

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROCÁPSULAS DE OLEORESINA DE PÁPRICA OBTIDAS POR ATOMIZAÇÃO¹

Andréa Barbosa dos SANTOS²; Carmen Sílvia FÁVARO-TRINDADE^{3*};

Carlos Raimundo Ferreira GROSSO³

RESUMO

A páprica (*Capsicum annuum* L.) é um corante vermelho largamente empregado na indústria de alimentos. Entretanto, por ser à base de carotenóides este produto é suscetível à oxidação. Assim, o objetivo deste trabalho foi microencapsular oleoresina de páprica, avaliar a morfologia das microcápsulas, a distribuição e o tamanho das partículas e a solubilidade. Para tanto, foi utilizado o processo de microencapsulação por atomização e os agentes encapsulantes goma arábica e grânulos porosos de amido/gelatina. A avaliação morfológica, feita por microscopia eletrônica de varredura, mostrou que as microcápsulas elaboradas com goma arábica possuíam formato arredondado, com concavidades, sem poros ou rachaduras, paredes contínuas e o recheio estava distribuído em vacúolos nas paredes; já as produzidas com grânulos porosos de amido/gelatina apresentavam formato arredondado, paredes formadas pela aglomeração dos grânulos e coladas pela gelatina, entretanto, apresentavam poros ou interstícios. A distribuição do tamanho de partículas apresentou comportamento unimodal, com tamanho médio de 16 e 20,3µm para as microcápsulas produzidas com goma e amido/gelatina, respectivamente. Portanto, foi possível microencapsular oleoresina de páprica pelo método de atomização, com os dois agentes encapsulantes testados; a análise da morfologia deu indícios de que a oleoresina estaria mais protegida quando encapsulada em goma arábica; as temperaturas utilizadas na microencapsulação foram adequadas; as microcápsulas apresentaram tamanhos dentro da faixa obtida para este tipo de processo e excelente solubilidade.

Palavras-chave: microencapsulação; atomização; morfologia; oleoresina de páprica; goma arábica; aglomerados porosos de amido/gelatina.

SUMMARY

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PAPRIKA OLEORESIN MICROCAPSULES OBTAINED BY SPRAY DRYING. Paprika (*Capsicum annuum* L.) is a bright red coloring product of large use by the food industry. Rich in carotenoids, paprika is susceptible to oxidative degradation. Considering these aspects, this research is aimed to microencapsulate paprika oleoresin and to evaluate morphological characteristics, distribution and average particle size and the solubility of microencapsulated paprika oleoresin. The microencapsulation was carried out by spray drying, in porous agglomerates of rice starch/gelatin and arabic gum. Scanning electron microscopy analysis showed, for arabic gum microcapsules, a cylindrical shape with a continuous wall with no apparent porosity or cracks and the core was distributed within the wall. The porous agglomerates of rice starch/gelatin microcapsules also presented a cylindrical shape; the walls were formed by the granules of rice starch, which was glued by gelatin; however the structure was shown to be porous. Both materials presented unimodal distribution, with an average particle size of 16 and 20.3µm for arabic gum and starch/gelatin microcapsules, respectively. In spite of that it is possible to microencapsulate paprika oleoresin with both materials using the spray drying process, the morphological analysis revealed that arabic gum seems to be a more effective barrier to the core material. Obtained results also show that the temperatures used in the microencapsulation were adequate, the size of the microcapsules were inside the range used by this kind of process and the solubility was excellent.

Keywords: microencapsulation; morphology; spray drying; paprika oleoresin; arabic gum; agglomerates of rice starch/gelatin.

1 - INTRODUÇÃO

É crescente a demanda por alimentos industrializados que contenham ingredientes naturais. A oleoresina de páprica é um aditivo natural, obtido do pimentão vermelho (*Capsicum annuum* L.) seco, na forma de óleo viscoso, e é utilizada na indústria de alimentos como corante vermelho e flavorizante [7, 16, 17].

