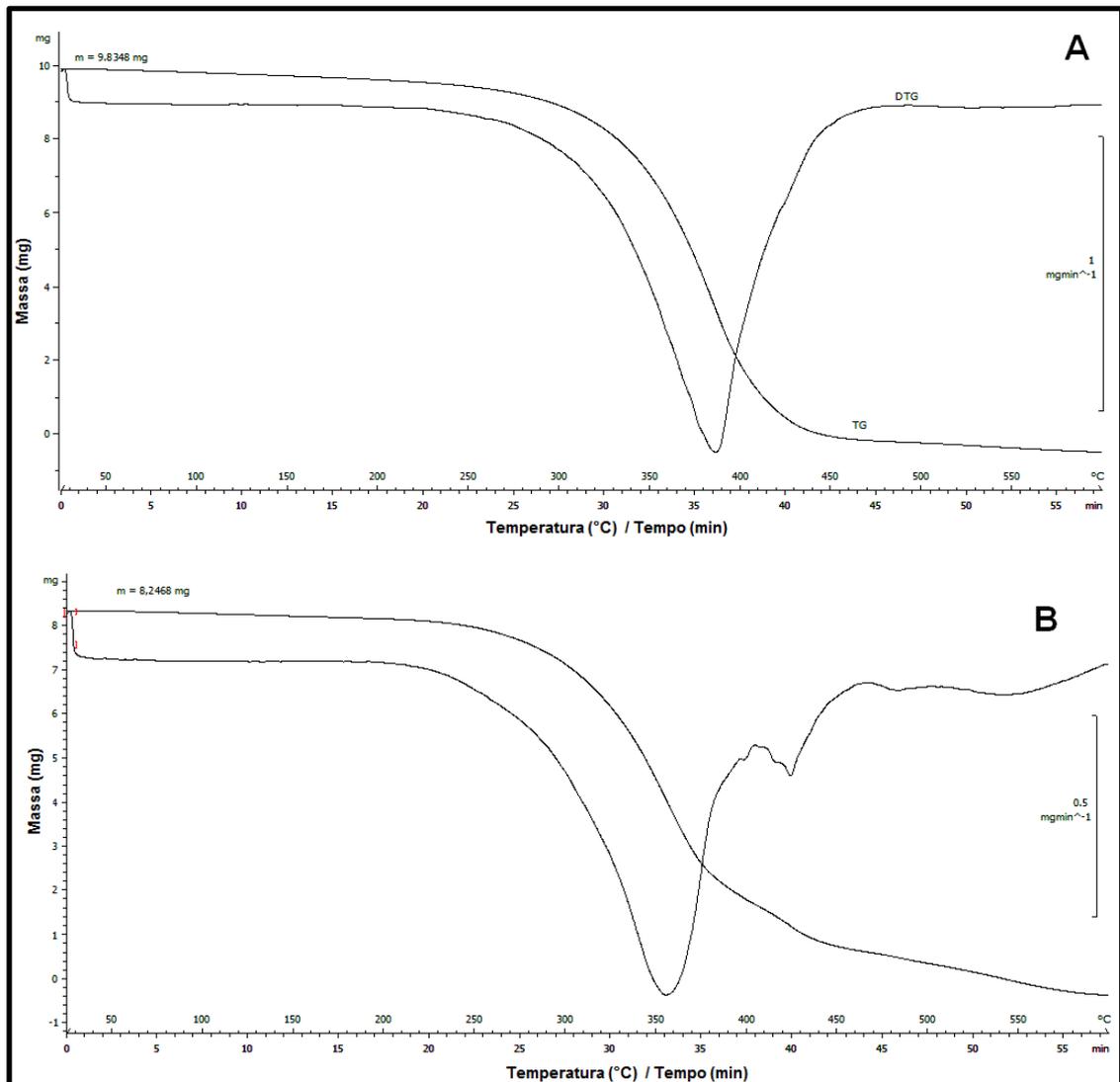


Figura 9 – Curvas de estabilidade térmica TG/DTG do óleo de pequi submetido ao estresse fotooxidativo. (A) Nitrogênio; (B) Ar atmosférico;

Estudando a estabilidade térmica de óleos extraídos de frutos do cerrado, Garcia et al. (2007) verificaram pela Termogravimetria (TG/DTG) que tanto a decomposição do óleo de pequi em atmosfera de nitrogênio quanto a em ar atmosférico apresentam número de etapas semelhantes aos descritos neste trabalho. Ao contrário dos resultados obtidos neste estudo, segundo os autores, o óleo de pequi apresentou temperatura de início de decomposição (T_{on}) em ar atmosférico menor que a decomposição em nitrogênio. Ainda afirmam que a diferença de T_{on} é associada ao perfil de ácidos graxos insaturados: o óleo de pequi apresenta somente ácidos graxos monoinsaturados (ácido oléico) que são rapidamente oxidados pelo oxigênio atmosférico.

A Figura 10 apresenta as curvas TG do óleo de pequi não submetido ao estresse fotoxidativo (Figura 10A), o óleo Controle (Figura 10B) e o óleo Não controle (Figura 10C). Assim como o óleo de pequi não submetido ao estresse fotoxidativo, as amostras Controle e Não Controle apresentaram a estabilidade até T_{on} equivalente a 225°C e a decomposição em atmosfera em ar aconteceu em 3 (três) etapas. A primeira etapa de decomposição (225°C até 390°C) é associada à degradação ou oxidação dos ácidos graxos insaturados e de compostos voláteis; a segunda (400°C até 450°C) e a terceira (450°C até 500°C) etapas correspondem a degradação dos ácidos graxos saturados e aos produtos oriundos da oxidação, respectivamente (GARCIA et al., 2007). Não foi observada nenhuma diferença entre o óleo não submetido ao estresse oxidativo e as amostras Controle e Não Controle quanto a T_{on} e na quantidade de etapas de decomposição.

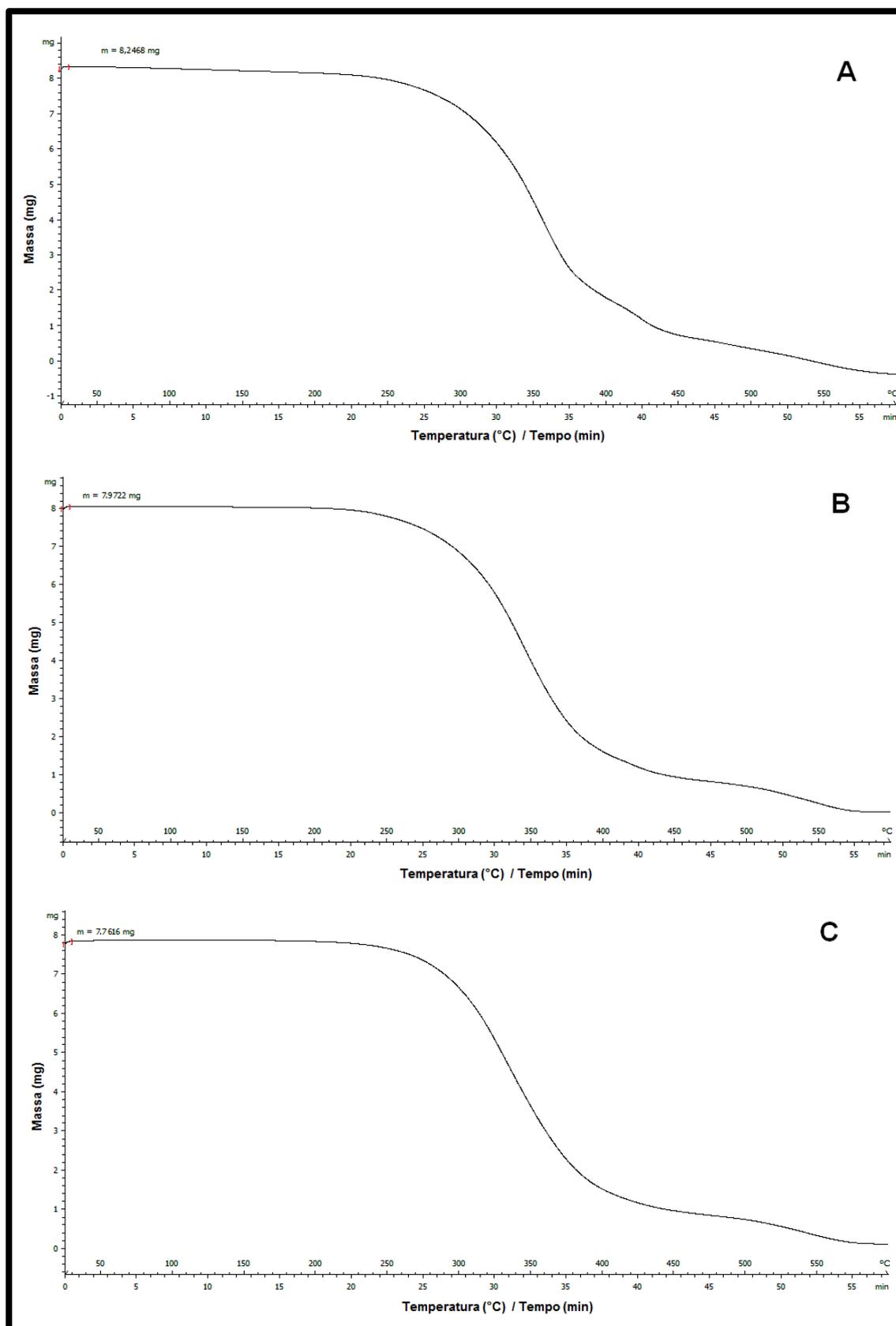


Figura 10 - Curva de estabilidade Térmica TG do óleo de pequi submetido ao estresse fotooxidativo. (A) Óleo T=0; (B) Óleo Controle T=28 dias; (C) Óleo Não Controle T=28 dias;

4. Comportamento Reológico

A Figura 11 apresenta a curva de escoamento do óleo de pequi antes (Branco) do estudo do processo fotoxidativo. A curva de escoamento do óleo de pequi apresentou comportamento linear, equivalente ao comportamento de um fluido Newtoniano, e foi ajustada com linha de tendência linear para obtenção da viscosidade do óleo de pequi.

