



LOHANNA GRAZIELY PEREIRA RODRIGUES

**ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE
LIMÃO MICROENCAPSULADO COM BIOPOLÍMEROS**

**LAVRAS – MG
2019**

LOHANNA GRAZIELY PEREIRA RODRIGUES

**ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE LIMÃO
MICROENCAPSULADO COM BIOPOLÍMEROS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Federal de
Lavras, como parte das exigências do Curso
de Engenharia de Alimentos, para a
obtenção do título de Bacharel.

Profa. Dra. Bruna de Souza Nascimento
Orientadora
Prof. Dr. Pedro Henrique Capelo Félix
Coorientador

**LAVRAS – MG
2019**

LOHANNA GRAZIELY PEREIRA RODRIGUES

**ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE LIMÃO
MICROENCAPSULADO COM BIOPOLÍMEROS**

**ISOTHERMS OF ADSORATION OF ESSENTIAL LEMON OIL
MICROENCAPSULATED WITH BIOPOLYMERS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Federal de
Lavras, como parte das exigências do Curso
de Engenharia de Alimentos, para a
obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em 28 de junho de 2019.
Dra. Bruna de Souza Nascimento - UFLA
Dr. Roney Alves da Rocha - UFLA
Bárbara Alana Fonseca da Costa - UFLA

Profa. Bruna de Souza Nascimento
Orientadora
Prof. Dr. Pedro Henrique Capelo Félix
Coorientador

**LAVRAS – MG
2019**

RESUMO

Óleos essenciais de limão são substâncias formadas por compostos secundários de limão e tem grande importância na indústria alimentícia, farmacêutica e de cosméticos, devido sua característica antimicrobiana e antioxidante. A fim de garantir estabilidade do produto, devido a presença de compostos de baixa massa molecular os quais são voláteis e susceptíveis a reações indesejáveis com o meio em que estão expostos, são utilizados métodos de secagem. Um dos métodos utilizados é a atomização aplicada a partir de diferentes materiais carreadores, encapsulando o óleo em uma matriz polimérica protegendo o material de condições adversas de estocagem. O grau de estabilidade e as propriedades físicas da substância encapsulada depende da matriz polimérica e das condições de secagem o qual foi submetido. Assim ao elaborar as curvas de adsorção é obtido informações relevantes para adequação dos parâmetros de secagem, visto que essas isotermas relacionam a atividade de água com a umidade relativa de equilíbrio. O presente trabalho teve como objetivo avaliar as isotermas de adsorção, alterando a umidade relativa (0,11 a 0,85) e a temperatura (15 °C, 25 °C e 35 °C) de micropartículas de óleo essencial de limão encapsulado com diferentes matrizes biopoliméricas. Para obter as curvas de adsorção, utilizou-se método gravimétrico estático, em que os dados obtidos foram analisados quanto ao ganho de massa durante um período de tempo até o equilíbrio termodinâmico. A análise dos resultados foi realizada através do ajuste dos dados no equilíbrio termodinâmico em modelos matemático empíricos, com aplicação reconhecida na predição dos dados para vários produtos alimentícios. O software utilizado foi o Statistica7 e o coeficiente de determinação (R^2), bem como a soma dos quadrados dos resíduos (SQR) e o erro relativo médio (ERM), foram utilizados para verificar a adequação dos modelos matemáticos. Analisando os resultados das três temperaturas nas diferentes amostras, a equação com melhores resultados foi a de GAB, visto que, no geral, foi a equação que manteve o coeficiente de determinação próximo a um, valores do ERM baixo e, principalmente, valores da SQR mais próximos a zero.

Palavras-chave: Modelos matemáticos. Cinética de adsorção. Microencapsulação com biopolímeros.

ABSTRACT

Lemon essential oils are substances formed by secondary compounds of lemon and have great importance in the food, pharmaceutical and cosmetic industry, due to its antimicrobial and antioxidant properties. In order to ensure product stability, due to the presence of low molecular weight compounds which are volatile and susceptible to undesirable reactions with the medium in which they are exposed, drying methods are used. One of the methods used is atomization applied from different carrier materials, encapsulating the oil in a polymer matrix protecting the material from adverse storage conditions. The degree of stability and the physical properties of the encapsulated substance depends on the polymer matrix and the drying conditions which it has undergone. Thus, when the adsorption curves are elaborated, relevant information is obtained for the adequacy of the drying parameters, since these isotherms relate the water activity to the equilibrium relative humidity. The objective of the present work was to evaluate the adsorption isotherms by changing the relative humidity (0.11 to 0.85) and the temperature (15 ° C, 25 ° C and 35 ° C) of lemon essential oil microparticles encapsulated with different biopolymer matrices. To obtain the adsorption curves, a static gravimetric method was used, in which the data obtained were analyzed for mass gain over a period of time up to the thermodynamic equilibrium. The analysis of the results was performed by adjusting the data in the thermodynamic equilibrium in empirical mathematical models, with recognized application in the prediction of the data for various food products. The software used was Statistica7 and the coefficient of determination (R^2), as well as the sum of the residual squares (SQR) and the mean relative error (ERM) were used to verify the adequacy of the mathematical models. Analyzing the results of the three temperatures in the different samples, the equation with the best results was GAB, since, in general, it was the equation that maintained the coefficient of determination close to one, values of the MRE, and, mainly, values of the SQR closer to zero.

Keywords: Mathematical models. Kinetics of adsorption. Microencapsulation with biopolymers.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	7
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	7
2.1. Óleo essencial de limão e sua microencapsulação	7
2.2. Isotermas de sorção de água.....	8
2.3. Modelos matemáticos para representar as isotermas de sorção	11
2.3.1. Equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET)	11
2.3.2. Equação de Guggenheim-Anderson- de Boer (GAB)	12
2.3.3. Equação de Sigma Copace	14
2.3.4. Equação de Oswin	14
3. MATERIAL E MÉTODO.....	14
3.1. Matéria Prima	15
3.2. Isotermas de adsorção	15
3.3. Representação matemática das isotermas de adsorção	16
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	16
4.1. Cinética de ganho de água.....	16
4.2. Isotermas de adsorção	21
5. CONCLUSÃO.....	25
6. REFERÊNCIAS	25
APÊNDICE A: Isotermas de adsorção	29

1. INTRODUÇÃO

O óleo essencial de limão Tahiti (*Citrus aurantifolia*), extraído por prensagem da casca do fruto, tem características antimicrobiana e antioxidante, e é utilizado pelas indústrias de diversos seguimentos, como por exemplo, alimentícia, farmacêutica e de cosméticos. Esse óleo é considerado uma substância sensível devido a presença de compostos de baixa massa molecular os quais são voláteis e susceptíveis a reações indesejáveis com o meio em que estão expostos (CRUZ-VALENZUELA et al., 2016).

Para melhorar a estabilidade química, física e microbiológica, a microencapsulação de substâncias, como o óleo essencial de limão, está sendo amplamente aplicada (PEREIRA, 2018; RIGHETTO, 2003; SECOLIN, 2014). Esse processo consiste em utilizar polímeros a fim de proteger o material do núcleo do alimento em condições adversas de estocagem, temperatura, umidade, oxigênio e luz. Como em qualquer procedimento a ser realizado, sua eficiência depende de alguns fatores, como por exemplo, o polímero a ser utilizado na microencapsulação, tamanho das partículas, propriedades da substância a ser encapsulada, entre outros fatores (CAPELO-FELIX, 2017).

Ao analisar a estabilidade de um produto, além de considerar propriedades intrínsecas dele, as condições de estocagem devem também ser levadas em conta, sendo a umidade e a sua interação com os componentes presentes na matriz alimentícia, um dos parâmetros mais importantes a ser analisado. As isotermas de sorção, neste caso, mostram se eficientes, visto que a partir delas é possível estabelecer a relação existente entre a atividade de água no equilíbrio e umidade do produto (PICELLI, 2011).

Neste contexto o objetivo do presente trabalho foi avaliar as isotermas de sorção de micropartículas de óleo essencial de limão enriquecidos com biopolímeros diversos e buscar um modelo matemático que melhor represente os dados experimentais.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Óleo essencial de limão e sua microencapsulação

Os óleos essenciais são substâncias retiradas de algumas plantas específicas, as quais possuem metabolismos capazes de produzir compostos complexos. Esses compostos possuem estruturas quimicamente diversificadas, tais como, álcoois, aldeídos, éteres, que, ao se ligarem, resultam nos óleos essenciais, com diferentes características, dependendo de sua composição (ASBAHANI, A. EL et al., 2015).

Embora os óleos essenciais sejam formados por diferentes compostos, em geral, contém constituintes químicos de baixa massa molecular os quais em temperatura ambiente são voláteis (SOUZA; PERETIATKO, 2014), sendo assim, os óleos essenciais são caracterizados por serem substâncias voláteis, lipofílicas, geralmente odoríferas e líquidas (OLIVEIRA, 2007).

O limoeiro está entre as plantas capazes de produzir óleo essencial, sendo possível a produção do óleo a partir do fruto. O limão Tahiti (*Citrus aurantifolia*) é um fruto cítrico que contém principalmente antioxidantes, ácidos orgânicos, compostos fenólicos e açúcares em sua composição, sendo seu óleo essencial composto por substâncias como limoneno, γ -terpeno, citral, entre outras (CRUZ-VALENZUELA et al., 2016). Devido as características químicas e sensoriais específicas do óleo essencial de limão, além de sua composição, e principalmente pela presença de compostos antioxidantes, ele é muito utilizado pela indústria alimentícia, farmacêutica e de cosméticos. Com destaque na indústria de alimentos, ao ser utilizado, por exemplo, na produção de bebidas, panificados, doces, sobremesas e sorvetes (CAPELO-FELIX, 2017).

Por ser uma substância com grande concentração de compostos voláteis, recomenda-se aplicar a técnica de microencapsulação do óleo essencial de modo a evitar reações indesejáveis, além de diminuir, tanto a saída das substâncias voláteis para o meio externo, quanto a adsorção de umidade do meio interno (CAPELO-FELIX, 2017).

Em linhas gerais o processo de microencapsulação consiste na obtenção das micropartículas, na ordem de 0,1 a 10 μm , a partir de substâncias ativas sensíveis encapsuladas por uma matriz polimérica. Os biopolímeros utilizados no processo podem apresentar propriedades emulsificantes e estabilizantes, assim, além de serem capazes de impedir reações indesejáveis entre as substâncias encapsuladas e o meio externo, poderá evitar perda de compostos voláteis que caracterizam sensorialmente o produto (FERNANDES, 2013).

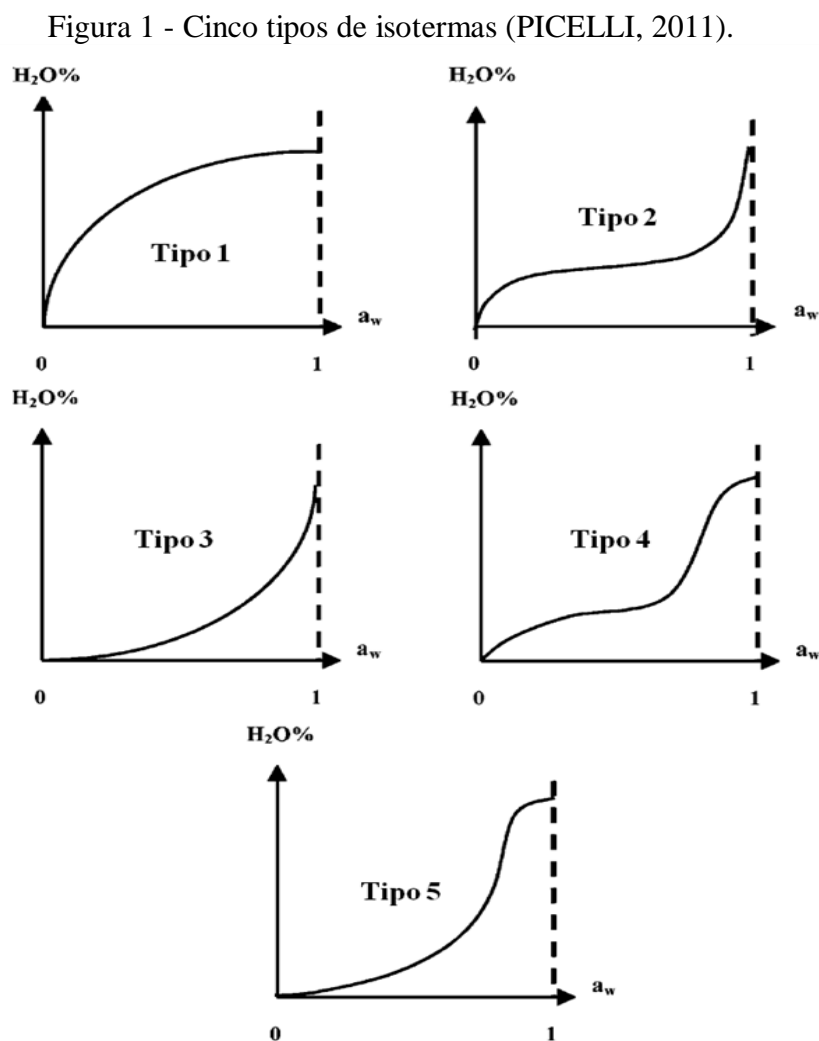
2.2. Isotermas de sorção de água

A água é um dos principais elementos no alimento, pois é ela que estabelece uma interação entre diversos componentes, afetando sua estrutura física e química. É possível estabelecer uma relação entre o teor de água livre no alimento e sua conservação, sendo a água livre a água que atua como meio de dispersão e nutriente para crescimento de microrganismos ou reações químico-enzimáticas.

Quando a água livre em um alimento úmido entra em equilíbrio com o meio externo, ou seja, o teor de água que sai do alimento para o meio externo é proporcional ao de sentido oposto, em mesma temperatura e pressão, é chamada de umidade de equilíbrio do alimento (X_{eq}). Comparando a umidade de equilíbrio com a umidade relativa, umidade do ambiente em que o material for exposto, resulta-se em uma representação gráfica denominada isoterma de sorção (PICELLI, 2011).

Cada material possui uma curva característica, devido as diferentes concentrações e componentes que esse material possui. Para analisar um material específico são necessários alguns cuidados, como, principalmente a temperatura ser mantida constante e especificada, pois se a temperatura é alterada a isoterma também altera, devido a mobilidade das moléculas de água e o efeito da temperatura sobre a atividade de água.

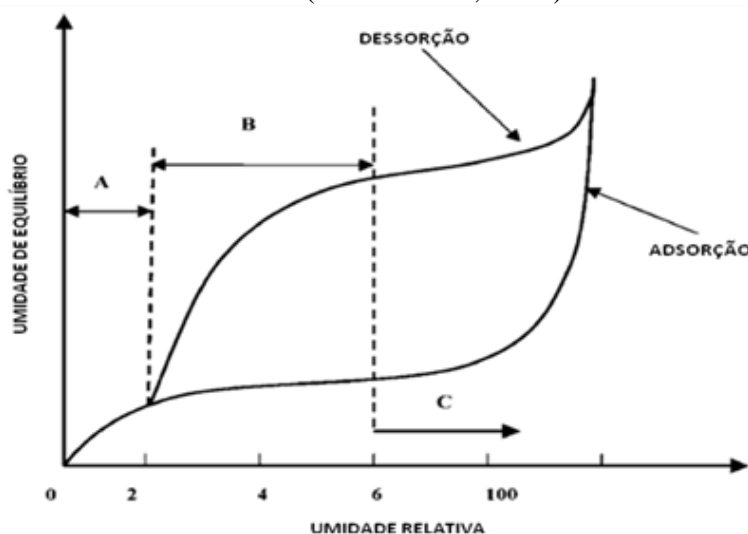
Segundo Brunauer, Deming and Teller (1940) as isotermas são divididas em cinco tipos diferentes, demonstradas na Figura 1.



As isotermas do tipo I, classificadas como Isotermas de Langmuir engloba-se os agentes anti-aglomerantes em que a água é adsorvida através de quimiossorção em sítios específicos e o material mesmo em contato com altas variações de umidade relativa, há pouca variação de umidade do material em equilíbrio. As Isotermas Sigmoidal ou tipo II encontram-se a maioria dos alimentos, principalmente em produtos solúveis, onde quando a atividade de água relativa tende a 1, a curva tem comportamento assintótico. Isoterma do tipo III ou “isoterma em forma de J” representa materiais cristalinos, como açúcar e sais, em que com baixa umidade relativa os cristais impedem a sorção, mas após os cristais atingirem o ponto de deliquescência (cristais se dissolvem na água) há um aumento significativo na umidade do material em equilíbrio. Já os tipos IV e V são isotermas que foram classificadas devido ao aprimoramento dos equipamentos, sendo a primeira representante de sólidos hidrofílico e possui uma semelhança com a isoterma Sigmoidal, bastante encontrada em alimentos também; e a segunda representa uma adsorção em multicamadas, possuindo uma semelhança com isotermas do tipo II e III (PICELLI, 2011).

As isotermas do tipo Sigmoidal, as que mais representam os alimentos, podem ser divididas em três regiões, conforme pode ser visto na Figura 2. Na “região A” a água está fortemente ligada ao material, há apenas água na monocamada e a entalpia de vaporização é consideravelmente maior que a da água pura, sendo difícil a sua retirada. Na “região B”, as moléculas de água não estão firmemente ligadas ao material e com entalpia de vaporização um pouco elevada em relação à da água pura, dependendo da temperatura ela estará mais disponível ou não. Finalmente, na “região C”, a água apresenta propriedades próximas daquela água que é mantida em regiões e fissuras de materiais orgânicos e está fracamente ligada ao material (BASU et al., 2006).

Figura 2- Comportamento típico de isothermas de dessorção e adsorção de umidade (BASU *et al.*, 2006).



Com o intuito de prever o comportamento das isothermas, diversos autores propuseram modelos empíricos de ajuste de isothermas de sorção, sendo úteis no conhecimento das características dos produtos.

2.3. Modelos matemáticos para representar as isothermas de sorção

Embora existam diversos modelos matemáticos na literatura, nenhum modelo pode demonstrar dados que representem completamente uma isoterma. Devido à complexidade da interação entre a umidade e diversos componentes que podem conter em um material é esperado sempre um erro, o qual deve ser analisado como menor possível para ser utilizado na caracterização do alimento analisado. Dentre o grande número de modelos matemáticos, existem alguns os quais são mais utilizados, principalmente para caracterização de alimentos, e serão apresentados a seguir.

