



RHANA AMANDA RIBEIRO TEODORO

**MICROENCAPSULAÇÃO DO ÓLEO
ESSENCIAL DE CRAVO-DA-ÍNDIA (*Caryophyllus
aromaticus* L.) POR SECAGEM POR
ATOMIZAÇÃO**

LAVRAS-MG

2016

RHANA AMANDA RIBEIRO TEODORO

**MICROENCAPSULAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE CRAVO-DA-
ÍNDIA (*Caryophyllus aromaticus* L.) POR SECAGEM POR
ATOMIZAÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das Exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Alimentos, área de concentração em Secagem de Alimentos, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Dra. Soraia Vilela Borges

Coorientador

Dr. Diego Alvarenga Botrel

LAVRAS - MG

2016

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Teodoro, Rhana Amanda Ribeiro.

Microencapsulação do óleo essencial de cravo-da-índia
(*Caryophyllus aromaticus* L.) por secagem por atomização / Rhana
Amanda Ribeiro Teodoro. – Lavras : UFLA, 2016.

103 p. : il.

Dissertação (mestrado acadêmico)–Universidade Federal de
Lavras, 2016.

Orientador(a): Soraia Vilela Borges.

Bibliografia.

1. Microencapsulação. 2. Cravo-da-índia. 3. Goma arábica. 4.
Maltodextrina. 5. Ultrassonificação. I. Universidade Federal de
Lavras. II. Título

RHANA AMANDA RIBEIRO TEODORO

**MICROENCAPSULAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE CRAVO-DA-
ÍNDIA (*Caryophyllus aromaticus* L.) POR SECAGEM POR
ATOMIZAÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das Exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Alimentos, área de concentração em Secagem de Alimentos, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 26 de fevereiro de 2016.

Dra. Erika Endo Alves UFMG

Dr. Jefferson Luiz Gomes Correa UFLA

Dr. Roney Alves Rocha UFLA

Dra. Soraia Vilela Borges
Orientadora

Dr. Diego Alvarenga Botrel
Coorientador

LAVRAS-MG

2016

A Deus, à minha mãe, Marta,
à minha irmã, Nathany e
ao meu futuro esposo, Willian.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, que permitiu que eu chegasse até aqui, que me fez ser quem eu sou.

À minha mãe e irmã pelo apoio incondicional e por todo carinho e amor que me doam.

Ao meu noivo, pelo carinho, incentivo, paciência e amor.

À Prof.^a Soraia pelos ensinamentos, atenção, carinho e alegria contagiante.

Ao Prof. Diego pela paciência, disposição e dedicação em ensinar.

Ao Gerson, pela ajuda com a secagem e realização de análises. Obrigada pela paciência e disposição em ajudar.

À Jayne e ao Pedro pela ajuda com as isotermas.

À Irena da Universidade Federal de Minas Gerais pela realização das análises térmicas.

À Kátia do Departamento de Biologia que sempre se mostrou disposta a ajudar nas realizações das análises de microscopia das emulsões.

À Michele, pela companhia, conselhos e comidas.

À Universidade Federal de Lavras, aos professores e funcionários do Departamento de Ciências de Alimentos pelas contribuições e ensinamentos.

À Regiane pelo cuidado e atenção a mim dedicados. Te admiro muito.

Aos meus amigos de Rio Paranaíba pela compreensão diante da minha ausência.

A minha prima, Keila (in memoriam), sua alegria, bondade e disponibilidade em sempre ajudar ao próximo nunca serão esquecidas.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram, seja com uma palavra amiga, conselhos e ajuda, meu muito obrigada.

*“Ele fortalece o cansado
e dá grande vigor ao que está sem forças. Até os jovens se cansam
e ficam exaustos, e os moços tropeçam e caem; mas aqueles que esperam
no Senhor renovam as suas forças. Voam alto como águias; correm e não
ficam exaustos, andam e não se cansam.”*

Isaias 40 29-31

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito do ultrassom e das diferentes proporções de goma arábica/maltodextrina sobre as características das emulsões de alimentação e das microcápsulas de óleo essencial de cravo-da-índia. A influência do método de emulsificação (método convencional e ultrassom) e da proporção de goma arábica (100; 75; 50, 25 e 0%) foi avaliada por delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial com três repetições. O uso do ultrassom produziu emulsões com gotículas de tamanho menor, com baixo índice de polidispersão, maior viscosidade e termodinamicamente mais estáveis. O tamanho da partícula [$D_{(4,3)}$] foi influenciado pela proporção de goma arábica e pelo método de homogeneização. A ultrassonificação resultou em pós com maior teor de umidade e higroscopicidade e menores valores de molhabilidade e solubilidade. Os maiores valores de densidade da partícula foram para o tratamento sem substituição da goma arábica (100:0). A formulação com substituição total da goma arábica por maltodextrina apresentou os maiores valores de densidade do leite independente do processo de homogeneização utilizado. O ultrassom resultou em pós com maiores valores de densidade compactada com exceção da formulação com 50% de goma arábica. As microcápsulas formuladas com 100% de goma arábica apresentaram os menores valores de eficiência e o uso do ultrassom melhorou a retenção de óleo, sendo o tratamento com 75% o mais eficiente. Os pós com maior concentração de maltodextrina apresentaram superfícies lisas, e com apenas goma arábica apresentaram rachaduras. O comportamento das isotermas de sorção foi melhor descrito pelo modelo de GAB. A aplicação do ultrassom aliada aos aumentos da concentração de goma arábica favoreceu o aumento na adsorção de água. A formulação com 50% goma arábica apresentou a menor resistência térmica. De modo geral, a substituição de 25% de goma arábica aliada ao processo de emulsificação por ultrassom resultou em partículas com melhores características e termicamente estáveis. O ultrassom pode ser usado como alternativa eficiente de homogeneização das emulsões de alimentação para a secagem por atomização.

Palavras-chave: Goma arábica. Maltodextrina. Emulsão. Homogeneização. Ultrassonificação.

ABSTRACT

The objective of this work was to investigate the effect of the ultrasound and of the different proportions of gum arabic/maltodextrin over the characteristics of food emulsions and microcapsules of Indian clove essential oil. The influence of the emulsification method (conventional and ultrasound) and of the proportion of gum arabic (100, 75, 50, 25 and 0%) was evaluated using a completely randomized design in factorial scheme with three replicates. The use of ultrasound produces thermodynamically more stable emulsions with smaller droplets, low polydispersity index, higher viscosity. The size of the particle was influenced by the proportion of gum arabic and by the homogenization method. The use of ultrasound resulted in powders with higher moisture and higroscopicity contents and lower values of wettability and solubility. The highest values for particle density occurred in the treatment with no substitution of the gum arabic (100:0). The formulation with total substitution of the gum arabic for maltodextrin presented higher density values of the independent bulk of the homogenization process used. The ultrasound resulted in powders with higher values of compacted density, with the exception of the formulation with 50% of gum arabic. The microcapsules formulated with 100% of gum arabic presented lower efficiency values. The use of ultrasound improved oil retention, with the treatment of 75% considered the most efficient. The powders with higher concentration of maltodextrin presented smooth surfaces and, with only gum arabic, they presented cracks. The behavior of the sorption isotherms was better described by the GAB model. The use of ultrasound allied to the increase in the concentrations of gum arabic favored the increase of water adsorption. The formulation with 50% of gum arabic presented the lowest thermal resistance. In general, the substitution of 25% of gum arabic allied to the emulsification process by ultrasound resulted in more thermally stable particles with better characteristics. The ultrasound can be used as an efficient alternative to homogenize food emulsions for atomization drying.

Keywords: Gum arabic. Maltodextrin. Emulsion. Homogenization. Ultrasound.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura do eugenol.....	19
Figura 2	Diagrama esquemático de dois tipos representativos de microcápsulas	21
Figura 3	Mecanismos de liberação controlada de ingredientes microencapsulados	22
Figura 4	Esquema representativo do funcionamento de um secador por atomização.....	28
Figura 5	Estrutura da goma arábica	31
Figura 6	Estrutura molecular da maltodextrina	34
Figura 7	Microscopia ótica das emulsões produzidas com diferentes proporções de GA/MD e métodos de homogeneização	52
Figura 8	Taxa de escoamento para emulsões produzidas com diferentes proporções de GA/MD e tipo de homogeneização.....	54
Figura 9	Distribuição do tamanho de partículas das microcápsulas produzidas nas diferentes proporções de goma arábica/maltodextrina e processo de homogeneização.....	56
Figura 10	Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para as partículas de óleo essencial de cravo-da-índia produzida a partir de emulsões homogeneizadas por Ultra-Turrax com as seguintes proporções de goma arábica/maltodextrina: (A) 0:100; (B) 25:75; (C) 50: 50; (D) 75:25; (E) 100:0.....	68

- Figura 11 Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para as partículas de óleo essencial de cravo-da-índia produzida a partir de emulsões homogeneizadas por ultrassom com as seguintes proporções de goma arábica/maltodextrina: (A) 0:100; (B) 25:75; (C) 50: 50; (D) 75:25; (E) 100:0.....69
- Figura 12 Isotermas de sorção ajustadas para o modelo de GAB para diferentes proporções de GA/MD.e processo de homogeneização74
- Figura 13 Curva de TGA para a decomposição térmica dos materiais de parede e do óleo essencial de cravo-da-índia75
- Figura 14 Curvas de TGA para a decomposição térmica das microcápsulas de óleo de cravo-da-índia em diferentes proporções de GA/MD homogeneizadas por Ultra-Turrax 80
- Figura 15 Curvas de TGA para a decomposição térmica das microcápsulas de óleo de cravo-da-índia em diferentes proporções de GA/MD homogeneizadas por ultrassom.....81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Características de alguns materiais de parede usados na microencapsulação por secagem por atomização.....	32
Tabela 2	Delineamento experimental para a obtenção de óleo de cravo-da-índia em pó.....	37
Tabela 3	Atividade de água das soluções salinas saturadas a 25 °C .	45
Tabela 4	Modelos para ajustes de isotermas de sorção	46
Tabela 5	Caracterização das emulsões produzidas por Ultra-Turrax e ultrassom	50
Tabela 6	Médias e desvios padrão para diâmetro médio volumétrico (D[4,3]).....	58
Tabela 7	Valores médios para diferentes propriedades das microcápsulas de óleo essencial de cravo-da-índia em diferentes tratamentos	61
Tabela 8	Eficiência de microencapsulação para as diferentes proporções de GA:MD e tipos de homogeneização	65
Tabela 9	Valores estimados dos coeficientes e parâmetros estatísticos de ajuste dos modelos GAB, Henderson, Halsey e Oswin para as microcápsulas obtidas nos diferentes tratamentos	72
Tabela 10	Estágios de decomposição térmica das microcápsulas de óleo essencial de cravo-da-índia em diferentes tratamentos	76

ANEXO B

Tabela 11	Análise variância para diâmetro (D32) das emulsões.	98
Tabela 12	Análise de variância para a viscosidade das emulsões.....	98
Tabela 13	Análise de variância para tamanho da partícula [D(4,2)]..	99
Tabela 14	Análise de variância para o <i>span</i> das partículas.	99

Tabela 15	Análise de variância para umidade.....	99
Tabela 16	Análise de variância para a molhabilidade.....	100
Tabela 17	Análise de variância para a solubilidade.	100
Tabela 18	Análise de variância para a higroscopicidade.	100
Tabela 19	Análise de variância para a densidade da partícula.	101
Tabela 20	Análise de variância para densidade do leito.	101
Tabela 21	Análise de variância para densidade compactada.	101
Tabela 22	Análise de variância para a eficiência de encapsulação.	102

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1	Óleos Essenciais	16
2.2	Óleo essencial de cravo-da-índia	18
2.3	Microencapsulamento	20
2.4	Secagem por atomização ou “spray drying”	26
2.5	Material de Parede	29
2.5.1	Goma arábica	30
2.5.2	Maltodextrinas	33
3	MATERIAL E MÉTODOS	36
3.1	Material	36
3.2	Formação da emulsão	36
3.3	Planejamento Experimental	37
3.4	Secagem por atomização	38
3.5	Caracterização das emulsões	38
3.5.1	Diâmetro médio e distribuição do tamanho das gotículas das emulsões	38
3.5.2	Comportamento reológico	39
3.5.3	Estabilidade da emulsão	40
3.6	Umidade	40
3.7	Solubilidade	40
3.8	Molhabilidade	41
3.9	Higroscopicidade	41
3.10	Densidade da partícula	41
3.11	Densidade de leito e compactada	42
3.12	Distribuição do tamanho de partículas	42
3.13	Morfologia das partículas	43
3.14	Extração do óleo e eficiência de microencapsulação	43
3.15	Estabilidade das microcápsulas	44
3.15.1	Isotermas de adsorção de umidade	45
3.15.2	Análise termogravimétrica (TGA)	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1	Caracterização das emulsões	48
4.1.1	Diâmetro das gotículas	48
4.1.2	Viscosidade	51
4.1.3	Estabilidade das emulsões	54
4.2	Tamanho de Partícula	55
4.3	Propriedades físicas e físico-químicas do cravo-da-índia microencapsulados	57

4.4	Eficiência de microencapsulação.....	64
4.5	Morfologia	66
4.6	Estabilidade das microcápsulas.....	70
4.6.1	Isotermas de sorção	70
4.6.2	Análise termogravimétrica	75
5	CONCLUSÃO.....	82
	REFERÊNCIAS	83
	ANEXOS	97

1 INTRODUÇÃO

Óleos essenciais são misturas complexas de compostos voláteis resultantes do metabolismo secundário das plantas (BAKKALI et al., 2008; HIJO et al., 2015). Apresentam atividades antimicrobianas, antifúngicas e antioxidantes (BAKKALI et al., 2008; SCOPEL et al., 2014; TURASAN; SAHIN; SUMNU, 2015); com isso, o seu uso cresceu nos últimos anos (AGUILAR-GONZÁLEZ; PALOU; LÓPEZ-MALO, 2015), principalmente na indústria alimentícia, farmacêutica e cosmética (TURASAN; SAHIN; SUMNU, 2015).

O cravo-da-índia (*Caryophyllus aromaticus L*) é uma planta arbórea, aromática originária da Indonésia, usado mundialmente como condimento. O óleo essencial de cravo é extraído das flores, caules e folhas (GÜLÇİN; ELMASTAŞ; ABOUL-ENEIN, 2012) e possui grande atividade antioxidante (RANA; RANA; RAJAK, 2011; CORTÉS-ROJAS; SOUZA; OLIVEIRA, 2014).

O desenvolvimento de produtos contendo óleos essenciais é um desafio, uma vez que estes compostos são altamente voláteis e quimicamente instáveis na presença de oxigênio, umidade e calor. Uma alternativa para minimizar a degradação é a microencapsulação do óleo essencial por meio da secagem por atomização.

A secagem por atomização é a técnica mais comum de microencapsulação devido ao baixo custo, alta produção. O processo envolve a atomização de emulsões em uma câmara de secagem a uma elevada temperatura, o que resulta na rápida evaporação da água.

O preparo da emulsão de alimentação representa uma importante etapa da microencapsulação por *spray drying* de óleos e *flavors*, uma vez que, a emulsão está relacionada com a retenção de voláteis. A redução do tamanho de

gotículas da emulsão causa um aumento da eficiência de encapsulação durante a secagem por atomização (SOOTTITANTAWAT et al., 2003; TURCHIULI et al., 2014). As propriedades físico-químicas do material de parede podem influenciar diretamente nas características das emulsões como tamanho da gotícula, viscosidade e estabilidade (JAFARI et al., 2008; SILVA et al., 2015).

O uso da emulsificação por ultrassom vem crescendo na indústria alimentícia. A técnica vem sendo aplicada em produtos como sucos de frutas, maionese e ketchup, na homogeneização do leite (WU; HULBERT; MOUNT, 2000; CHANDRAPALA et al., 2014), no encapsulamento de aromas (MONGENOT; CHARRIER; CHALIER, 2000) e na homogeneização de emulsões de óleos essenciais para secagem por atomização (MAZLOOM; FARHADYAR, 2014). O ultrassom produz emulsões mais estáveis que os métodos de homogeneização convencionais (agitação mecânica) e produz tamanho de gotas menores (CUCHEVAL; CHOW, 2008; LEONG et al., 2009).

Com o crescimento da tecnologia de microencapsulação na indústria alimentícia é necessário compreender os mecanismos de emulsificação, o comportamento dos componentes da emulsão bem como os fatores que afetam as propriedades da emulsão e as microcápsulas obtidas.

Baseado no exposto, este trabalho tem como objetivos: avaliar o efeito da substituição da goma arábica por maltodextrina e o efeito processo de emulsificação sobre as características das emulsões e das microcápsulas de óleo essencial de cravo-da-índia.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Óleos Essenciais

Segundo a Resolução- RDC nº 2, de 15 de janeiro de 2007, óleos essenciais são produtos voláteis de origem vegetal obtidos a partir de processo físico (destilação por arraste com vapor de água, destilação à pressão reduzida ou outro método adequado). Podem se apresentar isoladamente ou misturados entre si, retificados, desterpenados ou concentrados. Entende-se por retificados, os produtos que tenham sido submetidos a um processo de destilação fracionada para concentrar determinados componentes; por concentrados, os que tenham sido parcialmente desterpenados (BRASIL, 2007).

Segundo Calo et al. (2015) óleos essenciais são compostos orgânicos formados por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, álcoois e compostos carboxílicos resultantes, do metabolismo secundário das plantas. Óleos essenciais (OEs), também chamados de volátil ou etéreo, são líquidos oleosos altamente aromáticos obtidos a partir de material vegetal (flores, brotos, sementes, folhas, cascas, frutas e raízes) e que se encontram na casca, caule, flores, folhas e sementes (BURT, 2004).

Os óleos essenciais podem conter de 20 a 60 componentes em concentrações diferentes. Porém, na maioria das vezes, existem 2 ou 3 componentes em concentrações mais elevadas que são denominados majoritários, podendo estar presentes em concentrações de até 70%, e geralmente determinam as propriedades biológicas dos óleos essenciais (BETTS, 2001; BAKKALI et al., 2008). São constituídos principalmente por terpenóides e inúmeros hidrocarbonetos alifáticos de baixo peso molecular, ácidos, álcoois, aldeídos, ésteres acíclicos ou lactonas, destacando-se a presença de terpenos, terpenóides (isopropanóides), aromáticos e constituintes alifáticos.

Dentre estes, os compostos químicos terpenos e aromáticos são os principais responsáveis pelas aplicações dos óleos essenciais nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética (DORMAN; DEANS, 2000). O aroma marcante dos OEs é derivado da mistura de compostos voláteis, terpenos, sesquiterpenos e derivados oxigenados (DÍAZ; PÉREZ-COELLO; CABEZUDO, 2002).

A composição química dos óleos essenciais pode variar de acordo com os fatores ambientais, espécie vegetal, manejo das plantas, forma de extração e armazenamento que podem vir a influenciar em suas propriedades (DORMAN; DEANS, 2000).

As propriedades biológicas dos óleos essenciais extraídos de plantas aromáticas e medicinais têm sido exploradas há muitos anos e, atualmente, esse uso tem se intensificado na indústria de alimentos com o propósito de serem aplicados na conservação de alimentos (UBBINK; KRUGER, 2006). Dentre as propriedades que merecem destaque estão: antissépticos, antimicrobianos, antifúngicos, antioxidantes, inseticidas, entre outras (MIRANDA, 2010).

Os monoterpenos tais como geraniol, mentol, linalol e o citral são os compostos responsáveis pela essência volátil de flores e óleos essenciais. Os sesquiterpenos, tais como zingibereno e cariofileno, embora não representem uma porção significativa dos óleos essenciais, podem atuar como compostos antimicrobianos (CROTEAU; KUTCHAN; LEWIS, 2000).

Os óleos essenciais têm sido pesquisados como antioxidantes naturais, a fim de substituir os antioxidantes sintéticos usados pela indústria alimentícia. Entre os antioxidantes naturais mais utilizados podem ser citados os tocoferóis, ácidos fenólicos e extratos de plantas (AMORATI; FOTI; VALGIMIGLI, 2013).

Os óleos essenciais podem ser obtidos a partir de diferentes processos, dependendo da sua localização no vegetal, concentração e das características desejadas para o produto final (BRITO, 2007). Os processos mais comuns são a

prensagem, extração com solventes orgânicos, extração por dióxido de carbono (CO₂) supercrítico e a destilação por arraste a vapor (SANTURIO et al., 2007). Dentre estes, destacam-se a destilação por arraste a vapor e a extração com solventes voláteis, por serem métodos mais simples e por apresentarem baixo custo de produção. Os solventes mais utilizados para a extração de OE são o hexano, cloreto de metileno, acetona, etanol, água, óleos vegetais e CO₂ líquido (ARAÚJO, 2008).