A oleoresina de páprica é à base de carotenóides, portanto é susceptível à oxidação, logo deve ser protegida

contra os fatores que contribuem para a ocorrência deste processo, tais como oxigênio, luz e umidade [3, 8].

Na tentativa de evitar a oxidação destes pigmentos, surgem a cada dia novos produtos e tecnologias. Entre as tecnologias em ascensão destaca-se a de microencapsulação, a qual pode prevenir ou diminuir a oxidação dos carotenóides presentes nos pigmentos [4], além de possibilitar a dispersão dos pós em água [13].

A microencapsulação pode ser definida como um processo no qual uma membrana envolve pequenas partículas de sólido, líquido ou gás com o objetivo de proteger o material das condições adversas do meio, tais como luz, umidade, oxigênio e interações com outros compostos, estabilizando o produto, aumentando a vida útil e promovendo a liberação controlada do encapsulado em condições pré-estabelecidas [23].

A secagem por atomização (*spray drying*) é um dos métodos mais empregados para a microencapsulação, devido à grande disponibilidade de equipamentos, baixo

¹ Recebido para publicação em 27/02/2004. Aceito para publicação em 27/04/2005 (001300).

² Depto. de Planejamento Alimentar e Nutrição, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. End.: Cidade Universitária "Zeferino Vaz", Campinas, SP. CEP: 13083-970. E-mail: grosso@fea.unicamp.br

³ FZEA - ZEA - Universidade de São Paulo. End.: Rua Duque de Caxias Norte, n. 225, Centro, Pirassununga, São Paulo. CEP: 13635-900. E-mail: carmenft@usp.br

A quem a correspondência deve ser enviada.

custo do processo, possibilidade de emprego de uma ampla variedade de agentes encapsulantes, boa retenao dos compostos voláteis e estabilidade do produto final [18].

De acordo com GIESE [12], os pigmentos páprica, urucum e cúrcuma são mais estáveis na forma encapsulada do que na livre.

WAGNER & WARTHESEN [28] verificaram a melhora na estabilidade dos carotenóides de cenoura seca em spray-dryer, em funao da encapsulaao em amido parcialmente hidrolisado. Segundo BEAUS et al. [3] a encapsulaao de oleoresina de páprica em maltodextrina proporcionou boa estabilidade ao produto final.

O objetivo deste trabalho foi microencapsular oleoresina de páprica por atomizaao, utilizando agentes encapsulantes (goma arábica e grânulos porosos de amido-gelatina) e avaliar a morfologia das microcápsulas, a distribuao e o tamanho das partículas atomizadas, além da solubilidade dos pós obtidos.

2 - MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - Material

Como agentes encapsulantes foram utilizados goma arábica (Synth) e grânulos porosos de amido de arroz-gelatina, obtidos de farinha de arroz comercial (Colombo). Gelatina (em pó, incolor e sem sabor, Leiner - Davis, GAP 5, mesh 30, bloom 221) foi utilizada como agente ligante dos grânulos porosos de amido.

Como núcleo ou recheio das microcápsulas foi utilizada oleoresina de páprica (Citromax).

2.2 - Métodos

Foram feitos testes preliminares nas proporoes de 5%, 15% e 30% de recheio em relaao aos agentes encapsulantes. A proporao de 15% de recheio em relaao ao material de parede foi escolhida.

Após três processamentos independentes e aleatórios, os pós obtidos para cada tratamento foram misturados e estocados sob refrigeraao (7C), em frascos de vidro protegidos da passagem de luz e permeaao de gases, afim de minimizar possíveis alteraoes no material, tais como aglomeraao, provocada pela absorao de água, e oxidaao.

2.2.1 - Purificaao da farinha de arroz para obtenao dos grânulos de amido

O amido foi extraído de farinha de arroz comercial através da adiao nesta de uma soluao de hidróxido de sódio 0,25% (p/p), a 25C, sob vigorosa agitaao, durante 1 hora. Em seguida foi purificado através de sucessivas lavagens com água destilada, até se obter um sobrenadante límpido. O amido sedimentado foi seco em estufa, com circulaao de ar forçada, a 50C, até 13% de umidade, e em seguida foi moído em liquidificador doméstico (Walita, Brasil) e peneirado em peneira de malha

0,35mm [30].