2.3.1. Equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

A equação de Brunauer-Emmett-Teller, mais conhecida como equação de BET, foi publicada em um artigo no ano de 1938 com o intuito de interpretar isothermas de sorção multicamadas, principalmente isothermas do tipo II e III, fornecendo um valor da monocamada de umidade adsorvido na superfície. Para melhor interpretação das isothermas de BET são consideradas algumas suposições, como por exemplo, o fluxo de adsorbato entre as camadas e a energia de ligação das moléculas na primeira camada são iguais, além de considerar uma homogeneidade da superfície adsorvente e desconsiderar

forças horizontais entre as moléculas vizinhas da mesma camada (AL-MUHTASEB et al, 2002).

Mesmo com as hipóteses do modelo, a equação tem sido utilizada em diversas áreas para caracterização e interpretações termodinâmicas de materiais diversos, que apresentem atividade de água entre 0,05 a 0,45. Os resultados obtidos são significativos na definição de um teor ótimo de umidade para secagem e estabilidade de alimentos, além da estimativa da área de superfície de um alimento (ANDRADE P. et al, 2011). O modelo de BET é descrito pela equação (1):

$$X_{eq} = \frac{Ca_w X_m}{(1 - UR) * (1 - UR + C * UR)} \quad (1)$$

em que X_{eq} é a umidade de equilíbrio do material (g/g de matéria seca), X_m umidade na monocamada (g/g de matéria seca), UR umidade relativa e C é uma constante do modelo que está relacionada ao calor líquido de sorção.

2.3.2. Equação de Guggenheim-Anderson- de Boer (GAB)

O modelo de GAB foi proposto por três cientistas, Guggenheim (1966), Anderson (1946) e de Boer (1953). Por ter uma fundamentação teórica, uma vez que é um aprimoramento dos modelos de Langmuir e BET, esse modelo é amplamente utilizado, em especial para materiais com atividade de água menor que 0,9 atingindo uma parcela bem extensa de alimentos (D. ANDRADE P. et al, 2011). O modelo pode ser descrito pela equação (2):

$$X_{eq} = \frac{CKa_w X_m}{(1 - K * UR) * (1 - K * UR + C * K * UR)} \quad (2)$$

em que X_{eq} é a umidade de equilíbrio do material (g/g de matéria seca), X_m umidade na monocamada (g/g de matéria seca), UR umidade relativa, além das constantes K e C que estão relacionadas às energias de interação, entre a monocamada e as camadas mais distantes de sorção em cada camada. As constantes C e K podem relacionar, teoricamente, com a entalpia, propriedade termodinâmica que correspondente ao calor envolvido em

transformações que ocorrem a uma dada pressão constante, e estão descritas nas equações (3) e (4):

$$C = C_0 * \exp\left(\frac{H_m - H_n}{RT}\right) \quad (3)$$

$$K = K_0 * \exp\left(\frac{H_1 - H_n}{RT}\right) \quad (4)$$

em que C_0 e K_0 são variáveis relacionadas a dispersão de energia na acomodação das moléculas em um processo; H_m , H_n e H_1 são a sorção molar das entalpias na monocamada, nas demais camadas e entalpia global, respectivamente, em kJ/mol.

A constante K , a qual faz com que haja uma diferença entre o modelo de BET e GAB, possibilita um grau de liberdade e conseqüentemente uma maior versatilidade no modelo. Essa constante assume que há uma interação entre as moléculas e o solvente, variando a energia em diferentes camadas entre a monocamada e demais, possibilitando

uma análise para produtos com atividade de água maiores, mas sendo menores que 0,9 ($a_w < 0,9$) (AL-MUHTASEB et al, 2002).

2.3.3. Equação de Sigma Copace

O modelo de Sigma-Copace foi desenvolvido inicialmente por Copace e posteriormente Sigma o complementou. Este modelo é frequentemente utilizado, para produtos agrícolas e pode ser descrito pela equação (5)

$$X_{eq} = \exp\{A - [B * T] + [C * (\exp(UR))]\} \quad (5)$$

Em que X_{eq} é a umidade de equilíbrio do material (g/g de matéria seca), T a temperatura em que o material ficou exposto, UR a umidade relativa, e A, B e C são constantes do modelo (ZANOELO, 2005).

2.3.4. Equação de Oswin

O modelo de Oswin foi desenvolvido por Oswin em 1946 o qual consiste em uma expansão para curvas em formas sigmoideal e é descrito pela equação (6)

$$X_{eq} = A \left[\frac{UR}{1 - UR} \right]^B \quad (6)$$

Em que X_{eq} é a umidade de equilíbrio do material (g/g de matéria seca), e A e B são constantes do modelo. Sendo utilizado em produtos com abrangência de teor de água entre 0,05 e 0,8, para determinação de resultados mais significativos (A. H. AL-MUHTASEB et al, 2002).

3. MATERIAL E MÉTODO

Neste tópico serão apresentados os materiais e métodos utilizados para condução dos experimentos referentes à sorção de água nas micropartículas de óleo essencial de limão encapsuladas com WPI (matriz biopolimérica de proteína isolada de soro de leite), WPI-FOS (matriz biopolimérica de proteína isolada de soro de leite com frutooligossacarídeo) e WPI-IN (matriz biopolimérica de proteína isolada de soro de leite com inulina), para posteriormente, os dados obtidos serem utilizados na elaboração de isotermas de sorção a partir de modelos matemáticos empíricos, dando assim,

continuidade ao trabalho de Rodrigues (2019), o qual obteve resultados para amostras microencapsuladas por biopolímeros de proteína isolada de soro de leite (WPI) durante o período de iniciação científica.

3.1. Matéria Prima

Para a realização dos experimentos foram utilizadas micropartículas de óleo essencial de limão enriquecidas com biopolímeros e obtidas por Campelo-Felix et al. (2016) durante seu doutorado. A microemulsão do óleo essencial de limão foi obtida por meio de secagem por atomização utilizando WPI (matriz biopolimérica de proteína isolada de soro de leite), WPI-FOS (matriz biopolimérica de proteína isolada de soro de leite com frutooligossacarídeo) e WPI-IN (matriz biopolimérica de proteína isolada de soro de leite com inulina) como biopolímeros.

3.2. Isotermas de adsorção

Para obtenção das isotermas de adsorção as amostras foram previamente secas em estufa à vácuo a (70 ± 3) °C por 48 horas, a fim de retirar toda a água livre do produto obtida durante o armazenamento.

As isotermas de sorção foram obtidas via método gravimétrico estático, nas temperaturas de 15, 25 e 35 °C, utilizando soluções salinas saturadas em água destilada com umidades relativa variando de 0,110 a 0,859, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Umidades relativa (UR) de soluções salinas saturadas, mantidas nas temperaturas 15 °C, 25 °C e 35 °C, expressas em decimal.

Soluções salinas	Temperaturas		
	15°C	25°C	35°C
Cloreto de lítio	0,1130	0,1130	0,1125
Cloreto de magnésio	0,3330	0,3278	0,3205
Carbonato de potássio	0,4315	0,4316	0,4316
Nitrato de magnésio	0,5587	0,5289	0,4991
Cloreto de sódio	0,7561	0,7529	0,7487
Cloreto de potássio	0,8592	0,8434	0,8295

Fonte: Greenspan (1977)

Os ensaios foram realizados em triplicada em recipientes hermeticamente fechados e o equilíbrio higroscópico foi considerado quando a variação de massa, entre

pesagens sucessivas, foi igual ou inferior a 0,0001g. O conteúdo de umidade de equilíbrio foi determinado pelo método AOAC (1990).

3.3. Representação matemática das isotermas de adsorção

Para o ajuste dos modelos matemáticos das isotermas de sorção foram utilizadas equações empíricas, demonstradas na Tabela 2, com aplicação reconhecida na predição dos dados de isotermas para vários produtos alimentícios.

Tabela 2: Modelos matemáticos para isotermas em equilíbrio

BET	$X_{eq} = \frac{C * ur * X_m}{(1 - ur) * (1 - ur + C * ur)}$	(1)
(GAB	$X_{eq} = \frac{C * K * UR * X_m}{(1 - K * UR) * (1 - K * UR + C * K * UR)}$	(2)
Sigma - Copace	$X_{eq} = \exp\{A - [B * T] + [C * (\exp(UR))]\}$	(5)
Oswin	$X_{eq} = A \left[\frac{UR}{1 - UR} \right]^B$	(6)

Os parâmetros de ajuste dos modelos aos pontos experimentais foram determinados por meio do software Statistica7®, utilizando a técnica de mínimos quadrados. O coeficiente de determinação (R^2), bem como a soma dos quadrados dos resíduos (SQR) e o erro relativo médio (ERM), foram utilizados para verificar a adequação dos modelos. Valores de R^2 próximos a 1 e valores de SQR e ERM abaixo de 10%, associados com uma distribuição de resíduos aleatória indicam bom ajuste do modelo aos dados experimentais (AKPINAR, 2006).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Cinética de ganho de água

Nas Figuras 3, 4 e 5 encontram-se reunidos os resultados referentes ao ganho de umidade das amostras encapsuladas com proteína isolada de soro de leite (WPI), obtidos por Rodrigues (2019) e aqui mostrados, a fim de facilitar a comparação com os dados obtidos no presente trabalho.

Figura 3 – Ganho de umidade das amostras encapsuladas com WPI e mantidas a 15 °C em função do tempo.

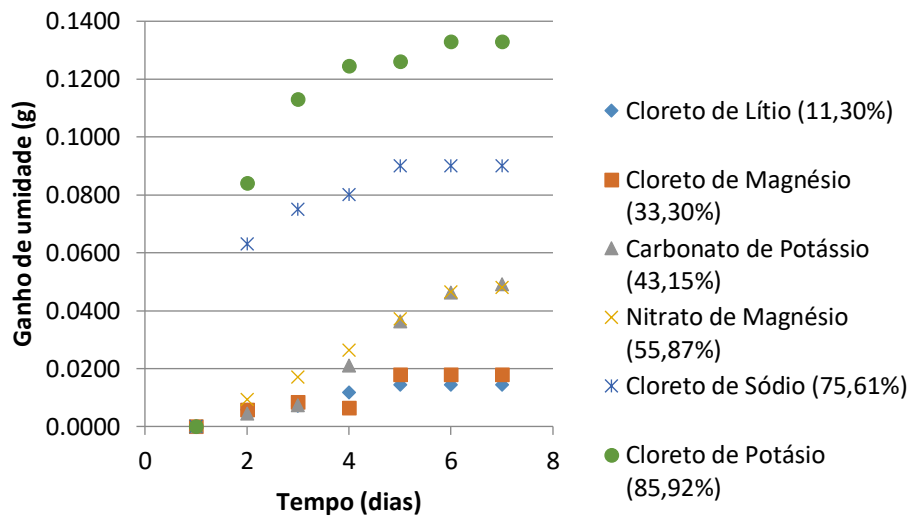


Figura 4 – Ganho de umidade das amostras encapsuladas com WPI e mantidas a 25 °C em função do tempo.

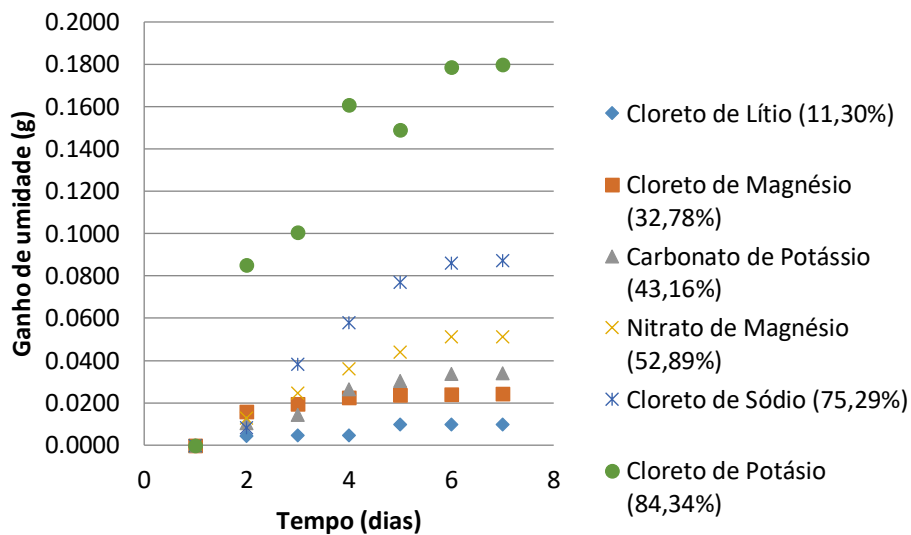
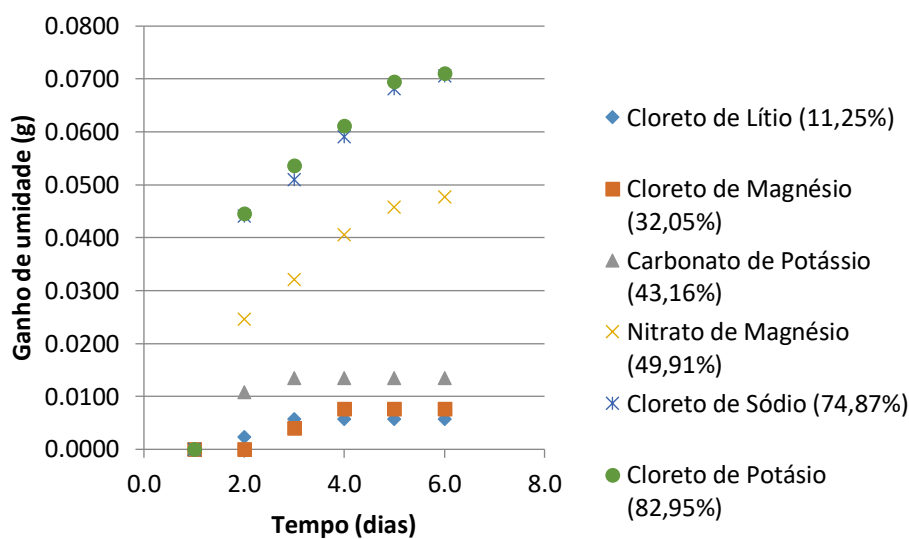


Figura 5 – Ganho de umidade das amostras encapsuladas com WPI e mantidas a 35 °C em função do tempo



Os resultados apresentados nas Figuras de 3 a 5 mostram que para as três temperaturas avaliadas o ganho de umidade das amostras enriquecidas com WPI (proteína isolada de soro de leite) aumentou com o acréscimo da umidade relativa. Isto ocorreu devido a maior disponibilidade de água presente nos ambientes de maiores valores de umidade relativa. Ademais, é possível inferir que para uma dada temperatura o equilíbrio termodinâmico de ganho de massa tende a ser mais rapidamente atingido quando menores valores de umidade de relativa são empregados. Resultados semelhantes foram constatados para todas as amostras, submetidos a diferentes temperaturas e umidades relativas, como mostra as Figuras 6 a 11 a seguir.

Figura 6 – Ganho de umidade das amostras encapsuladas com WPI/FOS (proteína isolada de soro de leite com frutooligossacarídeo) e mantidas a 15 °C.

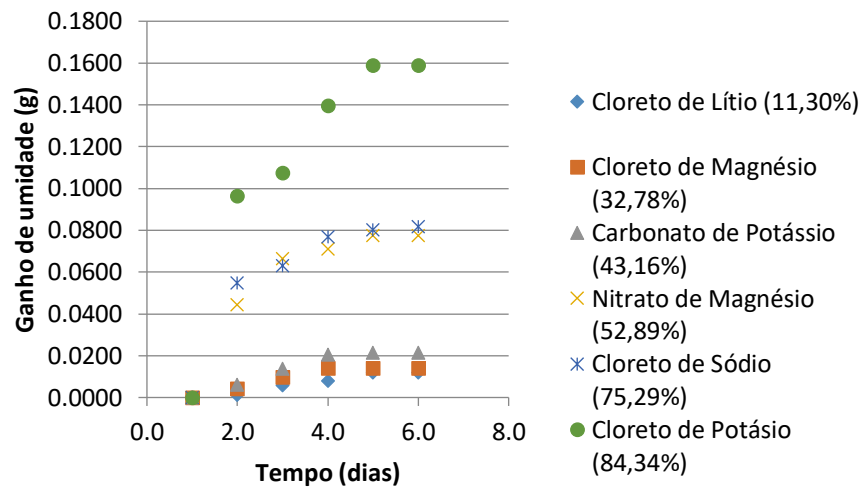


Figura 7 – Ganho de umidade das amostras encapsuladas com WPI/FOS (proteína isolada de soro de leite com frutooligossacarídeo) e mantidas a 25 °C.

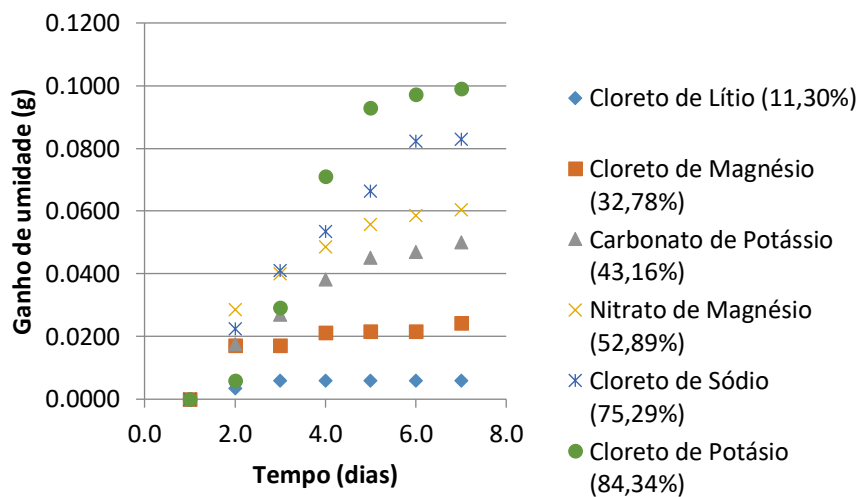


Figura 8 – Ganho de umidade das amostras encapsuladas com WPI/FOS (proteína isolada de soro de leite com frutooligossacarídeo) e mantidas a 35 °C.