O mecanismo de ação dos óleos essenciais sobre os microrganismos ainda não está completamente elucidado. Considerando o número de diferentes grupos de compostos químicos presentes nos óleos essenciais, é muito provável que a sua atividade antimicrobiana não seja atribuída a um mecanismo específico, mas que existem vários alvos na célula, como as alterações da membrana citoplasmática, perturbações sobre a força próton motriz, no fluxo de elétrons, no transporte ativo e coagulação do conteúdo da célula (BURT, 2004).

2.2 Óleo essencial de cravo-da-índia

O cravo-da-índia (*Caryophyllus aromaticus* L) é uma planta arbórea com copa alongada e que pode atingir em média 8-10 metros de altura. Suas folhas possuem características ovais, aromáticas e têm de 7-11 centímetros de comprimento (AFFONSO et al., 2012). Nativa das Ilhas Molucas (Indonésia), foi disseminada pelos alemães durante a colonização para outras ilhas do arquipélago, assim como para outros países (PEREIRA, 2007; SILVESTRI et al., 2010).

O cravo-da-índia pertence à família *Myrtaceae*, que é constituída de 140 gêneros e aproximadamente 300 espécies. As espécies desta família são particularmente ricas em óleos essenciais (CERQUEIRA et al., 2009).

O cravo-da-índia é a gema floral seca, sendo usado principalmente como condimento na culinária na forma de botão floral não aberto e seco, devido ao seu aroma e sabor acentuados (MAZZAFERA, 2003).

Sua composição química é constituída principalmente por eugenol, acetato de eugenol, betacariofileno, ácido oleânico e substâncias das classes: triterpeno, ceras vegetais, cetonas, resinas, taninos e esteróis (MAZZAFERA, 2003; SILVESTRI et al., 2010).

O eugenol (4-alil-2-metoxifenol), apresentado na Figura 1, é um composto fenólico volátil e o principal constituinte do óleo extraído do cravo-da-índia (PEREIRA, 2007; MAZZAFERA, 2003). A sua concentração varia de acordo com a porção do vegetal analisado e a região na qual a planta foi cultivada, chegando a representar nas folhas aproximadamente 95% do óleo extraído e no botão floral é, também, o principal componente do óleo, variando de 70 a 85% (AFFONSO et al., 2012; MAZZAFERA, 2003). Possui ação antifúngica, antibacteriana e anti-inflamatória (CHATTERJEE; BHATTACHARJEE, 2013).

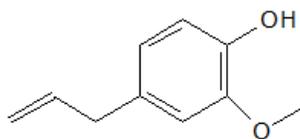


Figura 1 Estrutura do eugenol

Jirovetz et al. (2002) ao analisarem a composição química e as propriedades antioxidantes do OE extraído das folhas de cravo-da-índia encontraram como componentes majoritários o eugenol (76,8 %) , β -cariofileno (17,4 %) e o α - humuleno (2,1%), e comprovaram que tal OE possui atividade

antioxidante maior que o-butil hidroxitolueno (BHT) sobre radicais hidroxila, como quelante de ferro e redução da peroxidação lipídica.

Em estudo realizado para averiguar a propriedade antimicrobiana, o óleo essencial de cravo-da-índia mostrou-se promissor no controle de bactérias, sendo que as concentrações inibitórias mínimas (CIM) do óleo variaram de 0,2 mg.mL⁻¹ a 0,6 mg.mL⁻¹ para as bactérias Gram-positivas e de 0,5 mg.mL⁻¹ a 0,8 mg.mL⁻¹ para as bactérias Gram-negativas (SILVESTRI et al., 2010).

O óleo de cravo possui alta sensibilidade à luz, oxigênio e calor sendo a tecnologia de microencapsulação uma alternativa para protegê-lo (CHATTERJEE; BHATTACHARJEE, 2013).

2.3 Microencapsulamento

O microencapsulamento, desenvolvido na década de 50, é definido como uma tecnologia de acondicionamento de sólidos, líquidos ou materiais gasosos em miniatura, na forma de cápsulas seladas que podem liberar seus conteúdos a taxas controladas sob condições específicas (DESAI; PARK, 2005). Consiste em um processo de empacotamento de partículas (ex: compostos de sabor, pigmentos, acidulantes, nutrientes, enzimas, conservantes) em cápsulas comestíveis. O material encapsulado é denominado de recheio ou núcleo e o material que forma a cápsula, cobertura ou parede (AZEREDO, 2005).

A estrutura mais simples das microcápsulas é aquela na qual uma esfera é cercada por uma parede ou membrana. Segundo Desai e Park (2005) também é possível produzir microcápsulas que apresentem diversos núcleos distintos na mesma microcápsula ou, mais comumente, vários núcleos embebidos em uma matriz contínua de material de parede (Figura 2).

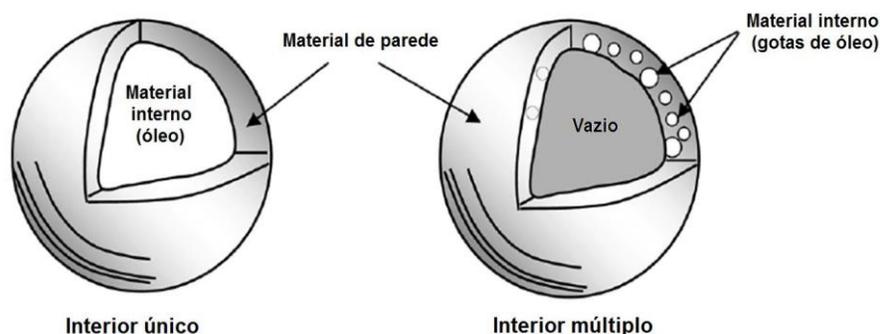


Figura 2 Diagrama esquemático de dois tipos representativos de microcápsulas
Fonte: Jafari et al. (2008).

Tal técnica é aplicada na indústria alimentícia a fim de reduzir a volatilização dos aromas durante o armazenamento; reduzir a reatividade do material microencapsulado com os fatores do meio externo (luz, oxigênio, temperatura e umidade), minimizar possíveis interações indesejáveis com outros componentes dos alimentos e proporcionar uma liberação gradativa do produto microencapsulado (SPARKS, 1990; DESAI; PARK, 2005).

A liberação controlada pode ser definida como um método pelo qual um ou mais agentes ou ingredientes ativos são disponibilizados em períodos de tempos específicos mediante determinadas condições do meio como, temperatura e controle de pH (POTHAKAMURY; BARBOSA-CÁNOVAS, 1995).

Vários mecanismos de liberação do material ativo têm sido propostos a partir de microcápsulas, Figura 3. Entre eles destacam-se: fraturas, difusão, dissolução e biodegradação (SHAHIDI; HAN, 1993). De modo geral, a liberação do ingrediente encapsulado depende do tipo de geometria da partícula e do agente encapsulante utilizado para formar a microesfera. O mecanismo de liberação da substância encapsulada pode ocorrer devido ao efeito do solvente,

difusão, degradação ou fratura da partícula. Pode ocorrer ainda, por meio da ruptura mecânica, da ação da temperatura, pela ação do pH e pela solubilidade do meio (WHORTON, 1995).

Uma liberação direcionada e no tempo exato melhora a efetividade de aditivos alimentares, amplia a faixa de aplicação de ingredientes e garante a dosagem ótima, melhorando ainda o custo benefício para as empresas produtoras de alimentos. Aditivos sensíveis e voláteis (vitaminas, culturas, aromas, etc.) podem ser transformados em ingredientes estáveis com o uso do microencapsulamento (GOUIN, 2004).

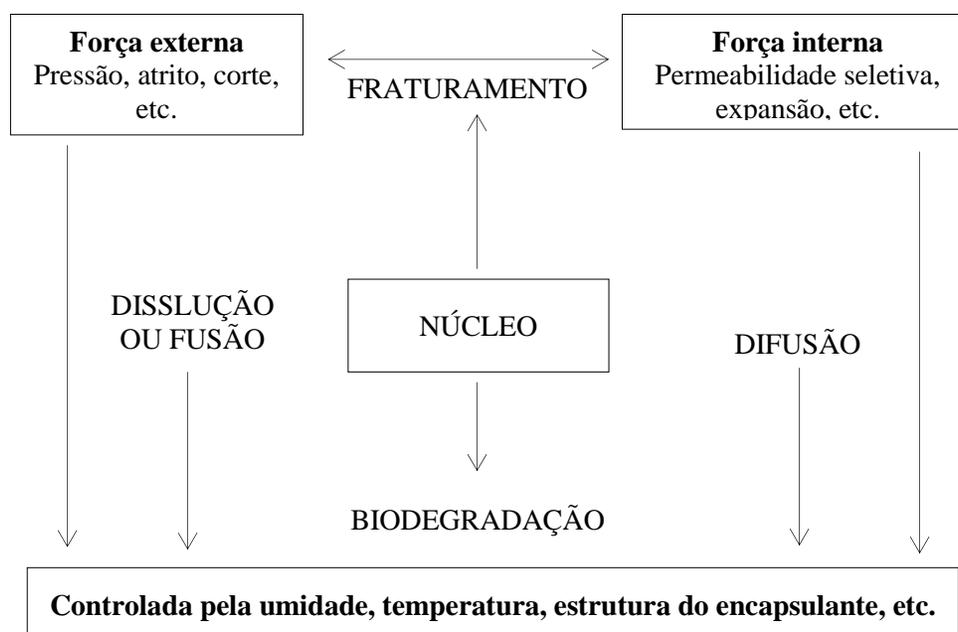


Figura 3 Mecanismos de liberação controlada de ingredientes microencapsulados

Fonte: Pereira (2007).

A composição do material de revestimento é o principal determinante das propriedades funcionais da microcápsula e de como ele pode ser utilizado

para melhorar o desempenho de um ingrediente em particular. Um revestimento ideal deve exibir as seguintes características: boas propriedades reológicas a uma alta concentração e fácil trabalho durante o microencapsulamento; habilidade de dispersar ou emulsificar o material e estabilizar a emulsão produzida; não reativo com o material a ser encapsulado durante o processamento e estocagem; habilidade de selar e manter o material ativo dentro da estrutura durante o processamento ou estocagem; habilidade de liberar completamente o solvente ou outros materiais utilizados durante o processo de microencapsulamento; habilidade de fornecer o máximo de proteção do material ativo contra condições do ambiente (ou seja, oxigênio, calor, luz e umidade); solubilidade em solventes aceitáveis na indústria de alimentos (água e etanol); barato e de grau alimentício (DESAI; PARK, 2005).

O processo de formação de emulsões consiste na mistura de dois líquidos imiscíveis através de uma etapa de homogeneização que visa reduzir o tamanho médio das gotículas com a finalidade de obter emulsões mais estáveis (KAUSHIK; ROOS, 2007; FRASCARELI et al., 2011). Em relação aos diferentes processos de homogeneização de emulsões existem: mistura a altas velocidades, altas pressões de homogeneização (até 500 bar), microfluidização e emulsificação por ultrassom (KAUSHIK; ROOS, 2007; TURCHIULI et al., 2013).

O preparo da emulsão de alimentação representa uma importante etapa da microencapsulação por *spray drying* de óleos e *flavors*, uma vez que a emulsão está relacionada com a retenção de voláteis e a quantidade de óleo superficial no pó final. As propriedades físico-químicas do material de parede podem influenciar diretamente nas características das emulsões tais como: tamanho da gota, viscosidade e estabilidade (JAFARI et al., 2007; SILVA et al., 2015).

A emulsificação por ultrassom consiste em um dispositivo de dispersão de alta potência, onde as gotas são formadas por meio de oscilações instáveis na interface líquido-líquido, promovidas por ondas sonoras (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002; ANESE et al., 2015). Durante a sonificação, as gotículas da emulsão mudam de tamanho muito rápido ao longo do tempo, até que seja atingido um estado estacionário. Neste estágio, o tamanho das gotículas não sofre variações em função da quantidade de energia mecânica aplicada. No início da homogeneização, o diâmetro das gotas é muito elevado, mas devido à constante fusão e ao processo de cisalhamento (fissão), o diâmetro das gotas diminui até atingir um estado estacionário (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002).

O ultrassom pode ser usado em diferentes frequências, na tecnologia de alimentos a faixa comumente usada situa-se de 20 a 100 kHz com uma potência de 10 a 1000 W/cm² (BI et al., 2015).

Em alguns casos pode-se dividir a homogeneização em duas etapas: a primeira consiste na formação de uma pré-emulsão, mediante uma homogeneização primária (mistura a alta velocidade); a segunda etapa é a homogeneização secundária, que é a redução do tamanho das gotas já existentes na emulsão (homogeneizador a alta pressão ou ultrassônico) (MCCLEMENTS, 2007).

Kaushik e Roos (2007) observaram que a redução do diâmetro médio das gotas da emulsão durante a emulsificação melhorava a retenção de *flavors* na secagem por atomização. Com o crescimento da tecnologia de microencapsulação na indústria alimentícia, se faz necessário compreender os mecanismos de emulsificação, o comportamento dos componentes da emulsão, bem como os fatores que afetam as propriedades da emulsão (JAFARI; HE; BHANDARI, 2007).

O encapsulante deve ser capaz de formar uma cobertura de alta barreira a compostos orgânicos, promovendo boa retenção de voláteis e protegendo o núcleo contra a ação do oxigênio atmosférico. Assim, geralmente são utilizados materiais de parede bastante hidrossolúveis, como amido e dextrinas (AZEREDO, 2005).

A exposição de moléculas lábeis (vitaminas, óleos essenciais, corantes) a condições extremas de umidade e temperatura leva à degradação destes compostos. Deste modo, a tecnologia de microencapsulamento tem sido desenvolvida nos últimos anos para criar procedimentos de formulações para a estabilização, solubilização e liberação de componentes ativos que são incorporados e aplicados em produtos farmacêuticos, cosméticos e na indústria de alimentos, com objetivo de melhorar a estabilidade e a retenção destes componentes (MADENE et al., 2006).

A conversão de óleos essenciais líquidos para a forma de pó representa uma importante aplicação da microencapsulação na indústria alimentícia uma vez que este processo protege os compostos voláteis e/ou funcionais, reduz a oxidação além de apresentar uma maior conveniência por se tratar de um material sólido (BHANDARI et al., 1992; VAIDYA; BHOSALE; SINGHAL, 2006; JAFARI et al., 2008).

Para preparar o óleo na forma de pó encapsulado, primeiramente, o material de parede é dissolvido em água e o óleo é disperso para formar uma emulsão pelo uso de um homogeneizador. A emulsão é estabilizada utilizando-se um agente estabilizador/emulsificador sob agitação contínua. Os estabilizantes mais apropriados são normalmente polímeros como goma arábica, amido dextrinizado, maltodextrina, pectina, alginato ou material proteico como gelatina ou caseína. Alternativamente, estabilizantes de emulsões não poliméricos, tais como ácidos graxos esterificados parcialmente de ésteres de sorbitol anidro (sorbitana ou Span) e polioxietileno derivativos de ácidos graxos

parcialmente esterificados com sorbitol anidro (Tween), são utilizados (KRISHNAN; BHOSALE; SINGHAL, 2005).

O microencapsulamento de um óleo essencial envolve as seguintes etapas: escolha do material de parede adequado ao óleo essencial; preparo da emulsão, constituída pela solução do material de parede e do óleo e homogeneização da emulsão. Após o preparo, a emulsão é submetida à secagem por atomização, que resulta na formação das microcápsulas.

Existem várias técnicas que podem ser utilizadas para o microencapsulamento de componentes, utilizando os mais variados compostos de parede. A escolha do método de microencapsulação para uma aplicação específica depende de uma série de fatores como: tamanho de partículas desejado, propriedades físicas e químicas do núcleo e do material de parede, aplicação do produto final, mecanismos desejados de liberação, escala de produção e custo (RÉ, 1998).

2.4 Secagem por atomização ou “spray drying”

Numerosas técnicas têm sido desenvolvidas por fabricantes de ingredientes de alimentos encapsulados. A tecnologia de secagem por atomização ou *spray drying* é a mais comumente utilizada na indústria alimentícia e permite o controle das características do produto final, sendo um dos métodos mais antigos de microencapsulação (JAFARI et al., 2008). Tem sido utilizada desde o final dos anos 1950 para oferecer proteção contra a degradação e oxidação dos *flavors* lipídicos e para converter líquidos em pós (DESAI; PARK, 2005).

A tecnologia de secagem por atomização é flexível, de operação contínua, produz partículas de boa qualidade, a tecnologia é bem definida, relativamente econômica e simples (DESAI; PARK, 2005). Uma limitação dessa

tecnologia é o número reduzido de materiais de parede disponíveis, visto que todos os processos de *spray drying* na indústria de alimentos são carreados em alimentações com formulações aquosas, fato que demanda que o material de parede seja solúvel em água a um nível aceitável. Os típicos materiais de parede incluem goma acácia, maltodextrinas e amidos modificados. Outros polissacarídeos (alginato, carboximetilcelulose, goma guar) e proteínas (proteínas do soro, proteínas de soja, caseinato de sódio) podem ser utilizados como materiais de parede neste tipo de secagem (GOUIN, 2004).

A utilização da secagem por atomização possibilita a minimização de volume/massa e, ainda, os requerimentos de estocagem e transporte são muito menores quando comparados às partículas líquidas ou em gel. A atomização é uma importante operação nesta tecnologia, pois controla a formação de gotas, cujas técnicas mais comuns fazem uso do bico injetor ou do disco giratório (MASTERS, 1991).

O processo de secagem *spray drying* se caracteriza basicamente por quatro etapas: preparação de uma dispersão ou emulsão (tais como lipídios, como uma solução densa de um material de parede); a homogeneização da dispersão; atomização da emulsão e desidratação das partículas atomizadas (DESAI; PARK, 2005).

Nesta secagem, existem pelo menos quatro critérios que devem ser considerados: propriedades dos materiais de parede; características dos materiais do núcleo; especificação da emulsão de alimentação e condições da secagem por spray (RÉ, 1998; JAFARI et al., 2008).

Os parâmetros da secagem são muito importantes para definir a qualidade do processo de microencapsulamento. Devem ser considerados os parâmetros como a temperatura do ar de entrada e saída; temperatura de alimentação; tipo e condições de atomização; vazão de fluxo; umidade do ar de secagem e tamanho de partícula (JAFARI et al., 2008).

A Figura 4 apresenta um esquema de um secador por atomização.

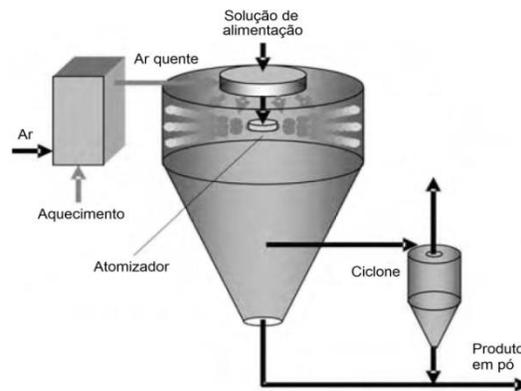


Figura 4 Esquema representativo do funcionamento de um secador por atomização

Fonte: Wesselingh, Kill e Vigild (2007)

Após a preparação da emulsão de alimentação, esta é bombeada até a câmara de secagem do secador. Na medida em que as gotas atomizadas passam através do ar quente dentro da câmara de secagem, eles assumem uma forma esférica (MASTERS, 1991).

Um dos pontos importantes na avaliação de pós encapsulados por este método consiste na quantidade de componentes do material de núcleo presentes na superfície das partículas, especialmente de compostos lipídicos. A presença de gordura na superfície deixa a partícula com características hidrofóbicas, diminuindo a molhabilidade e a dispersibilidade, visto que a gordura na superfície age como uma ponte, reduzindo o escoamento das partículas. Este material é também prontamente susceptível à oxidação e desenvolvimento de rancidez. A compreensão do mecanismo envolvido na formação da composição superficial dos pós e a habilidade para controlar esta composição serão úteis no

desenvolvimento de novos produtos e melhoramento daqueles já existentes (MASTERS, 1991).

2.5 Material de Parede

O material encapsulante é selecionado em função das propriedades físicas e químicas do agente ativo, da aplicação pretendida e do método utilizado para formar as micropartículas (SUAVE et al., 2006). A escolha desse material deve levar em consideração uma série de fatores, como: propriedades físicas e químicas do núcleo (porosidade, solubilidade, etc.) e da parede (viscosidade, propriedades mecânicas, transição vítrea, capacidade de formação de filme etc.), compatibilidade do núcleo com a parede, deve ser insolúvel e não reativo com o núcleo e ainda apresentar baixo custo (AZEREDO, 2005).

Os carboidratos são os materiais mais utilizados para encapsulamento de óleos essenciais, graças à sua capacidade de se ligar aos compostos aromáticos, além de sua diversidade e baixo custo (AZEREDO, 2005). Entre eles, estão as gomas que são polímeros de cadeias longas, de alto peso molecular e que podem se dispersar ou dissolver em água fria ou quente, produzindo um efeito espessante ou gelificante (ZANALONI, 1992). Sua principal propriedade é dar textura aos produtos alimentícios, sendo utilizado na estabilidade de emulsões, controle de viscosidade, cristalização, suspensão de partículas, inibição da liberação de água dos produtos alimentícios processados, podendo também funcionar como importante agente encapsulante. Gomas e coloides de base vegetal são normalmente usados para o microencapsulamento de ingredientes alimentícios por serem comestíveis, sendo a grande maioria constituinte da dieta alimentar humana (ARSHADY, 1993).