2.2.2 - Obtenao das microcápsulas de grânulos porosos de amido de arroz-gelatina

As microcápsulas de grânulos porosos de amido de arroz-gelatina foram obtidas conforme o método descrito por ZHAO & WHISTLER [30], com uma adaptaao, que consistiu na inclusão do recheio na suspensão, antes da atomizaao.

Assim, foi preparada uma dispersão dos grânulos de amido até uma concentraao de 30% de sólidos. O agente ligante, gelatina, foi previamente dissolvido e incorporado à dispersão na proporao de 1% (m/m). A oleoresina foi adicionada na proporao de 15% em relaao a massa da cobertura. Esta dispersão foi homogeneizada em homogeneizador (modelo Ultra Turrax, Ika-Werk, Alemanha), a 13.500rpm, por 15 min.

Durante o processo de microencapsulaao a dispersão era mantida sob agitaao, em um agitador mecânico (modelo 752, Fisatom, São Paulo- Brasil) com barra magnética, à temperatura ambiente (23 a 25C).

As condioes operacionais utilizadas no atomizador (modelo SD-40, LabPlant, Leeds-Inglaterra) foram: diâmetro do bico atomizador de 1,0mm, pressão de ar 5,0Kgf/cm², vazão de líquido 7,0mL/min e temperaturas de entrada e saída do ar de 120 e 92C, respectivamente [27].

2.2.3 - Obtenao das microcápsulas de goma arábica

As microcápsulas de goma arábica foram obtidas segundo a metodologia descrita por ROSENBERG, TALMON & KOPELMAN [21].

Foi preparada uma dispersão contendo 30% de goma arábica e 15% de oleoresina em relaao a massa da goma. Esta dispersão foi homogeneizada e mantida conforme descrito no item anterior.

As condioes de operaao do atomizador foram: diâmetro do bico atomizador de 1mm, pressão do ar de 5Kgf/cm², vazão de 15 mL/min e temperaturas de entrada e saída de 150 e 88C, respectivamente.

2.2.4 - Preparao do material para a morfologia

Visando romper as microcápsulas para observaao da parede, do interior e da distribuao do recheio, adaptou-se a metodologia descrita por ROSENBERG, TALMAN & KOPELMAN [19], aplicando-se sucessivos cortes com lâmina metálica (de barbear), em todas as direoes e ao longo de toda a amostra de po.

Os pós, que passaram pelo processo de ruptura ou não, eram fixados em uma das faces de fita adesiva metálica dupla face, a outra face da fita era colada em *stubs*, em seguida era feito o recobrimento com uma fina camada de ouro através do evaporador Balzer (modelo SCDS 050, Baltec, Lichteinstein-Áustria), por 75s, aplicando uma corrente de 40mA.

2.2.5 - Morfologia das microcápsulas

A morfologia das microcápsulas foi observada em microscópio eletronico de varredura (modelo JSM-T300, Jeol, Tokuio-Japão), com uma aceleraao de voltagem de 15KV [22].

2.2.6 - Análise da distribuiao e tamanho de partícula

O tamanho e a distribuiao das partículas foram avaliados utilizando-se o equipamento Lumosed Photo Sedimentometer (modelo A-8054, Anton Paar, Retsch, Haan - Alemanha). Foram utilizados isobutanol (Synth) e isopropanol (Synth) como meios de sedimentaao, para as amostras contendo amido e goma, respectivamente [25]. A massa das amostras e os tempos de corrida foram de 36mg e 30 min. para as amostras de amido e 36mg e 60 min. para as de goma arábica.