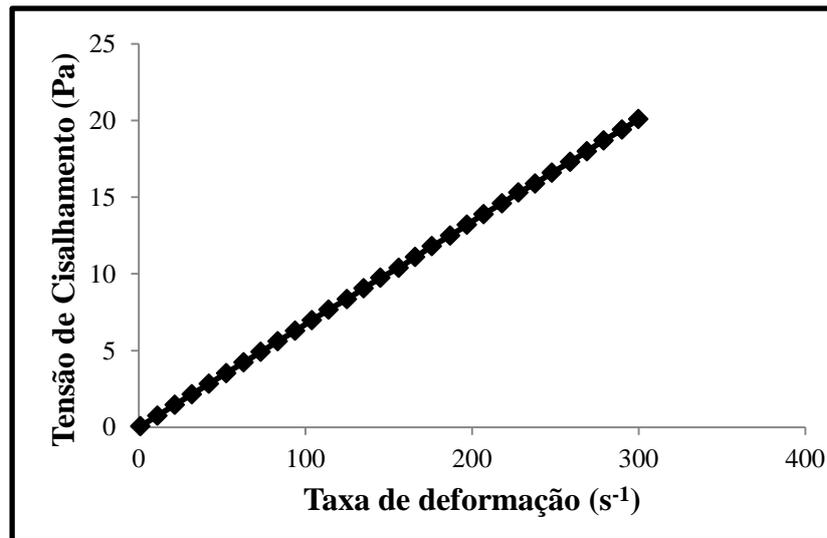


Figura 11 - Curva de escoamento do óleo de pequi

As amostras de óleo de pequi Controle (C) e Não Controle (NC) tiveram seus comportamentos reológicos avaliados e foram construídas as curvas de escoamento, pra semelhantes à Figura 11 para cada amostra para determinação da viscosidade média (Tabela 4). Analisando as curvas de escoamento das amostras dos óleos citados, verificou-se não houve nenhuma mudança quanto ao comportamento, permanecendo como fluido Newtoniano. Quanto aos valores das viscosidades médias (Tabela 4) verificou-se que também não houve mudanças das viscosidades após o estresse fotoxidativo, ao nível de $p < 0,05$.

Tabela 4 - Viscosidades médias aparente do óleo de pequi submetido ao estresse fotoxidativo.

Amostra	Viscosidade (Pa.s) ¹
Óleo Branco (T=0)	0,0665±0,0004 ^a
Óleo Controle (T=28 dias)	0,0657±0,0018 ^a
Óleo Não Controle	0,0667±0,0001 ^a

¹Letras iguais na mesma coluna não apresentam diferenças significativas ao nível de $p < 0,05$

A manutenção dos comportamentos reológicos e das viscosidades das amostras de óleo de pequi avaliadas sugere que o tempo de 28 dias de exposição à luz não foi o suficiente para que houvesse mudanças relevantes nas estruturas moleculares do óleo, de modo a aumentar a resistência do fluido ao escoamento.

CONCLUSÃO

As conclusões desse estudo foram:

- O óleo de pequi apresenta perfil de ácidos graxos monoinsaturados, sendo o ácido oléico, presente em maior quantidade;
- Pode ser considerado uma fonte de β -caroteno, em função quantidade desse carotenóide encontrada e em comparação com a determinada em outros alimentos considerados fontes e relatados na literatura;
- O óleo de pequi pode sofrer alterações indesejáveis quando mantido sob armazenamento fora do abrigo da luz, pois, há degradação do β -caroteno, e ocorre processo oxidativo induzido pela luz;
- Em função da degradação de β -caroteno e formação de produtos oriundos da oxidação lipídica, é importante que óleo de pequi seja armazenado em embalagens escuras para que seja desacelerado o processo de formação de radicais livres, prejudiciais à saúde.
- A entalpia de cristalização do óleo de pequi apresentou redução comparando as amostras Branco, Controle e Não Controle, sendo a última que demandou a menor entalpia, sugerindo que o método DSC cooling pode ser uma avaliação do estágio de oxidação para óleos mantidos sob condições semelhantes de estresse oxidativo, porém é necessário que haja avaliações posteriores, principalmente, relacionados ao tempo de exposição as condições de estresse;
- O óleo de pequi apresentou boa estabilidade térmica sob temperaturas de operações unitárias que não ultrapassem 225°C e sua decomposição sob condições de ar atmosférico ocorre em 3 etapas;
- O óleo de pequi é um fluido Newtoniano e o tempo de exposição ao estresse fotooxidativo não foi o suficiente para que ocorressem mudanças nesse comportamento reológico após o estresse e o mesmo foi verificado para a viscosidade das amostras expostas ou não a luz;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTONIOSI FILHO, N.R., MENDES, O.L, LANÇAS, F.M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**, v.40, n.9-10, p. 557-562, 1995.

AOCS - AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 5. ed. Champaign: American Oil Chemists' Society, 1997.

AQUINO, LUDMILA PEREIRA. **Extração do óleo da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense*): influência das variáveis operacionais**. 2007. 107f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

AZEVEDO-MELEIRO, C. H. .; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. . Confirmation of the identity of the carotenoids of tropical fruits by HPLC-DAD and HPLC-MS. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 17, n. 3-4, p. 385-396, jun. 2004.

CERRETANI, L.; BENDINI, A.; RINALDI, M.; PACCIOLLI, M.; VECCHIO,S.; CHIAVARO, E.; . DSC evaluation of extra virgin olive oil stability under accelerated oxidative test: effect of fatty acid composition and phenol contents. **Journal of oleo science**, v. 61, n. 6, p. 303-9, jan. 2012.

GARCIA, C.C.; FRANCO, P.I.B.M.; ZUPPA, T.O.; ANTONIOSI FILHO, N.R.; LELES, M.I.G.; Thermal stability studies of some cerrado plant oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 645-648, 7 mar. 2007.

LOPES, R. M.; SILVA, J.P.; VIEIRA, R.F.; SILVA, B.D.; GOMES, I.S.; AGOSTINI-COSTA, T.S.; Composição de ácidos graxos em polpa de frutas nativas do cerrado. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 34, n. 2, p. 635-640, 2012.

MAGGIO, R. M. et al. Application of Differential Scanning Calorimetry-Chemometric Coupled Procedure to the Evaluation of Thermo-Oxidation on Extra Virgin Olive Oil. **Food Biophysics**, v. 7, n. 2, p. 114-123, 26 jan. 2012.

PIANOVSKI, A. R.; VILELA, A. F. G.; SILVA, A.A.S.; LIMA, C.G.; SILVA,K.K.; CARVALHO, V.F.M.; MUSIS, C.R.; MACHADO, S.R.P.; FERRARI, M.; Uso do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense*) em emulsões cosméticas: desenvolvimento e avaliação da estabilidade física. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 44, n. 2, p. 249-259, jun. 2008.

RIBEIRO, MILTON COSME.; **Óleo de Pequi: Qualidade físico-química, teor de carotenóides e uso em animais com carência de vitamina A**. 2010. 78f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

RIBEIRO, M. C.; VILAS BOAS, E.V.B.; RIUL, T. R.; PANTOJA, L.; MARINHO, H.A.; SANTOS, A.S.; Influence of the extraction method and storage time on the physicochemical properties and carotenoid levels of pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) oil. **Ciência e**

Tecnologia de Alimentos, *in press*, 2012, Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/cta/2012nahead/aop_5096.pdf>. Acessado em 27 de junho de 2012 às 18:00.

RODRIGUES, M. LI. **Azeite de pequi: efeito do aquecimento em temperatura de fritura e utilização como ingrediente na formulação de maionese**. 2011, 93f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Goiás, 2011.

RODRIGUEZ-AMAYA, D.B.; KIMURA, M. **HarvestPlus Handbook For Carotenoid Analysis**, HarvestPlus Technical Monograph 2, Washington, 2004.

ROESLER, R. ; CATHARINO, R.R.; MALTA, L.G.; EBERLIN, M.N.; PASTORES, G.; Antioxidant activity of *Caryocar brasiliense* (pequi) and characterization of components by electrospray ionization mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 110, n. 3, p. 711-717, out. 2008.

SANSONE, F. et al. Maltodextrin/pectin microparticles by spray drying as carrier for nutraceutical extracts. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 3, p. 468-476, ago. 2011.

SANTOS, A. B. **Encapsulação de oleoresina de páprica por atomizaao em goma arábica e em aglomerados porosos de amido/gelatina: estabilidade e aplicaao**. [S.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2003.

SANTOS, P. et al. AVALIAÇAO FÍSICO-QUÍMICA E SENSORIAL DO PEQUI (*Caryocar brasiliensis*). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 12, n. 2, p. 115-123, 2010.

SARAIVA, R. A et al. Topical anti-inflammatory effect of *Caryocar coriaceum* Wittm. (*Caryocaraceae*) fruit pulp fixed oil on mice ear edema induced by different irritant agents. **Journal of ethnopharmacology**, v. 136, n. 3, p. 504-10, 14 jul. 2011.

SENA, D. M.; RODRIGUES, F.F.G.; FREIRE, P.T.C.; LIMA, S.G.; COUTINHO, H.D.M.; CARVAJAL, J.C.L.; COSTA, J.G.M.; Physicochemical and spectroscopical investigation of Pequi (*Caryocar coriaceum* Wittm.) pulp oil. **Grasas y Aceites**, v. 61, n. 2, p. 191-196, 22 fev. 2010.

SHANTHA, N.C.; DECKER, E.A.; Rapid, sensitive, iron-based spectrophotometric methods for determination of peroxides values of food lipids. **Journal of AOAC International**, Arlington, v.77, n. 2, p. 421-424, 1994

SHEU, T.; ROSENBERG, M. Microstructure of microcapsules consisting of whey proteins and carbohydrates. **Journal of Food Science**, v. 63, n. 3, p. 491-494, 1998.

SILVA, F. A. M. .; BORGES, M. F. M. .; FERREIRA, M. A. . Métodos para avaliaao do grau de oxidaao lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 4-6, 1999.

WAGNER L.A.; WARTHESEN J.J.; Stability of spray-dried encapsulated carotenes. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 60, n. 5, p. 1048-1053, 1995.

**CAPÍTULO 3 - EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO DE
MICROENCAPSULAÇÃO DO ÓLEO DE PEQUI EM CONCENTRADO
PROTÉICO DE SORO DE LEITE E MALTODEXTRINA POR *SPRAY DRYING*²**

Capítulo omitido dessa versão pois compõe informações sigilosas contidas em Patente para
proteção intelectual (Anexo B)

² Artigo a ser submetido.

**CAPÍTULO 4 – “MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO DE PEQUI EM
CONCENTRADO PROTÉICO DE SORO DE LEITE (WPC) E
MALTODEXTRINA”³**

Capítulo omitido dessa versão pois compõe informações sigilosas contidas em Patente para
proteção intelectual (Anexo B)

³ Patente número de depósito BR 10 2010 0323028; Comprovante de Depósito Anexo A

**CAPÍTULO 5 - DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ÁGUA E
TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA DAS MICROCAPSULA DE ÓLEO
DE PEQUI⁴**

⁴ Artigo a ser submetido.

RESUMO

O objetivo principal desse trabalho foi avaliar a estabilidade das microcápsulas de óleo de pequi em concentrado protéico de soro de leite e maltodextrina DE 4-7, produzidas por atomização, determinando as isotermas de sorção, a temperatura transição vítrea e estabilidade térmica. As isotermas de sorção foram determinadas por gerador de isotermas nas temperaturas de 20°C, 30 °C e 40 °C; a temperatura transição vítrea (T_g) foi medida pela Calorimetria Exploratória Diferencial e a estabilidade térmica por Termogravimetria (TG). As condições de processo foram: temperatura de entrada 170 °C, pressão de atomização 4 bar, vazões de ar comprimido, ar de secagem e alimentação, 2,4 m³.h⁻¹, 270 m³.h⁻¹ e 120,0 mL.h⁻¹, respectivamente. As microcápsulas de óleo de pequi apresentaram capacidade semelhante de absorver água nas temperaturas avaliadas, sendo diferentes entre $0,4 < A_w < 0,6$. O modelo GAB foi o que melhor ajustou-se para as isotermas obtidas nas temperaturas de 20 °C e 30 °C, enquanto, nas obtidas em 40 °C, melhor ajustou-se o modelo de Oswin. As temperaturas de transição vítrea das microcápsulas foram $T_{on} = -22,5$ °C e $T_{end} = -2,5$ °C. A microcápsula de óleo de pequi possui estabilidade térmica até 180°C.