A goma arábica é um dos materiais de parede mais tradicionais utilizado na microencapsulação de óleos e aromas devido à sua solubilidade, baixa

viscosidade, boas propriedades emulsificantes, sabor suave e alta estabilidade oxidativa conferida aos óleos (CHARVE; REINECCIUS, 2009; CARNEIRO, 2011). No entanto, possui elevado custo e suprimento limitado, o que tem incentivado a busca por materiais encapsulantes alternativos que possam ser adicionados juntos à goma arábica, ou mesmo, que possam substituí-la completamente (GHARSALLAOUI et al., 2007; JAFARI et al., 2008). Dentre estes materiais, destacam-se a maltodextrina, os amidos modificados e as proteínas (CARNEIRO, 2011).

Cada material possui características distintas (Tabela 1) e por esta razão, os materiais de parede podem ser formados pela mistura de diferentes compostos.

2.5.1 Goma arábica

A goma arábica ou goma acácia é um exsudado natural da Acácia Senegal (AHMED et al., 2010). É um polímero que consiste primariamente de ácido D-glucurônico, L-rhamnose, D-galactose, e L-arabinose, com uma fração de 2 a 5% de proteína (LI et al., 2009). Essa fração de proteína é responsável pela propriedade de emulsificação da goma, o que a torna adequada para a encapsulação de flavors por spray drying (SHAHIDI; HAN, 1993; FUCHS et al., 2006; ALVES et al., 2014). A estrutura molecular da goma arábica está ilustrada na Figura 5.

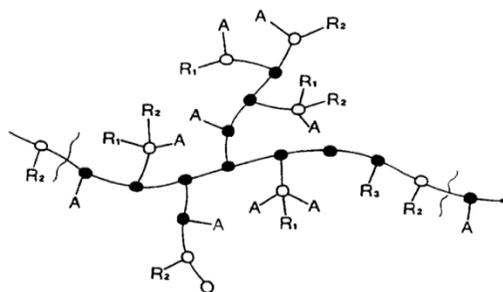


Figura 5 Estrutura da goma arábica

Fonte: Barreto, Ramírez-Mériada e Etchepare (2015).

* A: arabinosil, ●: β -1,3 galactose, ○: β -1,6 galactose 6-ligada, R₁: raminose-ácido glucurônico, R₂: galactose-1,3-arabinose, R₃: arabinose-1,3-arabinose-1,3-arabinose.

Tabela 1 Características de alguns materiais de parede usados na microencapsulação por secagem por atomização

	Materiais de parede	Exemplos	Vantagens	Desvantagens
Carboidratos	Amido Hidrolisado	Maltodextrina	Barreira ao oxigênio, apresenta baixa viscosidade mesmo em altas concentrações e baixo custo	Ausência de propriedades emulsificantes.
	Amido Modificado	Capsul, Hi-CAP	Boa propriedade emulsificante e baixo custo	Variações na qualidade; em função de questões regulatórias não pode ser usado em alguns países.
	Gomas	Goma arábica goma mesquita	Boa propriedade emulsificante; boa eficiência na retenção de compostos voláteis.	Custo muito elevado
	Ciclodextrinas	α , β , γ ciclodextrinas	Boa eficiência para reter voláteis, ótima barreira ao oxigênio.	Relativamente caro.
Proteínas	Proteínas do leite	Concentrado Proteico do soro de leite	Boa eficiência para reter voláteis, capacidade emulsificante.	Potencial alérgico, depende do pH, custo elevado
	Proteína de soja	Isolado proteico de soja	Boa eficiência para reter voláteis, capacidade emulsificante.	Soluções muito viscosas, dependente de pH, custo elevado

Fonte: Jafari et al. (2008)

A goma arábica é um agente eficaz utilizado no encapsulamento devido às suas propriedades coloidais, exibindo uma elevada solubilidade e baixa viscosidade em solução aquosa quando comparada a outras gomas (FERNANDES; BORGES; BOTREL, 2013; ALVES et al., 2014). Produz emulsões estáveis em uma grande faixa de pH e é compatível com a maioria dos amidos, gomas, hidratos de carbono e proteínas (KRISHNAN; KSHIRSAGAR; SINGHAL, 2005).

2.5.2 Maltodextrinas

A maltodextrina é formada pela hidrólise parcial do amido, por ação de ácidos ou enzimas e é largamente utilizada na encapsulação por *spray drying* de ingredientes alimentícios (GHARSALLAOUI et al., 2007). Consistem de unidades D-glicose ligadas principalmente por cadeia $\alpha(1\rightarrow4)$ com pontos de ramificações em $\alpha(1\rightarrow6)$. São classificadas de acordo com o valor de sua dextrose equivalente (DE), definida como a percentagem de açúcares redutores calculados com base na quantidade de glicose presente na massa seca. Quanto maior a hidrólise do produto, maior seu teor de DE (NOGUEIRA et al., 2011; CARNEIRO et al., 2013). A Figura 6 ilustra a estrutura da molécula da maltodextrina.

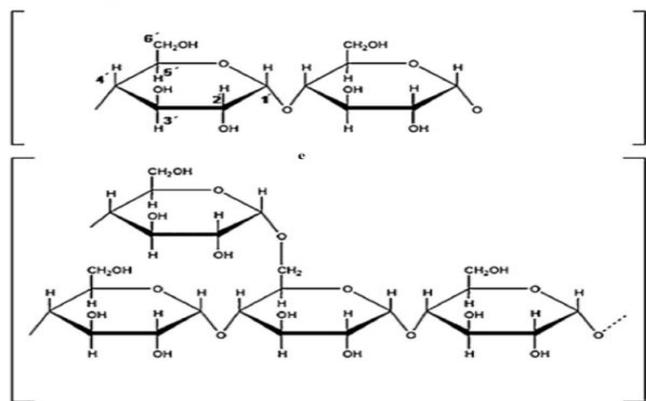


Figura 6 Estrutura molecular da maltodextrina

Fonte: Carneiro et al. (2013).

Geralmente as maltodextrinas que apresentam valores de DE menores que 20 possuem maior capacidade de absorver umidade, (COSTA, 2013), baixo custo, aroma e sabor neutros e baixa viscosidade em altas concentrações de sólidos, oferecendo boa proteção contra a oxidação (dependendo da dextrose equivalente). A desvantagem do uso da maltodextrina como material de parede é que a mesma apresenta pouca capacidade emulsificante e baixa retenção de voláteis (CARNEIRO et al., 2013; ALVES et al., 2014).

O uso da maltodextrina tem sido sugerido em combinação com outros encapsulantes com atividade de superfície, como goma arábica (BHANDARI et al., 1992; LIU et al., 2001), amidos modificados (SOOTTITANTAWAT et al., 2003) e proteínas (HOGAN et al., 2001), com o objetivo de obter uma microencapsulação por *spray drying* eficaz, com alta retenção do material ativo e alta eficiência de encapsulação a baixo custo (JAFARI et al., 2008; ALVES et al., 2014).

O uso de blendas de goma arábica e maltodextrina tem oferecido um equilíbrio entre o custo e a eficiência de microencapsulação. Para a encapsulação de compostos voláteis por secagem por atomização, a retenção destas

substâncias depende da relação entre a goma arábica e a maltodextrina (ALVES et al., 2014).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

Como material de núcleo foi utilizado o óleo essencial de cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) (Ferquima, Vargem Grande Paulista, Brasil) extraído do talo por meio de hidrodestilação. Como material de parede utilizou-se a goma arábica (Colloides Naturels Brasil, São Paulo, Brasil) e maltodextrina com DE 10 a 12 (Cassava, São Paulo, Brasil) e como emulsificante utilizou-se lecitina de soja (Caramuru Alimentos, Goiás, Brasil).

3.2 Formação da emulsão

Os materiais de parede, goma arábica e maltodextrina foram hidratados em água destilada durante 12 h à temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionado o óleo essencial de cravo-da-índia a ser encapsulado juntamente com a lecitina de soja ($0,5\text{g} \cdot 100\text{g}^{-1}$ de solução), sendo a emulsão preparada com o auxílio de homogeneizador Ultra-turrax (Ultra-Turrax IKA T18 basic, Wilmington, EUA) em uma velocidade de 2500 rpm, durante 10 min.

Nos casos em que a amostra foi homogeneizada com o emprego do ultrassom, o procedimento de homogeneização foi realizado em duas etapas, segundo metodologia proposta por Turasan, Sahin e Sumnu (2015) com algumas modificações: a homogeneização primária, em Ultra-Turrax a 2500 rpm por 5 minutos, e a homogeneização secundária, em ultrassom (Ultrason Digital Sonifier, Model 450, Branson Ultrasonic Corporation). O processo de ultrassom foi realizado durante 5 minutos com potência de 240 W com frequência de 20 kHz.

A porcentagem de sólidos (material de parede) utilizada foi de 30% (m/m) (FRASCARELI et al., 2012a). A razão da massa de óleo essencial para material de parede foi de 1:4 (m/m) (JAFARI et al., 2008).

3.3 Planejamento Experimental

Os experimentos foram conduzidos em delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial com três repetições, tendo como fatores o tipo do processo de emulsificação e a porcentagem de substituição de goma arábica, apresentados na Tabela 2. Os resultados foram submetidos à análise de variância que foi realizada com o uso do *software* Statistica (ver. 8, Stat Soft. Inc., Tulsa, EUA) para avaliar os efeitos das formulações nas características das emulsões e nas propriedades dos pós microencapsulados com óleo essencial de cravo-da-índia. As diferenças entre os valores médios obtidos foram examinadas por meio de teste de médias de Tukey ao nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$).

Tabela 2 Delineamento experimental para a obtenção de óleo de cravo-da-índia em pó

	Tipo de emulsificação	Material de Parede (*)		Porcentagem de substituição (%)
		MD	GA	
1	Ultra-turrax	30,0	-	100
2	Ultra-turrax	22,5	7,5	25
3	Ultra-turrax	15,0	15,0	50
4	Ultra-turrax	7,5	22,5	75
5	Ultra-turrax	-	30,0	0
6	Ultra-turrax + Ultrassom	30,0	-	100
7	Ultra-turrax + Ultrassom	22,5	7,5	25
8	Ultra-turrax + Ultrassom	15,0	15,0	50
9	Ultra-turrax + Ultrassom	7,5	22,5	75
10	Ultra-turrax + Ultrassom	-	30,0	0

MD: maltodextrina; GA: goma arábica.

* $\text{g} \cdot 100\text{g}^{-1}$ de solução.

3.4 Secagem por atomização

As emulsões produzidas foram bombeadas para o secador por atomização de bancada (modelo MSD 1.0; Labmaq do Brasil, Ribeirão Preto, Brasil) equipado com bico atomizador de duplo fluido. As variáveis de processo aplicadas foram: temperatura do ar de entrada de $180 \pm 1^\circ\text{C}$ e temperatura de ar de saída de $104 \pm 2^\circ\text{C}$ a uma vazão de fluxo de alimentação de $0,9 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ (JAFARI et al., 2008; FERNANDES; BORGES; BOTREL, 2014). Os pós secos foram coletados e estocados em embalagens opacas e armazenados a 4°C até a realização das análises.

3.5 Caracterização das emulsões

As emulsões foram caracterizadas quanto à estabilidade, tamanho e microscopia ótica das gotas e comportamento reológico.

3.5.1 Diâmetro médio e distribuição do tamanho das gotículas das emulsões

A microestrutura das emulsões foi avaliada logo após o processo de homogeneização através de microscopia ótica. Para isso, alíquotas das amostras foram colocadas em lâminas cobertas com lamínulas e observadas em um microscópio ótico Carl Zeiss (MF-AKS 24 x 36 Expomet, Zeiss, Alemanha) com sistema de captura acoplado com câmera digital – Axio Cam ICc com aumento de 40 e 100 vezes. Foram obtidas cinco imagens de cada amostra afim de, gerar um resultado representativo. As imagens de microscopia foram analisadas segundo metodologia descrita por Frascareli et al. (2012 com algumas modificações. Mediu-se 500 gotículas de cada amostra com o auxílio do *software* Zeiss. O tamanho das gotículas foi expresso em função do diâmetro

médio superficial das gotas (D_{32}) (diâmetro de Sauter) e índice de polidispersidade de acordo com as Equações 1 e 2 respectivamente (SILVA et al., 2015).

$$d_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (1)$$

$$IPD = \frac{d_{(0,9)} - d_{(0,1)}}{d_{(0,5)}} \quad (2)$$

Onde, n_i é o número de gotas com diâmetro d_i e $d_{(0,9)}$, $d_{(0,5)}$ e $d_{(0,1)}$ são diâmetros médios de volume a 90%, 50% e 10% do volume acumulado, respectivamente.

3.5.2 Comportamento reológico

O comportamento reológico foi conduzido em um viscosímetro de cilindro concêntrico (Brookfield DVIII Ultra, Brookfield Engineering Laboratories, Stoughton, MA, EUA), constituído por uma câmara cilíndrica 13R/RP (19,05 mm de diâmetro e profundidade de 64,77 mm), e uma sonda SC4-18 (17,48 mm de diâmetro e 35,53 mm de comprimento). Para cada tratamento, o copo de amostragem cheio (6,7 mL) e a sonda foram equilibrados a uma temperatura de 25 °C. A tensão de cisalhamento e a taxa de deformação foram obtidas usando o *software* Rheocalc (version V3.1; Brookfield Engineering Laboratories, MA-EUA). A viscosidade aparente das emulsões foi calculada como a relação entre a tensão (σ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$).

3.5.3 Estabilidade da emulsão

Imediatamente após a etapa de homogeneização, alíquotas de 30 mL de cada emulsão, foram transferidas para provetas graduadas (diâmetro interno de 1,8 cm e altura de 16,5 cm), seladas e estocadas à temperatura ambiente ($24 \pm 2^\circ\text{C}$) por um período de 24 horas. O volume da fase oleosa foi quantificado de 15 em 15 minutos durante a primeira hora e por fim, após 24 horas (FRASCARELI et al., 2012b). A estabilidade foi medida por meio da leitura da altura da fase superior, sendo o índice de cremação (IC) descrito pela Equação 3:

$$\text{IC}(\%) = \left(\frac{H}{H_0} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde, H_0 corresponde à altura inicial e H representa a altura da fase superior.

3.6 Umidade

A determinação do teor de umidade foi feita por método gravimétrico, à temperatura de 105°C , até peso constante (AOAC, 2007).

3.7 Solubilidade

A solubilidade foi calculada segundo método descrito por Cano-Chauca et al. (2005), com algumas modificações. 25 mL de água destilada foram transferidos para um béquer e colocados sob agitação a 2500 rpm, em um homogeneizador Ultra-Turrax. Em seguida, 1 g do pó (base seca) foi adicionado cuidadosamente, e a agitação foi mantida por 5 min. A solução foi transferida

para um tubo e centrifugada a 3000 rpm por 5 min. Uma alíquota (20 mL) do sobrenadante foi transferida para uma placa de Petri previamente pesada e submetida à secagem por 5 h a 105°C. A porcentagem (%) de solubilidade foi calculada por diferença de peso.

3.8 Molhabilidade

A molhabilidade foi determinada segundo método descrito por Fuchs et al. (2006). Um grama do pó foi polvilhado sobre a superfície de um béquer contendo 100 mL de água destilada a $23 \pm 2^\circ \text{C}$ sem agitação. O tempo necessário para as partículas do pó sedimentarem ou submergirem e desaparecerem da superfície da água foi cronometrado e usado para uma comparação relativa entre as amostras.

3.9 Higroscopicidade

A higroscopicidade foi determinada segundo metodologia de Cai e Corke (2000). 2 gramas de cada tratamento foram colocados em placas de Petri a 25 °C em dessecadores de vidro contendo solução saturada de NaCl (umidade relativa de 75 %). Após uma semana em câmara incubadora tipo B.O.D, as amostras foram pesadas, e a higroscopicidade foi expressa em g de água/100 g de sólido.

3.10 Densidade da partícula

A densidade de partícula ($\rho_{\text{partícula}}$) foi medida pelo método do picnômetro, utilizando-se o tolueno. A densidade de partícula é a massa total de

partículas dividida pelo seu volume total (BHANDARI et al., 1992). O resultado foi calculado seguindo as Equações 4 e 5:

$$V_{\text{tolueno}} = \frac{m_{\text{tolueno}}}{\rho_{\text{tolueno}}} = \frac{m_{\text{total}} - m_{\text{picnômetro}} - m_{\text{microcápsulas}}}{\rho_{\text{tolueno}}} \quad (4)$$

$$\rho_{\text{microcápsulas}} = \frac{m_{(\text{picnômetro} + \text{microcápsulas})} - m_{\text{picnômetro}}}{V_{\text{picnômetro}} - V_{\text{tolueno}}} \quad (5)$$

Onde, v é volume; m é massa e ρ é densidade.

3.11 Densidade de leite e compactada

Para a determinação de densidade de leite (ρ_{leito}), uma quantidade de pó foi colocada em uma proveta de 100 mL e o peso e o volume final foram anotados. A densidade de leite foi calculada dividindo-se o peso da amostra pelo volume (JINAPONG; SUPHANTHARIKA; JAMNONG, 2008).

Para a determinação de densidade de leite compactada ($\rho_{\text{compactada}}$), 2 g de pó foram transferidos para uma proveta graduada de 50 mL. A densidade foi calculada pelo peso do pó contido no cilindro após este ser batido manualmente 50 vezes em uma bancada até uma altura de 10 cm (GOULA; ADAMOPOULOS, 2012).

3.12 Distribuição do tamanho de partículas

A distribuição do tamanho de partículas foi medida usando-se um instrumento de espalhamento de luz laser (Mastersizer 2000, modelo Hydro 2000 UM, Malvern Instruments, Worcestshire, UK). Uma pequena amostra de pó foi suspensa em álcool isopropílico (índice de refração 1,39) sob agitação,

e a distribuição do tamanho de partículas foi monitorada durante cada medida até que as leituras sucessivas tornassem constantes. O diâmetro médio de volume, $D[4,3]$, foi obtido e o espalhamento das partículas (*span*) foi calculado conforme Equação 6:

$$\text{span} = \frac{d_{(0,9)} - d_{(0,1)}}{d_{(0,5)}} \quad (6)$$

Onde $d_{(0,9)}$, $d_{(0,5)}$ e $d_{(0,1)}$ são diâmetros médios de volume a 90%, 50% e 10% do volume acumulado, respectivamente (JINAPONG; SUPHANTHARIKA; JAMNONG, 2008).

3.13 Morfologia das partículas

A morfologia das partículas foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As partículas foram imobilizadas em uma fita adesiva dupla-face e montadas sobre *stubs* do microscópio com um diâmetro de 1 cm e altura de 1 cm. As amostras foram então cobertas com ouro em câmara a vácuo e examinadas com o microscópio eletrônico de varredura (MEV 1430 VP – LEO Electron Microscopy Ltd., Cambridge, UK).

3.14 Extração do óleo e eficiência de microencapsulação

A quantidade de óleo encapsulado foi determinada usando-se solução de n-hexano e clorofórmio (2:0,5) como extratores, segundo metodologia proposta por Bi et al. (2015), com algumas modificações. As microcápsulas (1,0g) foram dissolvidas em 20mL de água destilada a aproximadamente 45 °C e levadas para agitação em vortex por um minuto. Em seguida, a amostra foi levada ao

ultrassom por mais um minuto a 40% de amplitude. Logo após, foram adicionados 20 mL da solução extratora com posterior agitação em vortex por mais um minuto. Em seguida a amostra foi centrifugada a 3000 rpm por cinco minutos. Após a centrifugação, o sobrenadante foi retirado e transferido para um balão volumétrico de 50 mL. Em seguida, foram adicionados mais 10 mL da solução de n-hexano e clorofórmio e a mistura agitada em vortex e centrifugada novamente por cinco minutos. Este procedimento foi repetido por mais três vezes, a fim de garantir que todo o óleo essencial fosse extraído das microcápsulas. Depois de feitas todas as lavagens, o balão volumétrico foi completado.

Para determinar a curva de calibração do óleo essencial de cravo-da-índia em solução de n-hexano e clorofórmio, foram preparadas 5 diluições: 0,5; 0,4; 0,3; 0,2 e 0,1 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ (ANEXO A).

A quantificação do óleo essencial de cravo-da-índia foi realizada em espectrofotômetro da marca Shimadzu UV- VIS SP 2000 (Bel Photonics, Piracicaba, Brasil) a 241nm, cujo valor foi obtido por meio de varredura de 200nm a 800nm.

A eficiência do microencapsulamento foi definida como a razão da quantidade de material encapsulado nas microcápsulas finais secas e seu valor original na emulsão (ZILBERBOIM; KOPELMAN; TALMON, 1986).