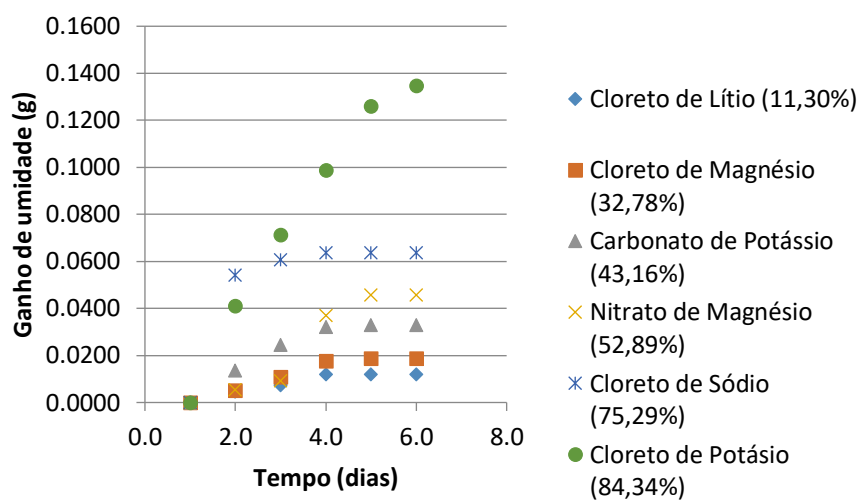


Figura 9 – Ganho de umidade das amostras encapsuladas com WPI/IN (proteína isolada de soro de leite com inulina) e mantidas a 15 °C.

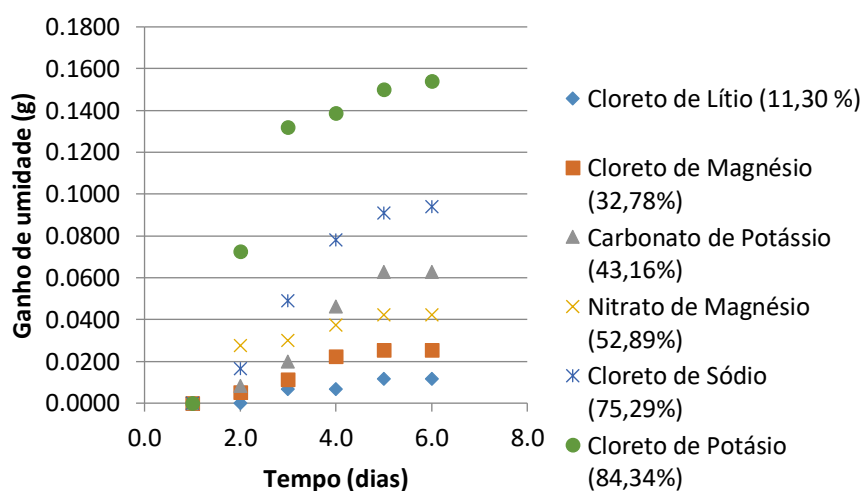


Figura 10 – Ganho de umidade das amostras encapsuladas com WPI/IN (proteína isolada de soro de leite com inulina) e mantidas a 25 °C.

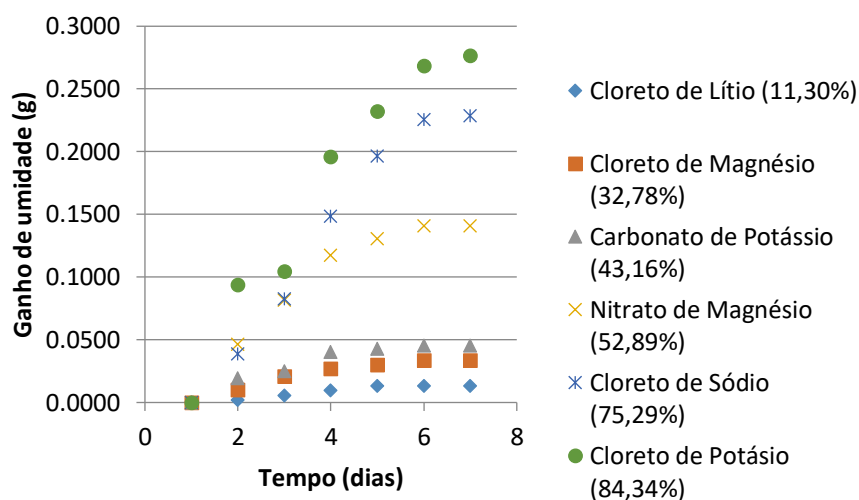
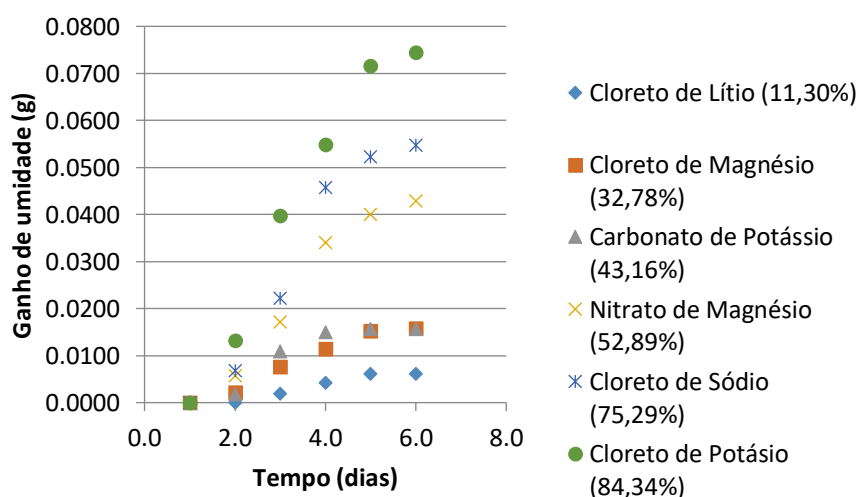


Figura 11 – Ganho de umidade das amostras encapsuladas com WPI/IN (proteína isolada de soro de leite com inulina) e mantidas a 35 °C.



Os resultados obtidos na cinética de ganho de água em micropartículas de óleo essencial de limão enriquecidos com biopolímeros podem ser comparados com o comportamento de outros produtos alimentícios em pó, como em micropartículas de óleo essencial de alecrim (SILVA et. al., 2014) e leite em pó (SZULC e LENART, 2012).

4.2. Isotermas de adsorção

Na Tabela 3 são apresentados os resultados, média e desvio padrão, referentes a umidade de equilíbrio das micropartículas de óleo essencial de limão enriquecidos com proteína isolada de soro de leite (WPI), proteína isolada de soro de leite com

frutooligossacarídeo (WPI/FOS) e proteína isolada de soro de leite com inulina (WPI/IN) nas temperaturas de 15 °C, 25 °C e 35 °C.

Tabela 3: Umidades no equilíbrio termodinâmico e respectivos desvios padrão obtidos nas amostras de óleo essencial de limão microencapsulados com biopolímeros WPI, WPI/FOS e WPI/IN. Valores expressos em decimal.

WPI					
T=15 °C		T=25 °C		T=35 °C	
UR	X_{eq}	UR	X_{eq}	UR	X_{eq}
0,1130	$0,0407 \pm 0,0033$	0,1130	$0,0212 \pm 0,0056$	0,1125	$0,0259 \pm 0,0003$
0,3330	$0,0451 \pm 0,0003$	0,3278	$0,0429 \pm 0,0020$	0,3205	$0,0362 \pm 0,0014$
0,4315	$0,0518 \pm 0,0011$	0,4316	$0,0713 \pm 0,0043$	0,4316	$0,0548 \pm 0,0011$
0,5587	$0,1168 \pm 0,0078$	0,5289	$0,0769 \pm 0,0058$	0,4991	$0,0774 \pm 0,0037$
0,7561	$0,1530 \pm 0,0014$	0,7529	$0,1488 \pm 0,0104$	0,7487	$0,1658 \pm 0,0052$
0,8592	$0,2943 \pm 0,0249$	0,8434	$0,2248 \pm 0,0005$	0,8295	$0,3023 \pm 0,0108$
WPI/FOS					
T=15 °C		T=25 °C		T=35 °C	
UR	X_{eq}	UR	X_{eq}	UR	X_{eq}
0,1130	$0,0407 \pm 0,0033$	0,1130	$0,0212 \pm 0,0056$	0,1125	$0,0259 \pm 0,0003$
0,3330	$0,0451 \pm 0,0003$	0,3278	$0,0429 \pm 0,0020$	0,3205	$0,0362 \pm 0,0014$
0,4315	$0,0518 \pm 0,0011$	0,4316	$0,0713 \pm 0,0043$	0,4316	$0,0548 \pm 0,0011$
0,5587	$0,1168 \pm 0,0078$	0,5289	$0,0769 \pm 0,0058$	0,4991	$0,0774 \pm 0,0037$
0,7561	$0,1530 \pm 0,0014$	0,7529	$0,1488 \pm 0,0104$	0,7487	$0,1658 \pm 0,0052$
0,8592	$0,2943 \pm 0,0249$	0,8434	$0,2248 \pm 0,0005$	0,8295	$0,3023 \pm 0,0108$
WPI/IN					
T=15 °C		T=25 °C		T=35 °C	
UR	X_{eq}	UR	X_{eq}	UR	X_{eq}
0,1130	$0,0182 \pm 0,0015$	0,1130	$0,0251 \pm 0,0019$	0,1125	$0,0010 \pm 0,0000$
0,3330	$0,0448 \pm 0,0031$	0,3278	$0,0519 \pm 0,0002$	0,3205	$0,0249 \pm 0,0001$
0,4315	$0,0791 \pm 0,0014$	0,4316	$0,1037 \pm 0,0011$	0,4316	$0,0428 \pm 0,0033$
0,5587	$0,1042 \pm 0,0005$	0,5289	$0,1899 \pm 0,0624$	0,4991	$0,0501 \pm 0,0007$
0,7561	$0,1655 \pm 0,0022$	0,7529	$0,3111 \pm 0,0107$	0,7487	$0,0920 \pm 0,0010$
0,8592	$0,2876 \pm 0,0078$	0,8434	$0,3372 \pm 0,0471$	0,8295	$0,2622 \pm 0,0239$

Todos os resultados apresentados na Tabela 3 mostram que a umidade de equilíbrio das amostras tende a aumentar com o aumento da umidade relativa, para uma dada temperatura.

Na Tabela 4 tem-se os resultados obtidos do ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais. Dos quatro modelos avaliados o que melhor representou as isotermas de adsorção das micropartículas de óleo essencial de limão contendo WPI, WPI/IN e WPI/FOS foi o modelo de GAB visto que os valores de coeficiente de determinação (R^2) foram mais próximos a 1 e os valores de soma dos quadrados dos resíduos (SQR) e erro dos resíduos médio (ERM) foram os menores encontrados.

O modelo matemático de GAB também foi o que melhor ajustou em outros produtos alimentícios em pó, como em polpa de manga liofilizada (MOREIRA et. al, 2013) e em farinha de mandioca temperada (SANTOS et. al., 2004).

Tabela 4: Resultados estatísticos de todas as amostras

T = 15 °C			
SQR (decimal)			
	WPI	WPI/FOS	WPI/IN
BET	0,0017	0,0013	0,0006
GAB	0,0008	0,0013	0,0004
OSWIN	0,0007	0,0018	0,0004
SIGMA COPACE	0,0012	0,0020	0,0009
ERM (%)			
BET	0,5618	0,0598	0,1124
GAB	0,0331	0,0089	0,0072
OSWIN	0,0086	0,2425	0,0075
SIGMA COPACE	0,0046	0,1469	0,0161
R² (decimal)			
BET	0,8913	0,9718	0,9873
GAB	0,9499	0,9726	0,9919
OSWIN	0,9534	0,9613	0,9916
SIGMA COPACE	0,9242	0,9577	0,9803
T = 25 °C			
SQR (decimal)			

	WPI	WPI/FOS	WPI/IN
BET	0,0018	0,0003	0,0128
GAB	0,0007	0,0001	0,0030
OSWIN	0,0022	0,0001	0,0069
SIGMA COPACE	0,0027	0,0003	0,0074
ERM (%)			
BET	0,0215	0,0884	0,5342
GAB	0,1427	0,0014	0,2624
OSWIN	0,3920	0,0280	0,3712
SIGMA COPACE	0,3100	0,0143	0,4012
R ² (decimal)			
BET	0,9578	0,9906	0,8537
GAB	0,9840	0,9958	0,9661
OSWIN	0,9481	0,9951	0,9212
SIGMA COPACE	0,9360	0,9892	0,9152
T = 35°C			
SQR (decimal)			
	WPI	WPI/FOS	WPI/IN
BET	0,0025	0,0008	0,0026
GAB	0,0010	0,0002	0,0005
OSWIN	0,0022	0,0008	0,0027
SIGMA COPACE	0,0027	0,0010	0,0033
ERM (%)			
BET	0,0374	0,1658	1,0718
GAB	0,3733	0,0030	0,1934
OSWIN	0,3920	0,2923	0,7491
SIGMA COPACE	0,3100	0,2003	0,8436
R ² (decimal)			
BET	0,8823	0,9866	0,9406
GAB	0,9538	0,9969	0,9878
OSWIN	0,9481	0,9849	0,9378
SIGMA COPACE	0,9360	0,9814	0,9234

As Figuras de 12 a 47 que apresentam a boa representação dos modelos matemáticos podem ser encontradas no Apêndice A.

5. CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que no comportamento de ganho de água em todas as amostras verificou-se que quanto maior a umidade relativa do meio, maior o ganho de umidade, além de que, em uma determinada temperatura, o equilíbrio termodinâmico é atingido mais rapidamente em ambientes com umidades relativas menores.

Com a análise dos resultados referente as isotermas das diferentes amostras, o modelo matemático com melhor ajuste dos dados obtidos foi o de GAB, visto que, no geral, foi a equação que manteve o coeficiente de determinação (R^2) próximo a um, e menores valores para o erro dos resíduos médio (ERM) e para a soma dos quadrados dos resíduos (SQR).

6. REFERÊNCIAS

ASBAHANI, A. EL et al. Essential oils: From extraction to encapsulation. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 483, n. 1–2, p. 220–243, abr. 2015.

AKPINAR, E. K. Mathematical modelling of thin layer drying process under open sun of some aromatic plants. *Journal of Food Engineering*, v. 77, p. 864-870, 2006.

AL-MUHTASEB AH, MCMINN WAM, MAGEE TRA. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: A review. *Food Bioprod Process*. 2002 Jun; 80 (2): 118-128.

BASU, S.; SHIVHARE, U. S.; MUJUMDAR, A. S. Models for Sorption Isotherms for Foods: A Review. *Drying Technology*, 24:8, p. 917 – 930, 2006.

BURNSIDE, E. Hydrocolloids and Gum as encapsulating agents. In: GOANKAR, A. et al. (Eds.). . *Microencapsulation in the Food Industry*. FirstEdit ed. San Diego: Elsevier Inc., 2014. p. 241–252.

CAPELO-FELIX, P. H. Microencapsulação de óleo essencial de limão (*Citrus aurantifolia*): Emulsões e estudo das propriedades físico-químicas/Pedro Henrique Campelo Felix. - 2017.17 p.: il.

SOUZA, Mariana Regina Passos; PERETIATKO, Claudia Dyana dos Santos. Avaliação química de óleo essencial e alelopática de extrato hidroalcoólico de *Artemisia vulgaris* L. 2014. 71 f. TCC (Trabalho de conclusão de curso) – Graduação em Química (Bacharel), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2014.

CRUZ-VALENZUELA, M. R. et al. Lime (*Citrus aurantifolia*) oils. In: PREEDY, V. R. (Ed.). *Essential oils in food preservation, flavor and safety*. First Edit ed. London: Elsevier Inc., 2016. p. 531–538.

FERNANDES, R. V. B. Microencapsulamento de óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.) através de secagem por atomização. 2013. 134 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2013.

GAMARRA, F. M. C. et al. Influence on the quality of essential lemon (*Citrus aurantifolia*) oil by distillation process. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 23, n. 1, p. 147–151, mar. 2006.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 81A, n. 1, p. 89-96, 1977.

MOREIRA, T. B. et. al. Comportamento das isotermas de adsorção do pó da polpa de manga liofilizada. 2013. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental*, v.17, n.10, p.1093–1098, 2013.

MUJUMDAR, A, S.; DEVAHASTIN, S. Fundamental principles of drying. In: *Mujumdar's Practical Guide to Industrial Drying*; DEVAHASTIN, S., Ed.; Exergex Corp: Montreal, 2000, p. 1-22.

OLIVEIRA, M.M.S.; JOSE, A.L.V. Processos de extração de óleos essenciais. Dossiê técnico. Instituto de Tecnologia do Paraná, 2007.

PAULO, H. D. Biopolímeros: uma alternativa favorável. *Temas Atuais em Biologia*, v. 2, n. 1, 2014.

PEREIRA, K. C. Microencapsulation and release controlled by the diffusion of food ingredients produced by spray drying: a review. *Braz. J. Food Technol.*, v. 21, e2017083, 2018.

PICELLI, R. M. Determinação do equilíbrio termodinâmico de sementes silvestres pioneiras. 2011. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, SP, 2011

RAO, J.; MCCLEMENTS, D. J. Impact of lemon oil composition on formation and stability of model food and beverage emulsions. *Food Chemistry*, v. 134, n. 2, p. 749-757, 2012.

RAY, S.; RAYCHAUDHURI, U.; CHAKRABORTY, R. An overview of encapsulation of active compounds used in food products by drying technology. *FoodBioscience*, v. 13, p. 76–83, 2015.

RIGHETTO, A. M. Caracterização físico-química e estabilidade de suco de acerola verde microencapsulado por atomização e liofilização. 2003. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2003.

RODRIGUES, L. G. P. Isotermas de sorção em micropartículas de óleo essencial de limão. 2019. Relatório de iniciação científica – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2019.

SANTANA, A. A. Obtenção da polpa de pequi e do leite de coco de babaçu microencapsulados através da secagem por asperção. 2013. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2013.