Palavras-chaves: microcápsula de óleo de pequi, isotermas de sorção, transição vítrea, termogravimetria

ABSTRACT

The main objective of this study was to evaluate the stability of the microcapsules pequi oil in whey protein concentrate and maltodextrin DE 4-7, produced by spray drying: determining the sorption isotherms, the glass transition temperature (T_g) and thermal stability. The sorption isotherms were determined by generator of isotherms at temperatures of 20 °C, 30 °C and 40 °C, the glass transition temperature was measured by Differential Scanning Calorimetry and thermal stability in Thermogravimetry (TG). The process conditions were: inlet temperature 170 °C, 4 bar atomizing pressure, compressed air flow, air drying and feeding, 2.4 m³.h⁻¹, 270 m³.h⁻¹ and 120.0 mL. h⁻¹, respectively. The microcapsules of oil pequi have similar capacity to absorb water temperatures evaluated, being different from $0.4 < A_w < 0.6$. The GAB model was the best set for the isotherms obtained at temperatures of 20 °C and 30 °C, while the obtained at 40 °C was Oswin model. The glass transition temperatures of the microcapsules $T_{on} = -22.5$ °C and $T_{end} = -2.5$ °C. The microcapsule pequi oil has thermal stability up to 180 °C

Keywords: microcapsules of pequi oil, sorption isotherms, glass transition, thermogravimetry.

INTRODUÇÃO

O óleo de pequi é um produto de excelente qualidade obtido da extração pelo método de cocção ou fervura do fruto do pequizeiro (AQUINO et al., 2009; RODRIGUES,

2011). Esse óleo apresenta perfil lipídico composto, principalmente, com ácidos graxos monoinsaturados (ácido oléico), a família dos carotenóides e os compostos voláteis, éster e terpenos (CORDEIRO, 2012; DAMIANI et al. 2009; MAIA; ANDRADE; SILVA, 2008; RODRIGUES, 2011).

Embora, o óleo de pequi tenha se destacando como matéria prima para as indústrias alimentícia e farmacêutica em função da excelente qualidade associada aos altos teores de ácidos graxos monoinsaturados e de carotenóides, ainda é restrito a sua utilização. O pequi é um produto sazonal e regional e a extração de seu óleo ainda é feita por cooperativas e de maneira artesanal (RODRIGUES, 2011).

Pesquisas que avaliaram a estabilidade oxidativa do óleo de pequi (RIBEIRO, 2010; RODRIGUES, 2011) verificaram que esse óleo apresenta instabilidade oxidativa em condições de estresse térmico porque houve degradação de ácidos graxos, de compostos voláteis e de carotenóides, em específico, de β -caroteno. Em consequência ao processo oxidativo, ocorrem o surgimento de aromas *off flavors*, perda de nutrientes bioativos desaparecido da coloração característica do óleo de pequi e, atualmente o fato mais preocupante, a formação e compostos muito tóxicos (SHAHIDI; ZHONG, 2010).

A microencapsulação vem sendo estudada e empregada em processos industriais como uma tecnologia capaz de fornecer proteção a substâncias que exibem instabilidade oxidativa (DE VOS et al., 2010; DRUSCH; MANNINO, 2009; WANG et al., 2009). A microencapsulação é definida como um processo em que minúsculas partículas ou gotas são envolvidas por uma cobertura ou camada ou incorporada em uma matriz homo ou heterogenea, com o objetivo de formar pequenas cápsulas com muitas propriedades úteis (GHARSALLAOUI et al., 2007). A microencapsulação de produtos alimentícios tem se mostrado uma ferramenta muito útil porque permite que haja incorporação de um gênero alimentício em formulações que antes não era possível, como óleo em misturas prontas de bolos, fornecendo segurança para a indústria que manufatura alimentos seguros e de qualidade.

Os métodos de secagem e os materiais de parede ou revestimento são fatores muito importantes para que haja a melhor eficiência de processo de microencapsulação. Em função dessa importância, existem diversos trabalhos nos quais foram avaliados e comparados métodos de formação e materiais de revestimento nos processos de microencapsulação, com intuito de determinar os processos mais eficientes para cada tipo de material a ser encapsulado ou de recheio (ANWAR; KUNZ, 2011; HUYNH et al., 2008; KAGAMI et al., 2003; MOREIA DIAS, 2009; ROCHA; FÁVARO-TRINDADE; GROSSO, 2011).

A goma arábica é o material de parede largamente utilizado para o processo de microencapsulação de produtos oleosos e óleos essenciais, devido a sua considerável propriedade emulsificante, aliada a capacidade de fornecer estabilidade e proteção ao material de recheio (ALVES, 2012; ASCHERI; MARQUEZ; MARTUCCI, 2003; FRASCARELI et al., 2012a; SANTOS, 2003; TONON; GROSSO; HUBINGER 2011). A maltodextrina é apontado pelas recentes pesquisas como uma opção de material de parede viável porque exibe excelente propriedade de estabilização, no entanto a sua capacidade de emulsionar é fraca (FRASCARELI et al., 2012a; SANSONE et al., 2011; MOREIRA, 2007). Logo, é imprescindível que haja a presença de outro material que exiba as propriedades emulsificantes e as proteínas surgem como uma excelente opção de material.

As proteínas do soro do leite são uma opção que tem sido avaliada, principalmente, por ser um produto derivado de um resíduo industrial de laticínios e de altíssima qualidade. Avaliada separada ou em combinação com estabilizantes, como maltodextrina, as proteínas do soro de leite tem apresentado promissora atividade emulsificante a revelando-se uma eficiente substância da qual a indústria alimentícia pode lançar mão no desenvolvimento de formulações de emulsões (AHN; KIM; KIM, 2012).

Todavia, o produto produzido pelas diversas técnicas de encapsulação estudados atualmente, precisa ser avaliado quanto a sua estabilidade oxidativa e avaliar o quanto o processo protege o gênero alimentício que é instável. Isso deve ser realizado, principalmente, porque um óleo comestível pode ser retido em diversas matrizes homo ou heterogêneas que fornecerão características diferentes quanto à capacidade de liberação do conteúdo e a interação dessas microcápsulas na matriz alimentícia onde se planeja incorporá-las.

Uma técnica de estresse oxidativo amplamente encontrada na literatura que é aplicada em sistema encapsulados é a térmica na qual o produto ou o pó de microcápsula são armazenados sob uma determinada temperatura e mantidos por período de tempo (AHN; KIM; KIM, et al., 2012; COMUNIAN et al., 2011; FRASCARELI et al., 2012; POLAVARAPU et al., 2011; ROCHA; FÁVARO-TRINDADE; GROSSO, 2011). Todavia, existem poucos estudos que avaliaram o potencial protetor de microcápsulas frente a condições de estresses fotooxidativo (SANTOS, 2003; WAGNER; WARTHESEN, 1995). Condições de luz também são fatores promotores das reações de oxidação e que são encontradas nos locais de distribuição de gêneros alimentícios, como hipermercados e empórios, somados a reflexão da luz obtida nas superfícies metálicas e espelhadas presentes nesses locais.

A determinação das isotermas de sorção de água (A_w) e da temperatura de transição vítrea dos pós de microcápsulas são as propriedades mais avaliadas quanto à estabilidade oxidativa de microencapsulados encontradas nos mais recentes estudos publicados sobre a estabilidade desses produtos (CARTER; SCHMIDT, 2012; RASCÓN et al., 2011; SILVA et al., 2012; TONON et al., 2009). A preocupação em determinar o conteúdo de água está associada ao importante papel que esse importante constituinte dos alimentos desempenha nos processos oxidativos. A água é o solvente necessário para que ocorram as reações de degradação dos lipídios e outros produtos e fornece meio para que ocorra a difusão do oxigênio. Produtos armazenados em altas atividades de água apresentam relevantes valores de mobilidade molecular e de coeficiente de difusão, conseqüentemente, acentuada velocidade de processos oxidativos (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2002).

A temperatura de transição vítrea (T_g) é definida como a temperatura em que materiais amorfos mudam do estado vítreo para o gomoso. Temperaturas acima da T_g mudanças ocorrem: aumenta do volume livre e do calor específico, diminuição da viscosidade aparente, entre outras alterações. O aumento do volume livre associado a altos conteúdos de água é uma condição favorável para reações de oxidação porque tais condições fornecem mobilidade molecular e difusão de oxigênio. Além dos processos oxidativos, essa situação afeta as características sensoriais: ocorre a agregação, formação de pegajosidade, colapso da microcápsulas entre outras alterações depreciativas que levam a perda de qualidade (FRASCARELI et al., 2012).

O objetivo desse estudo foi avaliar a estabilidade das microcápsulas de óleo de pequi em concentrado protéico de soro de leite e maltodextrina DE 4-7, produzidas por atomização ou “*spray drying*”, de forma a determinar as isotermas de sorção, a temperatura de transição vítrea e a estabilidade térmica por análises térmicas

MATERIAL E MÉTODOS

1. Material

O óleo de pequi foi adquirido da Empresa Cerrado Goiano (Senador Canedo), o concentrado protéico de soro de leite foi gentilmente cedido pela Arla Foods e a

maltodextrina DE4-7 adquirida da Sigma Aldrich (Brasil). O concentrado de soro de leite foi caracterizado quanto aos teores de umidade pelo método gravimétrico, proteína pelo método de Kjeldahl e a lactose pelo método Fenol-Sulfúrico. O óleo de pequi foi caracterizado quanto ao perfil de ésteres de ácidos graxos por cromatografia gasosa antes do processo de produção das microcápsulas.

2. Delineamento Experimental

O estudo da estabilidade oxidativa das microcápsulas de óleo de pequi obtidas por *spray drying* proposto nesse trabalho foi conduzido no Laboratório de PD&I de Bioprodutos, Laboratório de Pesquisas de Produtos Naturais (LPPN), da Faculdade de Farmácia/UFG e no Departamento de Engenharia de Alimentos, Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos/UFG. A Figura 1 apresenta o fluxograma esquemático do estudo de da estabilidade oxidativa das microcápsulas de óleo de pequi proposto para este trabalho.