2.2.7 - Solubilidade

Os ensaios de solubilidade foram efetuados conforme WINNING [29], a temperatura ambiente (25 ± 3 C), utilizando-se 10g de amostra e 25mL dos solventes (gua, óleo de soja e etanol), sob agitaao constante promovida por um agitador mecânico com barra magnética (modelo 752, Fisatom, São Paulo-Brasil), durante 5 minutos.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Caracterizaao morfológica das microcápsulas

Através das observaoes feitas no microscópio eletronico verificou-se a formaao das microcápsulas com ambos os agentes de cobertura empregados, sendo que estas apresentaram morfologia característica de cada um destes materiais (*Figuras 1 a 3*).

Entretanto,  importante ressaltar que, nos dias chuvosos, o processo de microencapsulaao era inviabilizado nas condioes em que tinha sido definido, uma vez que o ar de secagem estava com alta umidade relativa o que impossibilitava  desidrataao adequada das suspensões de alimentaao do spray-dryer. Esta condiao foi verificada anteriormente por REINECCIUS [18] e por CARDOSO [9], que sugeriram a colocaao de desumidificador de ar na entrada do secador, porém, neste estudo não foi possível utilizar este artifício.

Na *Figura 1* verifica-se que as microcápsulas produzidas com grânulos porosos de amido de arroz/gelatina eram esféricas e formaram uma matriz compactada e colada pela gelatina, entretanto, estas apresentavam interstícios. Este fato indica que mesmo após os grânulos terem sido "cimentados" pela gelatina, as microcápsulas ainda continham poros, ou seja, não houve formaao de um filme contínuo, ou de uma matriz coesa, o que está de acordo com o que foi reportado por ZHAO & WHISTLER [30]. A presença de poros pode comprometer a eficiência desse material como barreira, entretanto, em um estudo posterior, este problema poderia ser resolvido através da

aplicaao de uma segunda cobertura sobre as microcápsulas.

Nas microcápsulas produzidas com amido de arroz/gelatina, o recheio parece estar distribuído sobre os grânulos e nos interstícios; em decorrência deste posicionamento, a oleoresina pode ficar mais acessível ao oxignio, conseqüentemente mais suscvel  oxidaao.

Verifica-se na *Figura 3* que as microcápsulas de goma arábica apresentavam paredes contínuas, arredondadas, sem fissuras, rachaduras ou rompimentos, o que  fundamental para garantir uma menor permeabilidade a gases, maior proteao e retenao do recheio. Observa-se ainda a presença de concavidades, ou achatamentos na superfície, que so características das microcápsulas produzidas por atomizaao com goma arábica como agente encapsulante e que já foram constatadas por ROSENBERG, TALMON & KOPELMAN [20], ARCHERI [1], TRINDADE & GROSSO [27] e BERTOLINI, SIANI & GROSSO [5].

Nas *Figuras 2 e 3* observa-se tendência  formaao de aglomerados, ou a deposiao de partículas umas sobre as outras, o que também  relativamente comum em ps produzidos pela atomizaao de goma arábica [2, 6] e dos grânulos porosos de amido [27]. Segundo TRINDADE & GROSSO [27], aglomerados podem conter material de recheio em seus interstícios, o que propiciaria maior retenao deste, ainda, segundo COLOMBO & GERBER [11], este fenmeno  especialmente importante porque confere maior proteao ao recheio.

A *Figura 4* mostra o interior de uma microcápsula de goma arábica fragmentada e confirma o que já foi mencionado por ROSENBERG, TALMON & KOPELMAN [19]: que microcápsulas produzidas por atomizaao com goma arábica como agente encapsulante so ocas, logo o material encapsulado fica retido na parede destas e não no centro. Nesta figura  possível verificar a presença de vacúolos em toda extensão da parede, onde, provavelmente, estava contida a oleoresina.