3.15 Estabilidade das microcápsulas

A estabilidade das microcápsulas de óleo essencial de cravo-da-índia foi avaliada através de isoterma de sorção e análise termogravimétrica.

3.15.1 Isotermas de adsorção de umidade

As isotermas de adsorção foram determinadas por método gravimétrico estático usando-se soluções salinas saturadas a 25 °C. Sete soluções salinas saturadas foram preparadas de forma que a atividade de água variasse de 0,12 a 0,97 (Tabela 2). O controle da temperatura foi feito em incubadora tipo B.O.D. Os dados da isoterma de sorção de umidade foram correlacionados com a atividade de água pelos seguintes modelos matemáticos: GAB, Halsey, Henderson, Oswin (Tabela 4).

Tabela 3 Atividade de água das soluções salinas saturadas a 25 °C

Sal	Atividade de água (a_w)
LiCl	0,121
MgCl ₂	0,341
K ₂ CO ₃	0,488
Mg(NO ₃) ₂	0,542
NaCl	0,753
KCl	0,857
K ₂ SO ₄	0,973

Fonte: Labuza (1984).

Tabela 4 Modelos para ajustes de isotermas de sorção

Modelos	Equações
GAB	$X_{eq} = \frac{X_m C k a_w}{(1 - k a_w) (1 - k a_w + C k a_w)}$
Halsey	$X_{eq} = \left(\frac{a}{\ln a_w} \right)^{1/b}$
Henderson	$X_{eq} = \left[\frac{\ln(1 - a_w)}{-a} \right]^{1/b}$
Oswin	$X_{eq} = a \left[\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right]^b$

Onde:

X_{eq} : teor de umidade no equilíbrio ($g \cdot g^{-1}$ de material seco);

X_m : teor de umidade da monocamada ($g \cdot g^{-1}$ de material seco);

C, K: constantes do modelo relacionadas à monocamada e às propriedades da monocamada;

a_w : atividade de água;

a, b: parâmetros do modelo.

Os parâmetros das equações foram estimados correlacionando-se os modelos matemáticos aos dados experimentais, com o uso da regressão não linear pelo método Quase-Newton ao nível de 5% de significância. A escolha do modelo mais adequado baseou-se no maior coeficiente de determinação (R^2) e no menor valor do desvio médio relativo (E%), Equação 7.

$$E = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|m_i - m_p|}{m_i} \quad (7)$$

Onde m_i é o valor experimental, m_p é o valor previsto e N é o tamanho da amostra.

3.15.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das microcápsulas foi avaliada por meio da análise termogravimétrica em TG-DTA Shimadzu (Shimadzu Cooperation, Kyoto, Japão). Aproximadamente 1,5 mg de amostra foi preparada em cadinho de alumínio e sob fluxo de gás nitrogênio a $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Um cadinho vazio foi utilizado como referência. A linha de base foi construída utilizando-se o cadinho vazio no mesmo intervalo de temperatura e taxa de varredura. As curvas foram obtidas de acordo com o seguinte programa de aquecimento: $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de taxa de varredura em um intervalo de temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das emulsões

O diâmetro médio (d_{32}), a viscosidade e a estabilidade das emulsões produzidas com diferentes proporções de goma arábica e homogeneizadas com o uso do Ultra-Turrax ou Ultra-Turrax seguido de ultrassonificação estão apresentados na Tabela 5.

4.1.1 Diâmetro das gotículas

Os diâmetros das gotículas para emulsões ultrassonificadas foram significativamente menores ($p < 0,05$), exceto para o tratamento com 100% goma arábica. Observa-se que a proporção de GA/MD e o processo de homogeneização diferiram entre si ($p < 0,05$). O aumento na proporção de goma arábica combinada com o uso do ultrassom nas emulsões resultou na redução do tamanho das gotículas da emulsão. Efeito semelhante foi observado por Turasan, Sahin e Sumnu (2015), Bi et al. (2015) e Silva et al. (2015) em estudos sobre o efeito do ultrassom em emulsões contendo, respectivamente, óleo essencial de alecrim, polpa de abacate e óleo de semente de urucum.

A diferença de tamanho das gotículas da emulsão em relação ao tipo de processo de emulsificação pode ser atribuída ao modo como cada processo realiza a emulsificação. Agitadores mecânicos produzem turbulência por cisalhamento o que reduz o tamanho das gotículas. A ultrassonificação reduz o diâmetro das gotículas por cavitação, que consiste na formação e subsequente colapso de microbolhas (SILVA et al., 2015)

Resultados semelhantes também foram encontrados por Jafari et al. (2008) ao compararem o efeito da agitação mecânica e por ultrassom em

emulsões do tipo óleo-água com D-limoneno, usando maltodextrina e amido modificado. Os mesmos observaram que o diâmetro das gotículas foi até três vezes maior nas emulsões submetidas à agitação mecânica.

Tabela 5 Caracterização das emulsões produzidas por Ultra-Turrax e ultrassom

Tratamentos	D(3,2) μm		IPD		Viscosidade (Pa.s)		Estabilidade	
	UT	US	UT	US	UT	US	UT	US
0-100	3,73 \pm 3,51 ^{dA}	2,90 \pm 1,25 ^{BB}	3,18 \pm 0,58 ^{cA}	2,26 \pm 0,30 ^{cB}	22,47 \pm 1,44 ^{aB}	39,47 \pm 1,42 ^{aA}	5,56 \pm 0,53 ^a	-
25-75	3,14 \pm 3,57 ^{bA}	2,25 \pm 1,72 ^{cB}	2,17 \pm 1,04 ^{bA}	1,07 \pm 0,27 ^{bB}	53,39 \pm 1,02 ^{bB}	56,14 \pm 0,99 ^{bA}	1,67 \pm 0,32 ^b	-
50-50	2,36 \pm 1,60 ^{cA}	1,47 \pm 0,53 ^{aB}	1,39 \pm 0,26 ^{aA}	0,55 \pm 0,10 ^{aB}	60,34 \pm 1,32 ^{cB}	71,18 \pm 0,49 ^{cA}	-	-
75-25	2,80 \pm 1,71 ^{bA}	1,56 \pm 2,21 ^{aB}	1,88 \pm 0,65 ^{abB}	0,65 \pm 0,10 ^{aB}	63,37 \pm 1,68 ^{dB}	88,22 \pm 1,47 ^{dA}	-	-
100-0	1,48 \pm 0,81 ^{aA}	1,38 \pm 0,36 ^{aA}	1,530,57 ^{aA}	0,60 \pm 0,11 ^{aB}	157,47 \pm 0,99 ^{eB}	251,75 \pm 5,3 ^{eA}	-	-

* UT: Ultra-Turrax; US: Ultrassom e IPD: Índice de polidispersidade.

Médias seguidas de letras diferentes diferem entre si significativamente ($p < 0.05$). Sendo que letras minúsculas se referem a diferentes proporções de GA/MD para um mesmo método de homogeneização e letras maiúsculas refere-se a diferentes métodos de homogeneização para uma mesma formulação

Os valores do índice de polidispersidade (IPD) foram utilizados para expressar o grau de homogeneidade na distribuição do tamanho das gotículas nas emulsões. Valores de IPD menor que dois normalmente indicam uma distribuição estreita e uniforme das gotículas (SILVA et al., 2015). Emulsões heterogêneas tendem a ser menos estáveis, uma vez que as gotículas menores coalescem com as gotículas maiores, o que leva à separação de fase (MCCLEMENTS, 2007).

Neste estudo, o índice de polidispersidade (IPD) significativamente influenciado pela proporção de goma arábica, sendo que a substituição total da goma arábica resultou em emulsões com maior IPD. O ultrassom produziu emulsões mais homogêneas, o que pode ser constatado pela redução do índice de polidispersidade. Resultados semelhantes foram encontrados por Silva et al. (2015) ao avaliarem os efeitos da emulsificação por ultrassom em comparação ao processo de agitação mecânica em emulsões de óleo de semente de urucum e diferentes biopolímeros.

A Figura 7 mostra a microscopia das emulsões obtidas a partir de diferentes formulações e processo de homogeneização.

4.1.2 Viscosidade

Os valores das viscosidades aparentes das emulsões diferiram estatisticamente ($p < 0,05$) entre as proporções de goma arábica/maltodextrina e entre o processo de homogeneização utilizado, de modo que o aumento da proporção de goma arábica nas emulsões resultou em aumento da viscosidade. Quanto ao processo de homogeneização, verificou-se que a combinação UT e US resultou em emulsões com maiores valores de viscosidade. Anese et al. (2015) também observaram um aumento da viscosidade devido ao tratamento com ultrassom em polpa de tomate.

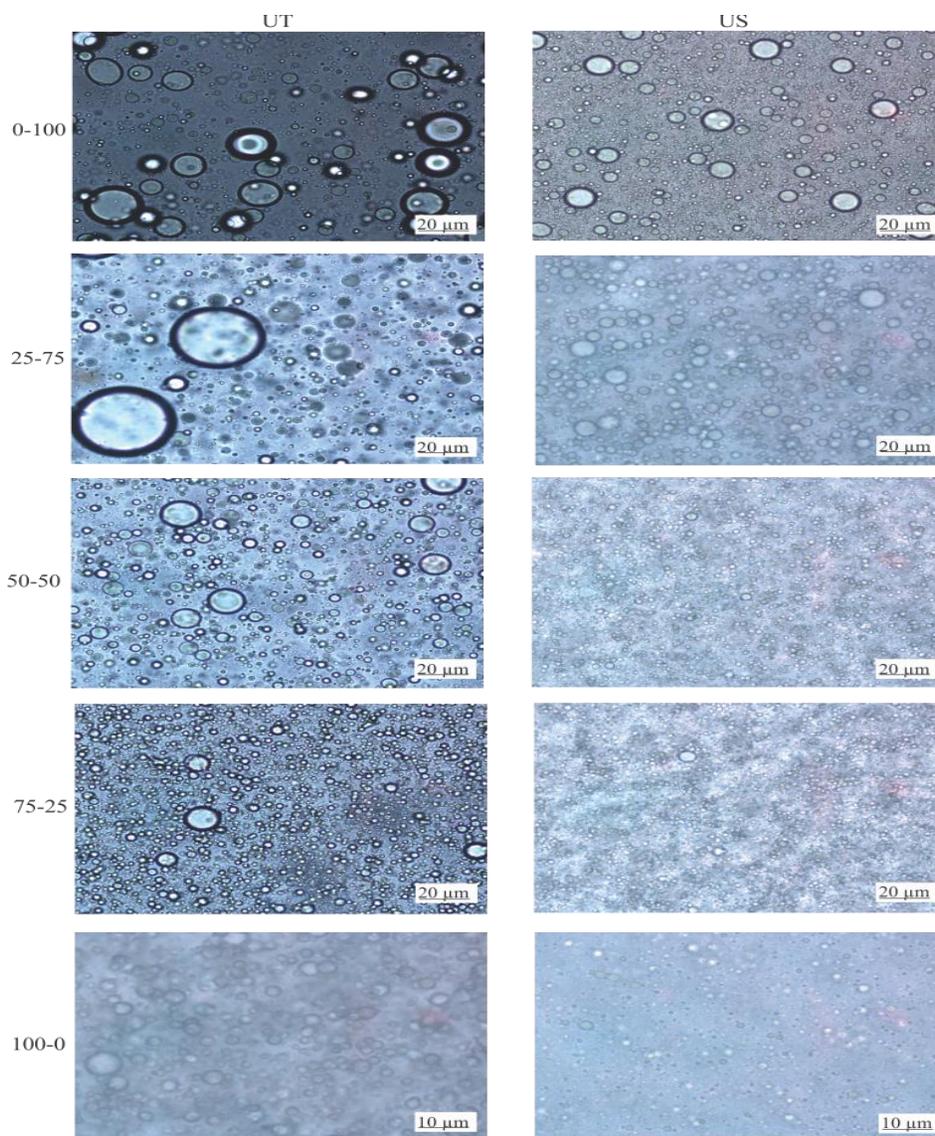


Figura 7 Microscopia ótica das emulsões produzidas com diferentes proporções de GA/MD e métodos de homogeneização

O uso do ultrassom resulta em emulsões com gotículas de menor tamanho, o que favorece a formação de emulsões mais viscosas (VERCET et al., 2002; CORTÉS-MUÑOZ; CHEVALIER-LUCIA; DUMAY, 2009), visto que essa diminuição do tamanho aumenta a área superficial que, por sua vez, aumenta a viscosidade da emulsão (BECHER, 2001). Segundo Ramírez et al. (2002), o tamanho da gotícula e a polidispersidade da emulsão exercem forte efeito sobre a viscosidade, de modo que quanto menor o tamanho da gotícula maior a viscosidade e emulsões com distribuições polidispersas resultam em menor viscosidade. A redução da viscosidade recorrente de emulsões polidispersas se deve ao fato de que as gotículas menores preenchem os espaços existentes entre as maiores, fato que irá favorecer a coalescência e consequente redução da área superficial.

Segundo Jafari et al. (2008), emulsões com maior viscosidade formam rapidamente uma crosta em volta da partícula durante a secagem por reduzir os movimentos de circulação no interior da partícula o que acarreta em melhor retenção de voláteis.

Todas as emulsões apresentaram comportamento de fluidos Newtonianos, ou seja, relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento (taxa de escoamento), conforme Figura 8.

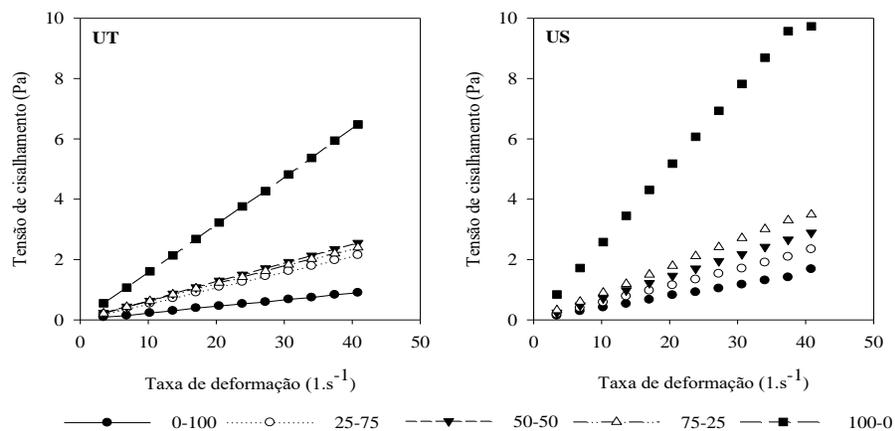


Figura 8 Taxa de escoamento para emulsões produzidas com diferentes proporções de GA/MD e tipo de homogeneização

Janiszewska (2014), em estudo sobre a microencapsulação de beterraba por secagem por atomização utilizando goma arábica, maltodextrina e proporção de GA:MD (1:1), observaram comportamento de fluido Newtoniano para as emulsões e obtiveram valores de viscosidade de 15,7 e 3,4 mPa.s para as emulsões elaboradas apenas com goma arábica ou com maltodextrina, respectivamente. Tais resultados corroboram com os encontrados no presente estudo.

4.1.3 Estabilidade das emulsões

O índice de cremação fornece informações indiretas sobre a extensão de agregação da emulsão, sendo que, maiores índices de cremação indicam que ocorreu maior agregação das gotas de óleo (GHARSALLAOUI et al., 2012).

Todas as emulsões se mostraram cineticamente estáveis durante a primeira hora de avaliação. Segundo Jafari et al. (2008), a estabilidade da emulsão de alimentação do spray drying pode influenciar na eficiência de

encapsulação de óleos e *flavors*, visto que emulsões com maior estabilidade melhoram a eficiência.

Após o período de 24 horas, apenas as emulsões com 100 e 75% de maltodextrina homogeneizadas por Ultraturrax apresentaram separação de fases, enquanto que as emulsões que continham em sua formulação 50% ou mais de goma arábica permaneceram todas estáveis. A goma arábica possui poder emulsificante decorrente da fração proteica presente na sua estrutura. Emulsificantes possuem como principal função reduzir a tensão interfacial de modo a atuar como barreira contra a coalescência das gotículas, ou seja, atuam como agente estabilizante para a emulsão (MCCLEMENTS, 2007; SILVA; VIEIRA; HUBINGER, 2014). Todas as emulsões submetidas ao processo de homogeneização por ultrassom apresentaram-se estáveis. Isto possivelmente ocorreu pelo fato de o ultrassom resultar em emulsões com gotículas menores e maior viscosidade, situação em que a mobilidade das gotículas diminui e, conseqüentemente, ocorre menor coalescência (JAFARI; BEHESHTI; ASSADPOUR, 2012; SILVA et al., 2015).

4.2 Tamanho de Partícula

A Figura 9 ilustra as curvas de distribuição do tamanho das partículas obtidas para todos os tratamentos.

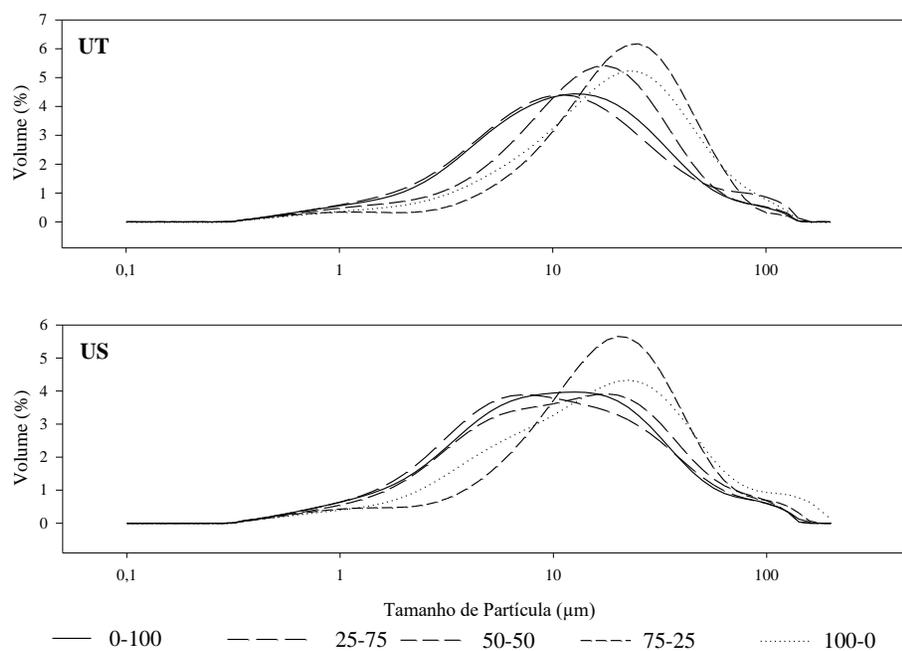


Figura 9 Distribuição do tamanho de partículas das microcápsulas produzidas nas diferentes proporções de goma arábica/maltodextrina e processo de homogeneização

As distribuições de tamanho das partículas foram do tipo bimodal. Tal característica é interessante para produtos em pó, uma vez que, partículas menores podem ocupar os espaços entre as partículas maiores, reduzindo a área ocupada (FRASCARELI et al., 2012b).

O diâmetro médio das partículas foi expresso como $D[4,3]$ (diâmetro de Brouckere), como demonstrado na Tabela 6.

O tamanho de partícula das microcápsulas elaboradas com maltodextrina não diferiu entre si ($p > 0,05$) quanto ao processo de homogeneização. De um modo geral, observa-se que o tamanho das partículas foi influenciado significativamente ($p < 0,05$) pela proporção de GA/MD e pelo método de homogeneização aplicado, sendo que, aumentos na proporção de goma arábica e

o uso do ultrassom levaram a um aumento no tamanho das partículas exceto para a formulação 75/25 (GA/MD).

Emulsões com valores maiores de viscosidade apresentam maior resistência ao escoamento e, conseqüentemente, as gotas formadas durante a atomização serão maiores, o que resultará em partículas de maior tamanho (WALTON; MUMFORD, 1999; JANISZEWSKA; WITROWA-RAJCHERT, 2009). Conforme apresentado, o ultrassom produziu emulsões com maiores valores de viscosidade aparente.

O espalhamento das partículas (*span*) foi influenciado pela proporção de goma arábica e pelo processo de emulsificação. Maiores proporções de goma arábica contribuíram para valores menores de *span* e independente da proporção GA/MD, a ultrassonificação resultou em valores maiores de *span*.

4.3 Propriedades físicas e físico-químicas do cravo-da-índia microencapsulados

As propriedades físicas e físico-químicas do cravo-da-índia microencapsulado estão apresentadas na Tabela 7.

O teor de umidade e a atividade de água são parâmetros críticos para a estabilidade físico-química de pós. Para produtos em pós, recomenda-se que o teor de umidade seja inferior a 5% (TONTUL; TOPUZ, 2014).