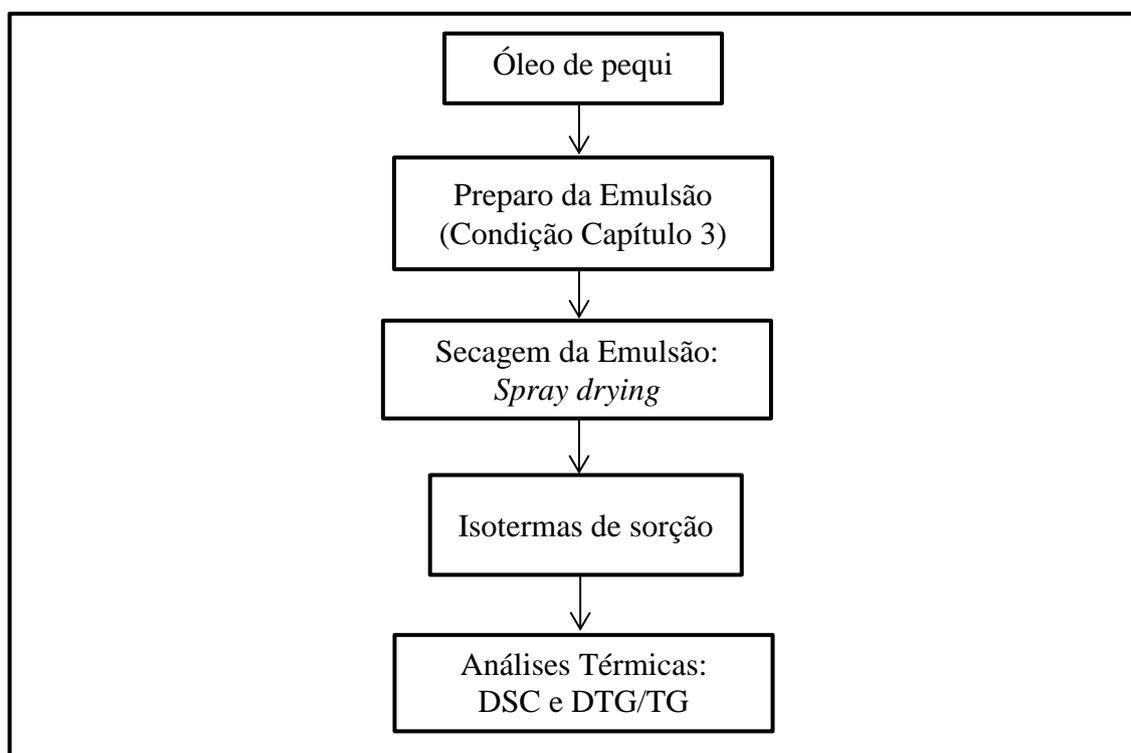


Figura 12 - Fluxograma do estudo de estabilidade oxidativa das microcápsulas de óleo de pequi por *spray drying* em concentrado protéico de soro de leite e maltodextrina DE 4-7.

3. Métodos

3.1. Preparo da Emulsão

Informações sobre o processo de preparo da emulsão estão protegidas pelo pedido de Patente para preservação do sigilo da tecnologia desenvolvida.

3.2. Processo de produção das microcápsulas por *spray drying*

Informações a cerca do processo de microencapsulação, especificamente, das condições do processo de secagem por atomização, estão protegidas pelo pedido de patente.

3.3. Determinação das Isotermas de Sorção

As isotermas de sorção das microcápsulas de óleo de pequi foram determinadas em um gerador de isotermas (modelo Aquasorp, marca Decagon, Devis, EUA) com o auxílio do programa SorpTrac Software versão 1.14. As isotermas de adsorção e dessorção foram realizadas com o fluxo de ar igual a $300\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e sob condições de temperaturas controladas. O intervalo de atividade de água estabelecido para a determinação das isotermas de sorção das microcápsulas de óleo de pequi foi de 0,1 a 0,85, sendo realizado para três temperaturas: 20°C , 30°C e 40°C . Os modelos matemáticos usados para o ajuste das isotermas do pós de microcápsula de óleo de pequi foram o GAB, BET, BRUNAUER, Oswin e Peleg. Antes ao início dos ensaios, a umidade do pós de microcápsula foi determinada pelo método gravimétrico em estufa a 105°C até peso constante, em triplicata.

3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A avaliação calorimétrica da microcápsula de óleo de pequi foi realizada em calorímetro exploratória diferencial (modelo DSC 882°, marca Mettler Toledo), controlado pelo software Star[®] SW versão 10.0. O instrumento foi calibrado por índium (ponto de fusão = $-157,06^{\circ}\text{C}$, entalpia de fusão = $218,58\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$). O material de referência foi o cadinho de α -alumina vazio com tampa. A microcápsula de óleo de pequi (2,5-3,5mg) foi pesada em cadinhos de alumínio e a curva de cristalização do óleo obtido. Inicialmente a temperatura da amostra de microcápsula foi reduzida para -70°C a taxa de congelamento de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em seguida sob uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, a amostra foi aquecida até a temperatura de 250°C . O nitrogênio seco foi injetado na célula do calorímetro sob a taxa de fluxo igual a $50\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.

3.5. Termogravimetria (TG)/ Derivada Termogravimetria (DTG)

As curvas de estabilidade térmica TG/DTG foram obtidas usando equipamento (modelo TG/SDTA 851^o, marca Mettler Toledo). microcápsula de óleo de pequi (7±0,5mg) foi pesado em cadinhos de alumínio e foi aquecido de 25°C até 650°C sob uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. As análises foram realizadas utilizando duas atmosferas dinâmicas: nitrogênio e ar atmosférico com vazão de 50mL.min⁻¹.

4. Análises

4.1. Determinação do perfil ésteres de ácidos graxos do óleo de pequi

O processo de transesterificação do óleo pequi foi realizado segundo a metodologia descrito por Antoniosi Filho (1995) que adaptou para microescala o método anteriormente descrito por Hartmam e Lago (1973). A amostra foi pesada (35,0±0,5mg) em tubos de ensaio e foi adicionado 0,5mL de solução metanólica de NaOH 0,5 molar, em seguida, aqueceu-se em banho maria a 90°C por 10 (dez) minutos. Realizou-se resfriamento dos tubos em banho de gelo e, após, foi acrescentado 1,5mL da mistura esterificante, conduzindo novamente ao aquecimento por mais 10 (dez) minutos, seguido de resfriamento em banho de gelo. Foram acrescentados aos tubos resfriados 5mL de n-heptano e 10mL de água destilada e deixados em repouso para separação de fase, sendo a fase orgânica (heptânica) contendo os ésteres analisada por cromatográfica (GC-FID).

A análise de composição FAME do óleo de pequi foi realizada por cromatografia gasosa (Agilent Technologies 7890A, Palo Alto, EUA) com detecção FID e injetor Split/splitless. A coluna capilar empregada foi a de sílica fundida DB-WAX 30m x 0,25mm x 0,25µm; a temperatura do forno usada foi de 70°C a 240°C a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e, inicialmente, mantida a 240°C por 13 minutos e, posteriormente, houve aquecimento a uma taxa de 5° C.min⁻¹ até que fosse atingido 250°C e a temperatura do injetor mantida sob 310°C. Os cromatogramas foram obtidos mediante a injeção no modo Split no volume de 2µL na razão de 10:1. A temperatura do detector foi de 310°C e os gases de arraste e auxiliar foram o hidrogênio 5.0 e o nitrogênio, respectivamente.

4.2. Modelagem matemática das isotermas de sorção

As isotermas de adsorção das microcápsulas de óleo de pequi foram ajustadas por modelos matemáticos baseando em critérios empíricos e/ou teóricos que são relatados na literatura e, mais utilizados para ajustes matemáticos de isotermas obtidos para microcápsulas (FRASCARELI et al. 2012; TONON et al., 2009).

O modelo Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) é o mais comumente usado (Eq. 1) para o ajuste dos dados de umidade de equilíbrio (X_e):

$$X_e = \frac{X_m C_{GAB} K_{GAB} a_w}{[(1 - K_{GAB} a_w)(1 + K_{GAB}(C_{GAB} - 1)a_w)]} \quad \text{Equação 1}$$

Onde: X_m é a umidade da monocamada (g de água por g de sólidos), C_{GAB} e K_{GAB} são constantes do modelo de GAB e a_w é a atividade de água.

O modelo clássico Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938) é largamente usado (Eq. 2) para o ajuste da umidade de equilíbrio (X_e) alcançada na adsorção de água de produtos alimentícios e, inclusive, das microcápsulas de óleos alimentícios. É um modelo de 2 parâmetros que assume a condensação de um número infinito de n camadas da fase de vapor dentro da superfície adsorvente. Todavia, esse modelo não é adequado para produtos que apresentem atividades de água acima de 0,5.

$$X_e = \frac{X_m C_{BET} a_w}{[(1 - a_w)(1 + (C_{BET} - 1)a_w)]} \quad \text{Equação 2}$$

Onde: X_m é a umidade da monocamada (g de água por g de sólidos), C_{BET} é constante do modelo de BET e a_w é a atividade de água.

O modelo publicado em seu artigo original de Brunauer et al. (1938) é o resultado da derivada de um modelo modificado de 3 parâmetros (Eq. 3), considerando um número limitados de camadas de adsorção de água e permitindo que seja utilizado para modelagem de sorção de água de alimentos ou produtos com limite de até 0,9 de atividade de água:

$$X_e = \frac{X_m C_{BET} a_w [1 - (n + 1)(a_w)^n + n(a_w)^{n+1}]}{(1 - a_w)[1 - (1 - C_{BET})a_w - C_{BET}(a_w)^{n+1}]} \quad \text{Equação 3}$$

Onde: X_m é a umidade da monocamada (g de água por g de sólidos), a_w é a atividade de água, C_{BET} e n são constantes do modelo de BET .

O modelo de Oswin (Eq. 4) é empírico e possui duas constantes:

$$X_e = A \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B \quad \text{Equação 4}$$

Onde: a_w é a atividade de água, A e B são constantes do modelo de Oswin.

Os valores de umidade de equilíbrio obtidos nas isotermas de sorção foram modelados de acordo com os modelos citados usando o suplemento Solver do Excel (Pacote Office 2010 Microsoft, Redmond, EUA). As curvas de isotermas de adsorção e a regressão não linear foram obtidas usando o software Statistica versão 7.0 (Statsoft Inc., Tulsa USA, 2004). A qualidade do ajuste de cada modelo matemático foi avaliado pelo coeficiente de determinação (R^2) e o erro relativo (E) do ajuste de cada modelo foi determinado pela Equação 6:

$$E = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|X_{me} - X_{mt}|}{X_{me}} \quad \text{Equação 6}$$

Onde: X_{me} e X_{mt} são, respectivamente, os valores das umidades de equilíbrio prático e teórico (g de água por g de sólidos) e N o número de valores determinadas em cada isoterma de adsorção.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O óleo de pequi foi caracterizado em relação aos ésteres metílicos (FAME) e a quantificação é apresentada pela Tabela 1. Assim como relatado na literatura, o óleo de pequi utilizado para a microencapsulação apresentou maior quantidade dos ácidos oléico e de palmítico (RODRIGUES, 2011; RIBEIRO, 2010; AQUINO, 2007), perfil que o torna um alimento saudável para consumo.

Tabela 1 - Ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de pequi

Ésteres metílicos	Teor (%)
Palmítico C16:0	32,5
Palmitoléico C16:1	0,8
Esteárico C18:0	0,9
Oléico C18:1	55,8
Linoléico C18:2	8,9
Linolênico C18:3	1,1

Somado ao perfil de ácidos graxos, é de suma importância acrescentar que o óleo de pequi pode ser considerado uma opção de fonte alimentícia de β -caroteno. O teor de β -caroteno óleo de pequi microencapsulado em WPC e maltodextrina era de $298,65\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de óleo de pequi.