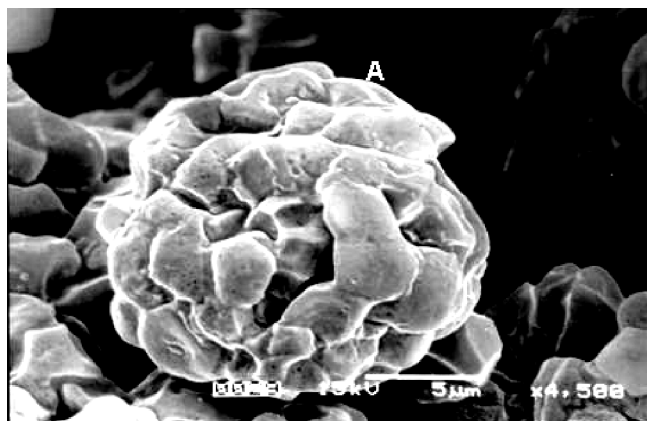


FIGURA 1 - Microcápsulas de aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina. A= matriz esférica

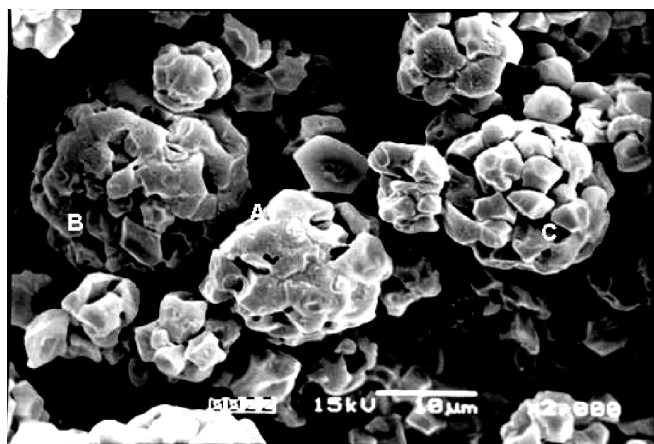


FIGURA 2 - Microcápsulas de Aglomerados porosos de grânulos de amido de arroz/gelatina. A= matriz cimentada pela gelatina. B= cavidades interconectadas. C= aberturas espaciais

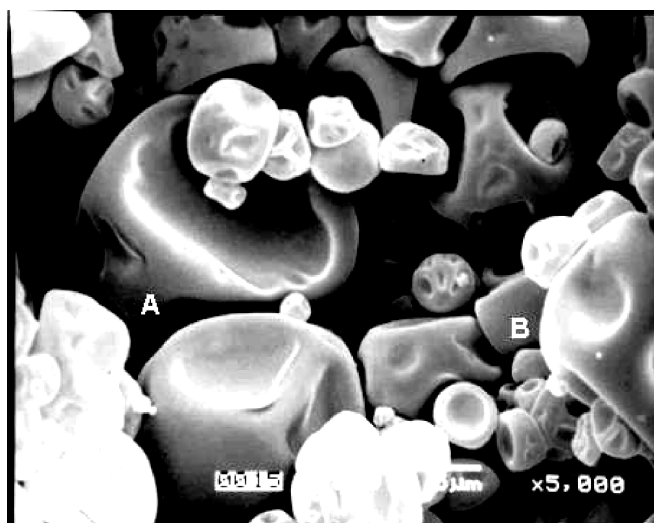


FIGURA 3 - Microcápsulas de goma arábica. A = concavidades com níveis diferentes de profundidade. B = agrupamento de microcápsulas de tamanhos variados

As temperaturas utilizadas nos processos de microencapsulação deste estudo estavam ajustadas aos materiais de parede empregados, uma vez que não foram observadas rupturas ou fraturas nas superfícies das microcápsulas, exceto quando o material foi fragmentado intencionalmente, o que, segundo ROSENBERG & YOUNG [22], pode ocorrer quando não há este ajuste perfeito.

3.2 - Distribuição e tamanho de partícula

Os dois tratamentos apresentaram uma distribuição de tamanho normal e unimodal, o que mostra uma produção homogênea de partículas pelo processo de microencapsulação empregado.