Tabela 6 Médias e desvios padrão para diâmetro médio volumétrico (D[4,3])

Tratamentos	D(4,2) μm		Span		$d_{(0,1)}$ (μm)		$d_{(0,5)}$ (μm)		$d_{(0,9)}$ (μm)	
	UT	US	UT	US	UT	US	UT	US	UT	US
0-100	15,94 \pm 0,05 ^{aA}	16,25 \pm 0,06 ^{aA}	3,19 \pm 0,01 ^{cB}	3,59 \pm 0,04 ^{bA}	2,42	2,11	10,55	9,53	36,02	36,33
25-75	15,77 \pm 0,56 ^{bB}	17,42 \pm 0,52 ^{aA}	3,88 \pm 0,12 ^{dB}	4,06 \pm 0,09 ^{cA}	2,30	2,04	10,06	8,73	41,29	37,45
50-50	17,39 \pm 0,22 ^{cB}	18,62 \pm 0,15 ^{bA}	2,55 \pm 0,01 ^{bB}	3,59 \pm 0,04 ^{bA}	3,15	2,25	13,79	10,63	38,25	40,40
75-25	23,34 \pm 0,61 ^{dA}	22,09 \pm 0,24 ^{cB}	2,10 \pm 0,06 ^{aB}	2,44 \pm 0,01 ^{aA}	5,31	4,10	19,40	16,60	46,04	44,65
100-0	23,14 \pm 0,41 ^{dB}	24,47 \pm 0,28 ^{dA}	2,60 \pm 0,01 ^{bB}	3,41 \pm 0,01 ^{bA}	3,73	2,94	17,56	15,27	49,35	55,02

Médias seguidas por letras diferentes diferem significativamente entre si ($p < 0.05$) pelo teste de Tukey. Letras minúsculas referem-se às diferentes proporções de GA/MD para um mesmo método de homogeneização e letras maiúsculas referem-se aos diferentes métodos de homogeneização para uma mesma formulação.

O processo de homogeneização foi a variável que exerceu maior impacto sobre o teor de umidade do produto final. O uso do ultrassom como método de homogeneização produziu microcápsulas com valores de umidade maiores (2,47-4,70%) sendo que as formulações com 25/75; 50/50 e 75/25 não diferiram significativamente entre si ($p>0,05$). As microcápsulas obtidas a partir de emulsificação por Ultra-Turrax não diferiram quanto à formulação e apresentaram valores de umidade de 1,46 a 2,30%.

Em estudo sobre o efeito do método de emulsificação sobre as características de microcápsulas de aroma de queijo Mongenot, Charrier e Chalier (2000) encontraram teor de umidade de 3,6 a 4,36% para microcápsulas obtidas a partir do uso de ultrassonificação ao passo que nas emulsões em que se aplicou o método de agitação mecânica (Ultra-Turrax) o teor de umidade variou de 3,14 a 4,02%

As variações no teor de umidade podem ser atribuídas à viscosidade da emulsão de alimentação e ao tamanho das gotas formadas durante a atomização. Gotas menores proporcionam uma maior área superficial que facilita a evaporação da água (GOULA; ADAMOPOULOS, 2012; TONTUL; TOPUZ, 2014). O aumento da viscosidade da emulsão pode reduzir a difusão da água durante a secagem e como consequência, pós com teor de umidade mais elevado são obtidos (FRASCARELI et al., 2012b)

A molhabilidade está diretamente relacionada à propriedade de reconstituição dos pós, ou seja, é a capacidade das microcápsulas em absorver água (BAE; LEE, 2008; FERNANDES et al., 2014).

A molhabilidade foi afetada pela proporção de goma arábica no pó, sendo que a substituição da goma por maltodextrina resultou em menor tempo de molhabilidade, possivelmente em decorrência da característica hidrofóbica da goma arábica (FRASCARELI et al., 2012b). Nos casos em que se aplicou o ultrassom, o tempo de molhabilidade foi menor. O uso do ultrassom produziu

partículas com maior tamanho, logo, as mesmas apresentam maior espaço intersticial por onde a água poderia penetrar, favorecendo a molhabilidade. Outro motivo pode estar relacionado ao fato de que o teor de umidade foi maior nos tratamentos submetidos à emulsificação por ultrassom.

Tabela 7 Valores médios para diferentes propriedades das microcápsulas de óleo essencial de cravo-da-índia em diferentes tratamentos

Tratamentos	Teor de umidade		Molhabilidade (s)		Solubilidade (%)	
	UT	US	UT	US	UT	US
0-100	1,46±0,45 ^{aB}	2,47±0,15 ^{aA}	136,71±13,62 ^{aA}	106,39±1,90 ^{aA}	79,33±2,66 ^{abA}	77,25±3,64 ^{aA}
25-75	1,69±0,12 ^{abB}	3,57±0,17 ^{bA}	201,71±8,49 ^{bA}	128,03±9,54 ^{abB}	82,62±2,48 ^{bA}	73,82±3,87 ^{abB}
50-50	1,89±0,21 ^{abB}	3,47±0,19 ^{bA}	222,37±5,19 ^{bA}	137,73±5,30 ^{abB}	81,52±3,98 ^{bA}	73,09±2,24 ^{abB}
75-25	2,16±0,03 ^{abB}	3,53±0,21 ^{bA}	238,72±3,39 ^{bA}	174,41±7,94 ^{bcB}	75,63±2,09 ^{abA}	70,75±0,60 ^{aA}
100-0	2,30±0,25 ^{bbB}	4,70±0,14 ^{caA}	258,07±19,14 ^{bA}	221,39±18,13 ^{caA}	71,87±1,82 ^{aA}	73,52±2,51 ^{aA}

Tratamentos	Higroscopicidade (g.100 ⁻¹)		Densidade da partícula (g.mL ⁻¹)		Densidade do leito (g.mL ⁻¹)		Densidade compactada (g.mL ⁻¹)	
	UT	US	UT	US	UT	US	UT	US
0-100	12,30±1,09 ^{abB}	14,47±0,91 ^{aA}	1,27±0,013 ^{aA}	1,24±0,01 ^{abB}	0,32±0,00 ^{caA}	0,31±0,01 ^{caA}	0,39±0,00 ^{abB}	0,45±0,02 ^{caA}
25-75	15,25±0,89 ^{bA}	15,92±0,89 ^{abA}	1,29 ± 0,25 ^{bbB}	1,35±0,00 ^{bA}	0,25±0,02 ^{abB}	0,29±0,02 ^{bcA}	0,38±0,02 ^{aA}	0,41±0,02 ^{abcA}
50-50	16,51±1,22 ^{bcA}	17,18±0,89 ^{bcA}	1,30±0,00 ^{bbB}	1,38±0,00 ^{caA}	0,30±0,01 ^{bcA}	0,27±0,00 ^{abB}	0,39±0,00 ^{aA}	0,37±0,01 ^{aA}
75-25	17,70±0,18 ^{caA}	18,80±0,97 ^{cdA}	1,39±0,00 ^{cbB}	1,43±0,00 ^{dA}	0,28±0,02 ^{abA}	0,26±0,01 ^{aA}	0,39±0,03 ^{aA}	0,40±0,03 ^{abA}
100-0	17,93±0,75 ^{cbB}	20,16±0,25 ^{dA}	1,46±0,40 ^{dA}	1,47±0,00 ^{eA}	0,28±0,01 ^{abA}	0,28±0,00 ^{abcA}	0,42±0,02 ^{aA}	0,43±0,02 ^{bcA}

Médias seguidas por letras diferentes diferem significativamente entre si (p<0.05) pelo teste de Tukey. Letras minúsculas referem-se às diferentes proporções de GA/MD para um mesmo método de homogeneização e letras maiúsculas referem-se aos diferentes métodos de homogeneização para uma mesma formulação.

A higroscopicidade variou de 12,30-17,93 g.100g⁻¹ para pós obtidos de tratamento UT e a formulação com maltodextrina diferiu significativamente (p<0,05) das demais formulações.

O uso do US resultou em pós mais higroscópicos (14,47-20,16 g.100⁻¹). As formulações com 75 e 100% de goma arábica apresentaram os maiores valores de higroscopicidade e não apresentaram diferença significativa entre si (p<0,05). O processo de emulsificação não interferiu na higroscopicidade dos pós com 25,50 e 75% de maltodextrina.

A adsorção de água é um fator crítico em óleos microencapsulados, uma vez que a presença de água pode influenciar na oxidação lipídica e na fluidez dos pós (aglomeração) (FRASCARELI et al., 2012b; GOULA; ADAMOPOULOS, 2012).

De um modo geral, observou-se que maiores concentrações de maltodextrina levaram a menores valores de higroscopicidade devido à baixa higroscopicidade da maltodextrina (TONON et al., 2009a; FERRARI; GERMER; DE AGUIRRE, 2012). Resultados semelhantes foram obtidos em estudo sobre o efeito da concentração da maltodextrina nas características físico-químicas do pó de amora preta obtido por secagem por atomização (TONON et al., 2009a; FERRARI; GERMER; DE AGUIRRE, 2012). Tontul et al. (2014) encontraram valores de higroscopicidade de 21,5 a 27,5 g.100⁻¹ para microcápsulas de óleo de linhaça obtidas de emulsificação por ultrassom a partir de maltodextrina e concentrado proteico de soro.

A emulsificação por Ultra-Turrax resultou em pós com maior solubilidade (71,87-82,62%) sendo que a substituição de 75 e 50% foram mais solúveis. As microcápsulas obtidas pela emulsificação por ultrassom tiveram os menores valores de solubilidade. Um dos fatores que afetam a solubilidade do pó é a sua área superficial, de modo que uma maior área superficial (menor

tamanho) favorece a sua solubilidade (BUCKTON; BEEZER, 1992; RAWAT; KUMAR; MAHADEVAN, 2011).

A densidade da partícula variou de 1,26 a 1,47 g.mL⁻¹, sendo que as microcápsulas elaboradas a partir de emulsificação por ultrassom apresentaram valores de densidade maiores. A substituição da goma arábica reduziu os valores de densidade da partícula, possivelmente devido à diferença de peso molecular dos materiais encapsulantes. Apenas as microcápsulas obtidas da formulação com maltodextrina (0-100) e goma arábica (100-0) não diferiram ($p > 0,05$) quanto ao processo de homogeneização. Os maiores valores de densidade de partícula obtidos pelo aumento na proporção de goma arábica e o uso do ultrassom pode estar relacionado com os maiores valores de viscosidade das emulsões e maiores tamanhos de partículas observados para estes tratamentos. Segundo Fernandes, Borges e Botrel (2013), a densidade da partícula pode ser influenciada pela emulsão de alimentação, condições da secagem e tamanho de partícula.

As microcápsulas produzidas com substituição total da goma arábica apresentaram maior densidade do leite, o que pode ser explicado pelo menor tamanho de partícula desta formulação. Segundo Bae e Lee (2008), microcápsulas obtidas de maior proporção de maltodextrina apresentam alto grau de aglomeração que reduz o volume das partículas.

Apenas as microcápsulas produzidas com 25 e 50% de goma arábica diferiram quanto ao processo de homogeneização ($p < 0,05$).

Os valores de densidade do leite variaram para as microcápsulas produzidas com aplicação do Ultra-Turrax e ultrassom de 0,25 a 0,32 g.mL⁻¹ e de 0,26 a 0,31 g.mL⁻¹ respectivamente. Valores próximos foram encontrados na microencapsulação de óleo essencial de alecrim (0,23 a 0,35 g.mL⁻¹) (FERNANDES et al., 2013).

A densidade compactada não diferiu entre as formulações do material de parede para os pós obtidos de emulsões homogeneizadas por Ultra-Turrax. Apenas a formulação com maltodextrina diferiu ($p < 0,05$) quanto ao método de homogeneização. O uso do ultrassom resultou em maiores valores de densidade compactada com exceção da substituição de 50% de goma arábica. Tal resultado pode ser justificado pelo fato de a emulsificação por ultrassom resultar em partículas de tamanhos heterogêneos, maiores valores de *span*, sendo assim, durante a compactação, as partículas menores preencheram os espaços existentes entre as partículas maiores, levando a um menor volume ocupado.

4.4 Eficiência de microencapsulação

Eficiência é um dos parâmetros de qualidade mais importantes para óleos microencapsulados a partir de secagem por atomização (WANG et al., 2016).

A eficiência de microencapsulação foi significativamente influenciada pela proporção de goma arábica e maltodextrina e pelo processo de homogeneização, Tabela 8.

Tabela 8 Eficiência de microencapsulação para as diferentes proporções de GA:MD e tipos de homogeneização

Tratamentos	Eficiência (%)	
	UT	US
0-100	75,69±1,34 ^{bA}	76,43±2,76 ^{bA}
25-75	75,29±1,09 ^{bB}	82,89±2,12 ^{cA}
50-50	82,46±3,18 ^{cA}	83,82±2,49 ^{cA}
75-25	82,29±2,10 ^{cB}	88,31±1,31 ^{dA}
100-0	58,44±2,96 ^{aA}	43,74±1,04 ^{aB}

Médias seguidas por letras diferentes diferem significativamente entre si ($p < 0.05$) pelo teste de Tukey. Letras minúsculas referem-se às diferentes proporções de GA/MD para um mesmo método de homogeneização e letras maiúsculas referem-se aos diferentes métodos de homogeneização para uma mesma formulação.

Para microcápsulas obtidas a partir da emulsificação por Ultra-Turrax os valores de eficiência de microencapsulação para o óleo essencial de cravo variaram de 58,44 a 82,46% e para o ultrassom de 43,74 a 88,31%, sendo que apenas as proporções 0-100 e 50-50 não diferiram significativamente ($p > 0,05$) quanto ao processo de emulsificação. Muitos estudos têm demonstrado que emulsões com menor tamanho de gotículas resultam em microcápsulas com maior eficiência de microencapsulação por aumentar a viscosidade que favorece a rápida formação da crosta em volta da partícula durante a secagem (LIU et al., 2001; SOOTTITANTAWAT et al., 2003; JAFARI et al., 2008). Em geral, o uso do ultrassom combinado com maiores proporções de goma arábica levou a aumentos na eficiência da microencapsulação. Estes resultados podem ser atribuídos ao tamanho das gotas da emulsão, que diminui com o aumento da concentração da goma arábica na formulação das microcápsulas e com o uso do ultrassom como método de emulsificação.

No presente estudo, a eficiência das microcápsulas com 100% de goma arábica não pode ser correlacionada com o tamanho da gotícula e com a

viscosidade da emulsão. O aumento da viscosidade até certo valor favorece a eficiência de microencapsulação por diminuir a circulação interna e as oscilações da gota durante a secagem. No entanto em emulsões com valores de viscosidade muito elevados o inverso é observado (RÉ, 1998; JAFARI et al., 2008). Emulsões com viscosidade elevada interferem negativamente na atomização, levando à formação de gotas alongadas e partículas irregulares (SHU et al., 2006; GHARSALLAOUI et al., 2007).

Em estudo sobre o efeito da concentração de material de parede (maltodextrina – concentrado proteico de soro) e do óleo em diferentes tempos de emulsificação por ultrassom Tontul e Topuz (2014) obtiveram valores de eficiência de microencapsulação de 81 a 95% para microcápsulas de óleo de linhaça. Os autores atribuíram o aumento da eficiência à redução do tamanho das gotículas da emulsão causada pela ultrassonificação.

4.5 Morfologia

As Figuras 10 e 11 apresentam as micrografias para os diferentes tratamentos. Nota-se que a formulação (proporção GA:MD) e o processo de emulsificação influenciaram na morfologia das microcápsulas de óleo essencial de cravo.

A secagem por atomização produz partículas ocas e geralmente de formato esférico. A formação de partículas ocas está relacionada ao processo de expansão que ocorre nos estágios finais da secagem

As formulações contendo maior concentração de MD apresentaram formato esférico sem fissuras ou rachaduras, independente do processo de homogeneização aplicado. A maltodextrina favorece a formação de gotas menores durante a atomização, o que resulta na rápida evaporação da água com formação de uma superfície lisa (TONON; BRABET; HUBINGER, 2008).

As formulações com 50/50 e 75/25 apresentaram superfícies rugosas e achatadas. Microcápsulas produzidas com goma arábica são geralmente aglomeradas e apresentam superfície rugosa e achatadas (BERTOLINI; SIANI; GROSSO, 2001). Microcápsulas aglomeradas podem conter em seus interstícios material de recheio de modo a contribuir para a eficiência de microencapsulação (SANTOS; GROSSO; FÁVARO-TRINDADE, 2006). Rugosidades são formadas devido à contração sofrida pelas partículas durante a secagem e resfriamento (RÉ, 1998).

As microcápsulas formuladas apenas a partir de goma arábica apresentaram rachaduras, independente do processo de homogeneização, o que explica a menor eficiência destes tratamentos pois a presença de rachaduras aumenta a permeabilidade a gases, reduzindo, conseqüentemente, a proteção e retenção do material encapsulado (CARNEIRO et al., 2013).

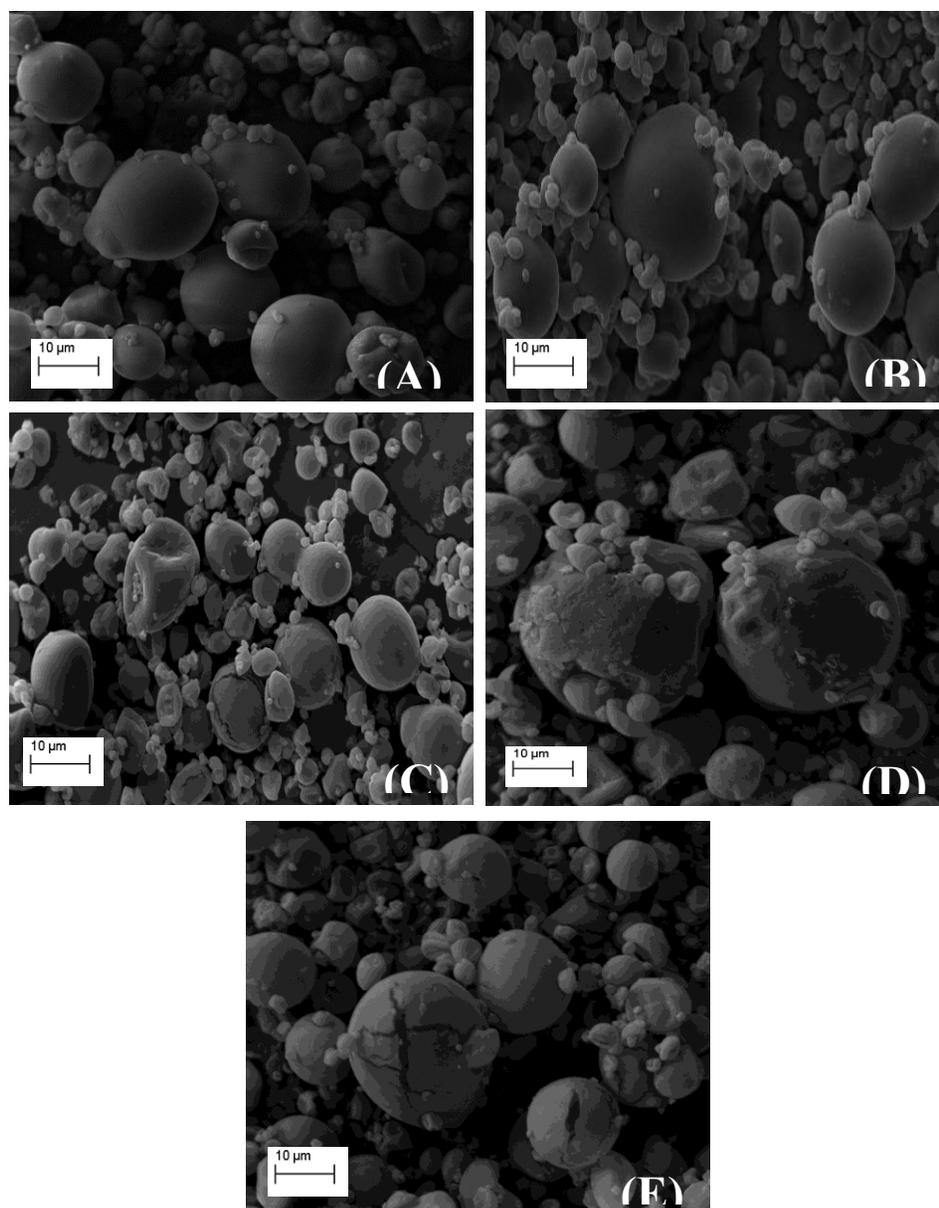


Figura 10 Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para as partículas de óleo essencial de cravo-da-índia produzida a partir de emulsões homogeneizadas por Ultra-Turrax com as seguintes proporções de goma arábica/maltodextrina: (A) 0:100; (B) 25:75; (C) 50: 50; (D) 75:25; (E) 100:0