SANTOS, F. S. A. et al. Isotermas de adsorção de umidade de farinhas de mandioca temperadas. 2004. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v.6, n.2, p.149-155, 2004

SECOLIN, V. A. Microencapsulação de compostos bioativos de *Camellia sinensis* em sistemas lipídicos por *spray drying*. 2014. 113f. Dissertação (mestrado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2014.

SILVA, E.K. et. al. Water adsorption in rosemary essential oil microparticles: Kinetics, thermodynamics and storage conditions. 2014. Journal of Food Engineering 140, 39–45.

SZULC, K., LENART, A. Water vapour adsorption properties of agglomerated baby food powders. 2012. J. Food Eng. 109 (1), 135–141.

TELIS, V. R. N. Biopolymer engineering in food processing. First Edit ed. Boca Raton: CRC Press, 2012.

VASISHT, N. Selection of Materials for Microencapsulation. In: GAONKAR, A. G. et al. (Eds.). Microencapsulation in the Food Industry. First ed. San Diego: Elsevier, 2014. p. 173–180.

ZANOELO, E. F. Equilibrium moisture isotherms for mate leaves. Biosyst. Eng., v. 92, p. 445-452, 2005.

APÊNDICE A: Isotermas de adsorção

- Isotermas de adsorção para amostras com WPI:

Figura 12: Isoterma de adsorção em T=15°C utilizando modelo BET

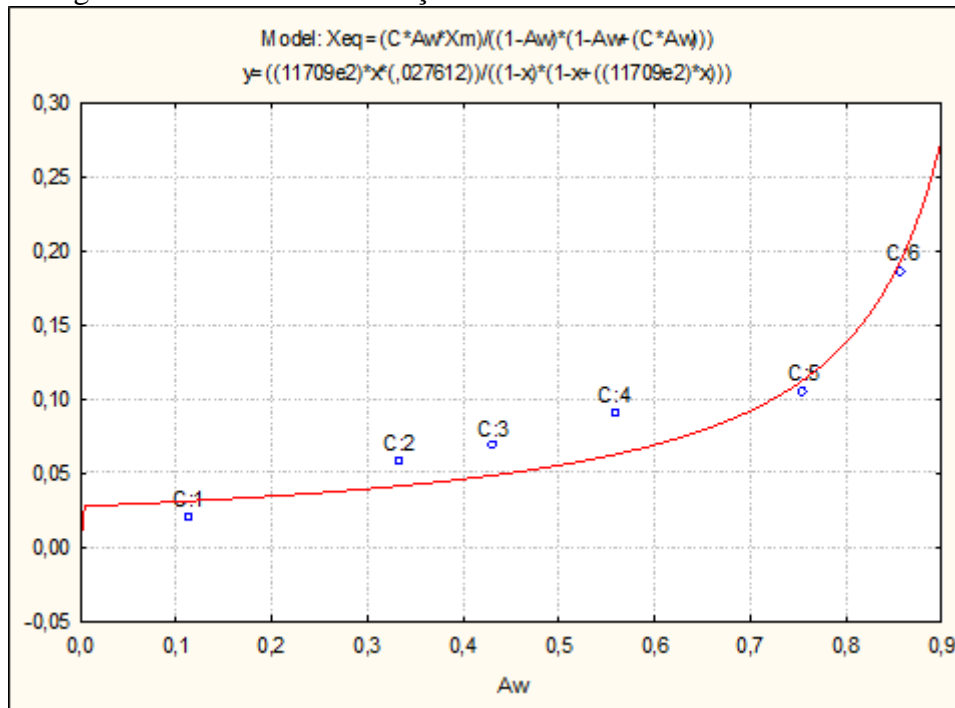


Figura 13: Isoterma de adsorção em T=15°C utilizando modelo GAB

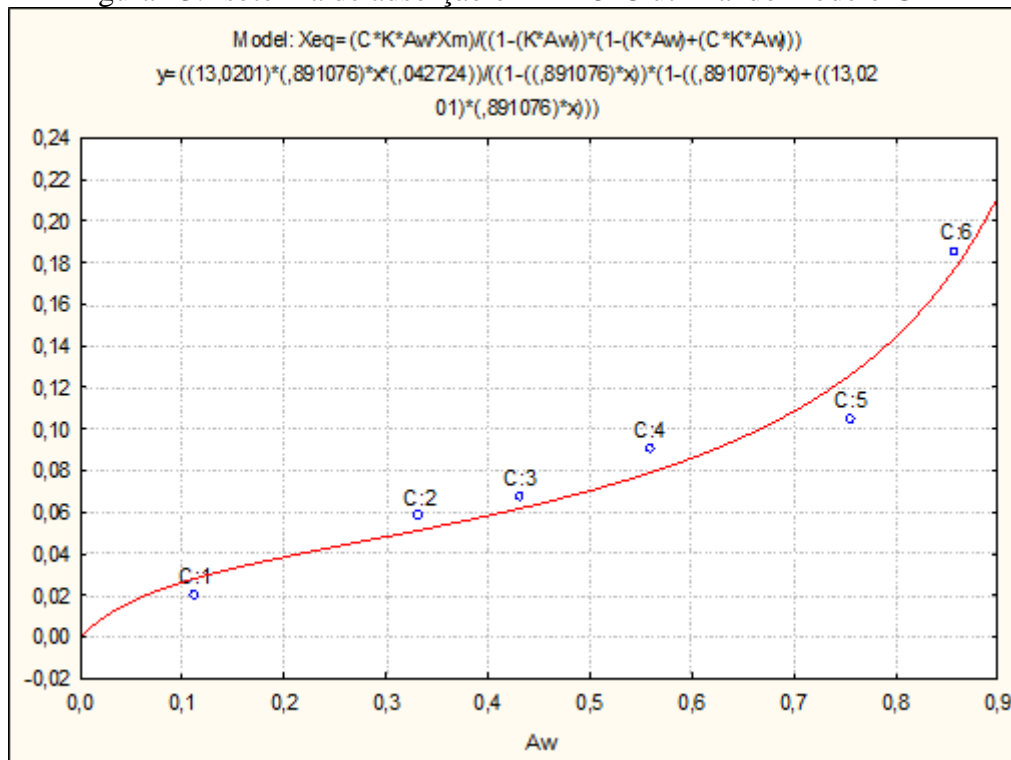


Figura 14: Isoterma de adsorção em T=15°C utilizando modelo OSWIN

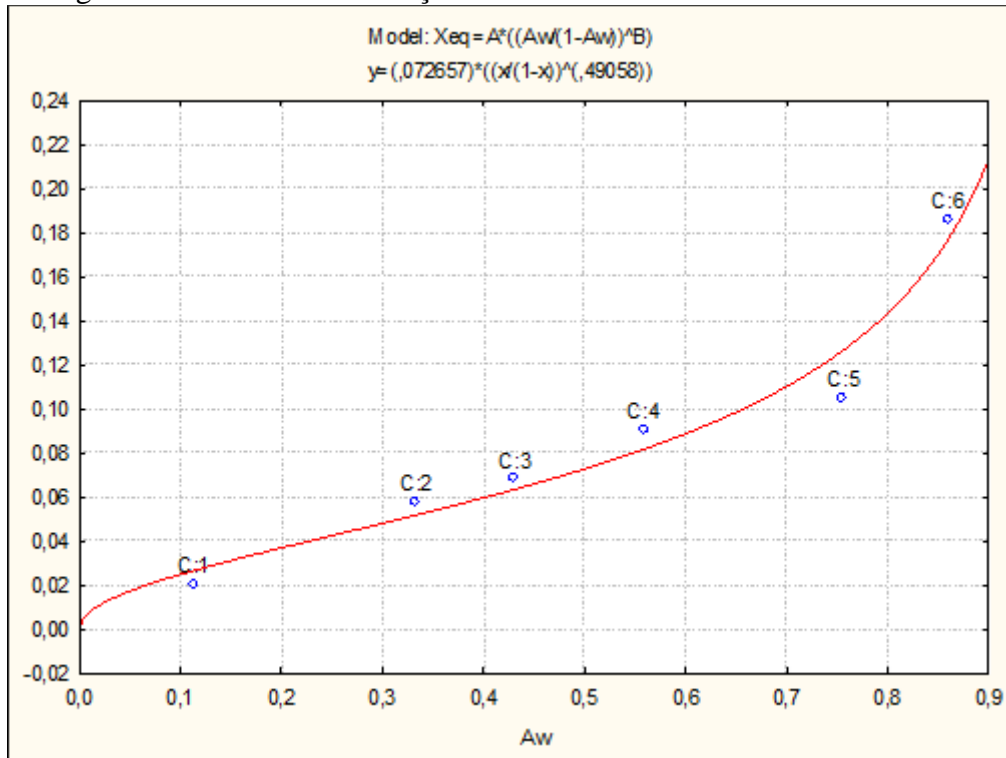


Figura 15: Isoterma de adsorção em T=15°C utilizando modelo SIGMA COPACE

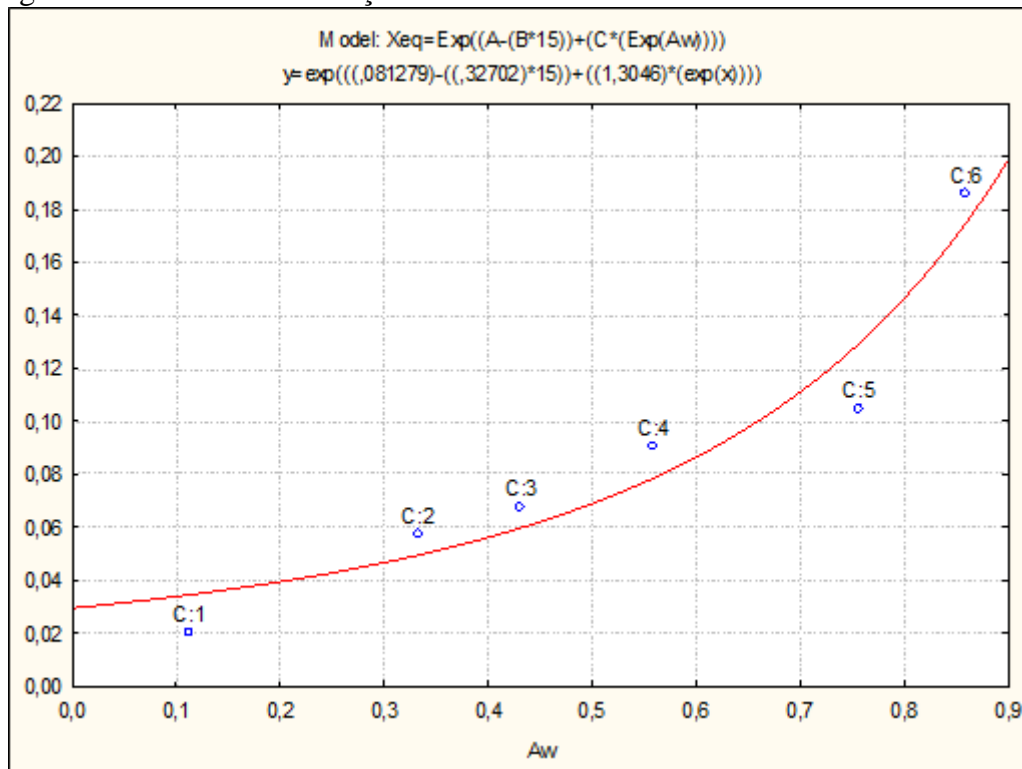


Figura 16: Isoterma de adsorção em T=25°C utilizando modelo BET

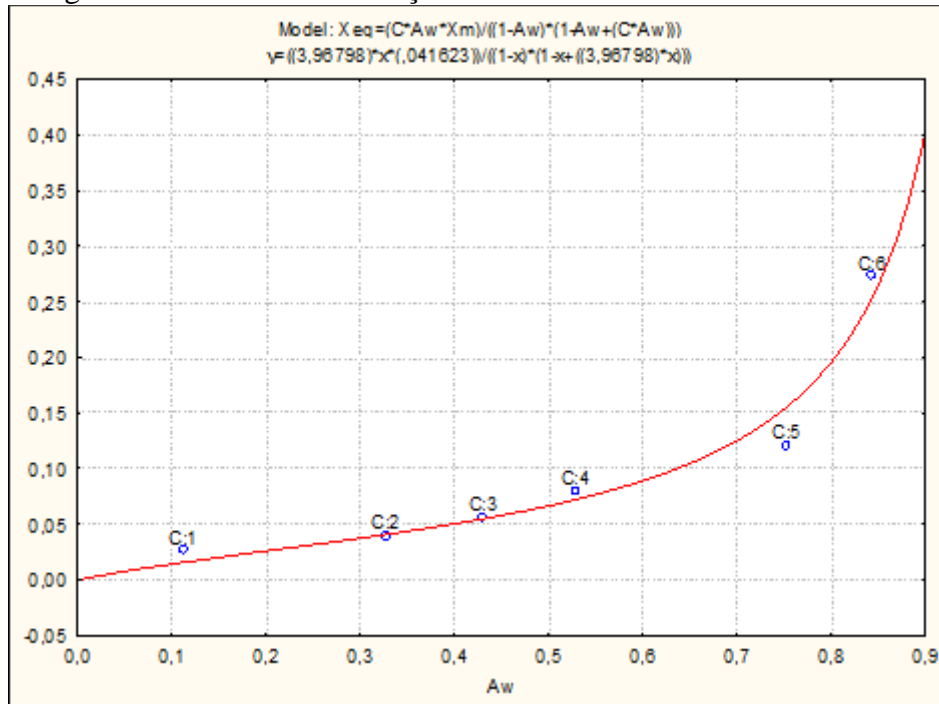


Figura 17: Isoterma de adsorção em T=25°C utilizando modelo GAB

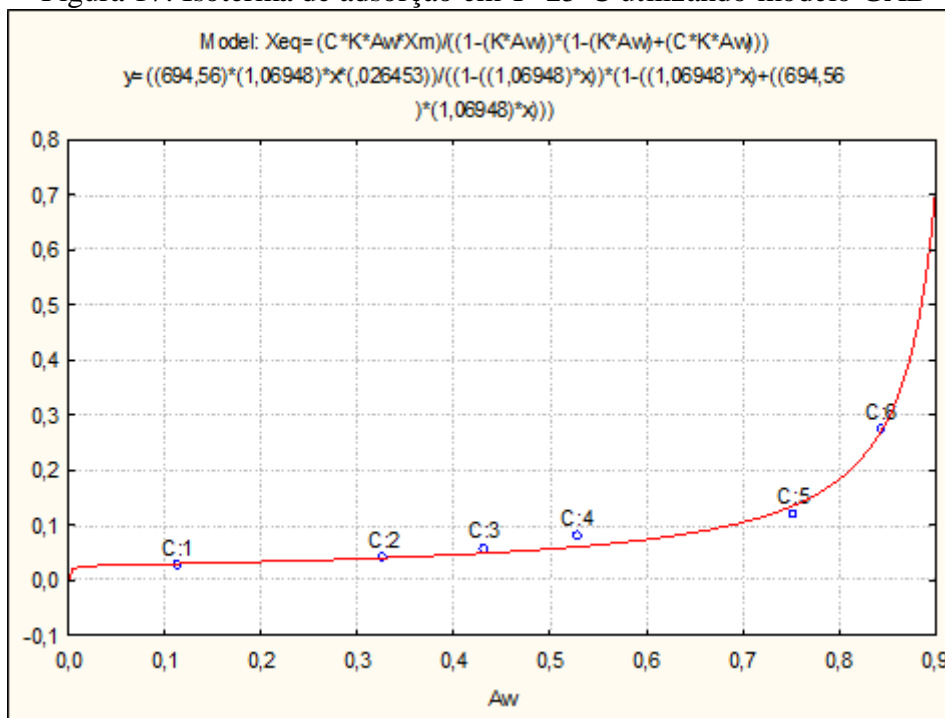


Figura 18: Isoterma de adsorção em T=25°C utilizando modelo OSWIN

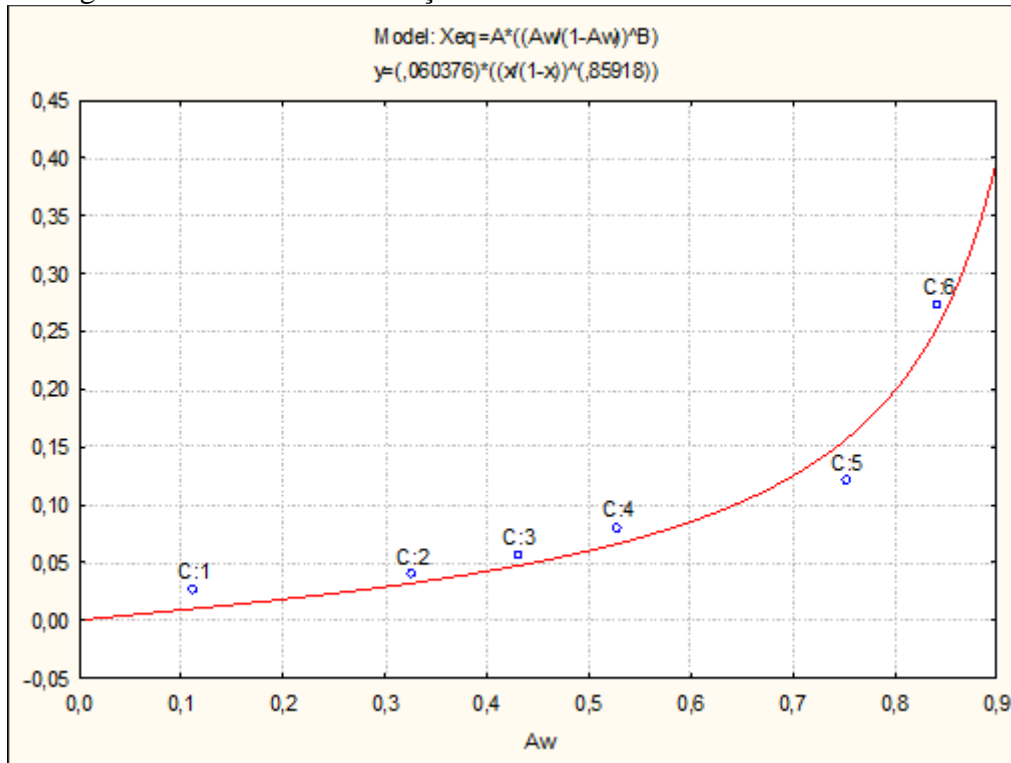


Figura 19: Isoterma de adsorção em T=25°C utilizando modelo SIGMA COPACE

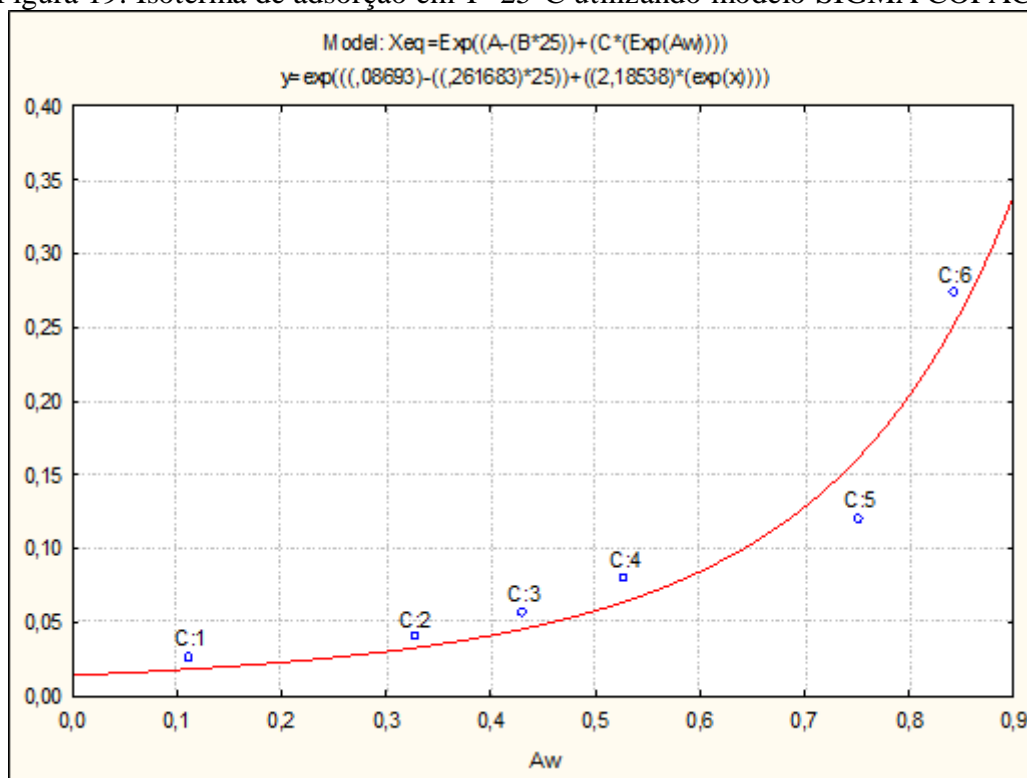


Figura 20: Isoterma de adsorção em T=35°C utilizando modelo BET

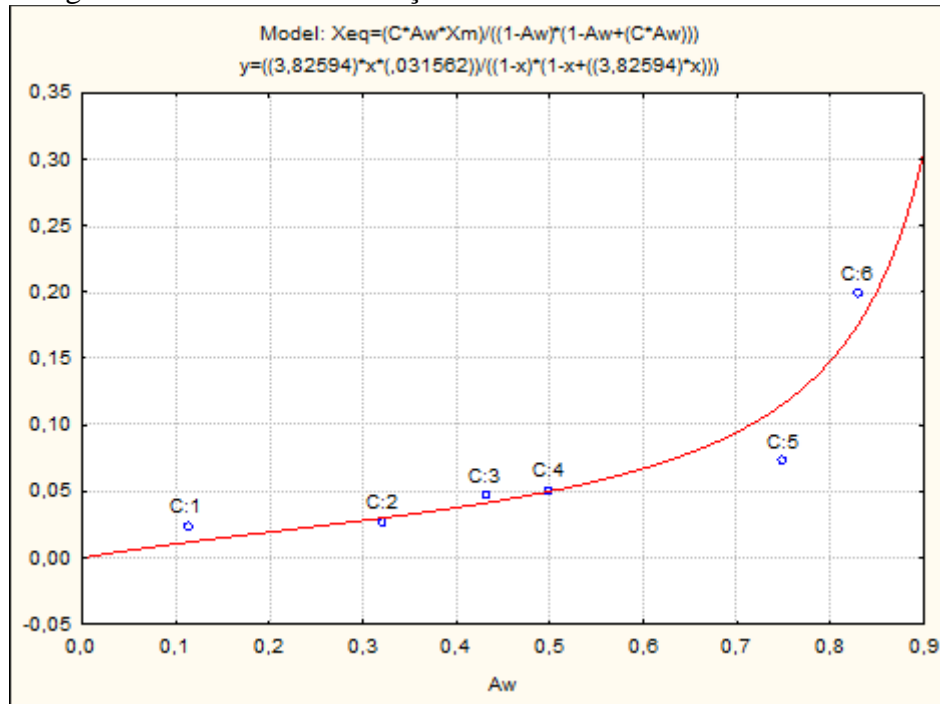


Figura 21: Isoterma de adsorção em T=35°C utilizando modelo GAB

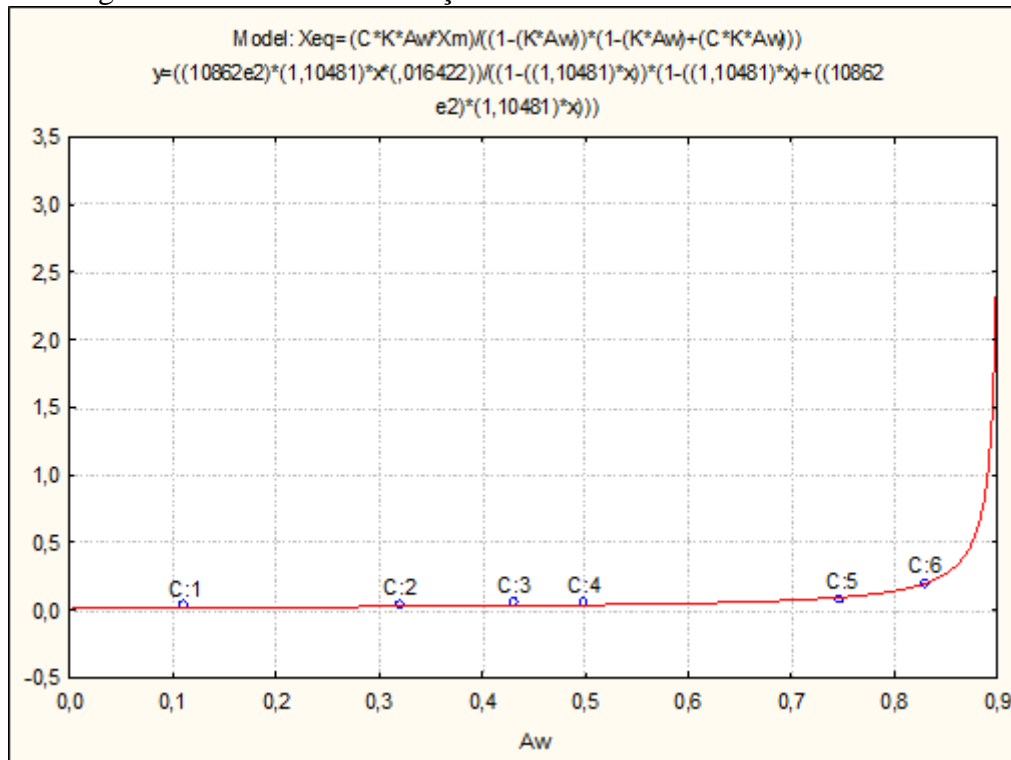


Figura 22: Isoterma de adsorção em T=35°C utilizando modelo OSWIN

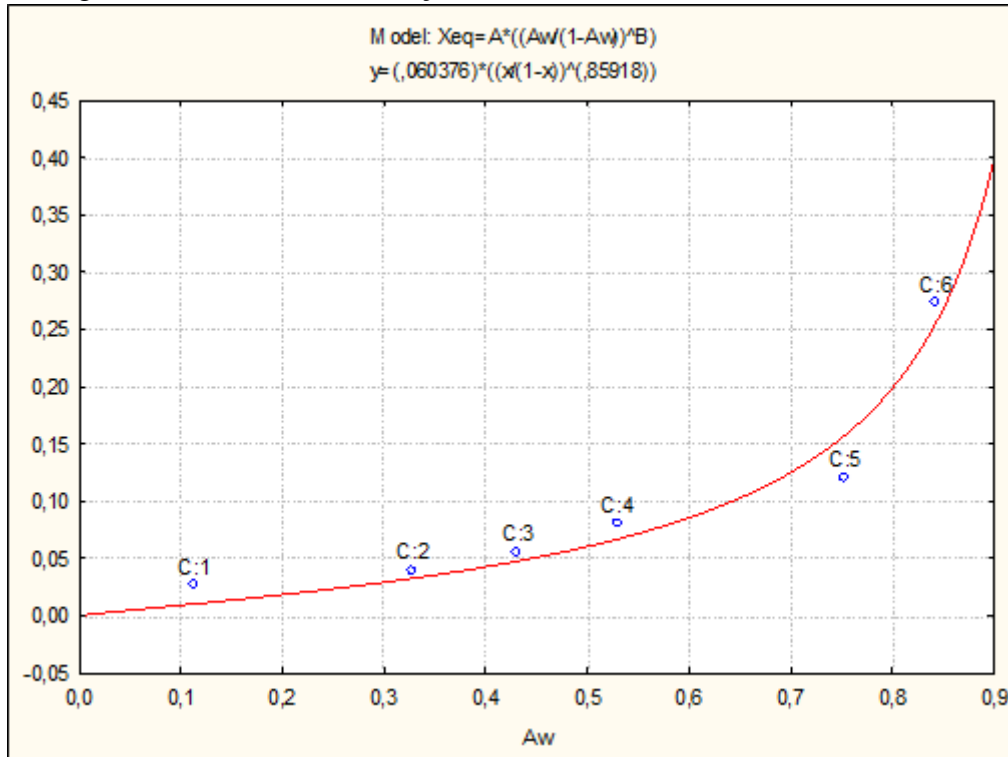
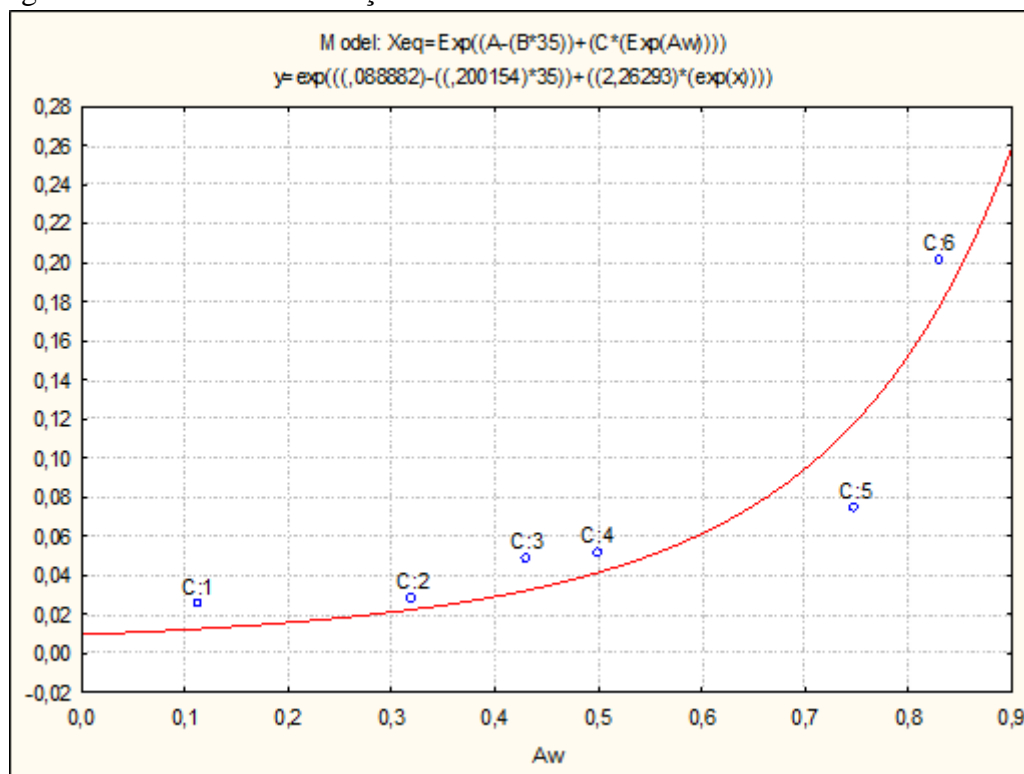


Figura 23: Isoterma de adsorção em T=35°C utilizando modelo SIGMA COPACE



- **Isotermas de adsorção para amostras com WPI/FOS:**

Figura 24: Isoterma de adsorção em T=15°C utilizando modelo BET

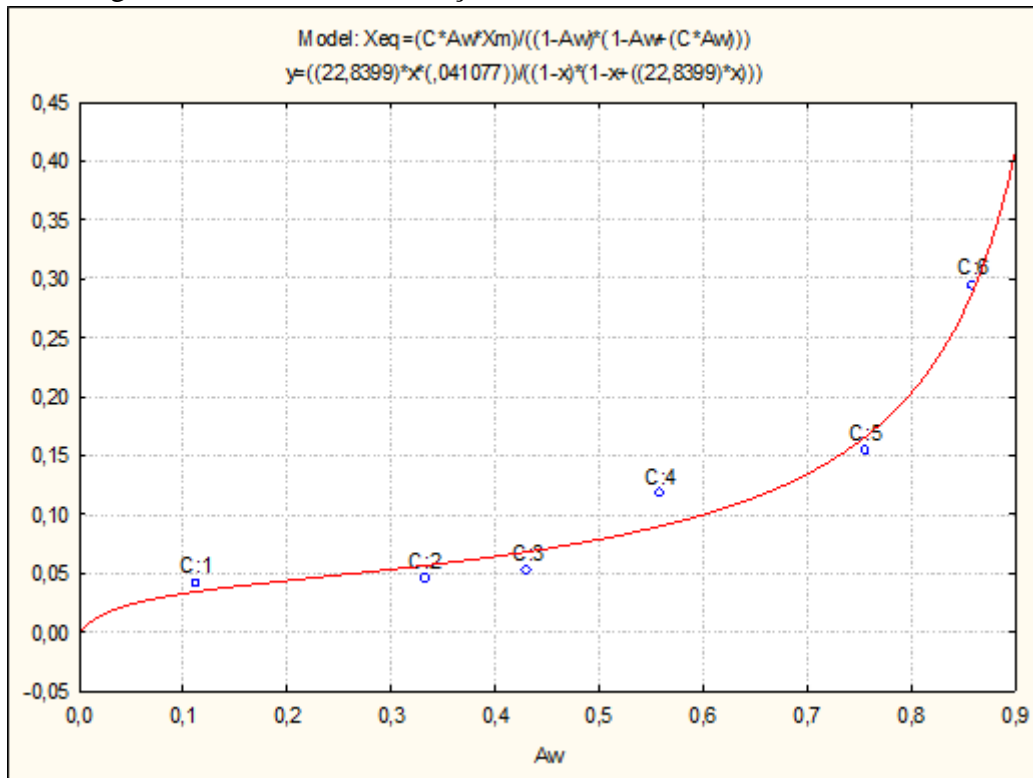


Figura 25: Isoterma de adsorção em T=15°C utilizando modelo GAB

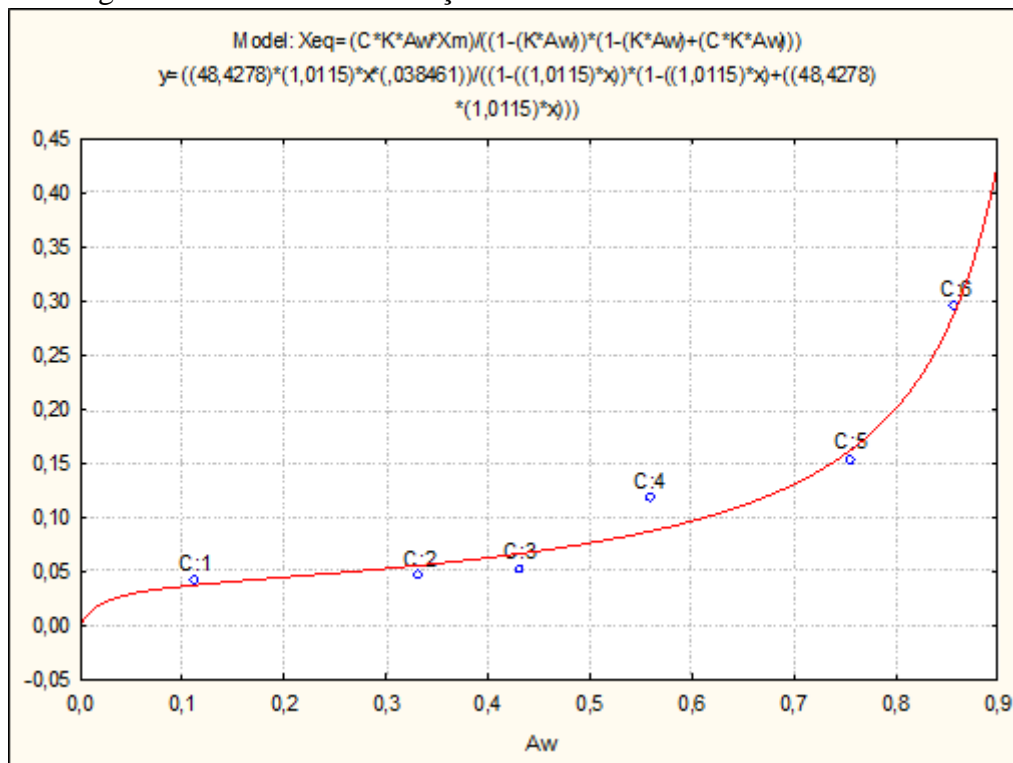


Figura 26: Isoterma de adsorção em T=15°C utilizando modelo OSWIN

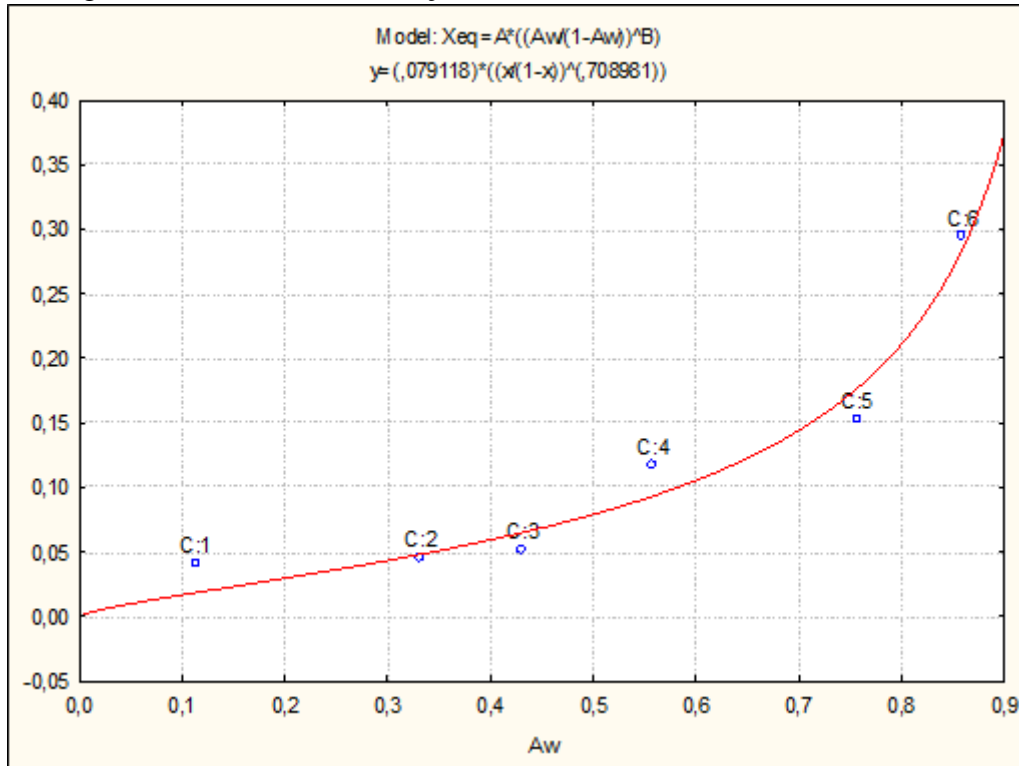


Figura 27: Isoterma de adsorção em T=15°C utilizando modelo SIGMA COPACE

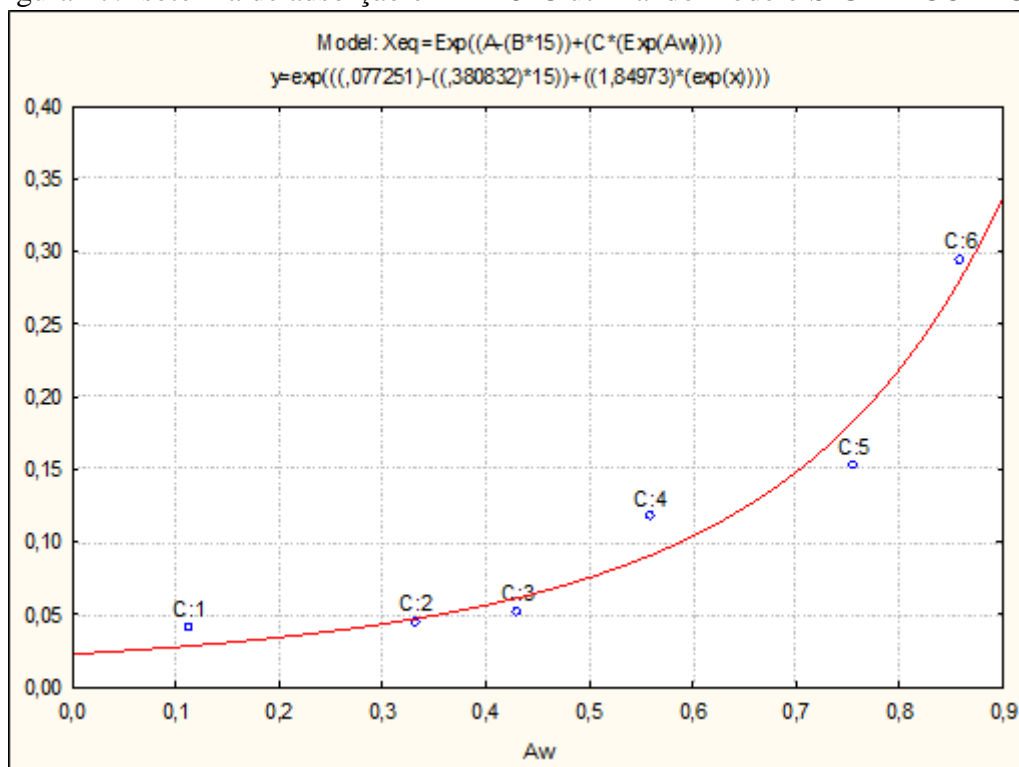


Figura 28: Isoterma de adsorção em T=25°C utilizando modelo BET

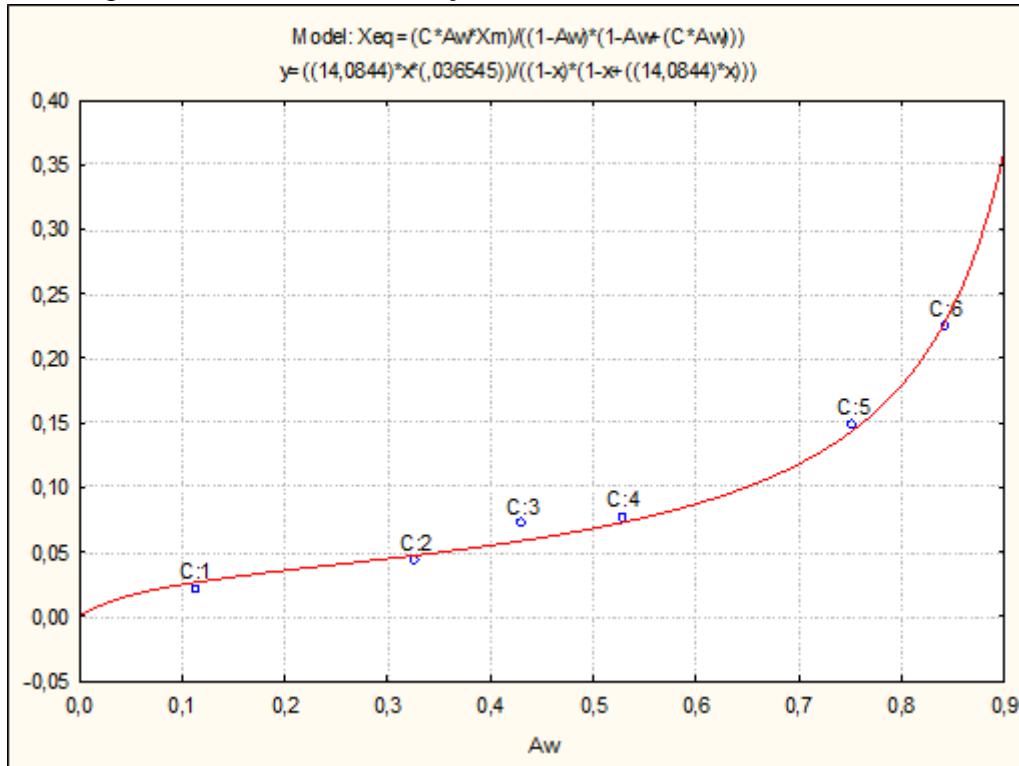