Esta análise confirmou o que já havia sido constatado na análise morfológica: que houve uma grande varia-

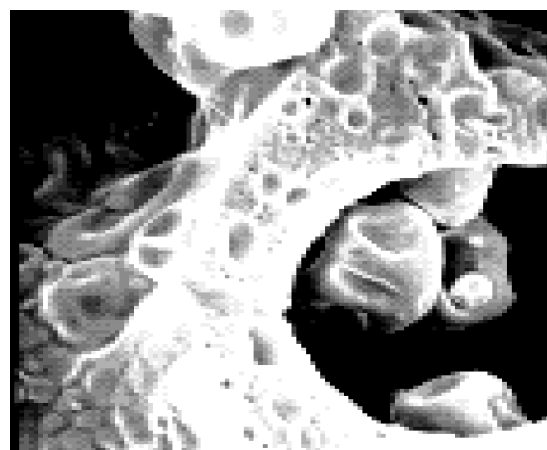


FIGURA 4 - Microcápsula de goma arábica fragmentada: detalhes da distribuição do recheio

ção de tamanho das partículas. Esta variação foi de 2 a 60µm quando se utilizou amido/gelatina como agente encapsulante e de 2 a 50µm quando a goma foi empregada.

O tamanho médio foi de 16,0 e de 20,3µm para partículas produzidas com goma arábica e grânulos porosos de amido/gelatina, respectivamente. Estes tamanhos estão dentro da faixa de tamanho de partículas produzidas por atomização, que é de 5 a 150µm, segundo CHANG, SCIRE & JACOBS [10], SOUTHWEST RESEARCH INSTITUTE [24], ONWULATA et al. [15] e THIES [26].

3.3 - Solubilidade

Os pós obtidos com ambos os materiais de parede empregados no processo de microencapsulação dissolveram-se completamente após 5 minutos sob agitação mecânica em óleo, água e etanol e tingiram uniformemente de vermelho estes solventes. Este resultado foi considerado excelente, pois segundo MEYERS [14] os encapsulados apresentam um bom desempenho quando liberam cerca de 60 a 70% do recheio dentro de 15 minutos sob agitação.

4 - CONCLUSÕES

A produção de microcápsulas de oleoresina de páprica pelo método de atomização com os agentes encapsulantes goma arábica e grânulos porosos de amido/gelatina foi bem sucedida, o que pode representar uma alternativa viável para proteger os carotenóides presentes no pigmento contra os fatores que provocam oxidação destes e consequentemente perda da cor vermelha. O processo e materiais utilizados geraram pós de fácil solubilidade, o que é extremamente conveniente para a indústria de alimentos.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ARCHERI, D. P. R. Estudo das características de adsorção de água e da estabilidade das microcápsulas de