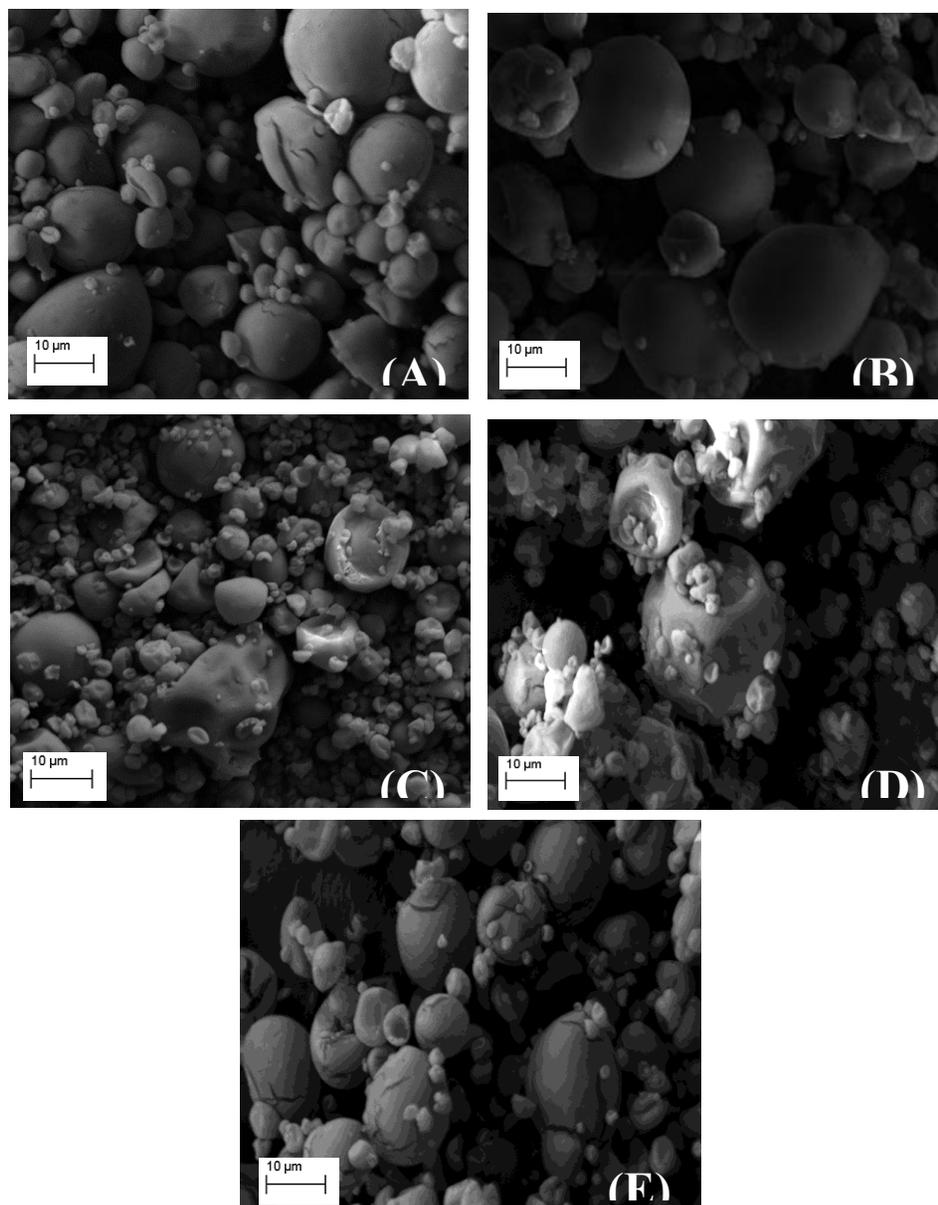


Figura 11 Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para as partículas de óleo essencial de cravo-da-índia produzida a partir de emulsões homogeneizadas por ultrassom com as seguintes proporções de goma arábica/maltodextrina: (A) 0:100; (B) 25:75; (C) 50: 50; (D) 75:25; (E) 100:0

4.6 Estabilidade das microcápsulas

A estabilidade das microcápsulas é um fator importante, uma vez que, que assegura a sua qualidade e aplicação.

4.6.1 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção permitem prever as interações da água com o produto, fornecendo informações úteis para a escolha do tipo de embalagem e condições de armazenamento (TONON et al., 2009b).

Os valores estimados dos coeficientes e os parâmetros estatísticos de cada modelo (GAB, Henderson, Halsey e Oswin) utilizados para avaliar o comportamento de adsorção da umidade das partículas estão apresentados na Tabela 9.

Todos os modelos apresentaram valores de R^2 satisfatórios ($\geq 0,984$). No entanto, a adequação de modelos não lineares não pode ser analisada exclusivamente pelo coeficiente de determinação. Valores de percentual do desvio relativo médio (E) abaixo de 10% indicam boa adequação do modelo (MOHAPATRA; RAO, 2005).

Considerado de forma conjunta, o menor valor de desvio relativo médio (E) e o maior valor de coeficiente de determinação (R^2), o modelo que melhor se ajustou foi o modelo de GAB.

Os valores de X_m (teor de umidade da monocamada) variaram de 0,024 a 0,035 e de 0,026 a 0,037 (g de água. g^{-1} de pó) para microcápsulas obtidas a partir de homogeneização com Ultra-Turrax e ultrassom, respectivamente. De uma forma geral, os valores de X_m , aumentaram proporcionalmente com a adição de goma arábica nas formulações e com o uso do ultrassom. Segundo Tonon et al. (2009a), a capacidade da adsorção de umidade pelas microcápsulas

é influenciada pela estrutura química de cada material de parede. A goma arábica pode adsorver água com mais facilidade devido ao fato de sua estrutura ser altamente ramificada com grupos hidrofílicos. Ao passo que a maltodextrina apresenta menor número de grupos hidrofílicos.

O valor de umidade da monocamada é de grande interesse, pois representa a quantidade de água que está fortemente adsorvida nos sítios específicos na superfície dos alimentos, por isso é considerada um ponto crítico onde os alimentos desidratados se encontram mais estáveis (FERNANDES et al., 2014).

A adsorção de água aumenta proporcionalmente com o aumento da proporção de goma arábica na formulação das microcápsulas. Resultados semelhantes foram encontrados por Fernandes et al. (2014) ao avaliarem o efeito de diferentes materiais de parede sobre as características de microcápsulas de óleo essencial de alecrim. Pode-se observar na Figura 12 que o uso do ultrassom produziu microcápsulas com maior higroscopicidade.

Tabela 9 Valores estimados dos coeficientes e parâmetros estatísticos de ajuste dos modelos GAB, Henderson, Halsey e Oswin para as microcápsulas obtidas nos diferentes tratamentos

Modelos	Proporção GA-MD (%)	0-100		25-75		50-50		75-25		100-0	
	Processo homogeneização	UT	US	UT	US	UT	US	UT	US	UT	US
	Parâmetros										
GAB	Xm	0,027	0,031	0,024	0,030	0,030	0,035	0,032	0,026	0,035	0,037
	C	2,110	5,190	357221804,000	14,120	76,270	6,290	955827,700	248750,450	20,600	25,140
	K	0,920	0,957	0,970	0,960	0,970	0,950	0,950	0,980	0,939	0,970
	E (%)	20,71	6,05	8,29	10,89	8,88	7,51	6,32	8,38	6,65	12,11
	R ²	0,984	0,999	0,998	0,970	0,995	0,997	0,998	0,990	0,996	0,993
Henderson	a	4,500	2,390	25,490	5,440	14,410	5,340	12,940	20,320	8,370	2,050
	b	0,780	0,620	1,560	1,040	1,490	1,070	1,420	1,550	1,300	0,633
	E (%)	25,51	30,06	27,43	16,0401	12,73	8,95	13,83	9,56	15,22	39,72
	R ²	0,984	0,995	0,830	0,995	0,830	0,989	0,890	0,810	0,934	0,983
Halsey	a	0,001	0,004	0,002	0,004	0,003	0,005	0,002	0,001	0,002	0,007
	b	1,874	1,450	1,630	1,490	1,600	1,410	1,800	1,870	1,960	1,500
	E(%)	59,18	19,61	11,13	12,70	8,12	14,81	4,14	2,280	14,740	14,370
	R ²	0,988	0,997	0,997	0,990	0,994	0,989	0,997	0,978	0,992	0,992

“Tabela 9, conclusão”

Modelos	Proporção GA-MD (%)	0-100		25-75		50-50		75-25		100-0	
	Processo homogeneização	UT	US								
	Parâmetros										
Oswin	a	0,040	0,005	0,005	0,006	0,060	0,060	0,070	0,060	0,072	0,070
	b	0,491	0,630	0,490	0,560	0,420	0,580	0,460	0,370	0,048	0,620
	E(%)	33,27	6,144	16,18	12,46	8,72	7,77	8,88	4,58	7,270	16,23
	R ²	0,992	0,999	0,989	0,996	0,970	0,997	0,995	0,930	0,995	0,991

GA: goma arábica; MD: maltodextrina; UT: Ultra-Turrax; US: ultrassom; X_m : teor de umidade da monocamada ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de material seco); C, K: constantes do modelo relacionadas à monocamada e às propriedades da monocamada; a, b: parâmetros do modelo; E: módulo do desvio relativo médio; R²: coeficiente de determinação.

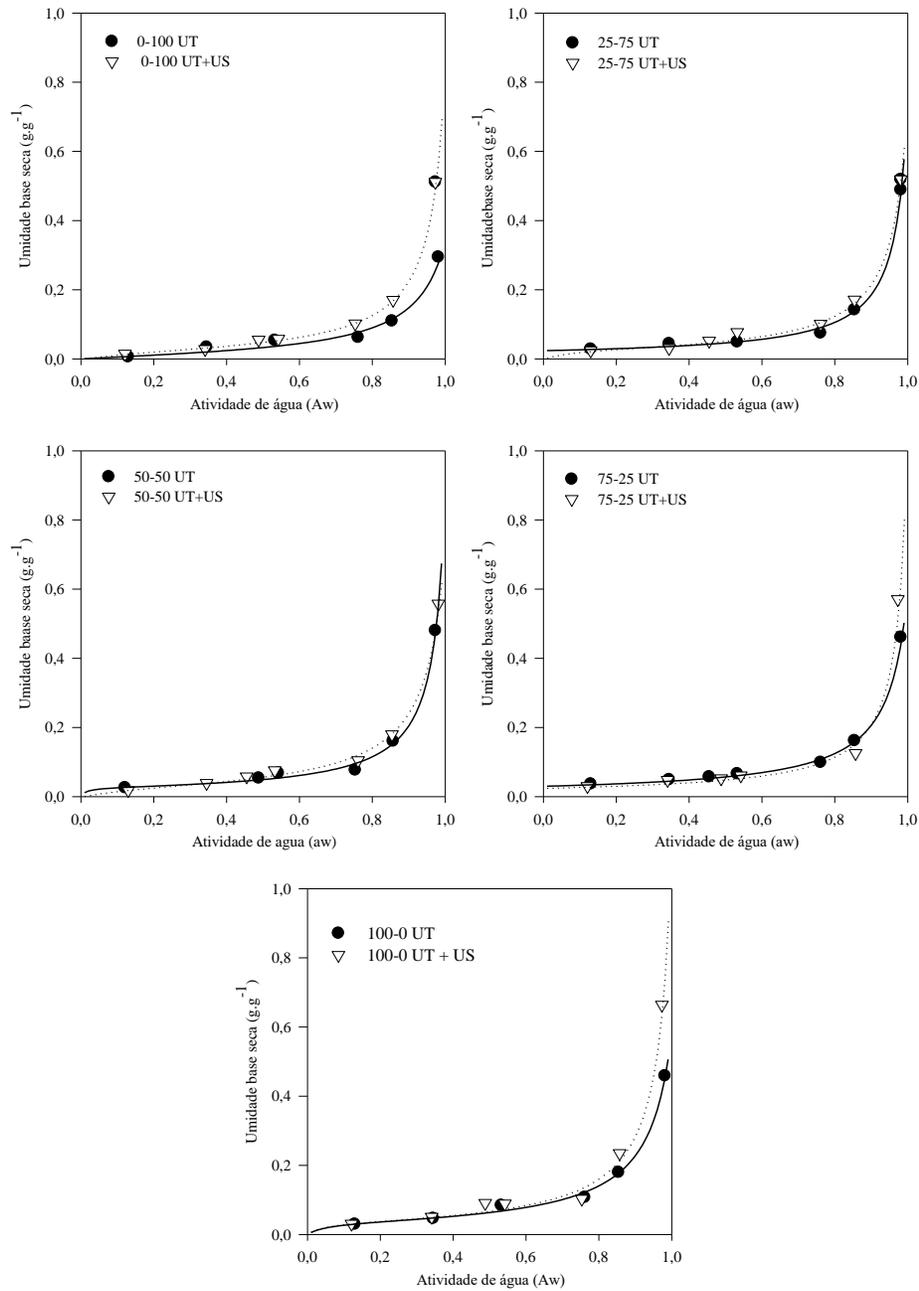


Figura 12 Isothermas de sorção ajustadas para o modelo de GAB para diferentes proporções de GA/MD.e processo de homogeneização

4.6.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica é um método simples empregado para estudar a decomposição e a estabilidade térmica dos polímeros (ZOHURIAAN; SHOKROLAHI, 2004).

A Tabela 10 apresenta os estágios da decomposição térmica dos materiais de parede, do óleo essencial puro e das microcápsulas.

Analisando as curvas termogravimétricas apresentadas na Figura 13, observa-se que o óleo essencial de cravo-da-índia puro apresentou estabilidade térmica até 31°C e apenas uma etapa de decomposição térmica entre 31 e 175°C, com um pico de perda de massa próximo a 160°C. Nesse período, tem-se uma perda de massa de aproximadamente 97%, possivelmente devido à alta volatilidade dos óleos essenciais e/ou decomposição.

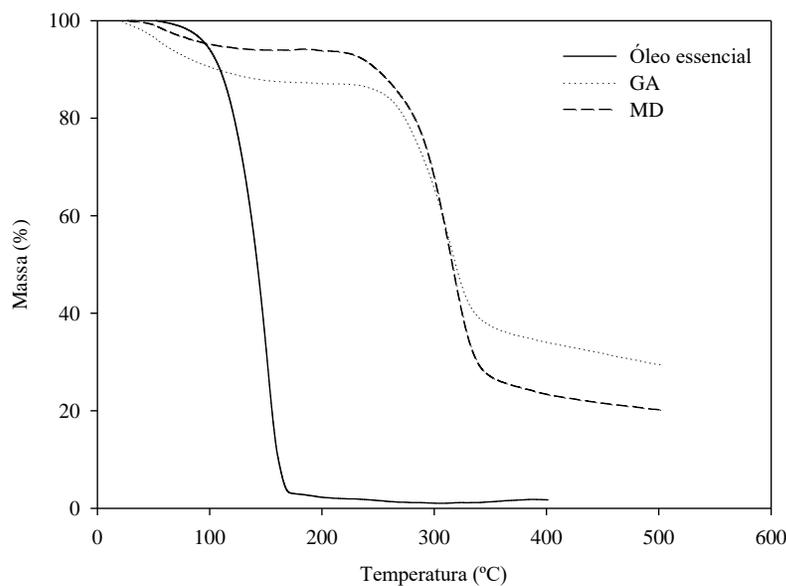


Figura 13 Curva de TGA para a decomposição térmica dos materiais de parede e do óleo essencial de cravo-da-índia

Tabela 10 Estágios de decomposição térmica das microcápsulas de óleo essencial de cravo-da-índia em diferentes tratamentos

Material	Primeiro período			Segundo Período			Terceiro Período		
	Ti	Tf	% Perda de massa	T i	Tf	% Perda de massa	T i	Tf	% Perda de massa
Óleo essencial	30,88	174,67	97,19						
Goma arábica	28,69	147,07	11,69	150	348,98	50,25	348,98	500	8,0
Maltodextrina	26,63	145,00	6,00	200,00	500,00	73,81			
0-100 UT	30,02	116,20	4,97	194,70	291,95	33,94	291,95	443	39,10
25-75 UT	26,15	121,48	4,12	196,50	400,51	76,7	-		
50-50 UT	33,20	96,3	3,3	138,42	400,65	72,62	-		
75-25 UT	31,19	99,95	4,46	122,60	282,4	31,54	282,4	399	41,32
100-0 UT	32,65	109,18	5,08	118,0	288,03	31,40	288	401,20	38,75
0-100 US	24,24	91,93	4,99	96,81	279,12	25,25	279,12	401,58	51,10
25-75US	29,63	95,5	6,03	100,43	263,29	36,62	263,29	401	39,24
50-50 US	29,65	95,34	6,04	118,23	399,65	73,70	-		
75-25 US	28,43	94,42	6,85	96,80	283,54	32,28	283,54	398,66	39,500
100-0 US	32,66	106,61	5,01	143,53	281,56	26,14	281,56	401,11	50,120

UT: Ultra-turrax; US: ultrassom; T_i: temperatura início da degradação; T_f: temperatura final da degradação.

A goma arábica apresentou três períodos de degradação térmica. O primeiro período apresentou uma perda de massa de 11,7% e variou de 24°C a 147°C. Mothé e Rao (2000), Zohuriaan e Shokrolahi (2004) e Cozic et al. (2009) encontraram para a goma arábica a perda de massa do primeiro período em temperaturas inferiores a 200°C. O segundo período (150-348,98°C) apresentou o pico de perda de massa em 320°C. Nesse período ocorre a perda de aproximadamente 50% da massa. Por fim, o terceiro período continua até 500°C.

O primeiro período corresponde à perda de água adsorvida na amostra, que geralmente é caracterizada pela reação endotérmica observada no início do aumento da temperatura (MOTHÉ; RAO, 2000; ZOHURIAAN; SHOKROLAHI, 2004; COZIC et al., 2009; OSORIO et al., 2010). O segundo período corresponde à perda de água do interior da estrutura e ao início da degradação da cadeia do polímero (PARIZE et al., 2008; COZIC et al., 2009; OSORIO; FORERO; CARRIAZO, 2011). Já no terceiro período ocorre a degradação ou decomposição térmica (despolimerização e processo pirolítico) dos polissacarídeos com subsequente volatilização e formação de compostos carbonáceos (cinzas) (MOTHÉ; RAO, 2000; EINHORN-STOLL; KUNZEK, 2009; OSORIO; FORERO; CARRIAZO, 2011; SILVA; MEIRELES, 2015).

A maltodextrina apresentou dois estágios de degradação, sendo que o primeiro correspondeu à perda de 6% da massa e variou de 27°C a 145°C com pico de perda de massa em 62°C. O segundo período continuou até 500°C com perda de massa de aproximadamente 74% e apresentou dois picos endotérmicos, sendo que o primeiro (234°C) corresponde, possivelmente ao ponto de fusão da maltodextrina e o segundo (313°C) à degradação. Osorio; Forero; Carriazo (2011) encontraram o ponto de fusão da maltodextrina na temperatura de 240°C valor esse que se encontra próximo ao obtido no presente trabalho.

As Figuras 14 e 15 apresentam as curvas de TGA-DTG para as microcápsulas obtidas com diferentes proporções de goma arábica e maltodextrina e diferentes processos de homogeneização.

A maior perda de massa do primeiro período para as microcápsulas obtidas de emulsões homogeneizadas por Ultra-Turrax ocorreu, em média, à temperatura de 60,34°C e para o ultrassom em temperaturas médias próximas de 56,75°C, com perdas de massa média de 4,39 e 5,78 %, respectivamente.

Hijo et al. (2015) ao avaliarem a estabilidade térmica de microcápsulas de óleo essencial de orégano produzidas a partir de goma arábica e amido modificado encontraram temperatura média de perda de massa do primeiro período igual a 63,5°C e com perda de massa de 8,78%.

A escolha do material de parede de acordo com dados de TGA, baseia-se na resistência térmica conferida ao composto ativo. Logo, ao comparar a temperatura em que se inicia a degradação do composto a ser encapsulado com a microcápsula desse composto, o composto puro deve apresentar menor resistência térmica (AMMAR et al., 2006; ARAÚJO et al., 2007). O segundo período de decomposição corresponde ao início da degradação do material de parede das microcápsulas, sendo assim, quanto menor for a porcentagem de perda de massa no referido período, mais termicamente estável será o material (HIJO et al., 2015).

Pode-se observar que as microcápsulas ofereceram maior estabilidade térmica ao óleo essencial de cravo-da-índia, uma vez que a maior perda de massa ocorreu aproximadamente no intervalo de 250 a 400°C e para o óleo puro o pico de temperatura de perda de massa foi próximo a 160°C.

Com exceção da proporção 75/25, o ultrassom diminuiu a perda de massa no segundo período. O tamanho da partícula e a área superficial interferem na estabilidade térmica de modo que, à medida que a área superficial

aumenta, a estabilidade térmica diminui. Ou seja, partículas maiores tendem a ser mais estáveis. (JIANG et al., 2000).

Os tratamentos 25/75 (UT), 50/50 (UT) e 50/50 (US) apresentaram perda de massa superior a 70% sendo, portanto, termicamente instáveis.