1. Isotermas de sorção

A Figura 2 apresenta as curvas de isotermas de adsorção de umidade do pó de microcápsulas de óleo de pequi em concentrado protéico de soro de leite e maltodextrina DE 4-7 determinadas nas temperaturas de 20°C , 30°C e 40°C . Avaliando as isotermas da microcápsula de óleo pequi, verifica-se que o comportamento de adsorção do pó de microcápsula de óleo de pequi é semelhante sob os níveis de temperaturas estudados, em função da sobreposição que há entre as curvas. Entretanto, observa-se que há uma ligeira tendência de maior capacidade de absorção de água pelo pó de microcápsula com o aumento da temperatura entre os intervalos de A_w de 0,4 a 0,6. Esse aumento da adsorção também foi observado nas microcápsulas de β -caroteno e amido de pinhão (SPADA et al., 2013).

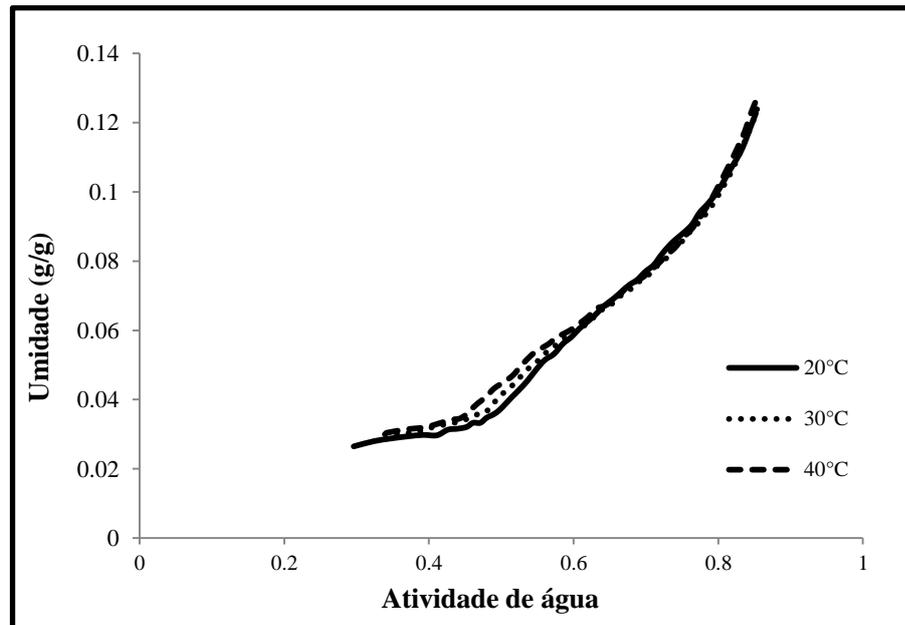


Figura 13 - Isotermas de adsorção de água das microcápsulas de óleo de pequi em concentrado proteico de soro de leite e maltodextrina determinadas a 20°C, 30°C e 40°C.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros dos ajustes dos modelos de isotermas das microcápsulas de óleo de pequi, coeficientes de correlação e os erros médios. Analisando os coeficientes de correlação (R^2) verifica-se que os modelos ajustam-se bem as isotermas de adsorção das microcápsulas de óleo de pequi nas temperaturas estudadas porque todos os valores ficaram maiores que 0,99. Todavia, considerando o menor valor do erro médio relativo (E), o modelo GAB foi o que melhor se ajustou para as isotermas de adsorção do pó de microcápsula nas temperaturas de 20°C e 30°C. O modelo de Oswin foi o que melhor se ajustou para a isoterma obtida na temperatura de 40°C, em função do menor erro em comparação aos outros modelos.

O conteúdo de umidade na monocamada (X_m) mensurado para o pó de microcápsulas na temperatura de 20°C foi maior pelo modelo de GAB e, nas temperaturas de 30°C e 40°C pelo modelo de BET de dois parâmetros.

Comparando os modelos de BET e Brunauer et al. (1938), observa-se que o modelo com três parâmetros é o que melhor se ajusta as três isotermas de adsorção do pó de microcápsula de óleo de pequi em função do alto R^2 e do baixo erro médio relativo do modelo de Brunauer et al. (1938) frente aos valores do BET.

Tabela 2 - Parâmetros dos ajustes dos modelos isotermas de adsorção das microcápsulas de óleo de pequi, os coeficientes de correlação (R^2) e os erros médios relativos (%E).

Modelo	Parâmetro	UMIDADE (g/g)		
		20°C	30°C	40°C
GAB	X_m	0,4423	0,3739	0,3988
	C_{GAB}	0,200	0,2656	0,2931
	K_{GAB}	0,5370	0,5148	0,4805
	R^2	0,9994	0,9996	0,9998
	$E(\%)$	5,0233	3,2507	3,3223
BET (2 Parâmetros)	X_m	0,2497	0,5003	0,5057
	C_{BET}	0,2583	0,1541	0,1552
	R^2	0,986	0,9909	0,9912
	$E(\%)$	7,0689	4,3362	3,4374
Brunauer et al. (1938)	X_m	0,1026	0,2322	0,4644
	C_{BET}	0,5177	0,2834	0,1668
	n	12,613	17,563	31,331
	R^2	0,9932	0,9989	0,9944
	$E(\%)$	5,5646	3,9109	3,4317
Oswin	A	0,0594	0,0671	0,0678
	B	0,4946	0,3901	0,3965
	R^2	0,9939	0,9964	0,9965
	$E(\%)$	6,1316	3,3754	3,0783

A Figura 3 apresenta isoterma de adsorção de água com os valores práticos e os teóricos na temperatura de 20°C, quanto às isotermas obtidas nas temperaturas de 30°C e 40°C estão no Anexo C. Analisando as curvas de isotermas, observa-se que as isotermas de adsorção das microcápsulas de óleo de pequi nas três temperaturas citadas apresentam típico formato sigmoide (Tipo II), segundo a classificação de BET (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2002). O formato verificado para as isotermas de adsorção das microcápsulas também foi observado para microcápsulas de β -caroteno e amido de pinhão (SPADA et al., 2013) e de óleo de café e isolado protéico de soro de leite e maltodextrina (FRASCARELI et al., 2012). A sobreposição das curvas de isotermas teóricas sobre a curva experimental mostra que a determinação do comportamento de sorção de umidade pelo gerador de isotermas fornece melhores resultados em função da quantidade de pontos (A_w , X_m), logo, o erro produzido é minimizado ao contrário da técnica gravimétrica que pode conduzir ao acúmulo sucessivo de erros durante o experimento.

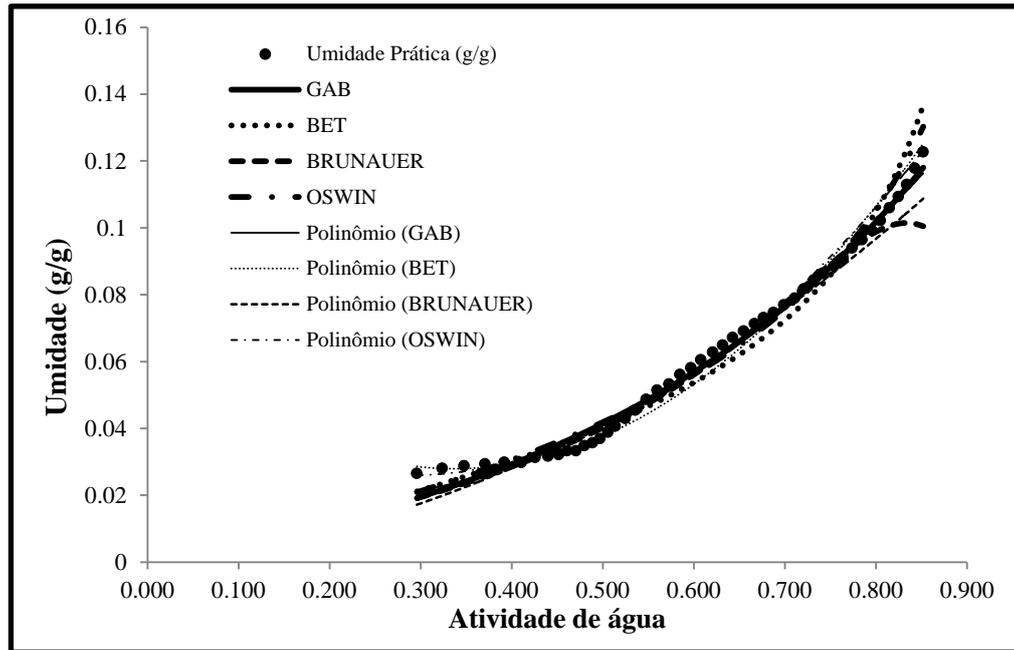


Figura 14 - Isotermas de adsorção do pó de microcápsulas de óleo de pequi para os modelos GAB, BET, BRUNAUER e OSWIN a 20°C.

Frascareli et al. (2012a) e Tonon (et al. 2009) estudaram isotermas de adsorção pela técnica gravimétrica e realizaram a verificação dos aspectos físicos das microcápsulas durante o experimento, relatando pegajosidade e pós molhados, característica de observação que não pode ser realizada empregando o gerador de isotermas em função da análise ser contínua. Esses autores relataram que os pós de microcápsula de óleo de café em isolado protéico de soro de leite e maltodextrina (FRASCARELI et al., 2012) e de suco de açaí atomizado com maltodextrina DE10 (TONON et al., 2009) apresentaram pegajosidade, aglomeração e escurecimento em umidades relativas elevadas.

2. Ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise DSC exibe utilidade para determinação de mudanças de estado físico, como cristalização ou fusão. A metodologia é amplamente utilizada em estudos de estabilidade de microcápsulas para determinação do intervalo de temperatura onde ocorre a transição vítrea e, assim, determinar as temperaturas de armazenamento onde não ocorre instabilidade oxidativa.

A Figura 4 apresenta as curvas DSC da microcápsula do óleo de pequi e de seus materiais de parede separados. Avaliando as curvas DSC podemos observar que entre os três materiais analisados, observou-se que há uma transição endotérmica em comum, com

temperaturas girando em torno de $T_{on} = 30^{\circ}\text{C}$, $T_{end} = 140^{\circ}\text{C}$ e $T_{pico} = 80^{\circ}\text{C}$. Tal transição endotérmica pode ser associada à perda de água presente na microcápsula de óleo de pequi e nos seus materiais de revestimento. Para que tal transição do WPC ocorresse, verificou-se que foi necessário maior quantidade de energia para que houvesse a mudança de fase, aspecto que pode ser observado na posição do pico endotérmico. Além da evaporação da água presente no material, a maior quantidade energética pode ser justificada pela degradação protéica que ocorre no mesmo intervalo de temperaturas da evaporação da água.

A curva de DSC da microcápsula apresenta uma transição endotérmica com $T_{on} = -22,5^{\circ}\text{C}$ e $T_{end} = -2,5^{\circ}\text{C}$, semelhante a uma transição vítrea observada na literatura. A presença das outras transições sequenciais a que sugere ser uma transição vítrea, dificulta a afirmação contundente de que fato seja uma. Conforme observado na literatura, a linha que desenha a curva DSC após uma transição vítrea não retoma o nível energético da linha base, e nesse estudo, observa-se que após a transição endotérmica em duvida, outras transições ocorrem e a linha ultrapassa a nível energético base.