- óleo essencial de laranja na seleção de material de parede. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v.19, n.3, p. 367-373, 1999.
- [2] BAKAN, J. Microencapsulation of foods and related products. **Food Technology**, November, p. 34-44, 1973.
- [3] BEATUS, Y.; RAZIEL, A.; ROSEMBERG, M.; KOPELMAN, I. J. Spray-drying microencapsulation of Paprika Oleoresin. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v. 18, p. 28-34, 1985.
- [4] BERSET, C. État des recherches sur les colorants alimentaires naturels. **Industries Alimentaires et Agricoles**, v. 107, p. 1163-1166, 1990.
- [5] BERTOLINI, A. C.; SIANI, A. C.; GROSSO, C. R. F. Stability of monoterpenes of encapsulated in gum arabic by spray-drying. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n.2, p. 780785, 2001.
- [6] BHANDARI, B. H. Flavor encapsulation by spray drying: application to citral and linalyl acetate. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 217-221, 1992.
- [7] BIACS, P. A.; DAOOD, G. H.; PAVISA, A.; HAJDU, F. Studies on the carotenoid pigments of paprika (*Capsicum annuum* L. var. Sz - 20). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.37, p. 350-353, 1989.
- [8] BIACS, P. A.; CZINKOTAI, B.; HOSCHKE, Á. Factors affecting stability of colored substances in paprika powders. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, n.03, p. 363-367, 1992.
- [9] CARDOSO, F. S. N. **Produção de microencapsulados de amido com recobrimento em leito fluidizado**. Campinas, 2000. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas.
- [10] CHANG, Y. I.; SCIRE, J.; JACOBS, B. **Effect of particle size and microstructure properties on encapsulated orange oil, in flavor encapsulation**. Reineccius G. A.; Risch, S. J. eds. ACS Symposium, 1988.
- [11] COLOMBO, V. E.; GERBER, F. Structures and properties of stabilized vitamin and carotenoid dry powders. **Food Structure**, v. 10, p. 161-170, 1991.
- [12] GIESE, J. Packaging, storage, and delivery of ingredients. **Food Technology**, v. 47, n. 8, p. 54-63, 1993.
- [13] MATIOLI, G.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Microencapsulação do licopeno com ciclodextrinas. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v.23 (supl), p. 102-105, 2003.
- [14] MEYERS, M. High performance encapsulation (HPE). Applications in meat processing technology. **Agro-Food Industry Hi-Tech.**, v. 6, n. 5, p. 23-25, 1995.
- [15] ONWULATA, C.; SWITH, P. W.; CRAIG, J. C.; HOLSINGER, V. H. Physical properties of encapsulated spray-dried milk fat. **Journal of Food Science**, v. 59, n. 2, p. 316-320, 1994.
- [16] OSUNA-GARCIA, J. A.; WALE, M. M.; WADDELL, C. A. Natural antioxidants for preventing color loss in stored paprika. **Journal of Food Science**, v. 62, n. 5, p. 1017-1021, 1997.
- [17] PEUSCH, M.; MÜLLER-SEITZ, E.; PETZ, M. Determination of capsaicinoids in low pungency paprika. **Z. Lebensm. Unters Forsch.** v. 202, p. 334336, 1996.
- [18] REINECCIUS, G. A. Flavor encapsulation. **Food Review International**, St. Paul, v. 5, n. 2, p. 146-176, 1989.
- [19] ROSENBERG, M.; TALMON, Y.; KOPELMAN, I. J. A scanning electron microscopy study of microencapsulation. **Journal of Food Science**, v. 5, p. 139-144, 1985.
- [20] ROSENBERG, M.; TALMON, Y.; KOPELMAN, I. J. The microstructure of spray-dried microcapsules. **Food Microstructure**, v. 7, p. 15-23, 1988.
- [21] ROSENBERG, M.; TALMON, Y.; KOPELMAN, I. J. Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 36, p. 1288-1294, 1990.
- [22] ROSENBERG, M.; YOUNG, S. Whey proteins as microencapsulating agents. Microencapsulation of anhydrous milk fat-structure evaluation. **Food Structure**, v.12, p. 31-41, 1993.
- [23] SHAHIDI, F.; HAN, X. Encapsulation of food ingredients. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 33, n. 6, p. 501-547, 1993.
- [24] SOUTHWEST RESEARCH INSTITUTE. **A Capability Statement for Microencapsulation**. San Antonio, 1991. 31 p.
- [25] STAUDINGER, G.; MANFRED, H.; PETER, P. Quick optical measurement of particle distribution in a sedimentation apparatus. **Particle Characterization**, v. 3, p. 158-162, 1986.
- [26] THIES, C. **How to Make Microcapsules Lecture and Laboratory Manual**. St. Louis. Missouri, 1995.
- [27] TRINDADE, M.A.; GROSSO, C.R.F. The stability of ascorbic acid microencapsulated in granules of rice starch and in gum arabic. **Journal of Microencapsulation**, v. 17, n.2, p.169-176, 2000.
- [28] WAGNER, L.A.; WARTHESEN, J.J. Stability of spray-dried encapsulated carrot carotenes. **Journal of Food Science**, v.60, n.5, p.1048-1053, 1995.
- [29] WINNING, M. Micro-encapsulated colours - Natural colours with improved stability. **Agro-Food Industry Hi-Tech.**, v. 6, n. 5, p. 13 - 15, 1995.
- [30] ZHAO, J.; WHISTLER, R. L. Spherical aggregates of starch granules as flavor carriers. **Food Technology**, v. 48, n. 7, p. 104-105, 1994.

6 - AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro concedido.