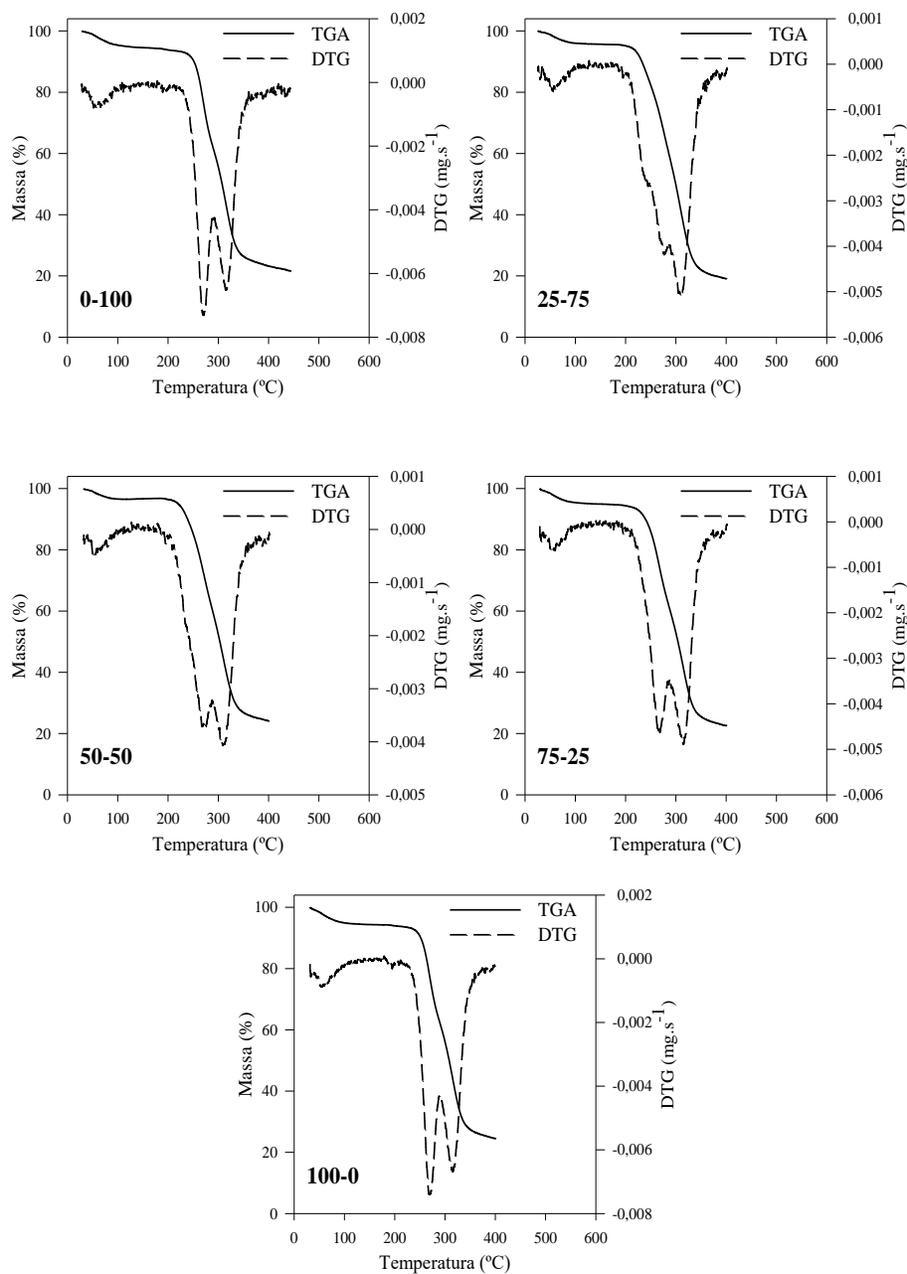


Figura 14 Curvas de TGA para a decomposição térmica das microcápsulas de óleo de cravo-da-índia em diferentes proporções de GA/MD homogeneizadas por Ultra-Turrax

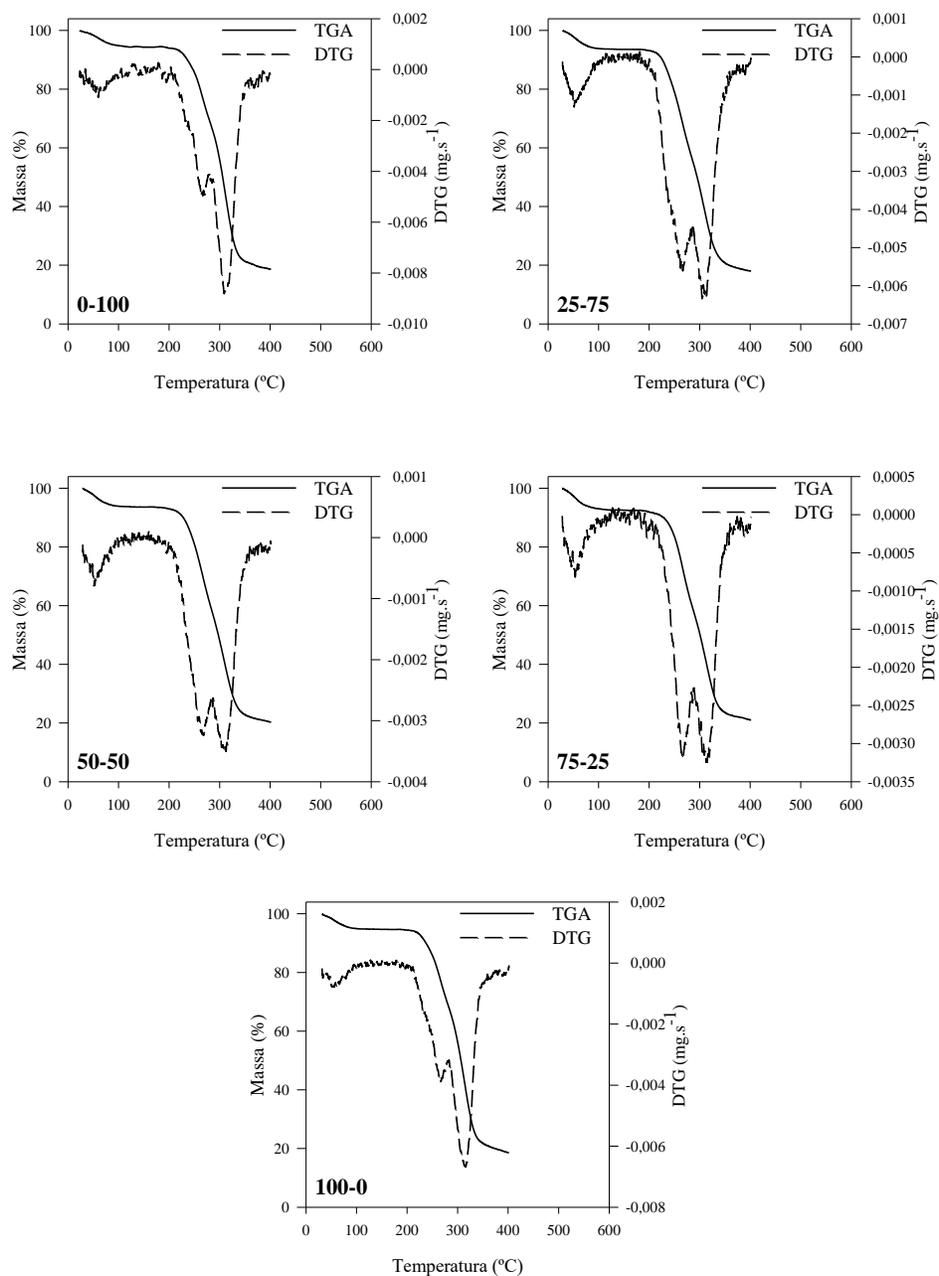


Figura 15 Curvas de TGA para a decomposição térmica das microcápsulas de óleo de cravo-da-índia em diferentes proporções de GA/MD homogeneizadas por ultrassom

5 CONCLUSÃO

O ultrassom melhorou as características das emulsões quando comparado com o Ultra-Turrax, pois resultou em emulsões com menores tamanhos de gotículas, mais viscosas e estáveis o que contribuiu para melhorar a eficiência da microencapsulação até a proporção de 75% de goma arábica. As microcápsulas produzidas apenas com goma arábica apresentaram rachaduras que acarretaram na redução da retenção do óleo essencial de cravo-da-índia.

A ultrassonificação melhorou a molhabilidade e diminuiu a solubilidade dos pós elaborados e foi a variável que mais interferiu no teor de umidade, resultando em pós mais úmidos.

A microencapsulação melhorou a estabilidade térmica do óleo essencial de cravo-da-índia sendo que os pós com 50/50 foram os mais termicamente instáveis. De um modo geral, a substituição de 25% de goma arábica aliada ao processo de emulsificação por ultrassom resultou em partículas com melhores características e termicamente estáveis. O ultrassom pode ser usado como alternativa eficiente de homogeneização das emulsões de alimentação para a secagem por atomização.

REFERÊNCIAS

- AFFONSO, R. S. et al. Aspectos químicos e biológicos do óleo essencial de cravo da Índia. **Revista Virtual de Química**, São Paulo, v. 4, n. 2, p. 146–161, maio 2012.
- AGUILAR-GONZÁLEZ, A. E.; PALOU, E.; LÓPEZ-MALO, A. Antifungal activity of essential oils of clove (*Syzygium aromaticum*) and / or mustard (*Brassica nigra*) in vapor phase against gray mold (*Botrytis cinerea*) in strawberries. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Amsterdam, v. 32, p. 181–185, Dec. 2015.
- AHMED, M. et al. Encapsulation by spray drying of bioactive components, physicochemical and morphological properties from purple sweet potato. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 43, n. 9, p. 1307–1312, Nov. 2010.
- ALVES, S. F. et al. Microencapsulation of essential oil from fruits of *Pterodon emarginatus* using gum arabic and maltodextrin as wall materials: composition and stability. **Drying Technology**, New York, v. 32, n. 1, p. 96–105, 2014.
- AMMAR, H. O. et al. A. Formulation and biological evaluation of glimepiride-cyclodextrin-polymer systems. **International Journal of Pharmaceutics**, Amsterdam, v. 309, n. 1-2, p. 129–138, Feb. 2006.
- AMORATI, R.; FOTI, M. C.; VALGIMIGLI, L. Antioxidant activity of essential oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 61, n. 46, p. 10835–10847, Oct. 2013.
- ANESE, M. et al. Effect of ultrasound treatment, oil addition and storage time on lycopene stability and in vitro bioaccessibility of tomato pulp. **Food Chemistry**, London, v. 172, p. 685–691, Apr. 2015.
- ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K. Polyreactions in miniemulsions. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 27, n. 4, p. 689–757, 2002.
- AOAC. **Official methods of analysis of the Association of Official International**. 18. ed. Gaithersburg: AOAC, 2007.
- ARAÚJO, M. V. G. de et al. Inclusion complexes of pyrimethamine in 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin: Characterization, phase solubility and molecular

modelling. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, Oxford, v. 15, n. 17, p. 5752–5759, Sept. 2007.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos**. 4. ed. Viçosa, MG: UFV, 2008.

ARSHADY, R. Microcapsules for food. **Journal of microencapsulation**, London, v. 10, n. 4, p. 413–35, 1993.

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

BAE, E. K.; LEE, S. J. Microencapsulation of avocado oil by spray drying using whey protein and maltodextrin. **Journal of microencapsulation**, London, v. 25, n. 8, p. 549–560, Dec. 2008.

BAKKALI, F. et al. Biological effects of essential oils - A review. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 46, n. 2, p. 446–475, Feb. 2008.

BARRETO, A. R.; RAMÍREZ-MÉRIDA, L. G.; ETCHEPARE, M. D. A. Materiais de revestimento utilizados na microencapsulação de probióticos. Coating materials used in the microencapsulation of probiotics. **Ciência e Natura**, Santa Catarina, v. 37, p. 164–174, dez. 2015.

BECHER, P. **Emulsions: theory and practice**. 3. ed. Nova Iorque: Oxford University, 2001.

BERTOLINI, A. C.; SIANI, A. C.; GROSSO, C. R. F. Stability of Monoterpenes Encapsulated in Gum Arabic by spray drying. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 49, p. 780–785, Feb. 2001.

BETTS, T. J. Chemical characterisation of the different types of volatile oil constituents by various solute retention ratios with the use of conventional and novel commercial gas chromatographic stationary phases. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 936, n. 1-2, p. 33–46, Nov. 2001.

BHANDARI, B. R. et al. Flavor encapsulation by spray drying: Application to citral and linalyl acetate. **Journal of food science**, Chicago, v. 57, n. 1, p. 217–221, Jan. 1992.

BI, X. et al. The effect of ultrasound on particle size, color, viscosity and polyphenol oxidase activity of diluted avocado puree. **Ultrasonics**

Sonochemistry, Oxford, v. 27, p. 567–575, Nov. 2015.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

Resolução - RDC nº 2, de 15 de janeiro de 2007. Disponível em: <
http://www.cidasc.sc.gov.br/inspecao/files/2012/08/resolu%C3%A7%C3%A3o-2_2007.pdf>. Acesso em: 20 out. 2015.

BRITO, A. M. G. **Avaliação da atividade antileishmanial dos óleos essenciais das plantas cymbopogon citratus (dc .) stapf ., eucalyptus citriodora hook ., mentha arvensis l ., e mentha piperita l .** 2007. 75 p. Dissertação (Mestrado em Saúde e Ambiente)-Universidade Tiradentes, Aracaju, 2007.

BUCKTON, G.; BEEZER, A. E. The relationship between particle size and solubility. **International Journal of Pharmaceutics**, Amsterdam, v. 82, n. 3, p. 7–10, May 1992.

BURT, S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods - A review. **International Journal of Food Microbiology**, Amsterdam, v. 94, n. 3, p. 223–253, Aug. 2004.

CAI, Y. Z.; CORKE, H. Production and Properties of Spray-dried Amaranthus Betacyanin Pigments. **Journal of food science**, Chicago, v. 65, n. 3600, p. 1248–1252, Oct. 2000.

CALO, J. R. et al. Essential oils as antimicrobials in food systems - A review. **Food Control**, Guildford, v. 54, p. 111–119, Aug. 2015.

CANO-CHAUCA, M. et al. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Amsterdam, v. 6, n. 4, p. 420–428, Dec. 2005.

CARNEIRO, H. C. F. **Microencapsulação de óleo de linhaça por spray drying : influência da utilização de diferentes**. 2011. p. 113 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

CARNEIRO, H. C. F. et al. Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 115, n. 4, p. 443–451, Apr. 2013.

CERQUEIRA, M. D. de et al. Variação sazonal da composição do óleo essencial de *Myrcia salzmannii* Berg. (Myrtaceae). **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1544–1548, 2009.

CHANDRAPALA, J. et al. Sonication of milk protein solutions prior to spray drying and the subsequent effects on powders during storage. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 141, p. 122–127, Nov. 2014.

CHARVE, J.; REINECCIUS, G. A. Encapsulation performance of proteins and traditional materials for spray dried flavors. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 57, n. 6, p. 2486–2492, Feb. 2009.

CHATTERJEE, D.; BHATTACHARJEE, P. Comparative evaluation of the antioxidant efficacy of encapsulated and un-encapsulated eugenol-rich clove extracts in soybean oil: Shelf-life and frying stability of soybean oil. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 117, n. 4, p. 545–550, Aug. 2013.

CHEMAT, F.; ZILL-E-HUMA; KHAN, M. K. Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. **Ultrasonics Sonochemistry**, Oxford, v. 18, n. 4, p. 813–835, July 2011.

CORTÉS-MUÑOZ, M.; CHEVALIER-LUCIA, D.; DUMAY, E. Characteristics of submicron emulsions prepared by ultra-high pressure homogenisation: Effect of chilled or frozen storage. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 23, n. 3, p. 640–654, May 2009.

CORTÉS-ROJAS, D. F.; SOUZA, C. R. F.; OLIVEIRA, W. P. Encapsulation of eugenol rich clove extract in solid lipid carriers. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 127, p. 34–42, Apr. 2014.

COSTA, J. M. G. da. **Eficiência de diferentes encapsulantes e condições operacionais de secagem por atomização na produção e aplicação de micropartículas de bioaroma de queijo suíço**. 2013. 151 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

COZIC, C. et al. Analysis of arabic gum: Study of degradation and water desorption processes. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 23, n. 7, p. 1930–1934, Oct. 2009.

CROTEAU, R.; KUTCHAN, T. M.; LEWIS, N. G. Secondary Metabolites. In: BUCHANAN, B.; GRUISSEM, R. J. (Ed.). **Biochemistry e Molecular Biology**

of Plants. Rockville: American Society of Plant Physiologists, 2000. cap. 24, p. 1250-1318. Disponível em: <<http://science.lecture.ub.ac.id/files/2012/04/plant-biosynthesis1.pdf>>. Acesso em: 18 mar. 2016.

CUCHEVAL, A.; CHOW, R. C. Y. A study on the emulsification of oil by power ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, Oxford, v. 15, n. 5, p. 916–920, July 2008.

DESAI, K. G. H.; PARK, H. J. Recent developments in microencapsulation of food ingredients. **Drying Technology**, New York, v. 23, n. 7, p. 1361-1394, 2005.

DÍAZ, M. C.; PÉREZ-COELLO, M. S.; CABEZUDO, M. D. Supercritical carbon dioxide extraction of volatiles from spices: Comparison with simultaneous distillation-extraction. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 947, n. 1, p. 23–29, Feb. 2002.

DORMAN, H. J.; DEANS, S. G. Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. **Journal of Applied Microbiology**, Oxford, v. 88, n. 2, p. 308–316, Feb. 2000.

EINHORN-STOLL, U.; KUNZEK, H. The influence of the storage conditions heat and humidity on conformation, state transitions and degradation behaviour of dried pectins. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 23, n. 3, p. 856–866, May 2009.

FERNANDES, R. V. de B. et al. Microencapsulation of Rosemary essential oil: characterization of particles. **Drying Technology**, New York v. 31, n. 11, p. 1245–1254, 2013.

FERNANDES, R. V. de B. et al. Physical and chemical properties of encapsulated rosemary essential oil by spray drying using whey protein-inulin blends as carriers. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 49, n. 6, p. 1522–1529, June 2014.

FERNANDES, R. V. de B.; BORGES, S. V.; BOTREL, D. A. Influence of spray drying operating conditions on microencapsulated rosemary essential oil properties. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 33, p. 171–178, 2013.

FERNANDES, R. V. de B.; BORGES, S. V.; BOTREL, D. A. Gum

arabic/starch/maltodextrin/inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil. **Carbohydrate polymers**, Barking, v. 101, p. 524–32, Jan. 2014.

FERRARI, C. C.; GERMER, S. P. M.; DE AGUIRRE, J. M. Effects of Spray-Drying Conditions on the Physicochemical Properties of Blackberry Powder. **Drying Technology**, New York, v. 30, n. July 2013, p. 154–163, 2012.

FRASCARELI, E. C. et al. Physicochemical properties of coffee oil microcapsules produced by spray drying. In: JORNADAS INTERNACIONAIS SOBRE AVANÇOS NA TECNOLOGIA DE FILMES E COBERTURAS FUNCIONAIS EM ALIMENTOS, 3., 2011, Campinas. **Anais...** Campinas: UNICAMP, 2011.

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 and Technology**, Oxford, v. 47, n. 5, p. 1044–1054, May 2012a.

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

FUCHS, M. et al. Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidised bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 75, n. 1, p. 27–35, July 2006.

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

GHARSALLAOUI, A. et al. Pea (*Pisum sativum*, L.) Protein Isolate Stabilized Emulsions: A Novel System for Microencapsulation of Lipophilic Ingredients by Spray Drying. **Food and Bioprocess Technology**, New York, v. 5, n. 6, p. 2211–2221, Aug. 2012.

GOUIN, S. Microencapsulation: Industrial appraisal of existing technologies and trends. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 15, n. 7-8, p. 330–347, July/Aug. 2004.

GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G. A method for pomegranate seed

application in food industries: Seed oil encapsulation. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 90, n. 4, p. 639–652, Oct. 2012.

GÜLÇİN, İ.; ELMASTAŞ, M.; ABOUL-ENEIN, H. Y. Antioxidant activity of clove oil – A powerful antioxidant source. **Arabian Journal of Chemistry**, [Philadelphia], v. 5, n. 4, p. 489–499, Oct. 2012.

HİJO, A. A. C. T. et al. Physical and Thermal Properties of Oregano (*Origanum vulgare* L.) Essential Oil Microparticles. **Journal of Food Process Engineering**, Westport, v. 38, n. 1, p. 1-10, Feb. 2015.

HOGAN, S. A. et al. Emulsification and microencapsulation properties of sodium caseinate/carbohydrate blends. **International Dairy Journal**, Barking, v. 11, n. 3, p. 137–144, 2001.

JAFARI, S. M. et al. Encapsulation Efficiency of Food Flavours and Oils during Spray Drying. **Drying Technology**, New York v. 26, n. 7, p. 816–835, 2008.

JAFARI, S. M.; BEHESHTI, P.; ASSADPOUR, E. Rheological behavior and stability of D-limonene emulsions made by a novel hydrocolloid (Angum gum) compared with Arabic gum. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 109, n. 1, p. 1–8, Mar. 2012.