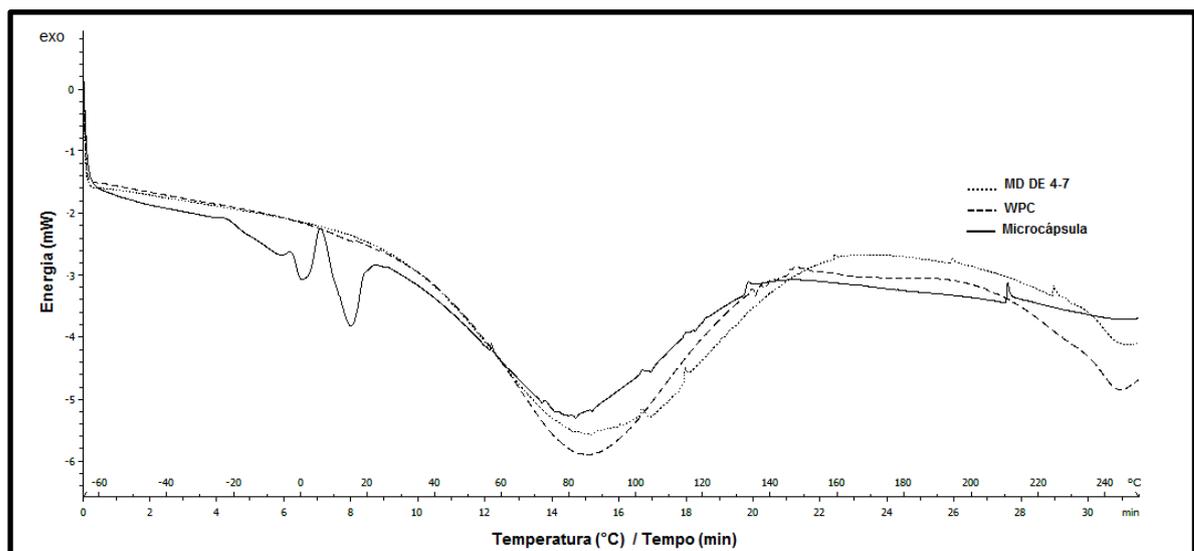


Figura 15 - Curvas DSC da microcápsula de óleo de pequi, do concentrado protéico de soro de leite (WPC) e da maltodextrina (MD DE 4-7).

Diante da dúvida, considera-se que é uma possível transição vítrea da microcápsula de óleo de pequi com $T_{on} = -22,5^{\circ}\text{C}$ e $T_{end} = -2,5^{\circ}\text{C}$. Sabendo que a transição vítrea está diretamente relacionada à estabilidade oxidativa dos alimentos, a microcápsula de óleo de pequi desenvolvida nesse estudo não pode ser congelada porque durante o processo de descongelamento ocorrerá transição vítrea e processos oxidativos ocorrerão conduzindo a deterioração do alimento. Ou seja, aconselha-se que a microcápsula de óleo de pequi desenvolvida deva ser armazenada sob temperaturas girando entre 20°C e 30°C .

3. Termogravimetria (TG) / Derivada Termogravimetria (DTG)

A estabilidade térmica do pó de microcápsula de óleo de pequi em WPC e maltodextrina foi avaliada por Termogravimetria (TG) e Figura 5 apresenta as curvas TG/DTG do pó obtidas em condições de ar atmosférico. Analisando as curvas de estabilidade do pó, verifica-se que o produto alimentício desenvolvido exibe estabilidade térmica até a temperatura de 180°C e após essa temperatura ocorre drástica decomposição do material. A decomposição do pó de microcápsula de óleo de pequi sob condições de ar atmosférico ocorre em 5 etapas. A primeira etapa ocorre com $T_{pico1}=60^{\circ}\text{C}$ e é relacionada a perda de água e a desnaturação das proteínas do WPC que constituem o revestimento da microcápsula. Após a temperatura de 180°C ocorre a segunda etapa de decomposição cujo pico tem $T_{pico2}=300^{\circ}\text{C}$ e acontece degradação dos açúcares e carboidratos presentes no revestimento da microcápsula; a degradação dos ácidos graxos insaturados, carotenóides e compostos voláteis ocorrem na terceira etapa de decomposição que apresenta $T_{pico3}=375^{\circ}\text{C}$; a quarta etapa de decomposição apresenta $T_{pico4}=500^{\circ}\text{C}$ acontece a decomposição dos ácidos graxos saturados e a quinta etapa de decomposição apresenta $T_{pico5}=600^{\circ}\text{C}$ corresponde a decomposição dos produtos oriundos do processo de oxidação (GARCIA et al., 2007).

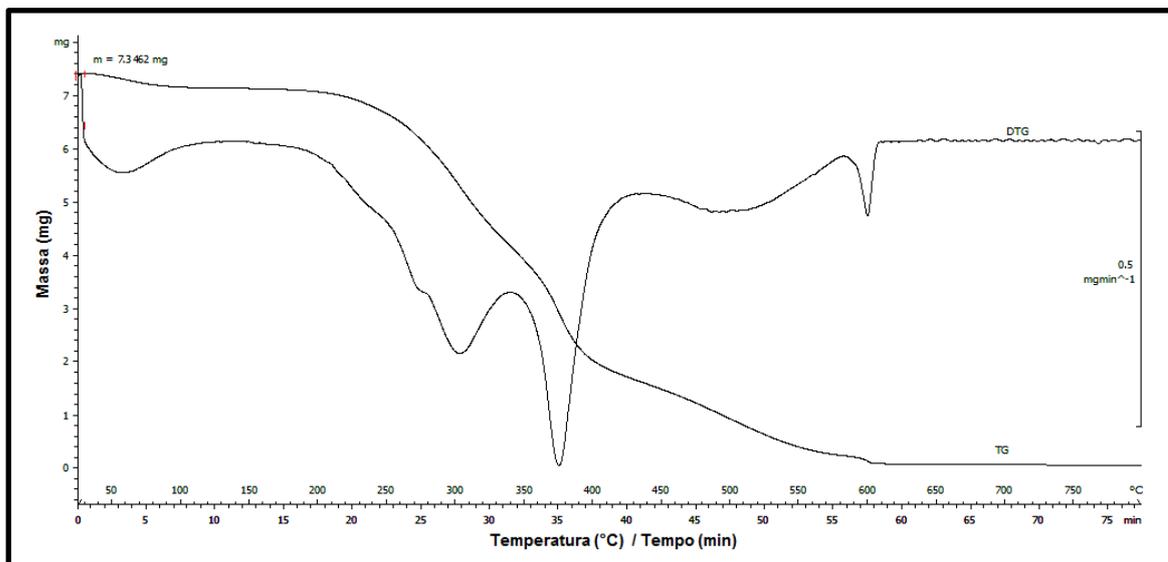


Figura 16 - Curva de estabilidade térmica TG/DTG do pó de microcápsulas de óleo de pequi em WPC e maltodextrina.

A fim de verificar e comprovar as etapas de decomposição da microcápsula de óleo de pequi, a Figura 6 apresenta as curvas de estabilidade térmica do concentrado protéico

de soro de leite e da maltodextrina DE 4-7. O concentrado protéico de soro de leite (WPC) apresenta estabilidade térmica abaixo da temperatura de 160°C e a sua decomposição acontece em cinco etapas (Figura 6A). A primeira etapa de decomposição é a mesma observada na análise da microcápsula de óleo de pequi e é atribuída à perda de água e desnaturação protéica. A oscilação ou ruído observado na curva DTG do WPC é atribuída ao comportamento da amostra durante a realização da análise que “ebule” sobre o cadinho gerando os picos que alteram os valores de massa registrados na balança do equipamento.

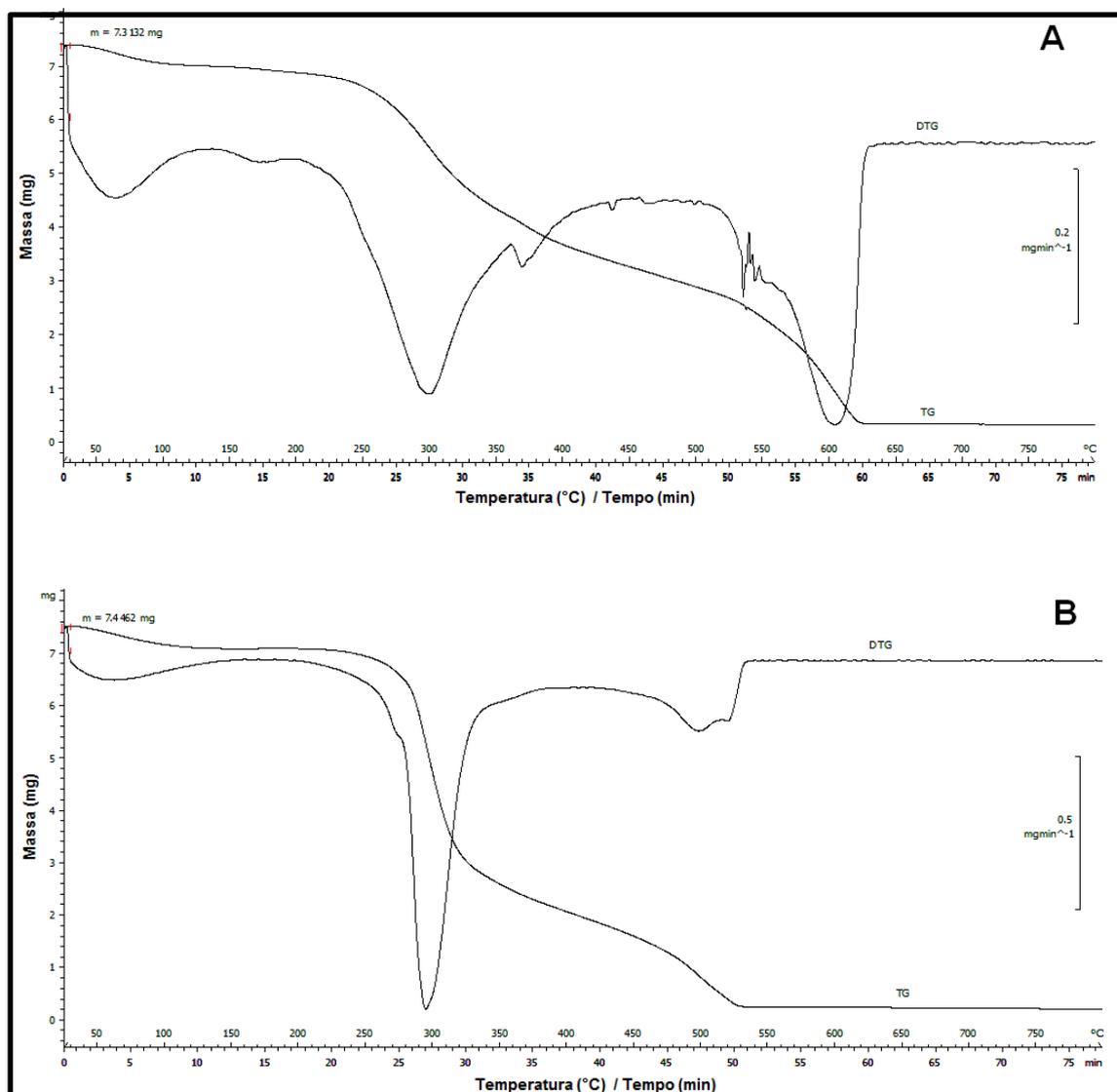


Figura 17 - Curvas de estabilidade térmica TG/DTG do concentrado protéico de soro de leite (A) e da maltodextrina DE4-7 (B).

A maltodextrina DE 4-7 apresenta estabilidade térmica abaixo da temperatura de 230°C e a sua decomposição acontece em três etapas (Figura 6B). A primeira etapa de

decomposição é atribuída à perda de água e a segunda etapa de decomposição à degradação das cadeias poliméricas de carboidratos.

CONCLUSÃO

As conclusões desse estudo foram:

- As isotermas de adsorção do pó de microcápsula de óleo de pequi em concentrado protéico de soro de leite e maltodextrina apresenta ligeira influência da temperatura, de modo que o aumento conduz a maior capacidade de absorção de umidade no intervalo $0,4 < A_w > 0,6$;
- O modelo de GAB é o melhor que ajusta se as isotermas de adsorção nas temperaturas de 20°C e 30°C e o modelo de Oswin é melhor para isoterma determinada em 40°C;
- A umidade da monocamada prevista pelo modelo de GAB é maior (0,4423) em 20 °C e nas temperaturas de 30 °C (0,5003) e 40°C (0,5057) prevista pelo modelo de BET com 2 parâmetros;
- O pó de microcápsulas de óleo de pequi apresenta duas transições endotérmicas, sendo uma a transição vítrea que ocorre na faixa de temperaturas ($T_{on} = -22,5^{\circ}\text{C}$ e $T_{end} = -2,5^{\circ}\text{C}$) abaixo do ponto de congelamento da água, sugerindo que o produto desenvolvido não possa ser armazenado sob temperaturas de congelamento;
- As microcápsulas de óleo de pequi apresentam estabilidade térmica até temperatura de 180°C e após essa temperatura ocorre drástica decomposição do material.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

- AHN, J.-H.; KIM, Y.-P.; KIM, H.-S. Effect of natural antioxidants on the lipid oxidation of microencapsulated seed oil. **Food Control**, v. 23, n. 2, p. 528-534, fev. 2012.
- AL-MUHTASEB, A. H. .; MCMINN, W. A. M. .; MAGEE, T. R. A. . MOISTURE SORPTION ISOTHERM CHARACTERISTICS OF FOOD PRODUCTS : A REVIEW. **Trans IChemE**, v. 80, n. June, p. 118-128, 2002.
- ALVES, S. F. **Estudo da composição química, de atividades biológicas e microencapsulação do óleo essencial dos frutos de Pterodon emarginatus Vogel – Fabaceae (“sucupira”) Estudo da composição química , de atividades biológicas e microencapsulação do óleo essencial.** [S.l.] Universidade Federal de Goiás, 2012.
- ANWAR, S. H.; KUNZ, B. The influence of drying methods on the stabilization of fish oil microcapsules: Comparison of spray granulation, spray drying, and freeze drying. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 2, p. 367-378, jul. 2011.
- AQUINO, LUDMILA PEREIRA. **Extração do óleo da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense*): influência das variáveis operacionais.** 2007. 107f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.
- AQUINO, L. P.; FERRUA, F.Q.; BORGES, S.V.; ANTONIASSI, R.; CORREA, J.L.G.; CIRILLO;. Influência da secagem do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) na qualidade do óleo extraído. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 354-357, jun. 2009.
- ASCHERI, D. P. R.; MARQUEZ, M. O. M.; MARTUCCI, E. T. Microencapsulação de óleo essencial de laranja: seleção de material de parede. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, p. 1-6, dez. 2003.
- CARTER, B. P.; SCHMIDT, S. J. Developments in glass transition determination in foods using moisture sorption isotherms. **Food Chemistry**, v. 132, n. 4, p. 1693-1698, jun. 2012.
- COMUNIAN, T. A.; MONTERREY-QUINTERO, E.S.; THOMAZINI, M.; BALIEIRO, J.C.C.; PICCONE, P.; PITTIA, P.; FAVARO-TRINDADE, C.S.; Assessment of production efficiency, physicochemical properties and storage stability of spray-dried chlorophyllide, a natural food colourant, using gum Arabic, maltodextrin and soy protein isolate-based carrier systems. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 46, n. 6, p. 1259-1265, 3 jun. 2011.
- COUPLAND, J. N.; MCCLEMENTS, D. J. Lipid oxidation in food emulsions. **Trends in Food Science & Technology**, v. 71, n. March, p. 944-948, 1996.
- DAMIANI, C.; VILAS BOAS, E.V.B.; FERRI, P.H.; PINTO, D.M.; RODRIGUES, L.J.; Volatile compounds profile of fresh-cut peki fruit stored under different temperatures. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 435-439, jun. 2009.

DE VOS, P. et al. Encapsulation for preservation of functionality and targeted delivery of bioactive food components. **International Dairy Journal**, v. 20, n. 4, p. 292-302, abr. 2010.

DIAS, PATRÍCIA DE CASTRO MOREIRA. **Microencapsulação de óleo de peixe utilizando goma arábica/maltodextrina e o complexo caseína-pectina/maltodextrina**. 2009. 109f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

DRUSCH, S.; MANNINO, S. Patent-based review on industrial approaches for the microencapsulation of oils rich in polyunsaturated fatty acids. **Trends in Food Science & Technology**, v. 20, n. 6-7, p. 237-244, jul. 2009.

FRASCARELI, E. C.; SILVA, V.M.; TONON, R.V.; HUBINGER, M.D.; Determination of critical storage conditions of coffee oil microcapsules by coupling water sorption isotherms and glass transition temperature. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 47, n. 5, p. 1044-1054, 20 maio. 2012a.

GARCIA, C.C.; FRANCO, P.I.B.M.; ZUPPA, T.O.; ANTONIOSI FILHO, N.R.; LELES, M.I.G.; Thermal stability studies of some cerrado plant oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 645-648, 7 mar. 2007.

GHARSALLAOUI, A.; ROUDAUT, G.; CHAMBIN, O.; VOILLEY, A.; SAUREL, R.; Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. **Food Research International**, v. 40, n. 9, p. 1107-1121, nov. 2007.

HUYNH, T. V.; CAFFIN, N.; DYKES, G.A.; BHANDARI, B.; Optimization of the Microencapsulation of Lemon Myrtle Oil Using Response Surface Methodology. **Drying Technology**, v. 26, n. 3, p. 357-368, 13 mar. 2008.

JYOTHI, N. V. N. et al. Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. **Journal of microencapsulation**, v. 27, n. 3, p. 187-97, maio. 2010.

KAGAMI, Y. . et al. Oxidative stability, structures, and physical characteristics of microcapsules formed by spray drying of fish oil with protein and dextrin wall materials. **Food Engineering and Physical Properties**, v. 68, n. 7, p. 2248-2255, 2003.

MAIA, J. G. S.; ANDRADE, E. H. A.; DA SILVA, M. H. L. Aroma volatiles of pequi fruit (*Caryocar brasiliense* Camb.). **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 21, n. 7, p. 574-576, nov. 2008.

MOREIRA, G. E. C. M. **Obtenção e caracterização de extrato microencapsulado de resíduo agroindustrial de acerola**. 2007, 89F. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

POLAVARAPU, S. et al. Physicochemical characterisation and oxidative stability of fish oil and fish oil–extra virgin olive oil microencapsulated by sugar beet pectin. **Food Chemistry**, v. 127, n. 4, p. 1694-1705, ago. 2011.

RASCÓN, M. P. et al. Carotenoid retention and storage stability of spray-dried encapsulated paprika oleoresin using gum Arabic and Soy protein isolate as wall materials. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 2, p. 549-557, mar. 2011.

RIBEIRO, M. C. **Oleo de pequi: qualidade físico-química, teor de carotenóides e uso em animais com carencia de vitamina A**. 2010, 78f, Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, 2010.

ROCHA, G. A.; FÁVARO-TRINDADE, C. S.; GROSSO, C. R. F. Microencapsulation of lycopene by spray drying: Characterization, stability and application of microcapsules. **Food and Bioproducts Processing**, p. 1-6, jan. 2011.

RODRIGUES, M. LI. **Azeite de pequi: efeito do aquecimento em temperatura de fritura e utilização como ingrediente na formulação de maionese**. 2011, 93f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Goiás, 2011.

ROESLER, R. ; CATHARINO, R.R.; MALTA, L.G.; EBERLIN,M.N.; PASTORES, G.; Antioxidant activity of Caryocar brasiliense (pequi) and characterization of components by electrospray ionization mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 110, n. 3, p. 711-717, out. 2008.

SANSONE, F.; MANCHERINI, T.; PICERNO, P.; D'AMORE, M.; AQUINO, R.P.; LAURO, M.R.; Maltodextrin/pectin microparticles by spray drying as carrier for nutraceutical extracts. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 3, p. 468-476, ago. 2011.

SANTOS, A. B. **Encapsulação de oleoresina de páprica por atomizaao em goma arábica e em aglomerados porosos de amido/gelatina: estabilidade e aplicaao**. [S.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2003.

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. Lipid oxidation and improving the oxidative stability. **Chemical Society reviews**, v. 39, n. 11, p. 4067-79, nov. 2010.

SILVA, F. A. M. .; BORGES, M. F. M. .; FERREIRA, M. A. . Métodos para avaliaao do grau de oxidaao lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 4-6, 1999.

SPADA, J. C. et al. Water adsorption isotherms of microcapsules with hydrolyzed pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch as wall material. **Journal of Food Engineering**, v. 114, n. 1, p. 64-69, jan. 2013.

TONON, R. V.; GROSSO, C. R. F.; HUBINGER, M. D. Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying. **Food Research International**, v. 44, n. 1, p. 282-289, jan. 2011.

TONON, R. V.; BARONI, A.F.; BRABET, C.; GIBERT, O.; PALLET, D.; HUBINGER, M. D. . Water sorption and glass transition temperature of spray dried aai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. **Journal of Food Engineering**, v. 94, n. 3-4, p. 215-221, out. 2009.

WANG, Y. et al. Study on microencapsulation of curcumin pigments by spray drying. **European Food Research and Technology**, v. 229, n. 3, p. 391-396, 18 abr. 2009.

WAGNER L.A.; WARTHESEN J.J.; Stability of spray-dried encapsulated carotenes. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 60, n. 5, p. 1048-1053, 1995.

CONCLUSÃO GERAL

As conclusões gerais deste estudo foram:

- O óleo de pequi apresenta perfil de ácidos graxos monoinsaturados, com destaque pra o ácido oléico com teor de 55% e características para ser uma fonte de β -caroteno, função da quantidade determinada para esse alimento;
- O óleo de pequi pode sofrer alterações indesejáveis sob armazenamento fora do abrigo da luz, sugerindo que o envase seja feito em embalagem que fornece proteção frente à luz;
- O óleo de pequi apresenta estabilidade térmica podendo sofrer processos onde a temperatura máxima de 225 °C;
- O processo de retenção em micropartículas de óleo de pequi em concentrado protéico de soro de leite e maltodextrina pela técnica de atomização é de fácil execução operacional;
- Em função da quantidade de variáveis envolvidas no processo de secagem por “*spray drying*”, é importante realizar estudos de processos de produção de microcápsulas.
- A temperatura de entrada do ar de secagem e a pressão de atomização apresentam efeito negativo significativo sobre rendimento de processo e eficiência de encapsulação;
- As micropartículas de óleo de pequi em concentrado protéico de soro de leite e maltodextrina apresentam formato esférico e a superfície é livre de poros, o que sugere ser uma barreira para difusão de gases;
- As isotermas de adsorção do pó de microcápsula de óleo de pequi em concentrado protéico de soro de leite e maltodextrina apresenta ligeira influência da temperatura, de modo que o aumento conduz a maior capacidade de absorção de umidade no intervalo $0,4 < A_w > 0,6$;
- O modelo de GAB é o melhor que ajusta se as isotermas de adsorção nas temperaturas de 20°C e 30°C e o modelo de Oswin é melhor para isoterma determinada em 40°C;
- O pó de microcápsulas de óleo de pequi apresenta duas transições endotérmicas, sendo uma a transição vítrea que ocorre na faixa de

temperaturas ($T_{on} = -22,5^{\circ}\text{C}$ e $T_{off} = -2,5^{\circ}\text{C}$) abaixo do ponto de congelamento da água, sugerindo que o produto desenvolvido não possa ser armazenado sob temperaturas de congelamento;

- As microcápsulas de óleo de pequi apresentam estabilidade térmica até temperatura de 180°C e após essa temperatura ocorre drástica decomposição do material.
- Visto que o óleo de pequi é um produto dotado de características interessantes (perfil de ácidos graxos monoinsaturados e carotenoides) para a indústria, é de suma importância que sejam realizados mais estudos de microencapsulação com outras técnicas de retenção e outros materiais de revestimento, para seja alcançado um derivado do pequi de considerável valor agregado e que seja um possível ingrediente para as indústrias alimentícias, farmacêutica e de cosméticos.

ANEXO A

Imagens das emulsões estudadas foram omitidas porque compõem os dados contidas na Patente que protege a Tecnologia desenvolvida

ANEXO B

< Uso exclusivo do INPI >	
Espaço reservado ao protocolo	 INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL PROTOCOLO GERAL 18/12/2012 11:42 REGO 026120000354  BR 10 2012 032302 8 Espaço para etiqueta

DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE OU DE CERTIFICADO DE ADIÇÃO

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:

O requerente solicita a concessão de um privilégio na natureza e nas condições abaixo indicadas

1. Depositante (71):

- 1.1 Nome: Universidade Federal de Goiás
 1.2 Qualificação ICT
 1.3 CNPJ/CPF: 01567601000143
 1.4 Endereço Completo: Prédio da Reitoria, Campus Samambaia, UFG, Goiânia - GO
 1.5 CEP: 74001970 1.6 Telefone: (62) 35211340 1.7 Fax: (62) 35211163
 1.8 E-mail:

 continua em folha anexa

2. Natureza:
-
- Invenção
-
- Modelo de Utilidade
-
- Certificado de Adição

Escreva, obrigatoriamente, e por extenso, a Natureza desejada: PATENTE DE INVENÇÃO

3. Título da Invenção ou Modelo de Utilidade ou Certificado de Adição(54):

"MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEOS DE PEQUI EM CONCENTRADO PROTÉICO DE SORO DE LEITE (WPC) E MALTODEXTRINA"

 continua em folha anexa

4. Pedido de Divisão: do pedido N° Data de Depósito:

5. Prioridade:
-
- interna
-
- unionista

O depositante reivindica a(s) seguinte(s):

Pais ou organização de origem	Número de depósito	Data do depósito

6. Inventor (72):

 Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s)

- 6.1 Nome: Lucidarce Martins da Matta
 6.2 Qualificação Engenheira de alimentos 6.3 CPF: 008700471-24
 6.4 Endereço completo Rua Prudente de Moraes Qd 44 Lt 16 Setor Parque Anhanguera
 6.5 CEP: 74340025 6.6 Telefone: (62) 35211541 6.7 Fax:
 6.8 E-Mail: lucidarcedamatta@yahoo.com.br

 continua em folha anexa

7. Declaração na forma do item 3.2 do Ato Normativo nº 127/97:

7.1 Declaro que os dados fornecidos no presente formulário são idênticos ao da certidão de depósito ou documento equivalente do pedido cuja prioridade está sendo reivindicada.

em anexo

8. Declaração de divulgação anterior não prejudicial: (Período de Graça):

(art. 12 da LPI e item 2 do AN nº 127/97)

em anexo

9. Procurador (74)

9.1 Nome:

9.2 CNPJ/CPF:

9.3 API/OAB:

9.4 Endereço completo:

9.5 CEP:

9.6 Telefone:

9.7 Fax:

9.8 E-Mail:

10. Listagem de seqüências Biológicas (documentos anexados) (se houver):

- Listagem de seqüências em arquivo eletrônico: n° de CDs ou DVDs (original e cópia).
- Código de controle alfanumérico no formato de código de barras: fl.
- Listagem de seqüências em formato impresso: fls.
- Declaração de acordo com o artigo da Resolução INPI nº 228/09: fls.

11. Documentos anexados (assinale e indique também o número de folhas):

(Deverá ser indicado o n° total de somente uma das vias de cada documento)

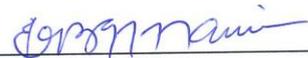
<input checked="" type="checkbox"/>	11.1 Guia de Recolhimento	1 fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.5 Relatório descritivo	13 fls.
<input type="checkbox"/>	11.2 Procuração	fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.6 Reivindicações	1 fls.
<input type="checkbox"/>	11.3 Documentos de Prioridade	fls.	<input type="checkbox"/>	11.7 Desenhos	fls.
<input type="checkbox"/>	11.4 Doc. de contrato de trabalho	fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.8 Resumo	1 fls.
<input type="checkbox"/>	11.9 Outros que não aqueles definidos no campo 11 (especificar)				fls.

12. Total de folhas anexadas (referentes aos campos 10 e 11): 16 fls.

13. Declaro, sob penas da Lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras.

Goiânia, 26 de novembro de 2012

Local e Data


Assinatura e Carimbo

Prof. Eriberto Francisco Bevilacqua Marin
Vice-Reitor no exercício da Reitoria

ANEXO C

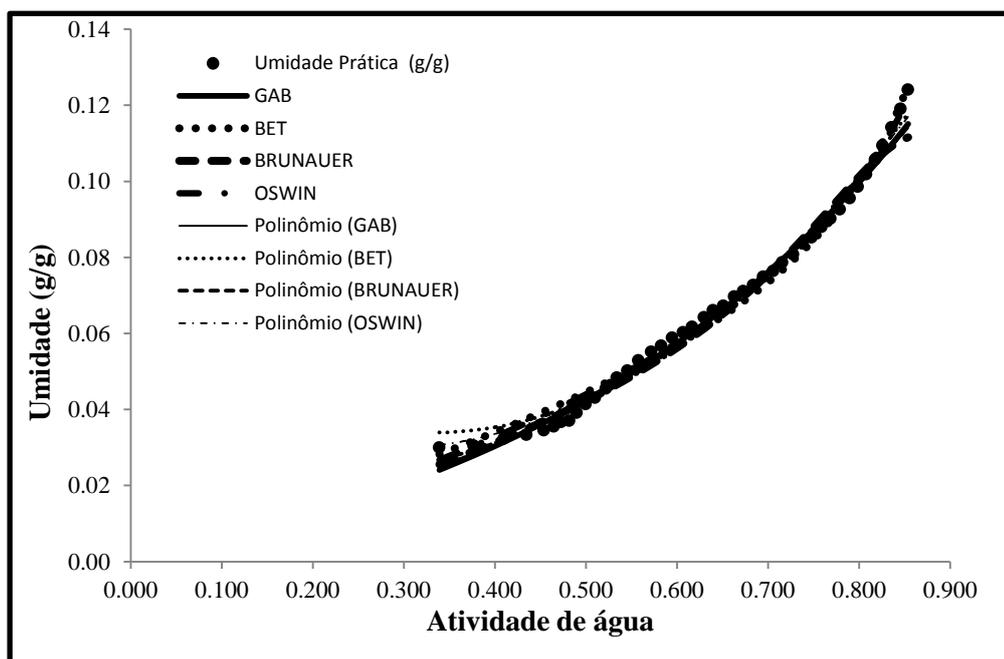


Figura 18 - Isotermas de adsorção do pó de microcápsulas de óleo de pequi para os modelos GAB, BET, BRUNAUER e OSWIN a 30°C.

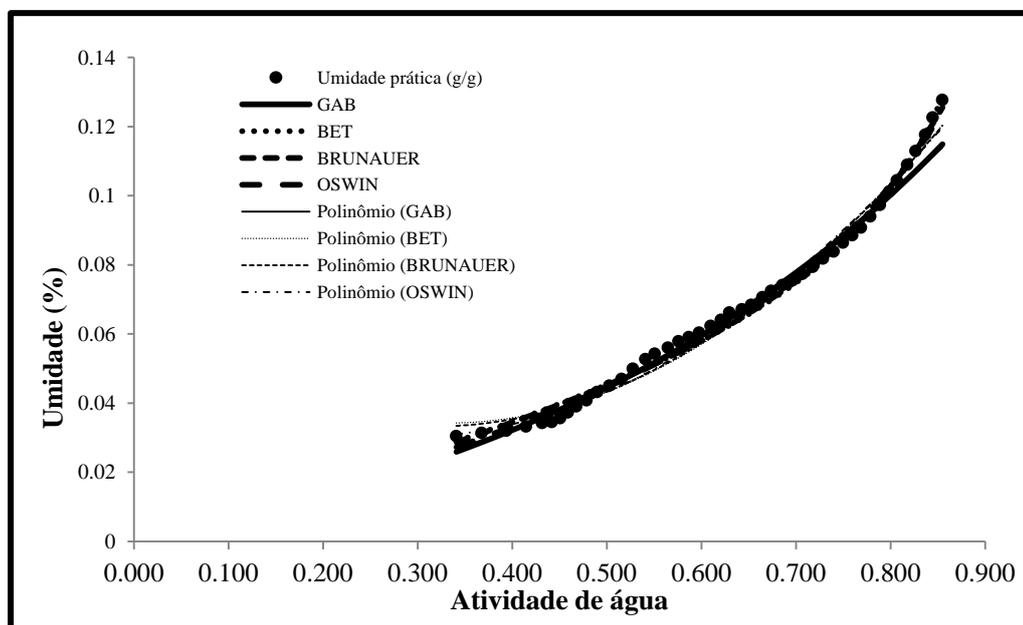


Figura 19 - Isoterma de adsorção do pó de microcápsulas de óleo de pequi para os modelos GAB, BET, BRUNAUER e OSWIN a 40°C.