Figura 29: Isoterma de adsorção em T=25°C utilizando modelo GAB

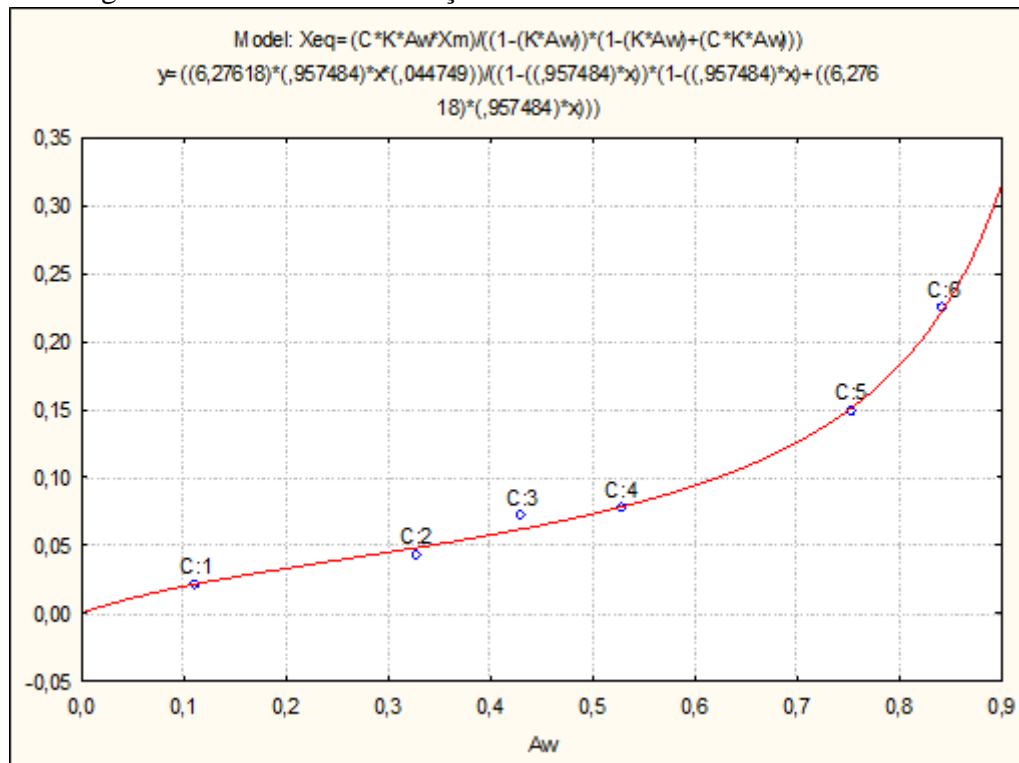


Figura 30: Isoterma de adsorção em T=25°C utilizando modelo OSWIN

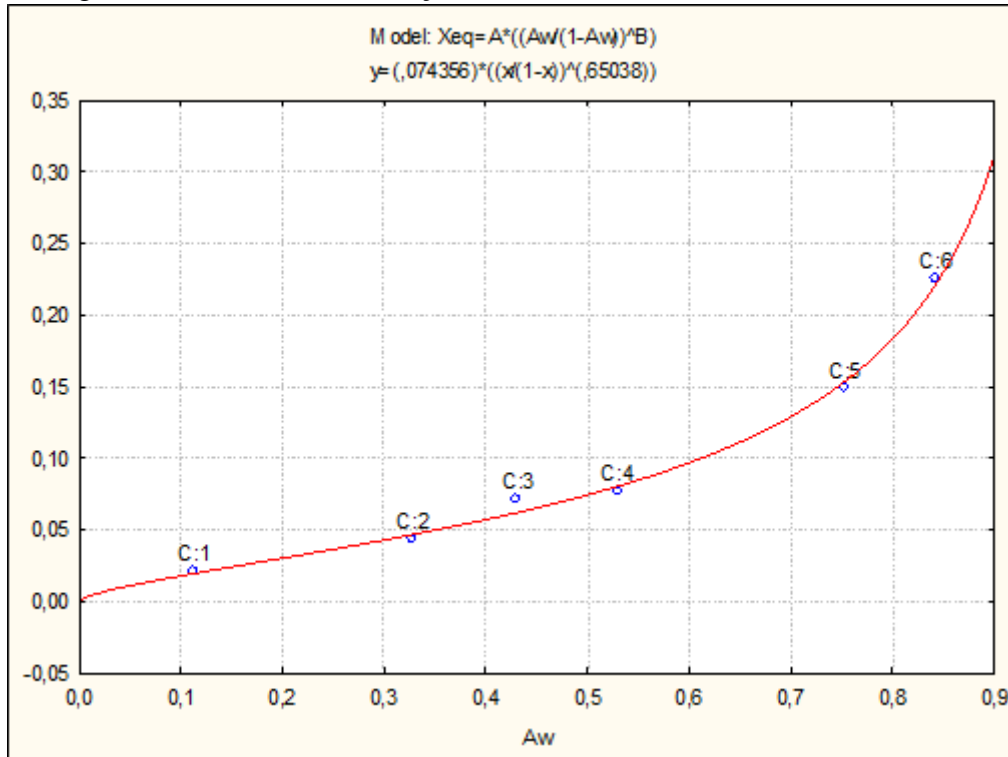


Figura 31: Isoterma de adsorção em T=25°C utilizando modelo SIGMA COPACE

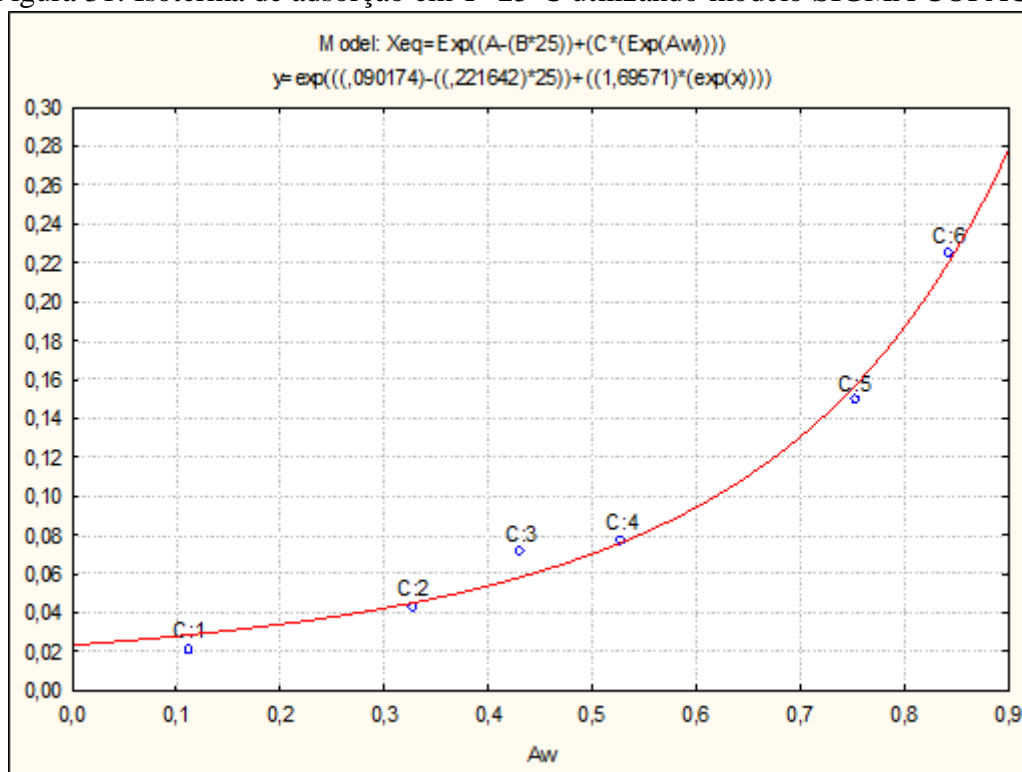


Figura 32: Isoterma de adsorção em T=35°C utilizando modelo BET

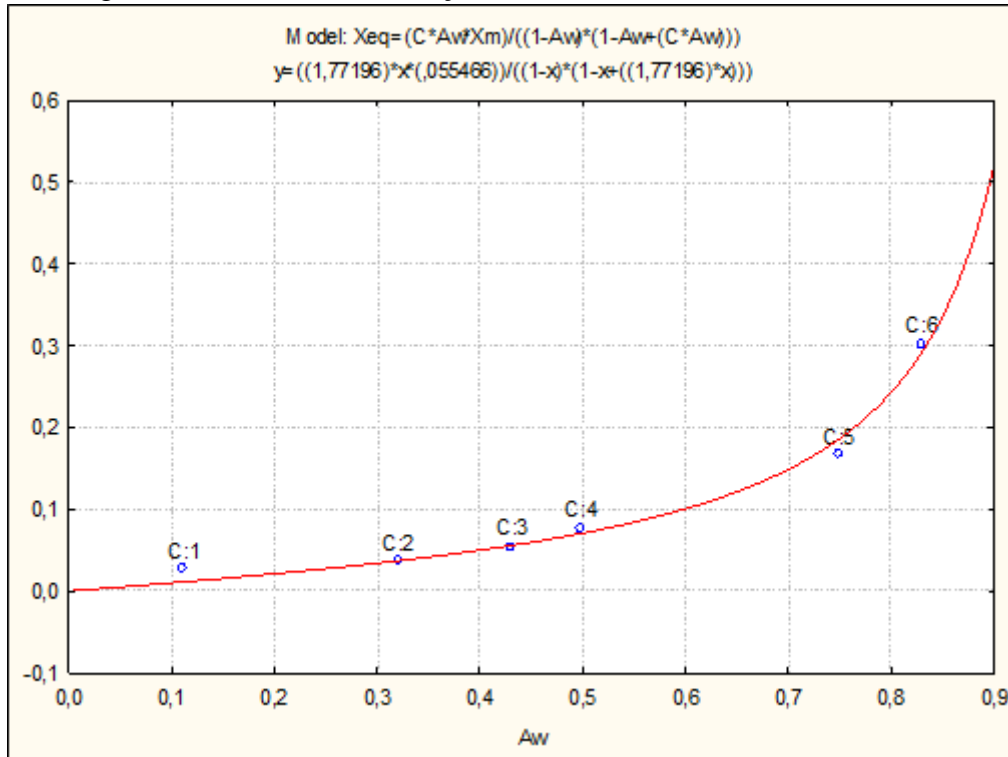


Figura 33: Isoterma de adsorção em T=35°C utilizando modelo GAB

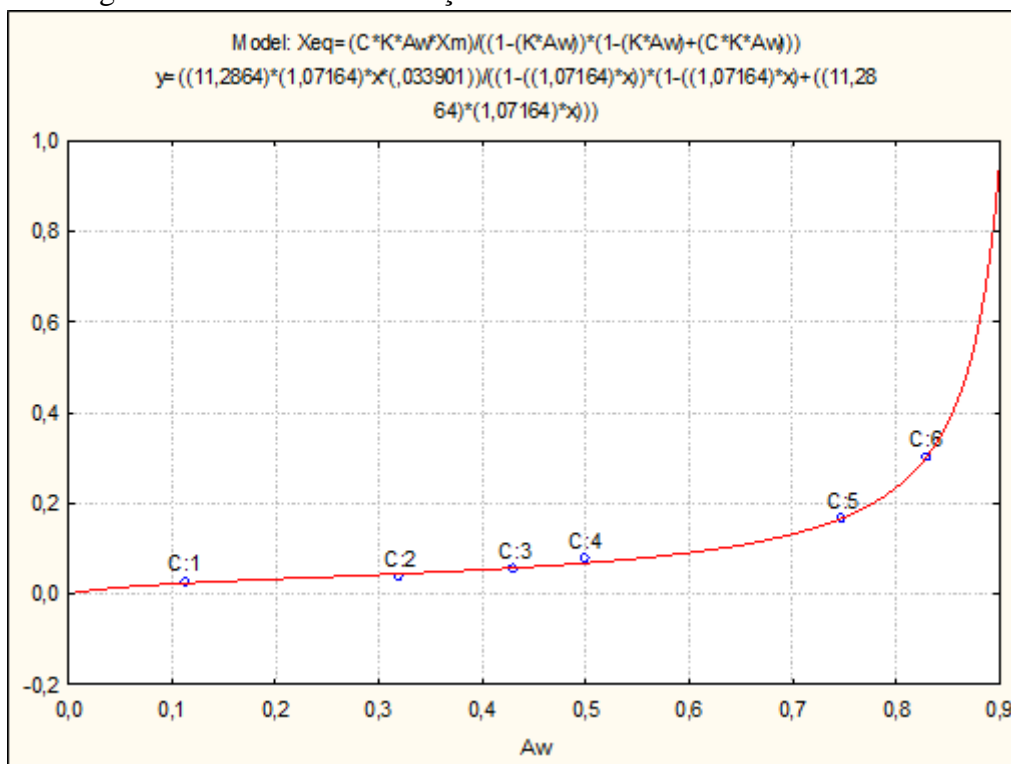


Figura 34: Isoterma de adsorção em T=35°C utilizando modelo OSWIN

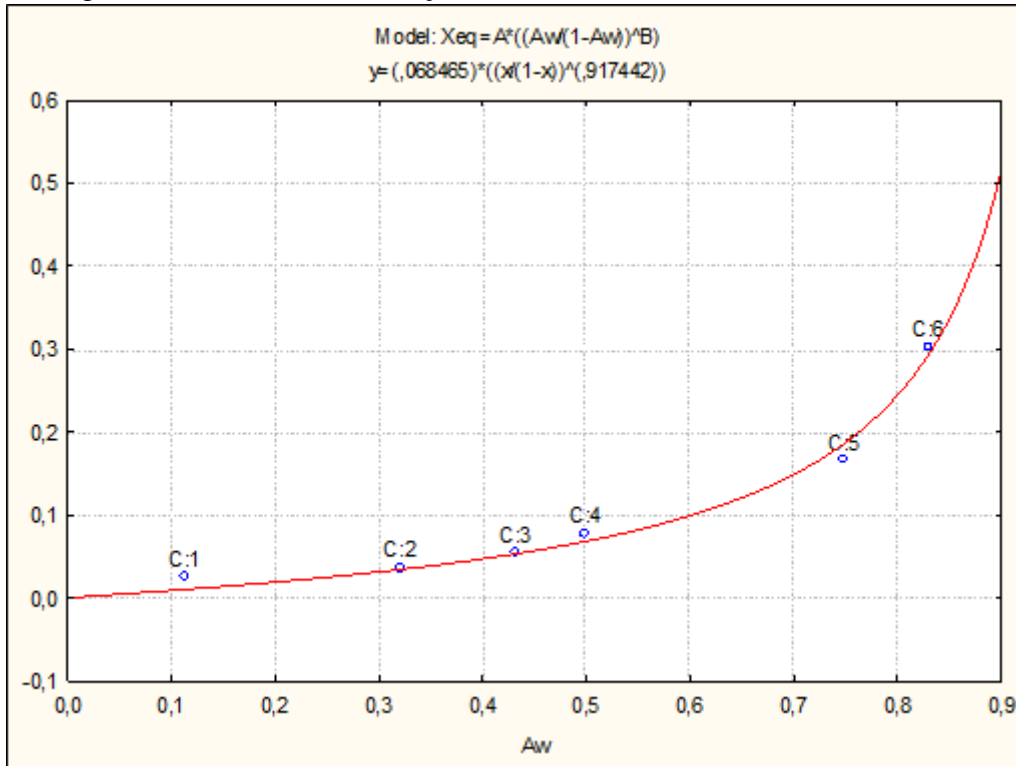
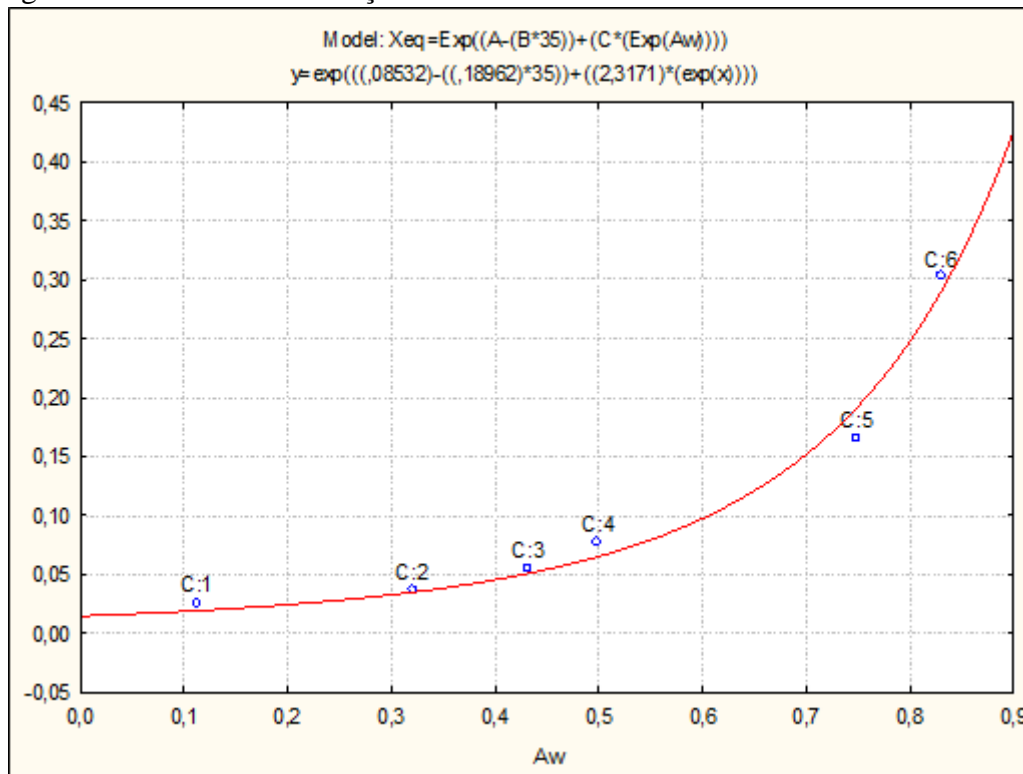


Figura 35: Isoterma de adsorção em T=35°C utilizando modelo SIGMA COPACE



- **Isotermas de adsorção para amostras com WPI/IN:**

Figura 36: Isoterma de adsorção em T=15°C utilizando modelo BET

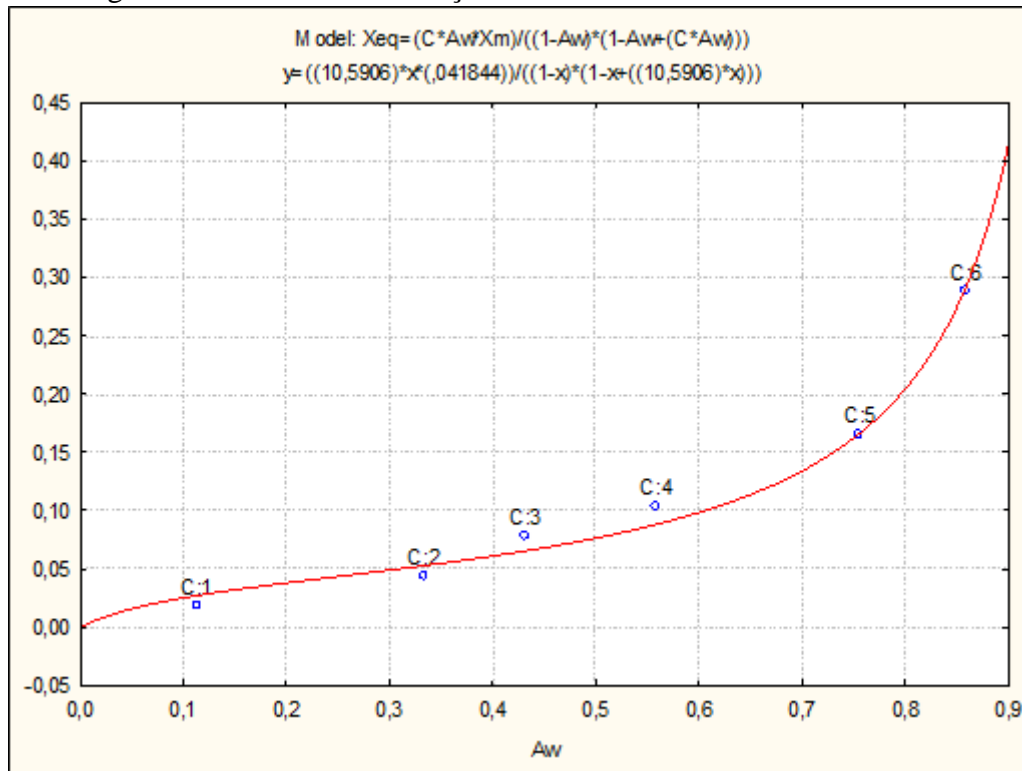


Figura 37: Isoterma de adsorção em T=15°C utilizando modelo GAB

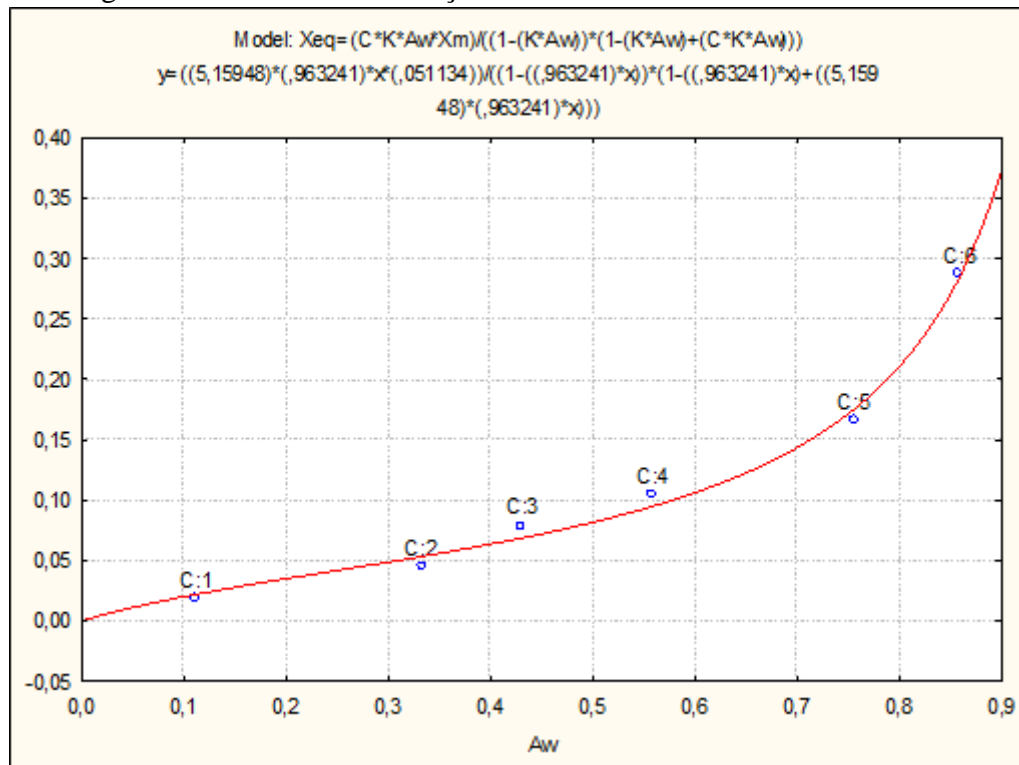


Figura 38: Isoterma de adsorção em T=15°C utilizando modelo OSWIN

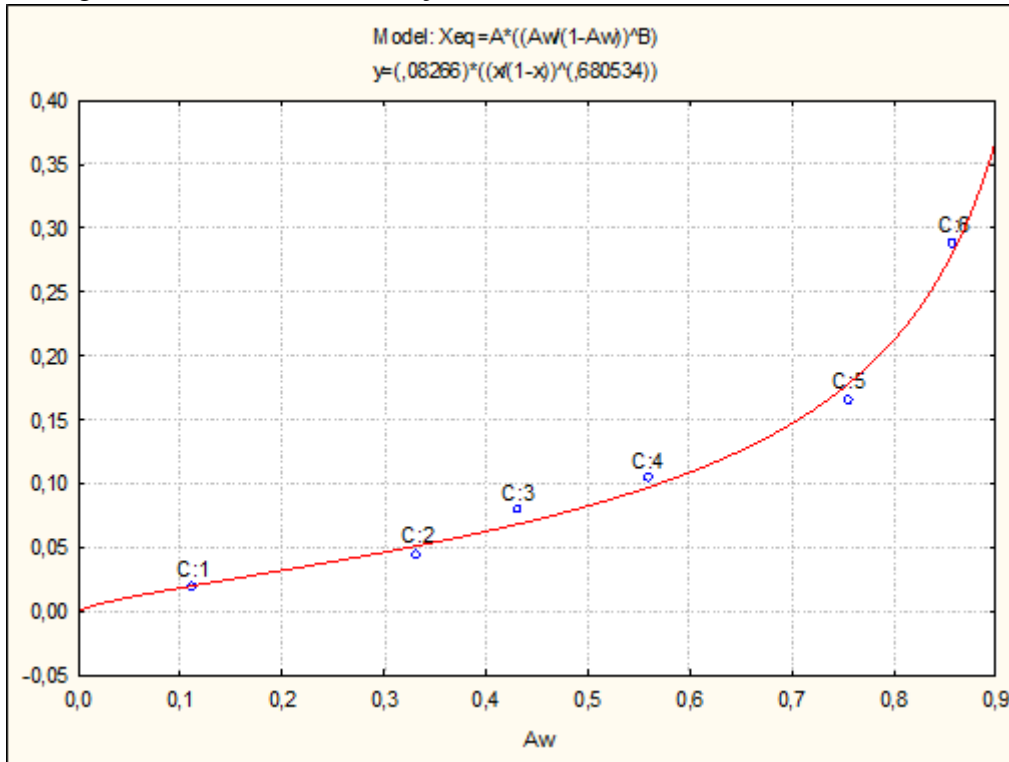


Figura 39: Isoterma de adsorção em T=15°C utilizando modelo SIGMA COPACE

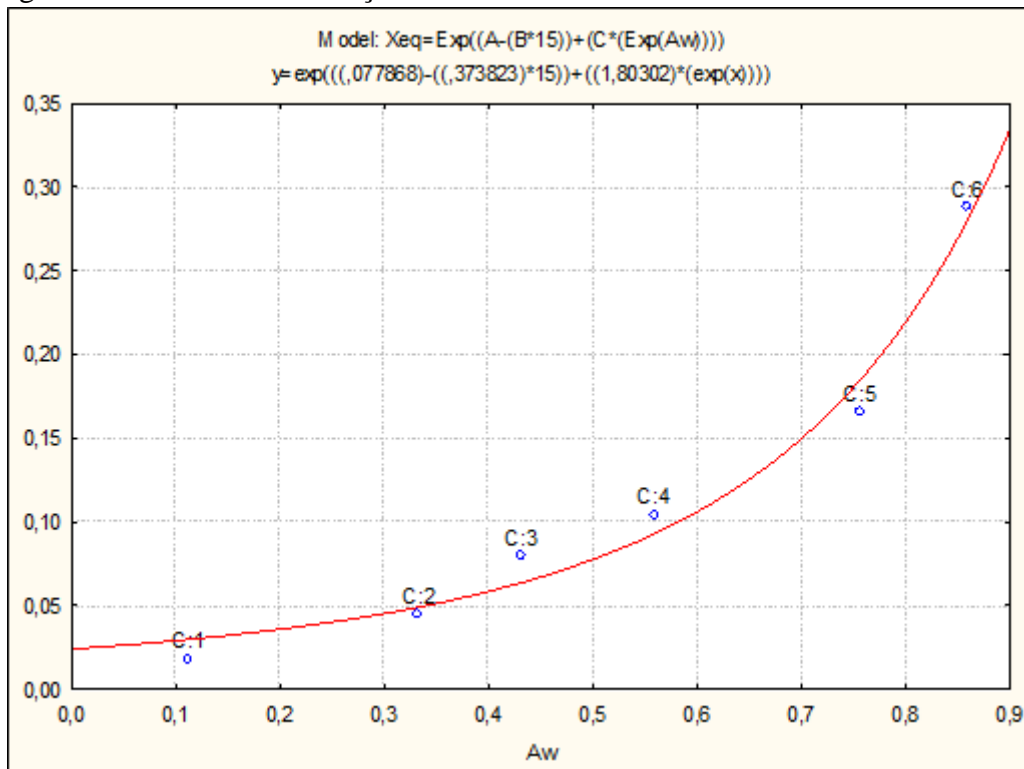


Figura 40: Isoterma de adsorção em T=25°C utilizando modelo BET

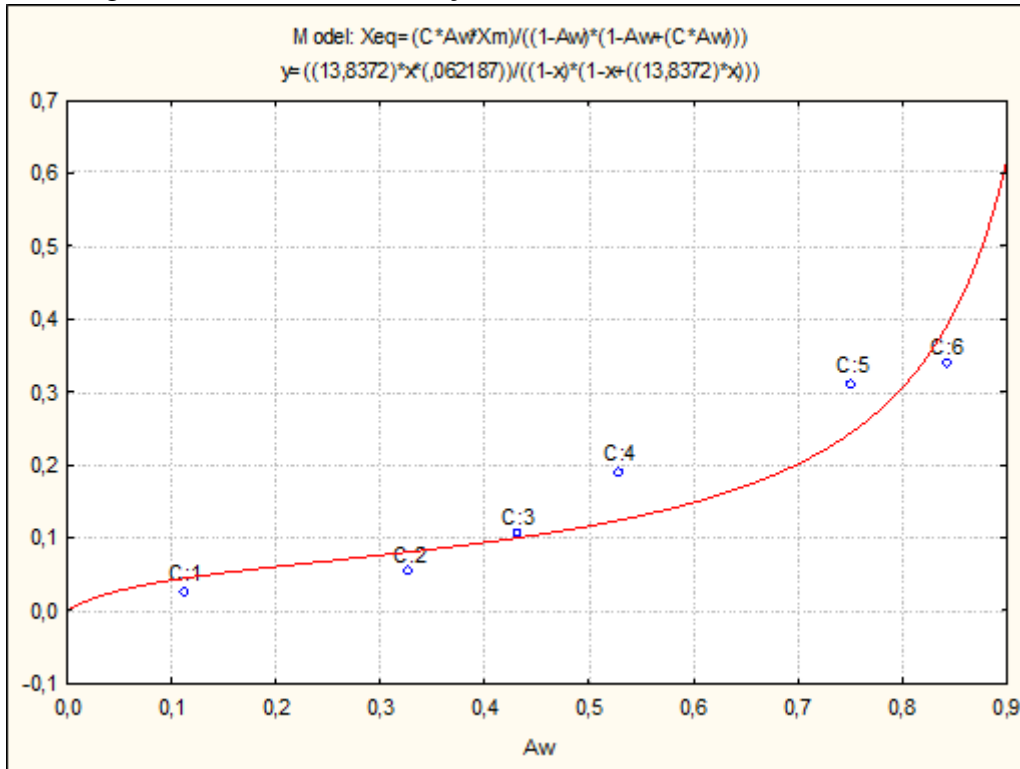


Figura 41: Isoterma de adsorção em T=25°C utilizando modelo GAB

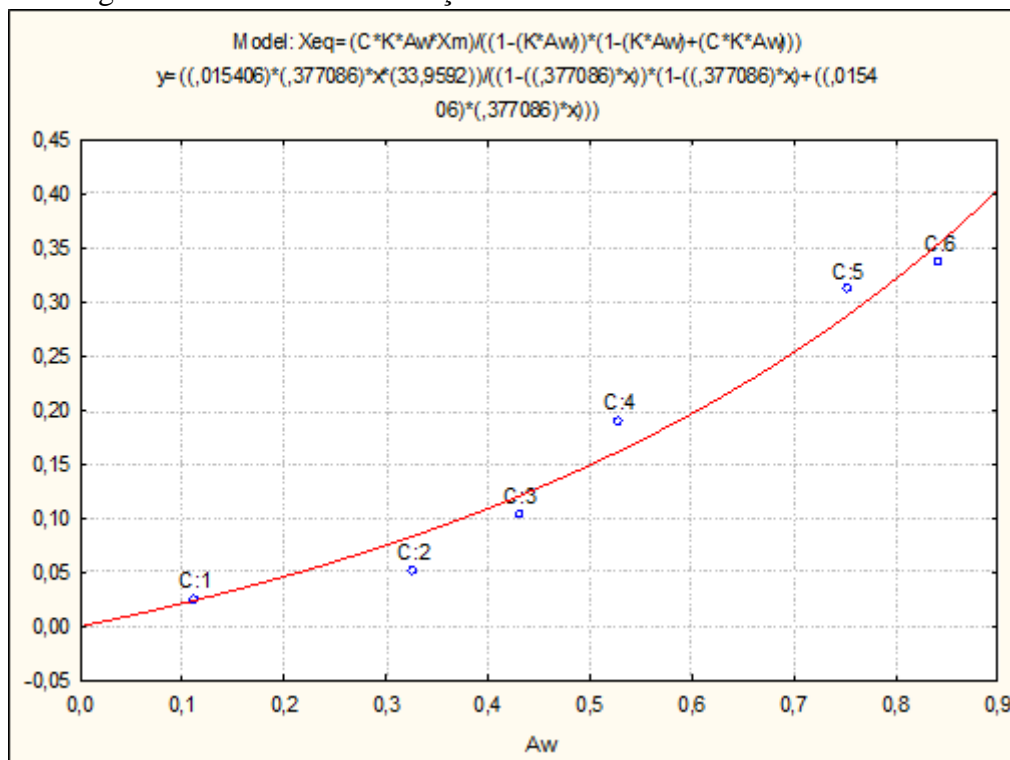


Figura 42: Isoterma de adsorção em T=25°C utilizando modelo OSWIN

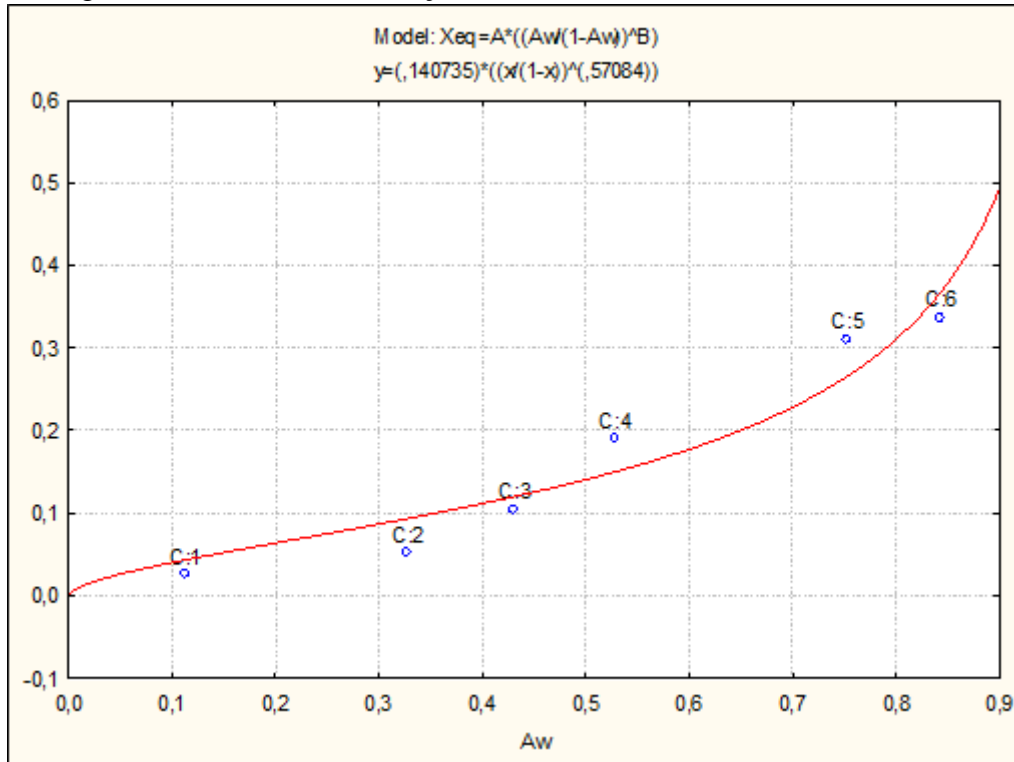


Figura 43: Isoterma de adsorção em T=25°C utilizando modelo SIGMA COPACE

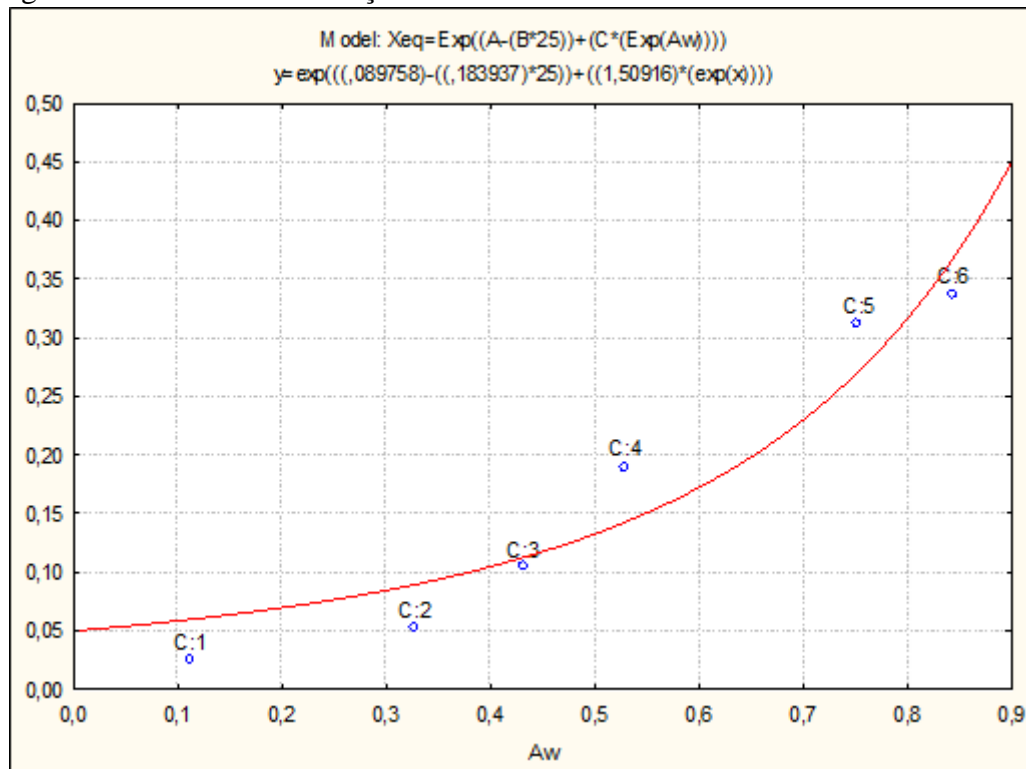


Figura 44: Isoterma de adsorção em T=35°C utilizando modelo BET

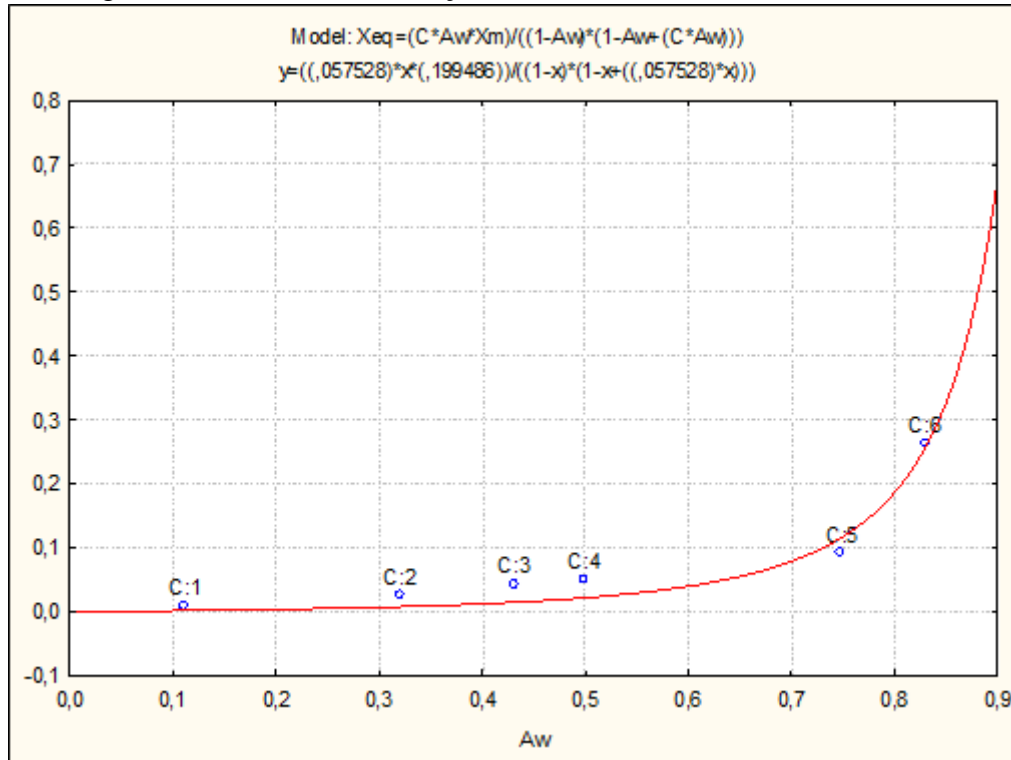


Figura 45: Isoterma de adsorção em T=35°C utilizando modelo GAB

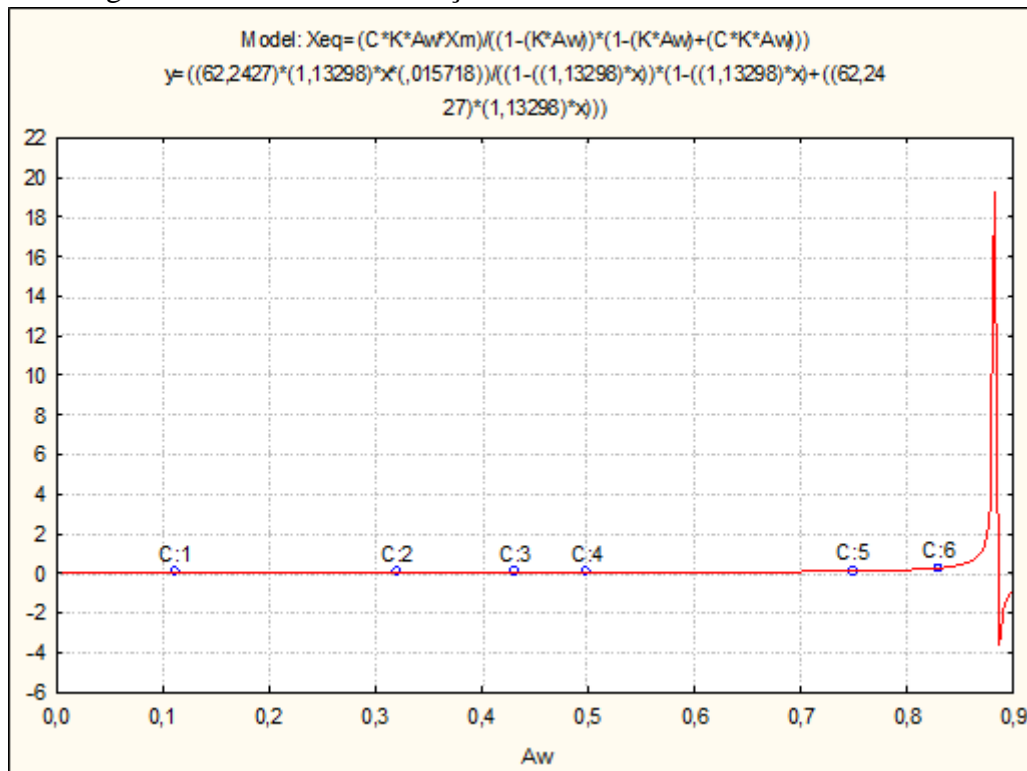


Figura 46: Isoterma de adsorção em T=35°C utilizando modelo OSWIN

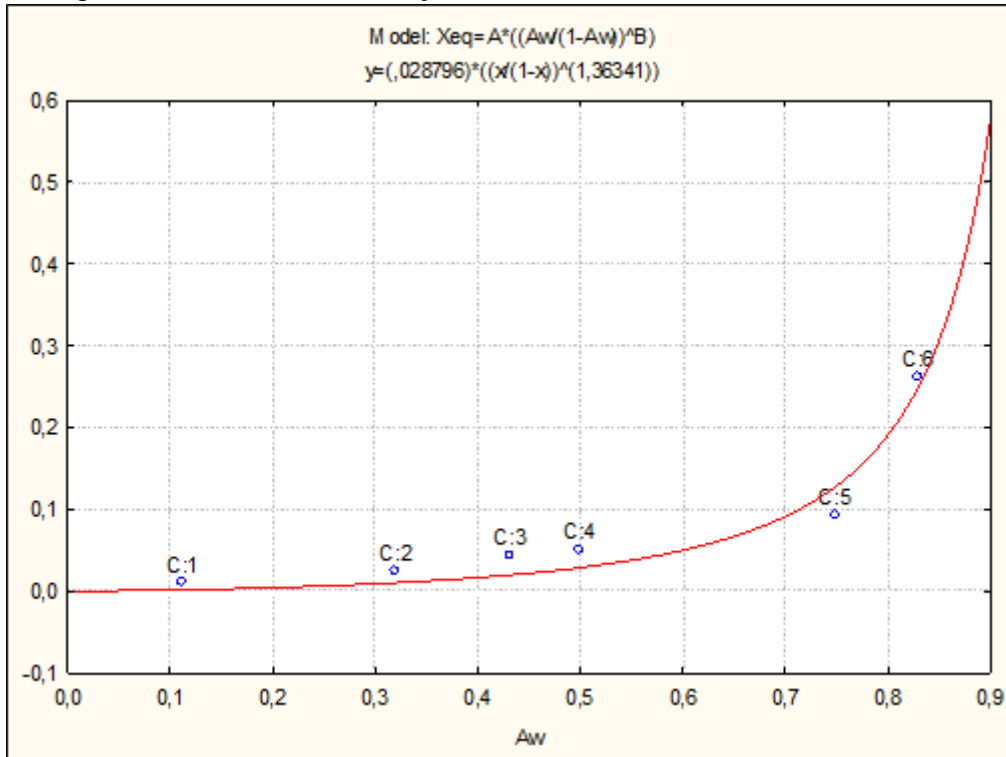


Figura 47: Isoterma de adsorção em T=35°C utilizando modelo SIGMA COPACE