JAFARI, S. M.; HE, Y.; BHANDARI, B. Production of sub-micron emulsions by ultrasound and microfluidization techniques. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 82, n. 4, p. 478–488, Oct. 2007.

JANISZEWSKA, E. Microencapsulated beetroot juice as a potential source of betalain. **Powder Technology**, Lausanne, v. 264, p. 190–196, Sept. 2014.

JANISZEWSKA, E.; WITROWA-RAJCHERT, D. The influence of powder morphology on the effect of rosemary aroma microencapsulation during spray drying. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 44, n. 12, p. 2438–2444, Dec. 2009.

JIANG, W. et al. Thermal analysis of the oxidation of natural graphite-effect of particle size. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 351, n. 1-2, p. 85–93, June 2000.

JINAPONG, N.; SUPHANTHARIKA, M.; JAMNONG, P. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed

agglomeration. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 84, n. 2, p. 194–205, Jan. 2008.

JIROVETZ, L. et al. Aroma compound analysis of Piper nigrum and Piper guineense essential oils from Cameroon using solid-phase microextraction-gas chromatography, solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry and olfactometry. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam v. 976, n. 1-2, p. 265–275, Nov. 2002.

KAUSHIK, V.; ROOS, Y. H. Limonene encapsulation in freeze-drying of gum Arabic-sucrose-gelatin systems. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 40, n. 8, p. 1381–1391, Oct. 2007.

KRISHNAN, S.; BHOSALE, R.; SINGHAL, R. S. Microencapsulation of cardamom oleoresin: Evaluation of blends of gum arabic, maltodextrin and a modified starch as wall materials. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 61, n. 1, p. 95–102, July 2005.

KRISHNAN, S.; KSHIRSAGAR, A. C.; SINGHAL, R. S. The use of gum arabic and modified starch in the microencapsulation of a food flavoring agent. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 62, n. 4, p. 309–315, Dec. 2005.

LABUZA, T. P. **Moisture sorption: practical aspects of isotherm measurement and use**. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, 1984.

LEONG, T. S. H. et al. Minimising oil droplet size using ultrasonic emulsification. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, n. 6, p. 721–727, Aug. 2009.

LI, X. et al. Rheological study of gum arabic solutions: Interpretation based on molecular self-association. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 23, n. 8, p. 2394–2402, Dec. 2009.

LIU, X.-D. et al. Microencapsulation of Emulsified Hydrophobic Flavors By Spray Drying. **Drying Technology**, New York v. 19, n. 7, p. 1361–1374, 2001.

MADENE, A. et al. Flavour encapsulation and controlled release - A review. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 41, n. 1, p. 1–21, Jan. 2006.

MASON, T. The uses of ultrasound in food technology. **Ultrasonics**

Sonochemistry, Oxford, v. 3, n. 3, p. S253–S260, Nov. 1996.

MASTERS, K. **Spray drying handbook**. 5 ed. London: Longman Scientific & Technical, 1991.

MAZLOOM, A.; FARHADYAR, N. Producing oil in water nano-emulsion by ultrasonication for spray drying encapsulation. **Researcher**, Richmond Hill, v. 6, n. 4, p. 32–36, Apr. 2014.

MAZZAFERA, P. Efeito alelopático do extrato alcoólico do cravo-da-índia e eugenol. **Revista Brasileira de Botânica**, São Paulo, v. 26, n. 2, p. 231–238, June 2003.

MCCLEMENTS, D. J. Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Rotan, v. 47, n. 7, p. 611–649, 2007.

MIRANDA, C. A. S. F. de. **Atividade antioxidante de óleos essenciais de folhas de diversas plantas**. 2010. 151p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 66, n. 4, p. 513–518, Feb. 2005.

MONGENOT, N.; CHARRIER, S.; CHALIER, P. Effect of Ultrasound Emulsification on Cheese Aroma Encapsulation by Carbohydrates. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 48, n. 3, p. 861–867, Mar. 2000.

MOTHÉ, C.; RAO, M. Rheological behavior of aqueous dispersions of cashew gum and gum arabic: effect of concentration and blending. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 13, n. 6, p. 501–506, Nov. 1999.

MOTHÉ, C. G.; RAO, M. A. Thermal Behavior of Gum Arabic in Comparison With Cashew Gum. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 357-358, p. 9–13, Aug. 2000.

NOGUEIRA, R. I. et al. Microencapsulation of Bioactive Compounds From Pomegranate (*Punica granatum* L) Juice Using Spray Drying. In: EUROPEAN DRYING CONFERENCE, 3., 2011, Palma. **Anais...** Palma: University of the Balearic Islands, 2011. p. 26–28

OSORIO, C. et al. Microencapsulation by Spray-Drying of Anthocyanin Pigments from Corozo (*Bactris guineensis*) Fruit. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 58, n. 11, p. 6977–6985, June 2010.

OSORIO, C.; FORERO, D. P.; CARRIAZO, J. G. Characterisation and performance assessment of guava (*Psidium guajava* L.) microencapsulates obtained by spray-drying. **Food Research International**, Barking, v. 44, n. 5, p. 1174–1181, June 2011.

PARIZE, A. L. et al. Microencapsulation of the natural urucum pigment with chitosan by spray drying in different solvents. **African Journal of Biotechnology**, [S.l.], v. 7, n. 17, p. 3107–3114, Sept. 2008.

PARTANEN, R. et al. Effect of relative humidity on oxidation of flaxseed oil in spray dried whey protein emulsions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 56, n. 14, p. 5717–5722, July 2008.

PEREIRA, T. **Microencapsulação do óleo eugenol pelo método de spray drying**. 2007. 47 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

POTHAKAMURY, U. R.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Fundamental aspects of controlled release in foods. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 6, n. 12, p. 397–406, Dec. 1995.

RÁMIREZ, M. et al. Drop Size Distribution Bimodality and Its Effect on O/W Emulsion Viscosity. **Journal of Dispersion Science and Technology**, New York, v. 23, n. 1-3, p. 309–321, May 2002.

RANA, I. S.; RANA, A. S.; RAJAK, R. C. Evaluation of antifungal activity in essential oil of the *Syzygium aromaticum* (L.) by extraction, purification and analysis of its main component eugenol. **Brazilian Journal of Microbiology**, São Paulo, v. 42, n. 4, p. 1269–1277, Oct./Dec. 2011.

RAWAT, N.; KUMAR, M. S.; MAHADEVAN, N. Solubility: Particle Size Reduction is a Promising Approach to Improve the Bioavailability of Lipophilic Drugs. **International Journal of Recent Advances in Pharmaceutical Research**, [S.l.], v. 1, p. 8–18, Jan. 2011.

RÉ, M. Microencapsulation by spray drying. **Drying Technology**, New York, v. 16, n. 6, p. 1195–1236, 1998.

- SANTOS, A. B.; GROSSO, C. R. F.; FÁVARO-TRINDADE, C. S.
Funcionalidade da oleoresina de páprica microencapsulada em goma-arábica e amido de arroz/gelatina. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 41, n. 2, p. 351–354, Feb. 2006.
- SANTURIO, J. M. et al. Atividade antimicrobiana dos óleos essenciais de orégano, tomilho e canela frente a sorovares de *Salmonella enterica* de origem avícola. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, n. 3, p. 803–808, Jun. 2007.
- SCOPEL, R. et al. Supercritical fluid extraction from *Syzygium aromaticum* buds: Phase equilibrium, mathematical modeling and antimicrobial activity. **Journal of Supercritical Fluids**, New York, v. 92, p. 223–230, Aug. 2014.
- SHAHIDI, F.; HAN, X. Q. Encapsulation of food ingredients. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Rotan, v. 33, n. 6, p. 501–547, 1993.
- SHU, B. et al. Study on microencapsulation of lycopene by spray-drying. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 76, n. 4, p. 664–669, Oct. 2006.
- SILVA, E. K. et al. Ultrasound-assisted formation of annatto seed oil emulsions stabilized by biopolymers. **Food hydrocolloids**, Oxford, v. 47, p. 1–13, May 2015.
- SILVA, E. K.; MEIRELES, M. A. A. Influence of the degree of inulin polymerization on the ultrasound-assisted encapsulation of annatto seed oil. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 133, p. 578–586, Nov. 2015.
- SILVA, V. M.; VIEIRA, G. S.; HUBINGER, M. D. Influence of different combinations of wall materials and homogenisation pressure on the microencapsulation of green coffee oil by spray drying. **Food Research International**, Barking, v. 61, p. 132–143, July 2014.
- SILVESTRI, J. D. F. et al. Perfil da composição química e atividades antibacteriana e antioxidante do leo essencial do cravo-da-ndia (*Eugenia caryophyllata* Thunb.). **Revista Ceres**, Viçosa, MG, v. 57, n. 5, p. 589–594, set./out. 2010.
- SOOTTITANTAWAT, A. et al. Microencapsulation by Spray Drying: Influence of Emulsion Size on the retention of volatile compounds. **Food Engineering and Physical Properties**, [S.l.], v. 68, n. 7, p. 2256–2262, 2003.

SPARKS, R. E. **Microencapsulation in encyclopedia of chemical technology**. 3.ed. New York: Kik Othmer, 1990. v. 15.

SUAVE, J. et al. Microencapsulação: Inovação em diferentes áreas. **Revista Saúde e Ambiente**, Cuiabá, v. 7, n. 2, p. 2006, dez. 2006.

TANG, S. Y.; SHRIDHARAN, P.; SIVAKUMAR, M. Impact of process parameters in the generation of novel aspirin nanoemulsions--comparative studies between ultrasound cavitation and microfluidizer. **Ultrasonics sonochemistry**, Oxford, v. 20, n. 1, p. 485–97, Jan. 2013.

TONON, R. V. et al. Physicochemical and morphological characterisation of açai (*Euterpe oleracea* Mart.) powder produced with different carrier agents. **International Journal of Food Science & Technology**, Oxford, v. 44, n. 10, p. 1950–1958, 2009a.

TONON, R. V. et al. Water sorption and glass transition temperature of spray dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 94, n. 3-4, p. 215–221, Oct. 2009b.

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleracea* Mart.) powder produced by spray drying. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 88, n. 3, p. 411–418, 2008.

TONTUL, I.; TOPUZ, A. Influence of emulsion composition and ultrasonication time on flaxseed oil powder properties. **Powder Technology**, Lausanne, v. 264, p. 54–60, Sept. 2014.

TSAMI, E.; KROKIDA, M. K.; DROUZAS, A. E. Effect of drying method on the sorption characteristics of model fruit powders. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 38, n. 4, p. 381–392, Dec. 1998.

TURASAN, H.; SAHIN, S.; SUMNU, G. Encapsulation of rosemary essential oil. **LWT - Food Science and Technology**, London, Nov. 2015.

TURCHIULI, C. et al. Use of different supports for oil encapsulation in powder by spray drying. **Powder Technology**, Lausanne, v. 255, p. 103–108, Mar. 2014.

TURCHIULI, C. et al. Production of fine emulsions at pilot scale for oil

compounds encapsulation. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 115, n. 4, p. 452–458, Apr. 2013.

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

VAIDYA, S.; BHOSALE, R.; SINGHAL, R. S. Microencapsulation of Cinnamon Oleoresin by Spray Drying Using Different Wall Materials. **Drying Technology**, New York v. 24, n. 8, p. 983–992, July 2006.

VERCET, A. et al. The effects of manothermosonication on tomato pectic enzymes and tomato paste rheological properties. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 53, n. 3, p. 273–278, July 2002.

WALTON, D. E. E.; MUMFORD, C. J. J. The Morphology of Spray-Dried Particles. **Chemical Engineering Research and Design**, Elmsford, v. 77, n. 5, p. 442–460, July 1999.

WANG, Y. et al. Micro-encapsulation and stabilization of DHA containing fish oil in protein-based emulsion through mono-disperse droplet spray dryer. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 175, p. 74–84, Apr. 2016.

WESSELINGH, J. A.; KILL, S.; VIGILD, M. E. **Design and development of biological, chemical, food and pharmaceutical products**. West Sussex: J. Wiley, 2007.

WHORTON, C. Factors influencing volatile release from encapsulation matrices. In: RISCH, S. J.; REINECCIUS, G. A. (Ed.). **Encapsulation and Controlled Release of food Ingredients**. Washington: American Chemical Society, 1995. p. 134–142.

WU, H.; HULBERT, G.; MOUNT, J. Effects of ultrasound on milk homogenization and fermentation with yogurt starter. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Amsterdam, v. 1, n. 3, p. 211–218, Sept. 2000.

ZANALONI, E. Uso de gelificantes y espesantes en heladería. **Heladeria Panaderia Latinoamericana**, Buenos Aires, v. 19, n. 107, p. 39-46, 1992.

ZILBERBOIM, R.; KOPELMAN, I. J.; TALMON, Y. Microencapsulation by a Dehydrating Liquid: a Microstructural Study by Scanning Electron

Microscopy. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 51, p. 1307-1310, Sept. 1986.

ZOHURIAAN, M. J.; SHOKROLAHI, F. Thermal studies on natural and modified gums. **Polymer Testing**, Essex, v. 23, n. 5, p. 575-579, Aug. 2004.

ANEXOS

ANEXO A – Curva de calibração para o óleo essencial de cravo-da-índia

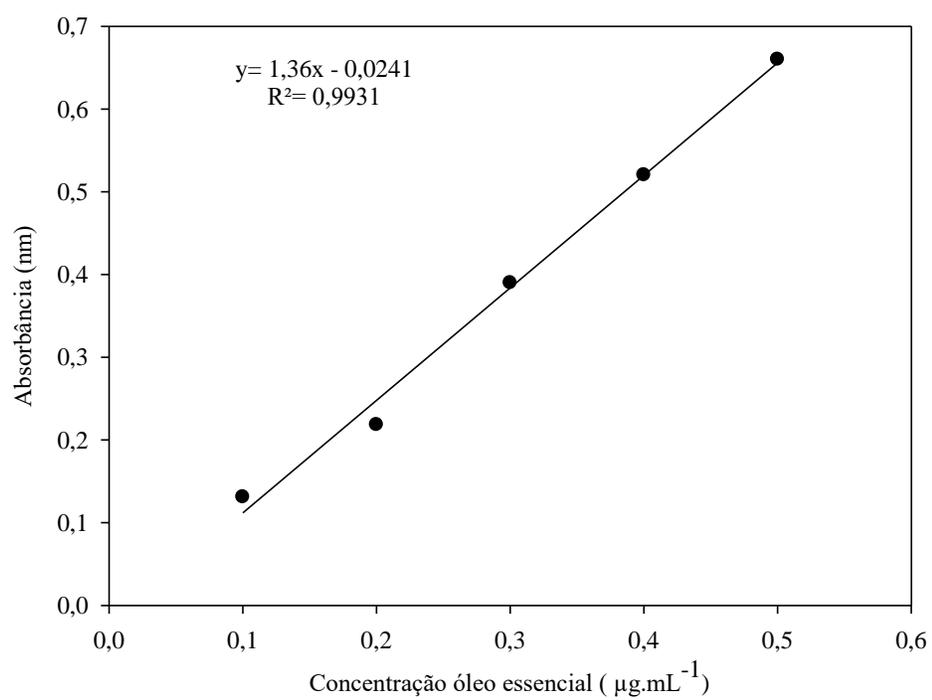


Figura- Curva de calibração para o óleo essencial de cravo-da-índia a 241 nm.

ANEXO B – Análise de variância das variáveis em estudo.

Tabela 11-Análise variância para diâmetro (D32) das emulsões.

FV	GL	SQ	QM	F cal	P-valor
Proporção GA-MD (%)	4	2103.665	525.916	144.050	0.000
Processo de homogeneização	1	782.188	782.188	214.244	0.000
Interação	4	174.048	43.512	11.918	0.000
Erro	4990	18218.157	3.650		
TOTAL	4999	21278.060			

GA: goma arábica; MD: maltodextrina; FV: fonte de variação; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio.

Tabela 12- Análise de variância para a viscosidade das emulsões.

FV	GL	SQ	QM	F cal	P-valor
Proporção GA-MG (%)	4	447187.588	111796.897	26280.771	0.0000
Processo de homogeneização	1	26755.157	26755.157	6289.496	0.0000
Interação	4	32310.483	8077.620	1898.855	0.0000
Erro	110	467.933	4.253		
TOTAL	119	506721.163			

GA: goma arábica; MD: maltodextrina; FV: fonte de variação; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio.

Tabela 13- Análise de variância para tamanho da partícula [D(4,2)].

FV	GL	SQ	QM	F cal	P-valor
Proporção GA-MD (%)	4	306.655	525.916	76.663	0.000
Processo de homogeneização	1	2.916	782.188	2.916	0.0001
Interação	4	8.560	43.512	2.140	0.000
Erro	20	2.364	3.650		
TOTAL	29	320.497	0.118234		

GA: goma arábica; MD: maltodextrina; FV: fonte de variação; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio.

Tabela 14- Análise de variância para o *span* das partículas.

FV	GL	SQ	QM	F cal	P-valor
Proporção GA-MD (%)	4	9.148	2.287	506.138	0.000
Processo de homogeneização	1	2.333	2.333	516.433	0.000
Interação	4	0.768	0.192	42.525	0.000
Erro	20	0.0903	3.650	34	
TOTAL	29	12.340	0.004		

GA: goma arábica; MD: maltodextrina; FV: fonte de variação; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio.

Tabela 15- Análise de variância para umidade.

FV	GL	SQ	QM	F cal	P-valor
Proporção GA-MD (%)	4	7.269	1.817	20.241	0.000
Processo de homogeneização	1	20.447	20.447	227.745	0.000
Interação	4	1.665	0.416	4.637	0.0082
Erro	20	1.795	0.0897		
TOTAL	29	31.177			

GA: goma arábica; MD: maltodextrina; FV: fonte de variação; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio.

Tabela 16- Análise de variância para a molhabilidade.

FV	GL	SQ	QM	F cal	P-valor
Proporção GA-MD (%)	4	47313.219	11828.304	16.972	0.000
Processo de homogeneização	1	25164.502	25164.502	36.108	0.000
Interação	4	3324.062	831.015	1.192	0.3446
Erro	20	13938.442	696.922		
TOTAL	29	89740.228			

GA: goma arábica; MD: maltodextrina; FV: fonte de variação; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio.

Tabela 17- Análise de variância para a solubilidade.

FV	GL	SQ	QM	F cal	P-valor
Proporção GA-MD (%)	4	184.024	46.006	4.615	0.0084
Processo de homogeneização	1	152.372	152.372	15.285	0.0009
Interação	4	116.681	29.170	2.926	0.0468
Erro	20	199.376	9.968		
TOTAL	29	652.453			

GA: goma arábica; MD: maltodextrina; FV: fonte de variação; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio.

Tabela 18-Análise de variância para a higroscopicidade.

FV	GL	SQ	QM	F cal	P-valor
Proporção GA-MD (%)	4	120.854	30.213	41.669	0.0000
Processo de homogeneização	1	14.077	14.077	19.415	0.0003
Interação	4	3.669	0.917	1.265	0.3165
Erro	20	14.501	0.725		
TOTAL	29	153.102			

GA: goma arábica; MD: maltodextrina; FV: fonte de variação; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio.

Tabela 19-Análise de variância para a densidade da partícula.

FV	GL	SQ	QM	F cal	P-valor
Proporção GA-MD (%)	4	0.160	0.0402	1298.224	0.0000
Processo de homogeneização	1	0.007	0.008	245.466	0.0000
Interação	4	0.009	0.002	77.036	0.0000
Erro	20	0.001	0.002		
TOTAL	29	0.178			

GA: goma arábica; MD: maltodextrina; FV: fonte de variação; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio.

Tabela 20-Análise de variância para densidade do leito.

FV	GL	SQ	QM	F cal	P-valor
Proporção GA-MD (%)	4	0.006	0.002	14.021	0.0000
Processo de homogeneização	1	0.000	0.000	0.696	0.4139
Interação	4	0.004	0.001	8.553	0.0003
Erro	20	0.002	0.000		
TOTAL	29	0.013			

GA: goma arábica; MD: maltodextrina; FV: fonte de variação; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio.

Tabela 21-Análise de variância para densidade compactada.

FV	GL	SQ	QM	F cal	P-valor
Proporção GA-MD (%)	4	0.009	0.002	5.685	0.0032
Processo de homogeneização	1	0.002	0.002	4.123	0.0558
Interação	4	0.006	0.002	3.934	0.0163
Erro	20	0.008	0.000		
TOTAL	29	0.025			

GA: goma arábica; MD: maltodextrina; FV: fonte de variação; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio

Tabela 22-Análise de variância para a eficiência de encapsulação.

FV	GL	SQ	QM	F cal	P-valor
Proporção GA-MD (%)	4	4571.231	1142.807	541.334	0.0000
Processo de homogeneização	1	0.318	0.318	0.151	0.7018
Interação	4	468.078	117.019	55.431	0.0000
Erro	20	42.221	2.111		
TOTAL	29	5081.850			

GA: goma arábica; MD: maltodextrina; FV: fonte de variação; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio.