



**HUGO JUNIOR BARBOZA DE SOUZA**

**AVALIAÇÃO DE BLENDA POLIMÉRICAS NA  
MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO  
ESSENCIAL DE LARANJA DOCE**

**LAVRAS - MG**

**2016**

**HUGO JUNIOR BARBOZA DE SOUZA**

**AVALIAÇÃO DE BLENDS POLIMÉRICAS NA  
MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA DOCE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Engenharia de Biomateriais, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Diego Alvarenga Botrel

Orientador

Profa. Dra. Soraia Vilela Borges

Coorientador

**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).**

Souza, Hugo Junior Barboza de.

Avaliação de blendas poliméricas na microencapsulação de óleo  
essencial de laranja doce / Hugo Junior Barboza de Souza. – Lavras :  
UFLA, 2016.

123 p. : il.

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

Orientador: Diego Alvarenga Botrel.

Bibliografia.

1. Goma arábica. 2. Nanofibrilas de celulose. 3. Micropartículas.  
I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

**HUGO JUNIOR BARBOZA DE SOUZA**

**AVALIAÇÃO DE BLENDS POLIMÉRICAS NA  
MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA DOCE**

**EVALUATION OF POLYMER BLENDS IN THE  
MICROENCAPSULATION OF SWEET ORANGE ESSENCIAL OIL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Engenharia de Biomateriais, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 15 de agosto de 2016.

Profa. Dra. Soraia Vilela Borges UFLA

Prof. Dr. Evandro Galvão Tavares Menezes UFV

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli UFLA

Prof. Dr. Diego Alvarenga Botrel  
Orientador

**LAVRAS – MG**

**2016**

**AGRADEÇO E DEDICO À DEUS**

Meus amados pais, Maria do Socorro e Hugo Luiz de Souza

Aos meus irmãos, Johnny Willy e Arianne Nayara,

Minha madrinha Alzenir Barboza.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por confortar meu coração nas horas mais difíceis que passei longe da minha família e das coisas que eu tive que abdicar para lutar por dias melhores; por me fazer refletir nas horas em que a minha cabeça pensava em desistir; e por ter colocado no meu caminho pessoas maravilhosas, que foram mesmo sem saber, amigos de verdade;

Aos meus pais, minha mãe, Dona Socorro e meu pai Hugo Luiz, por terem sido a ponte que sempre me ligou aos meus objetivos. Com certeza não teria consigo sem vocês comigo até hoje;

Aos meus irmãos, Arianne Nayara e Jhonny Willy pela atenção e ajuda imediata sempre que precisei;

Áo Professor Diego Botrel, por ter me ajudado em tudo que precisei do início ao fim do curso; pela amizade, ensinamentos e compreensão;

À Professora Soraia Borges, pelo entusiasmo, ideias, seu jeito alegre de ensinar e encarar a vida, pela motivação e ajuda nas horas que precisei;

À Universidade Federal de Lavras e aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Ciência dos Alimentos e Engenharia de Biomateriais, pelas contribuições e todos os ensinamentos concebidos;

Ás minhas grandes amigas, Regiane Fernandes e Yasmim Fernanda, por terem me ajudado muito ao longo deste trabalho, pela companhia, risadas e toda amizade; ao amigo Gerson, por ter me ajudado a entender o funcionamento do secador, e ao Pedro, pelas contribuições para conclusão deste trabalho, companheirismo, gargalhadas e amizade;

Aos membros da banca examinadora, Dra. Soraia Vilela Borges, Dr, Evandro Galvão Tavares Menezes e Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli, pelas contribuições no trabalho e aos técnicos do Departamento de Ciência do alimentos;

A CAPES, por ter custeado minhas despesas durante os dois anos de curso.

Ao meu amigo, Rodrigo Nobre, por ter mostrado a possibilidade de fazer esse curso de mestrado na UFLA, e por ter me acolhido e ajudado durante esses anos aqui em Lavras, Valeu mesmo Loucura!!

As minhas amigas Gleyca Fernandes, Ana Catarina, Athalita Piva, Bruno, Madson e Arlila, pelas descontrações nos finais de semana, almoços, festas, conversas e por terem compartilhado muitas das vezes, frustrações decorrentes da grande distância de casa;

Meu muito obrigado a todos!!

“O que você sabe não tem valor,  
O valor está no que você faz com o que sabe”.  
(Bruce Lee)

## RESUMO

O método de spray drying é muito utilizado na indústria de alimentos para proteger compostos bioativos, auxiliando na preservação das suas propriedades e facilitando a sua aplicação. O principal objetivo deste estudo foi avaliar a combinação de diferentes blendas poliméricas na encapsulação do óleo essencial de laranja doce e as características das microcápsulas estabilizadas com a técnica de secagem por atomização, utilizando-se goma arábica, maltodextrina e nanofibrilas de celulose como agentes encapsulantes. As misturas de encapsulantes foram avaliadas quanto a sua eficiência e propriedades físicas, utilizando-se delineamento inteiramente casualizado, com três repetições. Houve influência da substituição parcial da goma arábica por maltodextrina, bem como a adição da nanofibrilas de celulose na retenção de voláteis e características das micropartículas contendo óleo essencial de laranja doce produzidas por spray drying. Os resultados obtidos no primeiro artigo, revelaram que as blendas contendo nanofibrilas de celulose apresentaram melhores resultados para retenção de voláteis, com aumento de 18,18% em comparação com as blendas sem celulose, bem como, para cinética de liberação nas duas temperaturas estudadas 25°C e 45°C, apresentando maior liberação inicial e final de (25 e 54%) respectivamente. O segundo artigo mostrou que a presença de nanofibrilas de celulose proporcionou redução da umidade de equilíbrio das micropartículas nos valores intermediários de atividade de água, bem como, melhorou a estabilidade térmica do pó durante o terceiro estágio de degradação, apresentando menor perda de massa (54%) na faixa de temperatura de 290°C à 335°C quando comparadas com as blendas sem a sua adição, que mostraram perda de massa de (60%) em faixa de temperatura de 270°C à 315°C. Estes resultados apresentam informações relevantes que possibilitam maiores estudos no desenvolvimento de blendas poliméricas contendo nanofibrilas de celulose como material otimizador quando associada com outros polímeros de carboidratos, como goma arábica e maltodextrina nas propriedades de retenção e estabilidade de microcapsulas contendo óleo essencial produzidas pelo processo de spray drying. As blendas contendo goma arábica, maltodextrina e nanofibrilas de celulose apresentam potencial em atuar como encapsulantes eficientes na microencapsulação de óleo essencial de laranja doce pelo processo de spray drying.

**Palavras-chave:** Goma arábica. Maltodextrina. Secagem por atomização. Nanofibrilas de celulose.



## ABSTRACT

The spray drying method is widely used in the food industry to protect bioactive compounds, assisting in the preservation of their properties and facilitating their application. The main aim of this study was to evaluate the combination of different polymer blends in the encapsulation of sweet orange essential oil and the characteristics of the microparticles stabilized with the spray drying technique, using gum arabic, maltodextrin and cellulose nanofibrils as encapsulating agents. The mixtures of encapsulants were evaluated for their efficiency and physical properties, using a completely randomized design with three repetitions. There was influence of the partial replacement of gum arabic by maltodextrin, and the addition of cellulose nanofibrils in retaining volatiles and characteristics of the microparticles containing the essential oil produced by spray drying. The results in the first article showed that the blends containing cellulose nanofibrils had better results for retaining volatiles, with an increase of 18.18% compared to blends without cellulose, as well as for kinetic release in both studied temperatures 25°C and 45°C, with higher initial and final release (25 and 54%) respectively. The second article showed that the presence of cellulose nanofibrils provided a reduction of equilibrium moisture of the microparticles in the intermediate values of water activity and improved thermal stability of the powder during the third stage of degradation, with less weight loss (54 %) at a temperature range of 290°C to 335°C when compared to blends without their addition, which showed weight loss (60%) at a temperature range of 270°C to 315°C in. These results show relevant information to enable further studies on the development of polymer blends comprising cellulose nanofibrils as a secondary material when combined with other carbohydrate polymers, such as gum arabic and maltodextrin in the properties of retention and microparticles stability containing essential oil produced by the spray drying process. The blends containing gum arabic, maltodextrin and cellulose nanofibrils have the potential to act as efficient encapsulants in the microencapsulation of essential oils by spray drying process.

**Keywords:** Gum arabic. Maltodextrin. Spray drying. Cellulose nanofibrils.

## LISTA DE FIGURAS

### PRIMEIRA PARTE

Figura 1 - Diferentes tipos de estruturas de micropartículas. ....	18
Figura 2 - Estrutura molecular da goma arábica. ....	23
Figura 3 - Estrutura da maltodextrina.....	25
Figura 4 - Estrutura química da celulose. ....	26
Figura 5 - Diagrama esquemático do processo de spray drying. ....	31

### SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

#### ARTIGO 1

Figura 1 Relação entre a viscosidade aparente e taxa de deformação dos diferentes tratamentos à temperatura de 25°C. ....	61
Figura 2 Microscopia ótica das gotas da emulsão contendo óleo essencial de laranja e os seguintes materiais de parede: goma arábica GA - (A), goma arábica/maltodextrina GA/MD (3:1) - (B), goma arábica/maltodextrina GA/MD (1:1) - (C), goma arábica GA/NFC - (D), goma arábica/maltodextrina GA/MD (3-1) NFC - (E), e goma arábica/maltodextrina GA/MD (1:1) NFC - (F).....	64
Figura 3 Microscopia eletrônica de varredura das microcapsulas contendo óleo essencial de laranja. doce. contendo os seguintes materiais de parede: goma arábica GA - (A), goma arábica/maltodextrina GA/MD (3:1) - (B), goma arábica/maltodextrina GA/MD (1:1) - (C), goma arábica GA/NFC - (D), goma arábica/maltodextrina GA/MD (3-1) NFC - (E), e goma arábica/maltodextrina GA/MD (1:1) NFC - (F).....	70

Figura 4	Liberação controlada dos tratamentos sem e com nanofibrilas de celulose, respectivamente, onde: goma arábica - GA, goma arábica e maltodextrina - GA/MD; nanofibrilas de celulose - NFC, em temperatura constante de 25 e 45°C .....	74
Figura 5	Modelo ajustado para o tratamento GA/NFC nas temperaturas de 25 e 45°C.....	77

## ARTIGO 2

Figura 1	Relação entre a tensão de cisalhamento e taxa de deformação dos diferentes tratamentos à temperatura de 25°C. ....	103
Figura 2	Isotermas de adsorção de umidade das micropartículas utilizando os seguintes materiais de parede: goma arábica (GA) e maltodextrina (MD) em diferentes concentrações, ajustadas pelo modelo de GAB, em temperatura de 25°C. Onde: ● GA; ▲ GA/MD (3:1) e ■ GA/MD (1:1) .....	109
Figura 3	Isotermas de adsorção de umidade das micropartículas utilizando os seguintes materiais de parede: goma arábica (GA), maltodextrina (MD) e celulose nanofibrilada (NFC) em diferentes concentrações, ajustadas pelo modelo de GAB, em temperatura de 25°C. Onde: ● GA/NFC; ▲ GA/MD (3:1) NFC e ■ GA/MD (1:1) NFC .....	109
Figura 4	Difratograma de raio-X para o pó produzido usando os encapsulantes estudados .....	111
Figura 5	Termogramas TGA e DTGA das micropartículas contendo óleo essencial de laranja doce, produzidas com os materiais de parede: goma arábica (GA), maltodextrinas (MD) e nanofibrilas de celulose (NFC), com identificação das temperaturas de degradação em cada estágio.....	114

Figura 6 Microscopia eletrônica de varredura das microcapsulas contendo óleo essencial de laranja doce com os seguintes materiais de parede: goma arábica GA - (A), goma arábica/maltodextrina GA/MD (3:1) - (B), goma arábica/maltodextrina GA/MD (1:1) - (C), goma arábica GA/NFC - (D), goma arábica/maltodextrina GA/MD (3-1) NFC - (E), e goma arábica/maltodextrina GA/MD (1:1) NFC - (F). ..... 116

## LISTA DE TABELAS

### SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

#### ARTIGO 1

Tabela 1 Delineamento experimental para as misturas dos biopolímeros de parede .....	52
Tabela 2 Parâmetros reológicos obtidos para os diferentes tratamentos.....	60
Tabela 3 Médias e desvios padrão para caracterização da emulsão e das micropartículas contendo óleo de laranja doce .....	63
Tabela 4 Diâmetros médios das micropartículas nas seis formulações contendo óleo essencial de laranja doce .....	72
Tabela 5 Valores previstos dos coeficientes e parâmetros estatísticos de ajuste dos modelos Higuchi e Korsmeyer-Peppas para as partículas obtidas em diferentes tratamentos .....	76

#### ARTIGO 2

Tabela 1 Delineamento experimental para as misturas dos biopolímeros de parede .....	98
Tabela 2 Capacidade de carregamento (CC%) das microcapsulas em diferentes concentrações de material de parede .....	105
Tabela 3 Valores de umidade de equilíbrio encontrados para as microcápsulas em ambientes com diferentes atividades de água .....	107
Tabela 4 Valores estimados dos coeficientes e parâmetros estatísticos de ajuste dos modelos GAB, Halsey, Smith e Oswin para os materiais em pó obtidos nos diferentes tratamentos.....	108

## SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE .....	15
1 INTRODUÇÃO .....	15
2 REFERENCIAL TEÓRICO .....	17
2.1 Microencapsulação .....	17
2.2 Óleos essenciais .....	19
2.3 Encapsulantes .....	21
2.4 Nanofibrilas de celulose .....	25
2.5 Blendas poliméricas .....	28
2.6 Spray Drying .....	29
3 CONSIDERAÇÕES GERAIS .....	33
REFERÊNCIA .....	35
SEGUNDA PARTE - ARTIGOS .....	43
ARTIGO 1 USO DE BLENDA POLIMÉRICAS ADICIONADAS DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE NA MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA DOCE ( <i>Citrus sinensis</i> ) E ESTUDO DE LIBERAÇÃO CONTROLADA .....	43
ARTIGO 2 PROPRIEDADES HIGROSCÓPICAS, TÉRMICAS E ESTRUTURAS DE MICROPARTÍCULAS CONTENDO ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA DOCE ( <i>Citrus sinensis</i> ) ADICIONADAS DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE ..	89
CONCLUSÃO GERAL .....	123

## PRIMEIRA PARTE

### 1 INTRODUÇÃO

A crescente aplicação de materiais bioativos na indústria alimentícia, cosmética, farmacêutica entre outras, associado à instabilidade dos componentes voláteis, torna necessário à utilização de técnicas de microencapsulação capazes de oferecer proteção contra condições ambientais como calor, umidade, ar, enzimas e pH. A microencapsulação é um processo físico no qual um filme ou camada polimérica é formada com o objetivo de envolver sólidos, líquidos ou gases, reduzindo a volatilização e reações oxidativas, aumentando a vida útil do material encapsulado.

O material encapsulante adequado é escolhido com base na técnica de encapsulação empregada, tipo de material de núcleo ou composto bioativo, custo, estabilidade durante o armazenamento e aplicabilidade final. Esta técnica envolve basicamente quatro etapas: preparação da emulsão, homogeneização, atomização e desidratação das gotículas atomizadas.

A exposição de compostos bioativos a condições extremas de temperatura, umidade e oxigênio leva à decomposição dessas substâncias. Desta forma, a ciência de microencapsulação tem sido estudada e empregada para evitar a perda desses componentes voláteis.

Entre os diferentes métodos de estabilização de microcápsulas, o mais utilizado na indústria de alimentos é a secagem por spray drying, na qual promove rápida secagem das partículas atomizadas, causa menores danos à compostos voláteis ou termossensíveis, é um método flexível e econômico quando comparado à outros processos de estabilização de microcápsulas, permite controlar o tamanho das partículas, bem como, viabiliza maior concentração do composto bioativo no interior da microcápsula.

O óleo essencial de laranja é amplamente utilizado em produtos alimentícios, farmacêuticos e cosméticos devidos aos seus constituintes químicos responsáveis pelo sabor e aroma característicos.

Neste cenário, o objetivo deste trabalho foi avaliar as combinações de diferentes materiais biopoliméricos na eficiência de microencapsulação do óleo essencial de laranja doce e nas propriedades dos pós produzidos através da secagem por spray drying, aplicando como agentes encapsulantes goma arábica, maltodextrina e com o auxílio de nanofibrilas de celulose obtidas do resíduo fibroso do Eucalipto. A substituição parcial da água por suspensão de nanofibrilas de celulose, visa melhorar as propriedades de emulsão promovendo maior estabilidade das gotas de óleo dispersas e conseqüentemente auxiliar na formação e estabilização de micropartículas produzidas pela técnica de spray drying.



## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 Microencapsulação**

Micropartículas na elaboração de sistemas particulados estão se tornando cada vez mais relevantes graças ao seu potencial de aplicação em várias áreas, tais como retenção de nutrientes e liberação controlada, revestimentos, materiais para embalagem e complexos emulsionados. Tais partículas podem ser constituídas de diferentes materiais como carboidratos, lipídios, proteínas e surfactantes. (SCHOLTEN; MOSCHAKIS; BILIADERIS, 2014).

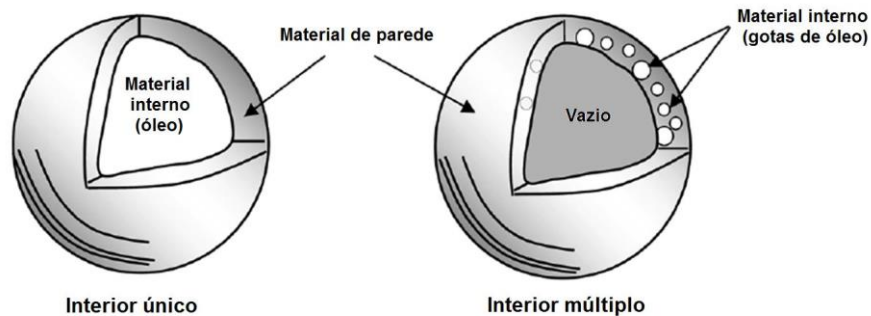
Um dos grandes problemas tecnológicos em relação aos óleos essenciais é a preservação de suas características sensoriais, físico-químicas e aromáticas durante o processamento e armazenagem, uma vez que, grande parte dos seus constituintes são termossensíveis, oxidam facilmente e possuem alta volatilidade. Além disso, os óleos essenciais podem reagir com outros ingredientes na formulação alterando suas propriedades (MULLER, 2011).

A microencapsulação é um dos processos mais eficientes para este tipo de produto, onde consiste basicamente no empacotamento de um ingrediente ativo dentro de um material da parede, transformando uma emulsão em um pó mais estável (TONON; GROSSO; HUBINGER, 2011).

As microcápsulas têm a capacidade de modificar e melhorar a aparência e as propriedades de uma substância. Sua utilização visa a atender às necessidades específicas da indústria de alimentos como reduzir a reatividade do núcleo com o ambiente; facilitar a manipulação do material encapsulado; promover liberação controlada de determinadas substâncias; mascarar sabor e odor desagradáveis e promover a diluição homogênea do material encapsulado em uma formulação alimentícia (REBELLO, 2009).

Dentro do núcleo da microcápsula se encontra o material bioativo, enquanto que a parede que envolve o núcleo é chamada de concha, película, revestimento ou membrana (FIGURA 1). O material ativo dentro do núcleo pode ser um material cristalino, uma emulsão, uma suspensão de materiais sólidos, ou uma suspensão de microcápsulas menores. As microcápsulas podem até ser formadas por múltiplas paredes (GHARSALLAOUI et al., 2007).

Figura 1 - Diferentes tipos de estruturas de micropartículas.



Fonte: Adaptado de Jafari et al. (2008).

O material da parede é proveniente de compostos que criam uma rede cuja principal finalidade é a proteção do material do núcleo. Esses compostos geralmente são grupos hidrofílicos e/ou hidrofóbicos (TURCHIULI et al., 2005). Dependendo do material do núcleo e as características desejadas para o produto final, materiais de parede podem ser selecionados a partir de uma grande variedade de polímeros naturais e sintéticos (BOTREL et al., 2012).

Cada substância possui características únicas de poder emulsificante e propriedades formadoras de filme que define a sua capacidade para funcionar como um bom agente encapsulante. Em relação ao material do núcleo,

geralmente quanto maior o tamanho das moléculas, mais lenta é a taxa de difusão, fazendo com que as mesmas levem um tempo maior para alcançarem a superfície da gotícula durante a secagem (particularmente nos estágios iniciais), aumentando assim a retenção de compostos dentro das partículas. Além disso, a superfície da gotícula se torna impermeável às moléculas do material bioativo mais rápido durante a secagem, quando a difusão efetivamente encerra em um baixo conteúdo de umidade, o que também favorece a retenção de compostos dentro das microcapsulas (JAFARI et al., 2008).

## 2.2 Óleos essenciais

Óleos essenciais são misturas complexas de aproximadamente 400 compostos (NANNAPANENI et al., 2009). Estes óleos, contém 85-99% de componentes voláteis e 1-15% de componentes não voláteis (FISHER; PHILLIPS, 2008). Os principais componentes químicos existentes no produto são: d-limoneno, mirceno,  $\alpha$ -pineno, sabieno, decanal, linalol, octanol e  $\alpha$ -terpineol, se destacando com maior quantidade os terpenos e seus derivados oxigenados, terpenoides, incluindo os compostos fenólicos (SOLÓRZANO-SANTOS et al., 2012).

O óleo essencial de laranja é extraído a partir da *Citrus sinensis* (também conhecido como *Citrus aurantium* var. *Dulcis* e *C. aurantium* var. *Sinensis*) da família Rutaceae, passando por uma prensagem a frio do pericarpo, onde é amplamente utilizado em produtos alimentícios, farmacêuticos e cosméticos devido aos seus constituintes químicos responsáveis pelo sabor e aroma característicos (BAGETTA et al., 2010). Este óleo apresenta uma coloração amarelada, aspecto de um líquido claro e odor característico, além de ser extremamente instável, podendo oxidar-se muito facilmente. Os compostos aromatizantes são quimicamente instáveis e se oxidam com facilidade na presença do ar, luz e umidade, onde os componentes resultantes dessa oxidação

contribuem para a rancificação dos produtos elaborados com o óleo de laranja (JUN-XIA; HAI-YAN; JIAN, 2011).

Os óleos essenciais apresentam atividade contra uma ampla variedade de microrganismos: vírus, fungos, protozoários e bactérias. Os compostos e suas porcentagens presentes nos óleo essenciais (OE) variam de acordo com a espécie considerada, as condições de coleta e extração, e as partes da planta utilizadas, onde os principais compostos isolados dos óleos essenciais são terpenos e seus derivados oxigenados, terpenoides, incluindo os compostos fenólicos (SOLÓRZANO-SANTOS et al., 2012).

O óleo essencial de laranja é amplamente utilizado como agente aromatizante para bebidas, sorvetes, bolos, purificadores de ar, produtos caseiros e perfumes, bem como conservantes em produtos farmacêuticos e aditivos alimentares (ESPINA et al., 2011). Os efeitos bacteriostáticos encontrados na laranja doce se devem ao seu alto teor de compostos voláteis, especialmente o limoneno. Estudos recentes tem demonstrado que óleos essenciais cítricos possuem propriedades antimicrobianas e antifúngicas (CHEE; KIM; LEE, 2009). Estudos recentes demonstraram que fitoquímicos encontrados no óleo de laranja também podem ter efeitos benéficos, tais como atividades anticancerígena e anti-inflamatória (QIAN et al., 2011).

O Limoneno ( $C_{10}H_{16}$ ) é o principal componente do óleo essencial de laranja e outros citrinos, responsável pelo sabor e gosto característico deles; é um líquido incolor, à temperatura ambiente. Sua molécula tem um átomo de carbono quiral que existe na forma de dois isômeros ópticos (Figura 2), L e D-limoneno, que são percebidos de forma diferente no olfato, porque envolve receptores diferentes, de modo que o D -limoneno cheira a laranja enquanto o L -limoneno cheira a limão (LERIN et al., 2010).

O composto D-limoneno, é um terpeno extraído a partir da casca de citrinos, tais como limão e laranja, e desempenha um papel importante no

fabricação de produtos alimentícios, medicamentos e perfumes. Este aromatizante pode estar em várias formas de apresentação, como líquido ou sólido seco, sendo este, utilizado especialmente na fabricação de bebidas em pó, onde interage com outros componentes de naturezas diferentes (ZAHÍ; LIANG; YUAN, 2015).

Com aplicação da microencapsulação de D-limoneno, se obtém um produto seco de grande durabilidade, que pode complementar os requisitos industriais e preferências do consumidor final, no entanto, é extremamente importante que o pó aromatizante seja adequado e inalterável suficiente alcançar uma vida prolongada, devendo assegurar uma emulsão estável, e especialmente a proteção do material do núcleo (D-limoneno), que pode ser conseguido com adição de agentes tensoativos (RUBIANO CHARRY, 2015).

### **2.3 Encapsulantes**

Alguns materiais de parede são mais comumente utilizados em processos de microencapsulação através de secagem por spray por apresentarem boa disponibilidade, serem solúveis e ainda apresentarem ótimas propriedades de encapsulação, como por exemplo, alta eficiência, boas propriedades de formação de filme; baixa higroscopicidade; baixa viscosidade a altas concentrações de sólidos; sabor e odor suaves; e baixo custo. Na prática, muitas vezes, pelo fato de um mesmo composto não englobar todas essas propriedades, usam-se misturas (FAVARO-TRINDADE; PINHO, 2008).

Deste modo algumas classes de componentes podem ser citadas, como carboidratos e proteínas. A proteção proporcionada pela parede polimérica evita que, durante o armazenamento prolongado, ocorram alterações químicas e organolépticas no material encapsulado. Na forma de micropartículas hidrofílicas, aumentam a solubilidade de ingredientes e facilitam a sua incorporação como aditivos em alimentos (GOUIN, 2004).

Existe uma grande variedade de materiais de parede utilizados para a microencapsulação. Polímeros naturais como proteínas (gelatina, proteínas do soro de leite, caseinato de sódio e proteína de soja), pequenas moléculas de carboidratos (emulsionantes, amidos e amidos modificados, sacarose, glicose, lactose, maltodextrina), gomas (goma arábica, xantana, guar) entre outros (GARTI, 2008).

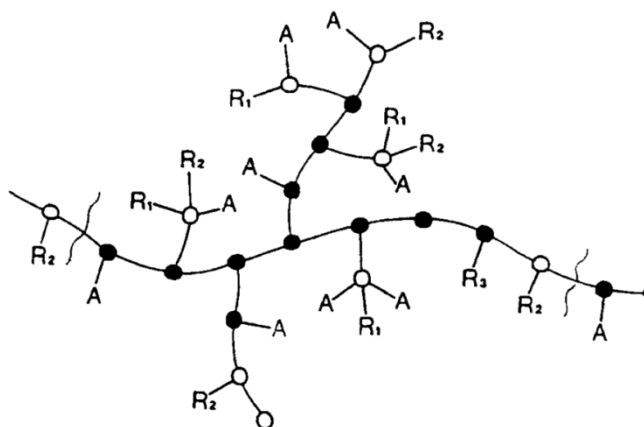
Dos materiais utilizados para a microencapsulação, os mais utilizados são os carboidratos, pois os mesmos apresentam propriedades desejáveis como baixa viscosidade em solução, alto teor de sólidos, boa solubilidade, ligação com compostos de sabor, grande diversidade e baixo custo (GHARSALLAOUI et al., 2007).

A goma arábica é considerada um excelente material de parede, mas problemas relacionados à utilização desse material têm levado a estudos que indiquem substitutos. Seu custo elevado e fornecimento limitado estão entre os principais problemas. O amido modificado e a maltodextrina tornaram-se uma alternativa viável para a substituição da goma arábica, devido à alta disponibilidade e baixo custo (RIBEIRO, 2015).

A goma arábica, é um polímero constituído por ácido d-glucurónico, l-ramnose, galactose d-arabinose (Figura 3) incluindo cerca de 2% de proteína (DICKINSON, 2003) e pode produzir emulsões estáveis com a maioria dos óleos (GHARSALLAOUI et al., 2007).

Esta goma vem sendo escolhida como agente encapsulante durante muitos anos, pois não é tóxico, inodoro, insípido, com excelente capacidade de emulsificação, baixa viscosidade em solução aquosa (GABAS et al., 2007), como também pode ser usada em combinação com maltodextrina, tornando-se uma alternativa interessante para a encapsulação de aromas, tal como descrito por (TURASAN; SAHIN; SUMNU, 2015), na encapsulação de óleo essencial de alecrim.

Figura 2 - Estrutura molecular da goma arábica.



Fonte: Stephen, Phillips e Williams (2006).

Nota: A: arabinosil, ●:  $\beta$ -1,3 galactose, ○:  $\beta$ -1,6 galactose 6-ligada, R1: ramnose-ácido glucurônico, R2: galactose-1,3-arabinose, R3: arabinose-1,3-arabinose-1,3-arabinose

A produção de amidos modificados é uma alternativa que vem sendo desenvolvida há algum tempo com o objetivo de superar uma ou mais limitações dos amidos nativos e assim aumentar a utilidade e aplicabilidade deste polímero pelas indústrias. As razões que levam à modificação do amido incluem: modificar as características de gelatinização, diminuir a retrogradação e a tendência das pastas em formarem géis; aumentar a estabilidade das pastas ao resfriamento e descongelamento, a transparência das pastas ou géis e a adesividade; melhorar a textura das pastas ou géis e a formação de filmes; adicionar grupamentos hidrofóbicos e introduzir poder emulsificante (SILVA et al., 2006).

O amido é um homopolímero de glicose ramificada, com  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) nas ligações lineares e  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6) nas ligações ramificadas. Os amidos nativos apresentam várias limitações, como uma baixa solubilidade em água

(SWEEDMAN et al., 2013). ), ocasionando limitação da sua utilização como agentes de encapsulação.

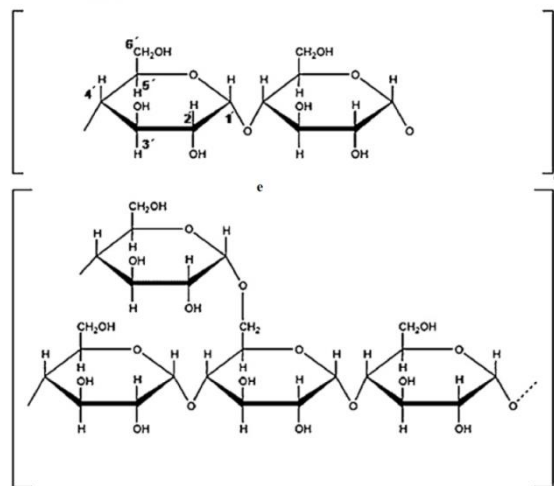
Amidos nativos têm sido amplamente utilizados na indústria de alimentos, no entanto, os mesmos apresentam algumas desvantagens, como baixa solubilidade em água, o que têm limitado sua aplicação. Estas deficiências do amido nativo podem ser superadas pela modificação desta substância, que pode ser realizada por meio físico (tratamento térmico, exposição a radiações), meio químico (reagentes específicos para alterar a estrutura das macromoléculas) e biotecnológico (processo enzimático) (YAN; ZHENG BIAO, 2010). Como resultado, os amidos modificados têm sido utilizados para controlar estes problemas de funcionalidade (SPADA et al., 2012).

A maltodextrina é qualificada como um polímero sacarídeo não doce, que consiste em unidades de D-glicose ligadas principalmente por cadeias  $\alpha$  -1,4 com dextrose equivalente (DE) menor que 20. Apresenta-se em pó branco ou solução concentrada obtida a partir da hidrólise parcial do amido com ácido ou enzimas. A sua utilização como material de parede de ingredientes alimentícios tem sido pesquisada, pois oferece vantagens em relação a outros materiais de parede: aroma e sabor neutros, baixa viscosidade em altas concentrações de sólidos e uma boa proteção do núcleo contra reações de oxidação (FERNANDES; BORGES; BOTREL, 2014).

A maltodextrina tem custo relativamente baixo e excelentes propriedades de bloqueio de oxigênio, apesar de ter baixa capacidade de emulsificação e retenção de compostos voláteis, sendo recomendada a sua utilização com outros materiais de parede, como a goma arábica (UEKANE et al., 2016). A maltodextrina é apontada pelas recentes pesquisas como uma opção de material de parede viável porque exhibe excelente propriedade de estabilização, no entanto a sua capacidade de emulsionar é fraca (FRASCARELI et al., 2012).



Figura 3 - Estrutura da maltodextrina.



Fonte: Carneiro et al. (2013).

## 2.4 Nanofibrilas de celulose

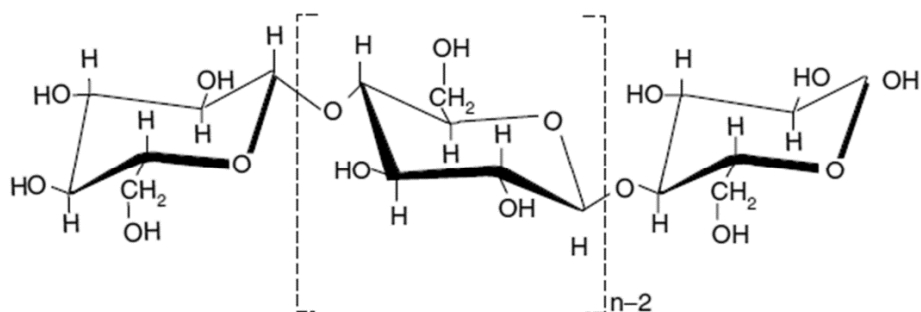
Encapsulantes não-convencionais são, cada vez mais, objetos de estudos devido à possibilidade de fornecimento de novas propriedades e novas características. A procura de novas e potenciais fontes comerciais também é de grande interesse para a indústria de alimentos, farmacêutica e cosmética.

Com o desenvolvimento da tecnologia nos processos de fabricação de novos materiais, surgem diferentes tipos de nanopartículas como nanofibrilas de celulose (ASSIS et al., 2012; BAE et al., 2009) utilizados na área de polímeros. As nanopartículas possuem proporcionalmente maior área de superfície e, como resultado, mais átomos na superfície quando comparada a microescala. Existe um crescente aumento da produção e utilização de nanopartículas na indústria de alimentos (LÓPEZ-LORENTE; VALCÁRCEL, 2016). Tais nanopartículas podem proporcionar características únicas à matriz em função de seu grau de dispersão e orientação na matriz, adesão interfacial matriz-reforço, sua morfologia controlada e pequeno volume e grande área superficial (AZEVEDO,

2013; WU; WU, 2006). Além disso, atualmente, ocorre o avanço da nanotecnologia verde, onde possui uma atenção cada vez mais direcionada para o desenvolvimento de novos métodos para isolar materiais nanocelulósicos a partir de resíduos agroindustriais (HASSAN et al., 2012).

A celulose é um material bioderivado, ambientalmente seguro e renovável (KLEMM et al., 2005). Com a preponderância de grupos funcionais com hidroxilas, a celulose possui uma forte afinidade com água (GARDNER et al., 2008). Juntamente com as vantagens mencionadas acima, a natureza hidrofílica da celulose, torna atrativa a sua utilização para a concepção de materiais com propriedades subaquáticas e oleofóbicas (HE; ZHANG; BATCHELOR, 2016)

Figura 4 - Estrutura química da celulose.



Fonte: Stephen, Phillips e Williams (2006).

Há um interesse crescente em nanofibrilas de celulose a partir de fontes renováveis para diversas aplicações industriais. No entanto, há uma falta de informação sobre uma das polpas de celulose mais abundante: A polpa kraft branqueada (TONOLI et al., 2012).

Geralmente, nanofibrilas formam os blocos de construção da parede celular das plantas, chamadas fibrilas elementares. Elas são embaladas de uma maneira ordenada para formar nanocristais compactos (whiskers), que são estabilizadas por ligações de hidrogênio em regiões inter e intra-celular (ALEMDAR; SAIN, 2008) em paredes celulares primárias e secundárias e estão rodeados por hemicelulose, lignina e extrativos (DUFRESNE, 2013).

Estas ligações de hidrogênio tornam os nanocristais completamente insolúveis em água e na maioria dos solventes orgânicos, levando a um material com resistência mecânica limitada apenas pelas forças adjacentes dos átomos (KAMEL, 2007). Nas estruturas da parede celular de plantas hortícolas, esses nanocristais de celulose (whiskers) estão ligados entre si por segmentos de holocelulose amorfas para formar as micro/nanofibrilas que constituem as fibras de celulose individuais (EICHHORN et al., 2010). A maior parte das cadeias de celulose organizadas estão presentes nas paredes celulares secundárias para formar o que são chamados de "regiões cristalinas" (SUN, 2010).

Microfibrilas de celulose compreendem um diâmetro entre 2-20 nm e são formadas durante o processo de biossíntese, e proporcionam um reforço para a estabilidade singular da planta (THOMAS; POTHAN, 2009). Elas se consistem de uma cadeia linear com cerca de 30-100 moléculas de celulose formada por repetição de unidades de D-glucopiranosose unidas por ligações  $\beta$ -1-4 (THOMAS et al., 2011).

A nanofibrila de celulose é um material muito promissor, pois possui propriedades exclusivas, tais como peso leve, baixa densidade, alta barreira, baixo coeficiente de expansão térmica, área de superfície extremamente alta, flexível, e boas propriedades de resistência mecânica (LAVOINE et al., 2012). É preparada por desintegração mecânica de alto cisalhamento (TURBAK; SNYDER; SANDBERG, 1983), sendo este corte, uma preparação importante na fibrilação, havendo um consumo de energia elevado como 78.8 MJ kg<sup>-1</sup>

(SPENCE et al., 2010). Esta desintegração mecânica, além de diminuir o consumo de energia, também é possível adicionar novas propriedades de superfície às fibras (HABIBI, 2014; SAITO et al., 2007).

Nanofibrilas de celulose têm sido avaliadas como material de reforço em matrizes poliméricas e os nanocompósitos resultantes geralmente apresentam propriedades superiores de estabilidade térmica, resistência mecânica, ópticas, dielétricas e de permeação de líquidos e gases, mesmo quando as nanofibrilas estão em baixa concentração (SILVA; D'ALMEIDA, 2009).

## **2.5 Blendas poliméricas**

O desenvolvimento de blendas tem como objetivo desenvolver um material polimérico com propriedades diferentes às dos polímeros isolados, a fim de atender uma ou mais propriedades específicas, isto é, melhorar propriedades físicas, químicas e mecânicas; aumentar a biodegradação do polímero e reduzir o custo total do material, uma vez que o alto custo prejudica a substituição dos polímeros sintéticos por polímeros biodegradáveis na área de alimentos.

Em geral, a elaboração de materiais a partir de misturas de polímeros é mais fácil e apresenta um custo baixo quando comparado à obtenção de novos polímeros. No entanto, a compatibilidade entre os materiais é um fator indispensável para melhorar das propriedades desses materiais poliméricos.

Blendas poliméricas podem ser miscíveis, imiscíveis ou parcialmente miscíveis. A miscibilidade está relacionada com a capacidade de dois ou mais componentes se misturarem em nível molecular, resultando em uma mistura homogênea. A comprovação da miscibilidade pode ser feita através das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) do material. A transição vítrea é uma transição de segunda ordem na qual ocorre o início do movimento da cadeia polimérica com a passagem do estado vítreo (moléculas mais ordenadas) para o

estado borrachoso (maior flexibilidade e menor ordenação) (CANEVAROLO JÚNIOR, 2006). Nas blendas miscíveis, os polímeros formam uma única fase e estão misturados em nível molecular, apresentando somente um valor de Tg, entre os valores das Tg dos polímeros individuais. Nesse tipo de blenda, os polímeros estão dispersos ao acaso e, interações intermoleculares favoráveis provavelmente ocorrem entre os dois componentes da blenda. Nas blendas imiscíveis, os componentes (polímeros) são independentes e apresentam um número de fases relacionado à quantidade de seus componentes. Portanto, se os componentes individuais da blenda imiscível apresentarem transições vítreas, presumi-se que as blendas mostrem valores de Tg praticamente idênticas às dos polímeros individuais. As blendas parcialmente miscíveis devem apresentar, então, valores de Tg relativos aos seus componentes, mas situados entre os valores dos polímeros individuais (BARRETO LUNA et al., 2015; MOTA, 2009).

## **2.6 Spray Drying**

A secagem por spray drying é um importante método utilizado pela indústria de alimentos na produção de aromas microencapsulados, melhorando suas propriedades de manuseio, dispersão, liberação dos componentes ativos e auxiliando no desenvolvimento de novos produtos (FERNANDES, 2016).

As etapas de atomização e de desidratação das partículas ocorrem simultaneamente. A fonte de alimentação é atomizada através de um fluxo de ar quente fornecido à câmara de secagem, ocorrendo em seguida a evaporação da água, formando-se assim as micropartículas (GHARSALLAOUI et al., 2007). A secagem por spray drying consiste na pulverização de uma emulsão, suspensão ou espuma, em um compartimento que recebe um fluxo de ar quente, de modo que a rápida evaporação da água permite a secagem de produtos sensíveis ao calor, sem afetar excessivamente sua qualidade. O processo pode ser

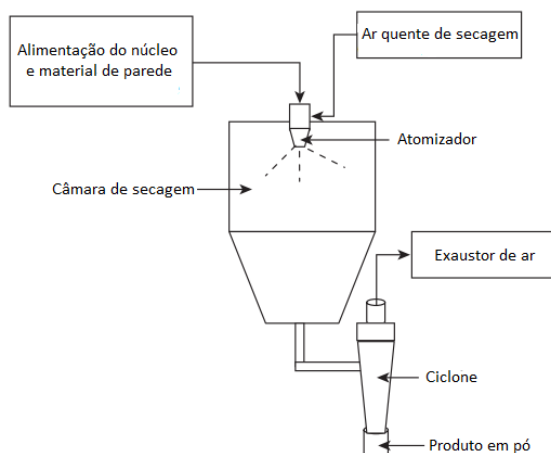
considerado econômico e flexível, uma vez que é operado sob condições de fácil manipulação. Os produtos em pó resultantes da secagem podem ser utilizados tanto como corantes naturais em alimentos e cosméticos, quanto na produção de cápsulas (apresentando a vantagem do menor custo em relação às cápsulas encontradas atualmente no mercado, em geral produzidas por liofilização), ou ainda como suplemento alimentar para crianças e atletas (TONON; BRABET; HUBINGER, 2013).

O tempo de exposição das partículas ao ar quente é curto havendo uma evaporação rápida da água mantendo assim a temperatura do núcleo abaixo de 40°C (FANG; BHANDARI, 2012). A técnica de spray drying e a relação dos seus parâmetros que controlam a eficiência do processo de encapsulamento foram revistos por (KESHANI et al., 2015).

A microencapsulação por spray drying representa uma alternativa interessante, que tem como principal função proteger o material encapsulado de fatores que possam causar a sua deterioração (GHARSALLAOUI et al., 2007).

Os parâmetros da secagem por spray drying também são muito importantes para definir a qualidade do processo de encapsulamento. Devem ser considerados parâmetros como temperatura do ar de entrada e saída, temperatura de alimentação, tipo e condições de atomização, taxa de fluxo e umidade do ar de secagem e tamanho de partículas (JAFARI et al., 2008). Na Figura 9, pode ser analisado a estrutura de um atomizador e seus diferentes componentes.

Figura 5 - Diagrama esquemático do processo de spray drying.



Fonte: Adaptado de Fang e Bhandari (2012).

Embora a secagem por spray drying exija um equipamento caro e tenha um elevado consumo de energia, a técnica permite obtenção de partículas de alta qualidade, de tamanho uniforme e forma esférica, possibilidade de secar produtos à pressão atmosférica, facilidade de produzir grandes volumes em operação, e ampla aplicabilidade e flexibilidade por permitir o processamento de diversos tipos de materiais com rapidez e baixa umidade. Grande parte dos gêneros alimentícios secos comercializados é produzida através do processo de atomização por spray drying. Esta técnica é a mais indicada para este tipo de produção pela alta sensibilidade dos produtos ao calor e pela necessidade de manter as características naturais do produto, entre elas sabor, cor, aroma, propriedades nutricionais (macro e micro nutrientes) (OI, 2011).





### **3 CONSIDERAÇÕES GERAIS**

A utilização da técnica de spray drying para microencapsulação de compostos bioativos na indústria de alimentos permite preservar grande parte das suas características naturais, evitando perdas sensoriais e estabilizando suas propriedades físicas, químicas e microbiológicas, além de prolongar a retenção de compostos voláteis responsáveis pelo aroma e sabor característico dos alimentos microencapsulados. O estudo de materiais encapsulantes emergentes e não convencionais para o desenvolvimento de novas blendas poliméricas, possibilita melhorar as propriedades já existentes destes polímeros, bem como, incorporar novas propriedades à esses materiais, tornando possível o desenvolvimento de novos produtos microencapsulados para aplicação na indústria de alimentos.



## REFERÊNCIA

- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues: wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, Barking, v. 99, n. 6, p. 1664-1671, Apr. 2008.
- ASSIS, L. M. de et al. Revisão: características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 15, n. 2, p. 99-109, jun. 2012.
- AZEVEDO, V. M. de. **Desenvolvimento de nanocompósitos de isolado proteico de soro de leite incorporados com agente antiescurecimento**. 2013. 132 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.
- BAE, H. J. et al. Effect of clay content, homogenization RPM, pH, and ultrasonication on mechanical and barrier properties of fish gelatin/montmorillonite nanocomposite films. **LWT-Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 42, n. 6, p. 1179-1186, July 2009.
- BAGETTA, G. et al. Neuropharmacology of the essential oil of bergamot. **Fitoterapia**, Amsterdam, v. 81, n. 6, p. 453-461, Sept. 2010.
- BARRETO LUNA, C. B. et al. Desenvolvimento de blendas poliméricas visando a tenacificação dos polímeros: uma revisão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 36, n. 1, p. 67-80, maio 2015.
- BOTREL, D. A. et al. Evaluation of spray drying conditions on properties of microencapsulated oregano essential oil. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 47, n. 11, p. 2289-2296, Nov. 2012.
- CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. C. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006. 280 p.
- CARNEIRO, H. C. F. 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.
- CHEE, H. Y.; KIM, H.; LEE, M. H. In vitro antifungal activity of limonene against trichophyton rubrum. **Mycobiology**, Seoul, v. 37, n. 3, p. 243-246, Sept. 2009.

DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 17, n. 1, p. 25-39, Jan. 2003.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, Cleveland, v. 16, n. 6, p. 220-227, June 2013.

EICHHORN, S. J. et al. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, Berlin, v. 45, n. 1, p. 1-33, Jan. 2010.

ESPINA, L. et al. Chemical composition of commercial citrus fruit essential oils and evaluation of their antimicrobial activity acting alone or in combined processes. **Food Control**, Guilford, v. 22, n. 6, p. 896-902, June 2011.

FANG, Z.; BHANDARI, B. Spray drying, freeze drying and related processes for food ingredient and nutraceutical encapsulation. In: GARTI, N.; MCCLEMENTS, D. T. (Ed.). **Encapsulation technologies and delivery systems for food ingredients and nutraceuticals**. Oxford: WP, 2012. chap. 4, p. 73-109.

FAVARO-TRINDADE, C. S.; PINHO, S. C. d. Revisão: microencapsulação de ingredientes alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 11, p. 103-112, abr./jun. 2008.

FERNANDES, R. V. D. 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, n. 1, p. 524-532, Jan. 2014.

FERNANDES, R. V. **Óleo essencial de gengibre (*Zingiber officinale* L.) microencapsulado por spray drying em diferentes matrizes poliméricas**. 2016. 214 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

FISHER, K.; PHILLIPS, C. Potential antimicrobial uses of essential oils in food: is citrus the answer? **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 19, n. 3, p. 156-164, Mar. 2008.

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

GABAS, A. L. L. et al. Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 82, n. 2, p. 246-252, Sept. 2007.

GARDNER, D. J. et al. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. **Journal of Adhesion Science and Technology**, London, v. 22, n. 5/6, p. 545-567, Jan. 2008.

GARTI, N. **Delivery and controlled release of Bioactives in foods and nutraceuticals**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2008. 477 p.

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.

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

HABIBI, Y. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. **Chemical Society Reviews**, London, v. 43, n. 5, p. 1519-1542, Mar. 2014.

HASSAN, M. L. et al. Nanofibers from bagasse and rice straw: process optimization and properties. **Wood Science and Technology**, New York, v. 46, n. 1/3, p. 193-205, Jan. 2012.

HE, Z.; ZHANG, X.; BATCHELOR, W. Cellulose nanofibre aerogel filter with tuneable pore structure for oil/water separation and recovery. **RSC Advances**, London, v. 6, n. 26, p. 21435-21438, Feb. 2016.

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, July 2008.

JUN-XIA, X.; HAI-YAN, Y.; JIAN, Y. Microencapsulation of sweet orange oil by complex coacervation with soybean protein isolate/gum Arabic. **Food Chemistry**, London, v. 125, n. 4, p. 1267-1272, Apr. 2011.

KAMEL, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review. **Express Polymer Letters**, Budapest, v. 1, n. 9, p. 546-575, Sept. 2007.

KESHANI, S. et al. Spray drying: an overview on wall deposition, process and modeling. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 146, p. 152-162, Feb. 2015.

KLEMM, D. et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, May 2005.

LAVOINE, N. et al. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 90, n. 2, p. 735-764, Oct. 2012.

LERIN, L. et al. Microorganisms screening for limonene oxidation. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 2, p. 399-405, June 2010.

LÓPEZ-LORENTE, Á. I.; VALCÁRCEL, M. The third way in analytical nanoscience and nanotechnology: involvement of nanotools and nanoanalytes in the same analytical process. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 75, p. 1-9, Jan. 2016.

MOTA, R. D. P. **Elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis através de blenda polimérica de amido de lírio-do-brejo (*hedychium coronarium*) e de amido de fruto-do-lobo (*solanum lycocarpum* st. Hill)**. 2009. 97 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) - Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2009.

MULLER, P. S. **Microencapsulação do óleo essencial de laranja**. 2011. 99 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

NANNAPANENI, R. et al. Campylobacter and arcobacter species sensitivity to commercial orange oil fractions. **International Journal of Food Microbiology**, Amsterdam, v. 129, n. 1, p. 43-49, Jan. 2009.

OI, R. K. **Secagem da biomassa de banana verde em spray dryer**. 2011. 68 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

QIAN, C. et al. Comparison of biopolymer emulsifier performance in formation and stabilization of orange oil-in-water emulsions. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 88, n. 1, p. 47-55, Jan. 2011.

REBELLO, F. D. F. P. Microencapsulação de ingredientes alimentícios. **Revista Agrogeoambiental**, Porto Alegre, v. 1, n. 3, p. 134-144, dez. 2009.

RIBEIRO, A. C. **Efeito da adição de óleo essencial de pimenta rosa (Schinus terebinthifolius Raddi) microencapsulado em queijo minas frescal**. 2015. 75 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia do Alimentos) - Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2015.

RUBIANO CHARRY, K. D. **Efecto de la adición de agentes de tensión activa en la microencapsulación de d-limoneno mediante técnicas de secado por aspersion**. 2015. 107 p. Disertación (Magister em Ciencia y Tecnología de Alimentos) - Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2015.

SAITO, T. et al. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-Mediated oxidation of native cellulose. **Biomacromolecules**, Washington, v. 8, n. 8, p. 2485-2491, Aug. 2007.

SCHOLTEN, E.; MOSCHAKIS, T.; BILIADERIS, C. G. Biopolymer composites for engineering food structures to control product functionality. **Food Structure**, Chicago, v. 1, n. 1, p. 39-54, Jan. 2014.

SILVA, D. de J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. **O Papel**, São Paulo, v. 70, n. 7, p. 34-52, jul. 2009.

SILVA, G. de O. da et al. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 1, p. 188-197, mar. 2006.

SOLÓRZANO-SANTOS, F. et al. Essential oils from aromatic herbs as antimicrobial agents. **Current Opinion in Biotechnology**, London, v. 23, n. 2, p. 136-141, Apr. 2012.

SPADA, J. C. et al. Study on the stability of  $\beta$ -carotene microencapsulated with pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 89, n. 4, p. 1166-1173, Aug. 2012.

SPENCE, K. L. et al. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Mechanical processing and physical properties. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 15, p. 5961-5968, Aug. 2010.

STEPHEN, A. M.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. **Food polysaccharides and their applications**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: T. Francis, 2006. 712 p.

SUN, R. **Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels**. Oxford: Elsevier, 2010. 300 p.

SWEEDMAN, M. C. et al. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 92, n. 1, p. 905-920, Jan. 2013.

THOMAS, S. et al. Natural fibres: structure, properties and applications. In: KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. (Ed.). **Cellulose fibers: bio-and nano-polymer composites**. Berlin: Springer, 2011. chap. 1, p. 3-42.

THOMAS, S.; POTHAN, L. A. **Natural fibre reinforced polymer composites: from macro to nanoscale**. 2<sup>nd</sup> ed. Philadelphia: Old City Publishing, 2009. 359 p.

TONOLI, G. H. D. et al. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 89, n. 1, p. 80-88, 2012.

TONON, R.; BRABET, C.; HUBINGER, M. Aplicação da secagem por atomização para a obtenção de produtos funcionais com alto valor agregado a partir do açaí. **Inclusão Social**, Brasília, v. 6, n. 2, p. 70-76, jun. 2013.

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

TURASAN, H.; SAHIN, S.; SUMNU, G. Encapsulation of rosemary essential oil. **LWT - Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 64, n. 1, p. 112-119, Nov. 2015.



TURBAK, A. F.; SNYDER, F. W.; SANDBERG, K. R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. **Journal Applied Polymer Science. Applied Polymer Symposium**, New York, v. 37, n. 27, p. 8215-827, 1983.

TURCHIULI, C. et al. Oil encapsulation by spray drying and fluidised bed agglomeration. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, Amsterdam, v. 6, n. 1, p. 29-35, Mar. 2005.

UEKANE, T. M. et al. Sulfur aroma compounds in gum Arabic/maltodextrin microparticles. **LWT-Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 70, p. 342-348, July 2016.

WU, T. M.; WU, C. Y. Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 91, n. 9, p. 2198-2204, Sept. 2006.

YAN, H.; ZHENGBIAO, G. U. Morphology of modified starches prepared by different methods. **Food Research International**, Barking, v. 43, n. 3, p. 767-772, Apr. 2010.

ZAHI, M. R.; LIANG, H.; YUAN, Q. Improving the antimicrobial activity of d-limonene using a novel organogel-based nanoemulsion. **Food Control**, Guildford, v. 50, p. 554-559, Apr. 2015.



**SEGUNDA PARTE - ARTIGOS**

**ARTIGO 1 USO DE BLENDA POLIMÉRICAS ADICIONADAS DE  
NANOFIBRILAS DE CELULOSE NA MICROENCAPSULAÇÃO DE  
ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA DOCE (*Citrus sinensis*) E ESTUDO  
DE LIBERAÇÃO CONTROLADA**

Artigo redigido conforme normas da revista *Carbohydrate Polymers*  
(Versão preliminar)

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar as características e potencial encapsulante de blendas poliméricas contendo goma arábica (GA), maltodextrina (MD) e nanofibrilas de celulose (NFC) na microencapsulação de óleo essencial de laranja doce usando a técnica de secagem por spray drying. Foram avaliados seis tratamentos em delineamento inteiramente casualizado: goma arábica (GA), goma arábica e maltodextrina (GA/MD 3:1) e goma arábica e maltodextrina (GA/MD 1:1) e adição de suspensão contendo 20% de nanofibrilas de celulose (NFC) aos mesmos tratamentos, com três repetições e utilização de teste de média Scott Knott ao nível de significância de 5%. A viscosidade da emulsão foi diminuída em função da substituição da goma arábica por maltodextrina. Por outro lado, a adição de nanofibrilas de celulose atuaram como espessante, aumentando a viscosidade e melhorando a estabilidade da emulsão. O tamanho da gota foi afetado pela substituição parcial da goma arábica nos tratamentos sem NFC, no entanto, a presença de NFC contribuiu para a diminuição do tamanho das gotas em todos os tratamentos. Os melhores tempos de molhabilidade foram alcançados nos tratamentos com maior quantidade de maltodextrina para os tratamentos sem NFC. Observou-se que a solubilidade não foi afetada pelas variações nas concentrações do material de parede, bem como, para os tratamentos com adição de NFC. Apenas o tratamento com GA se diferiu dos outros tratamentos com relação à umidade dos pós. Não houve influência da adição de NFC no teor de umidade. Ao reduzir a quantidade de goma arábica nos tratamentos com e sem NFC, foi observado uma redução da eficiência de encapsulação. Os melhores resultados para esta propriedade foram encontrados nos tratamentos usando NFC. As imagens de microscopia eletrônica não mostraram fendas ou falhas na superfície das micropartículas em todos os tratamentos. A distribuição do tamanho das partículas foi homogênea e regular

para todos os tratamentos, apresentando apenas um pico de distribuição. Os tratamentos com NFC apresentaram maior liberação do óleo essencial nas duas temperaturas analisadas. O aumento da temperatura do meio ocasionou aumento na taxa de liberação do óleo. É possível utilizar tais materiais de parede na encapsulação de óleo de laranja doce, bem como, maximizar as propriedades da emulsão com adição na nanofibrilas de celulose por spray drying.

**Palavras-chave:** goma arábica. maltodextrina. spray drying. eficiência de encapsulação.

## ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the characteristics and encapsulant potential of polymer blends containing gum arabic (GA), maltodextrin (MD) and cellulose nanofibrils (NFC) in the essential oil of sweet orange microencapsulation using the drying technique by spray drying. Were evaluated six treatments in a randomized design: gum arabic (GA), gum arabic and maltodextrin (GA / MD 3: 1) and gum arabic and maltodextrin (GA / MD 1: 1) and addition of suspension containing 20% of nanofibrils of cellulose (NFC) to the same treatments with three repetitions and using Scott Knott average test at the significance level of 5%. The viscosity of the emulsion was reduced due to substitution of maltodextrin for gum arabic. In contrast, the addition of cellulose nanofibrils acted as a thickener, increasing the viscosity and improving the stability of the emulsion. The droplet size was affected by the partial replacement of gum arabic in the treatments without NFC, however, the presence of NFC contributed to the reduction of the droplet size in all treatments. The best wettability times were achieved in the treatments with higher amounts of maltodextrin for treatments without NFC. It was observed that the solubility was not affected by the concentration variations in the wall material as well as for treatments with added NFC. Only the treatment with GA differed from other treatments regarding the powders moisture. There was no influence of the NFC addition in the moisture content. By reducing the amount of gum arabic in treatments with and without NFC, it was observed a decrease in encapsulation efficiency. The best results for this property were found in treatments using NFC. The electron microscopy images showed no cracks or flaws on the surface of the microparticles in all treatments. The distribution of particles size was homogeneous and regular in all treatments, with only one distribution peak. Treatments with NFC had higher release of the essential oil in both analyzed temperatures. Increasing the temperature of the medium caused an

increase in the oil release rate. It is possible to use such wall materials in the sweet orange oil encapsulation, as well as to maximize the properties of emulsion by adding the cellulose nanofibrils by spray drying technique.

**Keywords:** gum arabic. maltodextrin. spray drying. encapsulation efficiency.

## 1 INTRODUÇÃO

Um grande conjunto de diferentes aplicações para microencapsulação na formulação e processamento de alimentos foi desenvolvido nas últimas décadas (Dordevic et al., 2015; Jafari, Assadpoor, He, & Bhandari, 2008). Uma das técnicas mais utilizadas é a secagem por atomização, onde um produto líquido é transformado em pó pela aspersão do material em um fluxo de ar quente (Gharsallaoui, Roudaut, Chambin, Voilley, & Saurel, 2007). Um secador por atomização pode ser usado em produtos sensíveis ou resistentes ao calor, sem grandes alterações na sua qualidade global (Perdana, Fox, Siwei, Boom, & Schutyser, 2014; M. C. Silva et al., 2014; Y. Wu, Zou, Mao, Huang, & Liu, 2014).

As microcápsulas têm a capacidade de melhorar a aparência e as propriedades de um componente de interesse. Sua utilização visa a atender às necessidades específicas da indústria de alimentos como reduzir a reatividade do material encapsulado com o ambiente; facilitar a manipulação do mesmo; promover liberação controlada de determinadas substâncias; mascarar sabor e odor desagradáveis e promover a diluição homogênea do material encapsulado em uma formulação alimentícia (Rebello, 2009).

Os óleos essenciais têm sido amplamente utilizados em todo o mundo, e seu uso está aumentando por causa da alta demanda por ingredientes puros e naturais em diversos segmentos de mercado (Raut & Karuppaiyl, 2014). Quimicamente, os óleos essenciais são compostos por terpenos, álcoois, ácidos, ésteres, epóxidos, aldeídos, cetonas e aminas (Bakkali, Averbeck, Averbeck, & Idaomar, 2008; Calo, Crandall, O'Bryan, & Ricke, 2015).

O aumento na concentração de material da parede tem um efeito positivo sobre o rendimento do produto encapsulado, embora seja necessário a determinação de concentrações ótimas para cada processo e cada tipo de óleo



essencial. O aumento da concentração de sólidos na alimentação está relacionada com a redução do tempo para formação da membrana semipermeável, assegurando uma maior quantidade de óleo microencapsulado. Por outro lado, a concentração excessiva leva à redução do rendimento do material encapsulado, uma vez que afeta diretamente a viscosidade da emulsão (R. V. D. B. Fernandes, Borges, & Botrel, 2014; Soottitantawat et al., 2005).

O material da parede em sistemas de microencapsulação de óleos essenciais consiste de polímeros que contêm grupos químicos com propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas, tais como amidos modificados, proteínas do leite e da soja, e gomas, que formam uma rede polimérica retendo o material de interesse encapsulado dentro da matriz criada.

A utilização de polímeros combinada é geralmente preferido, uma vez que melhora as propriedades de barreira em comparação com a sua utilização na forma única. Em adição às propriedades emulsificantes e à capacidade para formar películas, materiais de parede devem apresentar baixa viscosidade em soluções com elevada concentração de sólidos, não apresentar sabor ou odor, libertar o componente de núcleo quando necessário (Do, Hadji-Minaglou, Antoniotti, & Fernandez, 2015).

Alguns polímeros de carboidratos, como a maltodextrina, são utilizados na microencapsulação de óleos essenciais, atuando com excelentes propriedades de bloqueio de oxigênio, apesar de ter baixa capacidade de emulsificação e retenção de compostos voláteis, sendo recomendada a sua utilização com outros materiais de parede, como a goma arábica (Uekane, Costa, Pierucci, da Rocha-Leão, & Rezende, 2016), é capaz de produzir emulsões estáveis e aumentar a retenção de voláteis quando aplicada como agente encapsulante de óleos essenciais.

Com o desenvolvimento da tecnologia nos processos de fabricação de novos materiais, surgem diferentes tipos de nanopartículas como nanofibrilas de

celulose (Assis, Zavareze, Prentice-Hernández, & Souza-Soares, 2012; Bae et al., 2009), que proporcionam características únicas à matriz em função de seu grau de dispersão e orientação na matriz, adesão interfacial matriz-reforço, sua morfologia controlada e pequeno volume e grande área superficial (Azevedo, 2013; T.-M. Wu & Wu, 2006), podendo apresentar potencial de utilização em processos de microencapsulação. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar as características e o potencial encapsulante de blendas poliméricas contendo goma arábica (GA), maltodextrina (MD), com adição de nanofibrilas de celulose (NFC) na microencapsulação de óleo essencial de laranja doce.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Materiais**

Óleo essencial de laranja doce (*Citrus aurantium var. dulcis*) fornecido pela Ferquima Indústria. e Comércio. Ltda (Vargem Grande Paulista, Brasil). extraído pelo método de hidrodestilação, foi utilizado como material encapsulado. Goma arábica (Instantgum BA, Nexira Brasil), maltodextrina (DE 9-12, Indústria Agro. Comercial Cassava S.A – Santa Catarina) e nanofibrilas de celulose extraídas de resíduos de Eucalipto (polpa Kraft branqueada) produzidas no laboratório de Química da Madeira e Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná, foram utilizados como materiais de parede.

### **2.2 Preparação da suspensão contendo nanofibrilas de celulose**

Polpa Kraft branqueada (resíduo de eucalipto) foi dispersa utilizando um desintegrador doméstico durante o tempo de cinco minutos para obtenção de uma suspensão de fibras homogeneizadas. Para obtenção das nanofibrilas de celulose, uma suspensão de fibras homogeneizadas foi dispersa em água na

concentração de 1% em base de massa seca e seguiu então para o processo mecânico de desfibrilação no moinho desfibrilador Super Masscolloider Masuko Sangyo (MKCA6-3; Masuko Sangyo Co., Ltd. Kawagushi - Japão) utilizando cinco passes em frequência de 1500 rpm. Após cinco passagens pelo moinho desfibrilador a suspensão nanocelulósica apresentou aspecto de gel.

### **2.3 Preparação das emulsões**

As soluções contendo goma arábica e maltodextrina foram dissolvidas em água destilada. Foram preparadas antes da emulsificação e mantidas durante 12 horas em temperatura ambiente para total hidratação das moléculas dos polímeros. Óleo essencial de laranja doce foi adicionado à solução gradativamente sob agitação a 3000 rpm durante 5 minutos usando um homogeneizador (Ultra-Turrax IKA T18, Wilmington, EUA). Após, a solução foi levada ao processo de ultrason (Branson Digital Sonifier®, Modelo 102C, Branson Ultrasonics Corporation, Danbury, EUA) por 2 minutos à uma potência de 240W. Para os tratamentos adicionados de nanofibrilas de celulose, uma suspensão deste material (20% v/v) foi adicionada à solução contendo os polímeros já hidratados, juntamente com o óleo, substituindo-se o mesmo volume de água. Esta solução final foi homogeneizada e ultrasonificada como descrito acima. A emulsão foi utilizada no processo de microencapsulação sendo secas utilizando um secador por atomização. Para cada tratamento foi preparado 400 ml de amostra para produção das microcápsulas. A porcentagem de sólidos carreadores em relação à massa final da emulsão final foi de 30% (m/m). A proporção da massa de óleo de laranja doce e material de parede foi de 1:4 (m/m), valores normalmente utilizados na encapsulação de óleos essenciais por atomização (Rascón et al., 2011).

## 2.4 Delineamento experimental

Foram avaliados, no processo de encapsulação, diferentes tratamentos em função dos materiais de parede utilizados e em relação à adição ou não de nanofibrilas de celulose (NFC). Foram realizadas secagens em três repetições para cada tratamento e as análises foram conduzidas em triplicata. O delineamento experimental aplicado está descrito na Tabela 1.

Tabela 1 Delineamento experimental para as misturas dos biopolímeros de parede

Tratamentos	Materiais carreadores (g/100g de solução)		
	Goma arábica	Maltodextrina	NFC* (base seca)
GA	30	0	0
GA/MD (3:1)	22,5	7,5	0
GA/MD (1:1)	15	15	0
GA/NFC	30	0	0,3
GA/MD (3:1)	22,5	7,5	0,3
NFC			
GA/MD (1:1)	15	15	0,3
NFC			

\*Foi utilizada suspensão de 20% de NFC contendo 1,5% de matéria seca

## 2.5. Reologia

O estudo do comportamento reológico dos diferentes tratamentos foi realizado na temperatura de 25°C (ambiente), utilizando o reômetro HAAKE ReoStress 6000 (marca Thermo Scientific, Karlsruhe, Alemanha), equipado com um banho termostático HAAKE A10 (marca Thermo Scientific) e um sistema de controle de temperatura universal HAAKE UTM Controller (marca Thermo Scientific, Karlsruhe, Alemanha), acoplado a um conjunto de sensor de

geometria de cilíndricos concêntricos com GAP de 5,3 mm, para todas as amostras. As amostras foram analisadas em 2 repetições e utilizou-se um volume de  $V = 16,1$  mL para cada repetição.

Para quebrar a tixotropia, eliminando a influência do tempo no comportamento do escoamento dos produtos, cada amostra foi submetida a uma rampa contínua de taxa de deformação na faixa de 0 a  $300\text{ s}^{-1}$ , durante 2 minutos para a curva ascendente e 2 minutos para a curva descendente. Após este procedimento, gerou-se a curva de fluxo, para a caracterização reológica de cada amostra, através da aplicação de uma curva de escoamento variando-se a taxa de deformação de 0 a  $300\text{ s}^{-1}$ , durante um período de 2 minutos para a temperatura ambiente.

Os dados experimentais das curvas de fluxo foram ajustados aos modelos Lei de Newton, Lei da Potência e *Herschell-Buckley*. por meio do pacote estatístico *Statistical Analysis System 9.1.2* (SAS Institute Inc., Cary, U.S.A., 2008) e os gráficos foram plotados a partir do programa *SigmaPlot 11.0* (Systat Software, Inc., Califórnia, U.S.A., 2008). Os parâmetros foram avaliados através da análise de variância (ANOVA) e teste de médias (Tukey  $p \leq 0,05$ ), com o auxílio do programa estatístico SAS.

## **2.6 Diâmetro médio das gotículas das emulsões**

A microestrutura das emulsões foi avaliada logo após o processo de homogeneização seguido de ultrasonificação 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, de modo a varrer toda a lâmina e se obter um resultado representativo. As imagens de microscopia foram analisadas segundo metodologia descrita por (Frascareli, Silva, Tonon, & Hubinger, 2012) com algumas modificações. Mediu-se 100 gotículas de cada imagem das amostras com o auxílio software Zeiss. Considerando que as gotas de óleo são perfeitamente esféricas, pode-se calcular o diâmetro médio superficial das gotas  $D_{32}$  (diâmetro de Sauter) utilizando-se a equação (1):

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

Onde  $n_i$  é o número de gotículas de diâmetro  $d_i$

## 2.7 Microencapsulação por Spray Drying

As emulsões foram secas usando um secador por atomização (modelo MSD 1.0; Labmaq do Brasil, Ribeirão Preto, Brasil) equipado com bico pneumático duplo fluido. A temperatura de entrada de ar foi de 160°C e taxa de fluxo de alimentação foi de 0.9 L.h<sup>-1</sup> segundo revisão feita por JAFARI et al. (2008), sendo o fluxo do ar de secagem mantido à 40 L.m<sup>-1</sup>. Após a secagem, os pós secos foram armazenados em recipientes escuros e livres de oxigênio a 4°C, até a execução das análises.

## **2.8 Caracterização das Partículas**

### **2.8.1 Teor de umidade**

O teor de umidade dos pós foi determinado pelo método da AOAC (Association of Official Analytical Chemists (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS – AOAC, 2007). A porcentagem de perda de peso dos pós após a secagem em estufa a 105°C até peso constante foi obtida, e o teor de umidade (%) foi calculado.

### **2.8.2 Propriedades de reconstituição**

A molhabilidade dos pós foi determinada utilizando o método de (Fuchs et al., 2006) com algumas modificações. As amostras em pó (0,1 g) foram espalhadas sobre a superfície de um béquer contendo 100 mL de água destilada a 20°C sem agitação. O tempo necessário até que a última partícula de pó afundasse ou se molhasse foi usado para a comparação da extensão de molhabilidade entre as amostras.

A solubilidade dos pós em água fria foi avaliada com base no método proposto por (Cano-Chauca, Stringheta, Ramos, & Cal-Vidal, 2005) com algumas modificações. 10 mL de água destilada foram medidos e transferidos para um béquer de 50 mL. Uma amostra de pó (2,0 g) foi pesada e adicionada ao béquer contendo água e sob agitação a baixa velocidade por 2 min. O material foi transferido para um tubo de centrífuga de 50 mL e centrifugada à 3500 rpm por 5 min. Uma alíquota foi retirada de 5 mL do sobrenadante foi transferida para uma placa de petri e seca em estufa a 105°C por 5 horas. A solubilidade em água fria foi calculada de acordo com a equação (2):

$$Sol (\%) = \frac{\text{massa de sólido do sobrenadante (g)} \times 2}{\text{massa da amostra (g)}} \times 100 \quad (2)$$

### 2.8.3 Retenção de óleo

A quantidade de óleo encapsulado foi determinada usando n-hexano como extrator segundo metodologia descrita por LU et al. (2014), com algumas modificações. O pó seco por atomização (1,0 g) foi dissolvido em 20 mL de água destilada à 50°C e levado para agitação em vortex por 1 min. Em seguida, a amostra foi levada ao processo de ultrassom por 1 min à 40% de amplitude. Logo após, foi adicionado 20 mL de hexano com posterior agitação em vortex por 1 min. Logo após, a amostra foi centrifugada a 3300 rpm por 5 min. Após a centrifugação, foi retirado o sobrenadante e adicionado em balão de 50 mL. Em seguida, foi adicionado mais 10 mL de hexano, agitado em vortex e centrifugado novamente por 5 min. Este procedimento foi repetido por quatro vezes. No final das lavagens, o balão de 50 mL foi completado. A quantidade de óleo essencial de laranja foi determinada medindo a absorbância à 252 nm com espectrofotômetro UV- VIS SP 2000 (Bel Photonics, Piracicaba, Brasil), utilizando-se curva de calibração construída em função de diferentes concentrações do óleo essencial de laranja em hexano. Para a construção da curva de calibração, utilizou-se uma faixa de concentração de óleo essencial de laranja de 0,063 ppm a 2 ppm. A equação da reta obtida foi  $Abs = a[c] + b$ , com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,9998, onde Abs representa os valores de absorbância a 252 nm e [c] a concentração do óleo essencial. A retenção de óleo é definida como a razão da quantidade de óleo total (g) extraído pela quantidade de óleo inicial (g), em base seca, na alimentação e calculado pela equação (3):



$$\text{Retenção de óleo (\%)} = \frac{\text{óleo total extraído (g)}}{\text{óleo inicial(g)}} \times 100 \quad (3)$$

#### 2.8.4 Tamanho de partícula

O tamanho das partículas foi avaliado logo após o processo de secagem por spray drying. Para isso, foram utilizadas imagens tiradas em microscópio eletrônico de varredura (modelo Jeol JSM 6360 LV), com voltagens de aceleração de 15 kV. Foram obtidas três imagens de cada amostra, de modo a varrer toda a amostra e obter um resultado representativo. As imagens de microscopia eletrônica foram analisadas segundo metodologia descrita por (Frascareli et al., 2012) com algumas modificações. Mediu-se 100 micropartículas de cada imagem das amostras com o auxílio software Zeiss. A partir das determinações, realizou-se o cálculo do diâmetro médio superficial das gotas  $d_{32}$  (diâmetro de Sauter) e o diâmetro médio volumétrico utilizando as equações (1) e (2), respectivamente:

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

$$d_{43} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (2)$$

Onde  $n_i$  é o número de gotículas de diâmetro  $d_i$

### **2.8.5 Morfologia das partículas**

O estudo morfológico e de superfície das micropartículas foi realizado por microscopia eletrônica de varredura. As micropartículas foram fixadas em suporte de alumínio e em seguida, foram submetidas à metalização com ouro até a espessura de 350 Å sob vácuo no equipamento Balzers Sputtering SCD-030. Para visualização das amostras, obtidas em vários aumentos (de 110 a 12000 vezes), foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM 6360 LV, com voltagens de aceleração de 15 kV. As análises foram realizadas no laboratório de Fitopatologia da UFLA.

### **2.9 Liberação controlada do óleo essencial das partículas em pó**

Os pós secos foram usados no estudo das características de liberação conforme metodologia descrita por HE et al., (2016), com algumas modificações. Foi suspenso 1 g do pó em 50 mL de hexano sobe agitação baixa e constante. Em intervalos de 10 minutos, foram retiradas alíquotas de 1,5 mL da solução para análise de absorvância em espectrofotômetro UV- VIS SP 2000 (Bel Photonics, Piracicaba, Brasil), em comprimento de onda determinado para o óleo de laranja doce (252 nm), determinado na curva de calibração para óleo essencial de laranja doce . Após as leituras, as alíquotas usadas eram devolvidas para suspensão inicial. As leituras foram realizadas durante um tempo de 140 minutos. Este método de liberação controlada foi analisado em duas temperaturas constantes e diferentes (25°C e 45°C) usando BOD. Na liberação em temperatura de 45°C, foi usado termômetro de vidro com enchimento de mercúrio, para controle de temperatura, inserido dentro do erlenmeyer com vedação, afim de, evitar a perda de compostos voláteis. Para caracterizar o processo de liberação controlada do óleo essencial, foram usados dois diferentes

parâmetros cinéticos de liberação, Higuchi e Korsmeyer, demonstrados nas seguintes equações (5) e (6) respectivamente:

$$Q = kt^{1/2} \quad (5)$$

$$Q = kt^n \quad (6)$$

### 2.10 Análises estatísticas

Foi realizada análise de variância dos dados obtidos para avaliar o efeito das formulações encapsulantes nas características das emulsões produzidas e dos pós microencapsulados. Teste de média Scott-Knott, em nível de 5% de probabilidade, foi realizado para verificar as diferenças entre os valores médios obtidos, usando o software Statistica.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Reologia

Os dados reológicos das emulsões sem adição de nanofibrilas de celulose foram descritos adequadamente pelo modelo Lei de Newton, que de acordo com CARMONA et al. (2013), expressa a viscosidade independente dos valores de taxa de deformação. Já os resultados em relação às emulsões adicionadas de nanofibrilas de celulose apresentaram melhor ajuste para o modelo Lei da Potência. Conforme apresentado na Tabela 2, os parâmetros reológicos determinados segundo cada modelo utilizado foram viscosidade ( $\mu$ ) por meio da Lei de Newton, e índice de consistência ( $K$ ) e índice de comportamento do fluido ( $n$ ) pela Lei da Potência. Com referência aos ajustes dos pontos experimentais, pode-se afirmar que os modelos estudados foram

adequados, uma vez que apresentaram os bons valores de  $R^2$  (coeficiente de determinação) e de RSME (quadrado médio do resíduo).

Tabela 2 Parâmetros reológicos obtidos para os diferentes tratamentos.

Material de parede	Lei de Newton			
	$\mu$	$R^2$	RMSE	
GA	$0,242 \pm 0,002^a$	0,9997	0,3504	
GA/MD (3:1)	$0,172 \pm 0,002^b$	0,9999	0,1649	
GA/MD (1:1)	$0,100 \pm 0,001^c$	1,0000	0,0411	
Material de parede	Lei da Potência			
	$K$	$n$	$R^2$	RMSE
GA/NFC	$0,985 \pm 0,017^a$	$0,872^a \pm 0,001$	0,9999	0,4561
GA/MD (3:1) NFC	$0,837 \pm 0,004^b$	$0,831^b \pm 0,002$	0,9998	0,3814
GA/MD (1:1) NFC	$0,857 \pm 0,027^b$	$0,779^c \pm 0,005$	0,9996	0,4328

$\mu$  = viscosidade ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ );  $K$  = índice de consistência ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ );  $n$  = índice de comportamento de fluxo (adimensional);  $R^2$  = coeficiente de determinação; RMSE = quadrado médio do resíduo; GA = goma arábica; MD = maltodextrina; NFC = nanofibrilas de celulose. Médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Em relação às emulsões sem adição de nanofibrilas de celulose, nota-se que houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre os tratamentos, sendo a emulsão adicionada de goma arábica a que apresentou maior viscosidade, seguida das amostras acrescidas com goma arábica e maltodextrina na proporção

de 3:1 e 1:1, respectivamente. Para as emulsões adicionadas com nanofibras de celulose observa-se que houve diferença estatística em nível de 5%, tanto para o parâmetro índice de consistência ( $K$ ) quanto para o índice de comportamento de fluxo ( $n$ ). A Figura 1 representa o comportamento da viscosidade aparente das emulsões em relação à taxa de deformação aplicada.

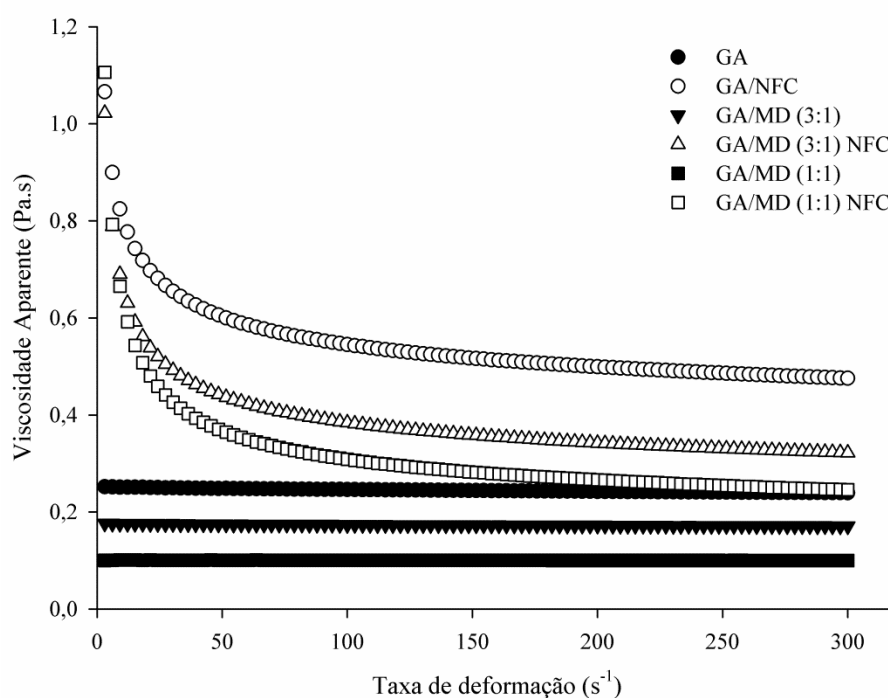


Figura 1 Relação entre a viscosidade aparente e taxa de deformação dos diferentes tratamentos à temperatura de 25°C.

No reograma, pode-se observar que as emulsões adicionadas apenas de óleo essencial de laranja, goma arábica e maltodextrina (GA, GA/MD 3:1 e 1:1) apresentaram relação de viscosidade e taxa de deformação próxima a linear, ou seja, comportamento tipicamente newtoniano. Já o comportamento reológico,

apresentado pelas emulsões adicionadas de nanofibras de celulose, é típico de fluídos não newtonianos, uma vez que é evidente o decréscimo da viscosidade em função do aumento da taxa de deformação para as emulsões com NFC, característico de fluido pseudoplástico. Para confirmar a pseudoplasticidade destas amostras, pode-se observar na Tabela 2 que o índice de comportamento de fluxo ( $n$ ) apresentou valores menores que uma unidade, variando entre 0,779 a 0,872.

Entre os fluidos Newtonianos confirma-se que a emulsão adicionada de goma arábica apresentou maior viscosidade em comparação as emulsões acrescidas com a combinação de goma arábica e maltodextrina. Conforme descrito por MADENE et al. (2006), a maltodextrina é um tradicional material de parede utilizado para a encapsulação de aromas, uma vez que apresenta baixo custo, boas propriedades de formação de película e baixa viscosidade. Em relação a goma arábica, GHARSALLAOUI et al. (2007) afirma que esta apresenta boas propriedades de estabilização de emulsão e CARNEIRO et al. (2013) aponta a estrutura ramificada com cadeias longas da GA como responsável por sua maior viscosidade.

Por meio da representação gráfica, evidencia-se também a maior viscosidade das amostras adicionadas de nanofibrilas de celulose. Isso pode ter ocorrido devido à alta dispersibilidade das nanofibrilas de celulose na emulsão proporcionando alto grau de dispersão, orientação e pequeno volume, melhorando ainda a estabilidade da emulsão (T.-M. Wu & Wu, 2006).

### Caracterização das partículas

Os resultados encontrados para a caracterização das partículas contendo óleo essencial de laranja doce produzidas nos diferentes tratamentos são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 Médias e desvios padrão para caracterização da emulsão e das micropartículas contendo óleo de laranja doce

Material de parede	Variáveis				
	Tamanho das gotas ( $\mu\text{m}$ )	Molhabilidade (s)	Solubilidade (%)	Umidade (%)	Retenção de óleo (%)
GA	$6,20 \pm 1,93^a$	$343 \pm 8,4^a$	$85,82 \pm 0,60^a$	$2,06 \pm 0,21^b$	$71,33 \pm 3,05^d$
GA/MD (3:1)	$5,65 \pm 0,54^a$	$205 \pm 23,7^c$	$84,17 \pm 1,15^a$	$2,73 \pm 0,29^a$	$61,67 \pm 1,15^f$
GA/MD (1:1)	$4,42 \pm 1,02^b$	$164 \pm 9,9^c$	$83,74 \pm 0,63^a$	$2,83 \pm 0,83^a$	$65,33 \pm 2,08^e$
GA/NFC	$4,36 \pm 0,97^b$	$275 \pm 60,4^b$	$80,67 \pm 1,45^a$	$3,03 \pm 0,64^a$	$84,30 \pm 0,57^a$
GA/MD (3:1) NFC	$4,86 \pm 2,09^b$	$373 \pm 37,1^a$	$82,75 \pm 2,45^a$	$3,03 \pm 0,35^a$	$80,31 \pm 0,57^b$
GA/MD (1:1) NFC	$3,81 \pm 0,94^c$	$236 \pm 56,6^b$	$82,90 \pm 1,4^a$	$2,97 \pm 0,29^a$	$74,33 \pm 0,57^c$

<sup>a,b,c,d,e,f</sup> Valores com letras diferentes na mesma coluna diferem entre si significativamente ( $p < 0,05$ ). GA = goma arábica; MD = maltodextrina; NFC = nanofibrilas de celulose

Foi observado o menor diâmetro da gota no tratamento GA/MD (1:1), diferenciando-se estatisticamente ( $p < 0,05$ ) dos outros tratamentos com esses encapsulantes em outras concentrações. Nos tratamentos contendo goma arábica, maltodextrina e NFC, não houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) nos diâmetros das gotas. No entanto, os tratamentos contendo NFC apresentaram menor diâmetro de gotas quando comparados com os tratamentos sem NFC (Figura 2).

Os resultados do tamanho das gotas encontrados foram aproximados a outras pesquisas como secagem por spray drying de óleo de soja refinado utilizando goma arábica, maltodextrina e alginato como agentes encapsulantes (3,8 a 4,8  $\mu\text{m}$ ) (Maisuthisakul & Gordon, 2012), tal resultado pode ser atribuído a interações entre polissacarídeos. A maltodextrina é considerada um bom agente encapsulante por ter boa solubilidade em soluções e apresenta baixa viscosidade em alto teor de sólidos, no entanto ela não apresenta propriedades interfaciais sendo necessário sua associação com outros agentes de encapsulamento, tais como a goma arábica (Yoshii et al., 2001).

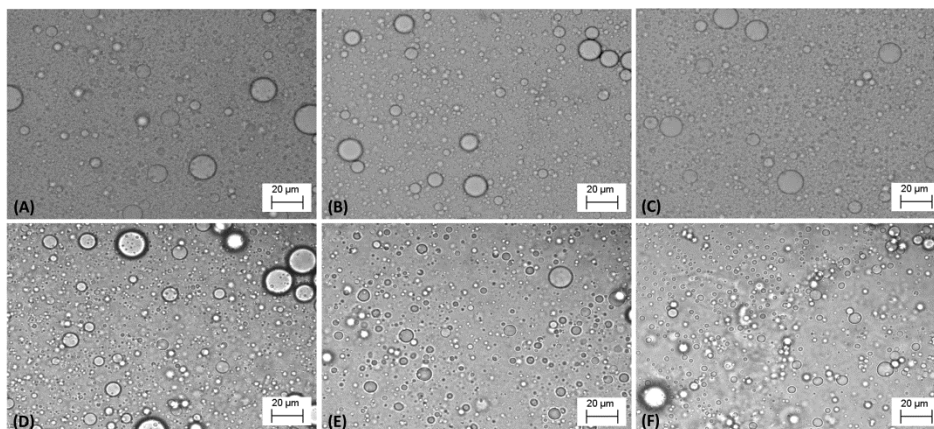


Figura 2 Microscopia ótica das gotas da emulsão contendo óleo essencial de laranja e os seguintes materiais de parede: goma arábica GA - (A), goma arábica/maltodextrina GA/MD (3:1) - (B), goma arábica/maltodextrina GA/MD (1:1) - (C), goma arábica GA/NFC - (D), goma arábica/maltodextrina GA/MD (3-1) NFC - (E), e goma arábica/maltodextrina GA/MD (1:1) NFC - (F).



O estudo das propriedades de reconstituição de particulados é necessário em produtos alimentícios a fim de se compreender o seu comportamento durante o processamento, comercialização e o consumo final do produto. A molhabilidade de um alimento em pó ou a capacidade das micropartículas de absorver água, é uma característica muito importante, pois influencia em várias etapas do processo produtivo do alimento, como aglomeração, granulação e revestimento, assim como em suas características finais, como dispersibilidade e solubilidade (Forny, Marabi, & Palzer, 2011), sendo diretamente afetada pela interação molecular entre as duas fases. Neste estudo, os tempos adquiridos para os pós tornarem-se totalmente molhados variaram de 164 - 373s. O material de parede influenciou os valores para essa propriedade, onde os melhores tempos para molhabilidade, ou seja, micropartículas com melhores capacidades de instantaneização ocorreu quando à maltodextrina foi usada em maior quantidade GA/MD (1:1) nas formulações sem NFC. Verificou-se ainda que, quanto maior a substituição de goma arábica por maltodextrina menor o tempo de molhabilidade. Isto se deve a uma maior interação com a água pelas moléculas de maltodextrina que provavelmente contribuiu para uma maior ocorrência de grupos hidrofílicos nas partículas, reduzindo o tempo de instantaneização pela maior interação com a água. Este resultado pode também ser atribuído ao seu teor de umidade (2,82%), que foi o mais alto para os tratamentos sem NFC. De acordo com estudos feitos por BUFFO et al. (2002), pós com umidade mais elevada, podem contribuir para a capacidade de molhamento ou absorção de água, uma vez que o líquido penetra nos poros mais facilmente. Nos estudos feitos por FERNANDES; BORGES; BOTREL, (2014), também foram encontrados valores aproximados de molhabilidade para tratamentos com GA e GA/MD (301 e 274s) respectivamente, onde ambos os tratamentos tiveram seus tempos de molhabilidade relacionados aos seus índices de umidade (1,64 e

2,05%). Os tempos de molhabilidade para os tratamentos com NFC foram aumentados quando comparados com os tratamentos sem NFC.

Para realizar uma microencapsulação eficaz, o material da matriz deve ter boa solubilidade em água (Mehyar et al., 2014), sendo a última etapa de dissolução das micropartículas e é considerado um aspecto decisivo para a qualidade destes produtos (Jayasundera, Adhikari, Howes, & Aldred, 2011). O consumidor não terá uma boa receptividade do produto final caso este apresente aglomerados e grumos após a dissolução no meio de interesse. Apesar da natureza hidrofóbica do material biotativo, as micropartículas não mostraram diferença nos resultados para esta propriedade, uma vez que a solubilidade é fortemente influenciada pelo tipo de material carreador (Yousefi, Emam-Djomeh, & Mousavi, 2011). A goma arábica está presente em todas as formulações, tornando suas propriedades de superfície e fração proteica de aproximadamente 2% (Frascareli et al., 2012), um fator para a similaridade dos resultados de solubilidade entre os tratamentos. Os polímeros de carboidratos usados neste trabalho como materiais de parede possuem alta solubilidade em água, mesmo em baixas concentrações. As NFC, possuem grupos funcionais com hidroxilas, facilitando a sua afinidade com a água (Gardner, Oporto, Mills, & Samir, 2008). O óleo essencial de laranja puro não se solubiliza em água à temperatura ambiente, por outro lado, o processo de microencapsulação permitiu que o óleo seja usado em meios aquosos. Portanto, as micropartículas contendo óleo essencial de laranja doce ajudaram na solubilização do óleo em água fria, não havendo influência das diferentes concentrações dos materiais de parede para esta propriedade.

O teor de umidade é uma propriedade essencial para determinar a estabilidade do produto desidratado durante o armazenamento (Food & Phisut, 2012). Valores baixos de umidade em partículas evitam a formação de aglomerados e, por outro lado, altos teores de umidade provocam reduções

significativas na temperatura de transição vítrea diminuindo a estabilidade do produto. Umidades similares 1,30% a 3,65% foram encontrados por BOTREL et al. (2012), em outros estudos de secagem por spray drying de óleo essencial de orégano utilizando goma arábica, amido modificado e maltodextrina como materiais encapsulantes. Valores de umidade entre 0,26% a 3,16%, foram encontrados na microencapsulação de óleo essencial de alecrim por spray drying em matriz de goma arábica (R. V. B. Fernandes et al., 2013). Valores aproximados (2,0%) foram observados na microencapsulação de óleo de café verde, em matriz de goma arábica e maltodextrina (DE - 10) (V. M. M. Silva, Vieira, & Hubinger, 2014). Apenas o tratamento GA se diferenciou estatisticamente dos outros tratamentos ( $p < 0,05$ ), apresentando o menor valor de umidade (2,06%). Valores similares (1,64%) foram encontrados por (R. V. D. B. Fernandes et al., 2014), usando goma arábica, amido modificado e maltodextrina. Apesar das NFC possuírem características hidrofílicas e capacidade de inchamento (Stephen, Phillips, & Williams, 2006), o uso de NFC não influenciou no teor de umidade dos pós. Os valores de umidade obtidos neste estudo são considerados baixos, não interferindo na estabilidade do pó durante o armazenamento.

Os resultados obtidos de eficiência de encapsulação para os tratamentos sem NFC variaram entre 61,67% e 71,33%. Houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre os três tratamentos na retenção dos óleos, onde o tratamento GA/MD (3:1), apresentou a menor retenção de óleo. Os resultados mostraram que, ao substituir a goma arábica por maltodextrina, ocorreu redução na retenção do óleo essencial de laranja doce, devido à diminuição da viscosidade da emulsão e ao aumento da tensão superficial. Fato este que pode facilitar a ocorrência de coalescência das gotículas (Burgess, Sahin, & Sahin, 1998).

De acordo com os estudos de (Rajabi, Ghorbani, Jafari, Sadeghi Mahoonak, & Rajabzadeh, 2015), observou a mesma tendência na encapsulação

de componentes bioativos de açafrão por spray drying usando goma arábica, maltodextrina e gelatina como materiais de parede. Resultados similares (73,57%) foram encontrados na microencapsulação de óleo essencial de manjerição usando goma arábica como material de parede (Garcia, Tonon, & Hubinger, 2012). O aumento da viscosidade da emulsão até um ponto relevante para um nível ótimo pode aumentar a retenção, em virtude da redução das circulações internas com gotículas semipermeáveis, ocorrendo rápida formação de membrana (Jafari et al., 2008). Os resultados obtidos na eficiência de encapsulação para os tratamentos contendo NFC variaram entre (74,33 e 84,30%), onde a substituição gradativa da goma arábica por maltodextrina diminuiu a eficiência de encapsulação, seguindo a mesma tendência dos tratamentos sem adição de NFC. No entanto, a NFC combinada com goma arábica e maltodextrina, ofereceu melhor resultado para esta propriedade. Isto se deve à ação espessante das NFC onde o seu tamanho físico (1-100nm), ocasionou o aumento da viscosidade do sistema, melhorando a retenção durante o processo de secagem. A celulose possui também propriedades exclusivas, tais como área superficial extremamente alta, baixo coeficiente de expansão térmica e alta barreira (Lavoine, Desloges, Dufresne, & Bras, 2012), juntamente com a sua natureza hidrofílica, que possibilita propriedades oleofóbicas (Z. He, Zhang, & Batchelor, 2016). Os resultados de eficiência de encapsulação obtidos para o tratamento contendo goma arábica e NFC mostrou um aumento de 18,18% na retenção do óleo.

### **Morfologia das partículas**

Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 3) é possível observar que não existem indícios de fendas ou falhas nas micropartículas produzidas nas seis formulações, fator importante para

minimizar a perda de compostos voláteis, bem como o seu contato com agentes externos, como oxigênio, luz e calor. Não houveram diferenças visíveis na superfície e morfologia das micropartículas, onde todos os tratamentos apresentaram o mesmo tipo de concavidades e forma esférica, peculiar de micropartículas estabilizadas pelo processo de spray drying, indicando que as diferenças de concentrações dos materiais de parede não influenciaram nas características morfológicas das micropartículas. AGUILERA; STANLEY, (1999) explicam que materiais secos por spray drying são geralmente esferas ocas, e que a formação de concavidades se origina a partir do processo de encolhimento que ocorre após o endurecimento da superfície exterior da esfera e subsequente expansão das bolhas de ar aprisionadas no interior da partícula.

Além disso, a extensão das depressões observadas em microcápsulas produzidas por spray drying esta associada à natureza do agente carreador utilizado, sendo significativa naquelas que possuem cobertura de polissacarídeos (Tonon, Brabet, Pallet, Brat, & Hubinger, 2009).

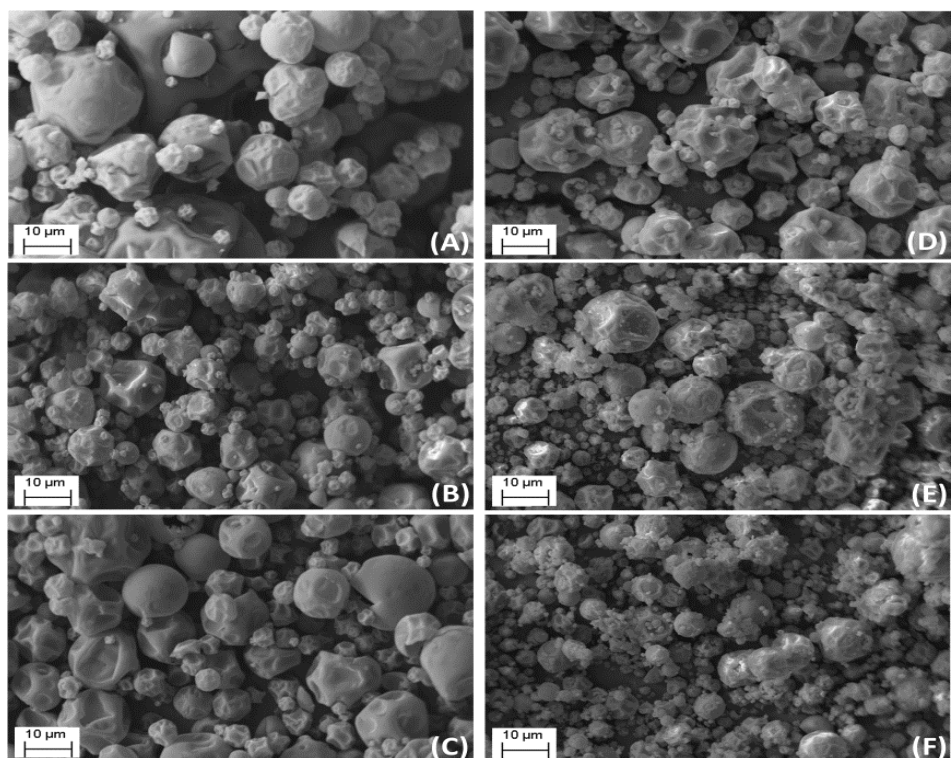


Figura 3 Microscopia eletrônica de varredura das microcapsulas contendo óleo essencial de laranja doce contendo os seguintes materiais de parede: goma arábica GA - (A), goma arábica/maltodextrina GA/MD (3:1) - (B), goma arábica/maltodextrina GA/MD (1:1) - (C), goma arábica GA/NFC - (D), goma arábica/maltodextrina GA/MD (3-1) NFC - (E), e goma arábica/maltodextrina GA/MD (1:1) NFC - (F).

Observou-se que os tratamentos contendo maior quantidade de goma arábica (GA e GA/NFC) (Tabela 4), apresentaram maior diâmetro médio de volume, 20,14 µm e 36,61 µm, respectivamente entre todos os tratamentos. Segundo (Cai & Corke, 2000), o diâmetro das micropartículas depende dos métodos de atomização, das propriedades dos materiais, da concentração, da viscosidade e da matéria-prima. Isto explica o aumento do diâmetro nos tratamentos com maior concentração de goma arábica, que pode proporcionar maior viscosidade da emulsão, incidindo no aumento do diâmetro das

micropartículas. Este fato pode ser relacionado ao efeito físico protetor exercido pela goma arábica, promovendo maior retenção do composto bioativo (Ferrari, Ribeiro, & Aguirre, 2012). Esta característica das microcápsulas pode ser relacionada com os maiores resultados para eficiência de encapsulação apresentados pelos tratamentos com maior concentração de goma arábica e NFC.

Os tratamentos contendo NFC apresentaram maior formação de aglomerados, ou seja, a ocorrência de micropartículas menores sobrepostas na superfície de micropartículas maiores. Isto se deve à capacidade higroscópica da celulose que pode ter contribuído para este comportamento, provocando maior aglomeração do material. A celulose possui a capacidade de formar zonas cristalinas em virtude de sua cadeia linear com cerca de 30 a 100 moléculas de celulose formada por repetição de unidades de D-glucopiranosose unidas por ligações  $\beta$ -1-4 (Thomas, Paul, Pothan, & Deepa, 2011). Neste trabalho foram usadas quantidades de maltodextrina que variaram de 25% a 50%, sendo observado maior aglomeração nos tratamentos com baixa quantidade de maltodextrina (GA/MD (3:1) e GA/MD (3:1) NFC). Na microencapsulação de suco de loureiro FANG; BHANDARI (2012b) observou que a maltodextrina não é um material ativo na superfície de soluções, por isso tem uma Tg elevada, formando uma matriz compatível a nível molecular com os sólidos do suco de loureiro, aumentando a Tg global do produto desidratado e superando o problema de aglomeração e aspecto pegajoso das micropartículas. A maltodextrina tem a capacidade de formar matrizes vítreas amorfas durante o processo de secagem por spray drying, o que justifica o aumento da aglomeração das micropartículas com a sua redução.

### **Tamanho de partícula**

A Tabela 4 mostra os diâmetros médios das micropartículas para os

tratamentos sem e com nanofibrilas de celulose (NFC). Para todos os tratamentos pode se observar uma boa distribuição do tamanho, apresentando somente um pico de distribuição. Nota-se que para os tratamentos com substituição de goma arábica na proporção de 25%, as partículas apresentaram menores tamanhos quando comparadas com outros tratamentos. Este comportamento também foi observado na encapsulação de aroma de alecrim usando goma arábica e maltodextrina como encapsulantes (Janiszewska & Witrowa-Rajchert, 2009). O tamanho de partícula pode depender da viscosidade das emulsões e das condições de secagem (De Barros Fernandes, Marques, Borges, & Botrel, 2014). Os tratamentos com maior tamanho de partículas (GA/MD (1:1) e GA) sem adição de NFC, também apresentaram maior retenção de voláteis. JAFARI et al. (2008) relacionaram um maior tamanho médio de partículas com o aumento da eficiência de encapsulação.

Estas nanopartículas possuem alto grau de dispersão e orientação na matriz, adesão interfacial, pequeno volume e grande área superficial. Desta forma, as NFC atuaram como uma forma de espessante na emulsão, melhorando a adesão interfacial das partículas com o óleo de laranja, possibilitando a diminuição do seu tamanho.

Tabela 4 Diâmetros médios das micropartículas nas seis formulações contendo óleo essencial de laranja doce

Tratamentos	D <sub>32</sub> (µm)	D <sub>43</sub> (µm)
GA	17,45 ± 0,61 <sup>d</sup>	20,14 ± 0,86 <sup>d</sup>
GA/MD (3:1)	14,51 ± 0,53 <sup>e</sup>	16,89 ± 0,18 <sup>e</sup>
GA/MD (1:1)	10,76 ± 0,59 <sup>f</sup>	12,45 ± 0,60 <sup>f</sup>
GA/NFC	31,08 ± 0,94 <sup>a</sup>	36,61 ± 1,65 <sup>a</sup>
GA/MD (3:1) NFC	29,02 ± 0,96 <sup>b</sup>	32,98 ± 1,12 <sup>b</sup>
GA/MD (1:1) NFC	21,01 ± 0,85 <sup>c</sup>	23,77 ± 1,56 <sup>c</sup>



<sup>a,b,c,d,e,f</sup> Valores com letras diferentes na mesma coluna diferem entre si significativamente ( $p < 0.05$ ). GA = goma arábica; MD = maltodextrina; NFC = nanofibrila de celulose

### **Liberação controlada**

A liberação controlada de compostos bioativos encapsulados é uma boa ferramenta para se prever a disponibilidade do material de núcleo ao longo do tempo de processo ou armazenamento. A Figura 4 mostra o perfil de liberação controlada dos diferentes materiais de parede, com e sem adição de NFC nas temperaturas de 25 e 45°C. Observa-se que para temperatura de 25°C os resultados de liberação entre os tratamentos sem NFC foram similares, com maior liberação (42,30%) para a blenda GA/MD (1:1), enquanto que para as blendas contendo NFC a liberação foi de 54%. Analisando os resultados para temperatura de 45°C, as blendas sem NFC apresentaram maior liberação (54%) para o tratamento GA/MD (3:1). Este resultado é semelhante ao obtido pelas blendas com NFC nesta temperatura, que apresentaram 54% de liberação em todos os tratamentos. ( este valor considera a quantidade de óleo eficientemente encapsulado)..

Ao comparar os tratamentos sem e com NFC, foi observado que houve maior liberação de óleo essencial para os tratamentos com a adição de NFC. Talvez a falta de retenção da celulose neste meio líquido, mediante a suas propriedades de permeação a líquidos e gases, mesmo em baixas concentrações (D. de J. Silva & D'Almeida, 2009), permitiu maior difusão do óleo para o meio externo. Quando se compara as diferentes temperaturas, nota-se um comportamento mais linear de liberação para temperatura de 45°C nas microcápsulas produzidas na ausência de NFC. Este aspecto pode ser atribuído a gelificação inerente da goma arábica, onde a camada de gel atua como uma barreira, retardando a difusão do óleo e atenuada pelo aumento da temperatura.

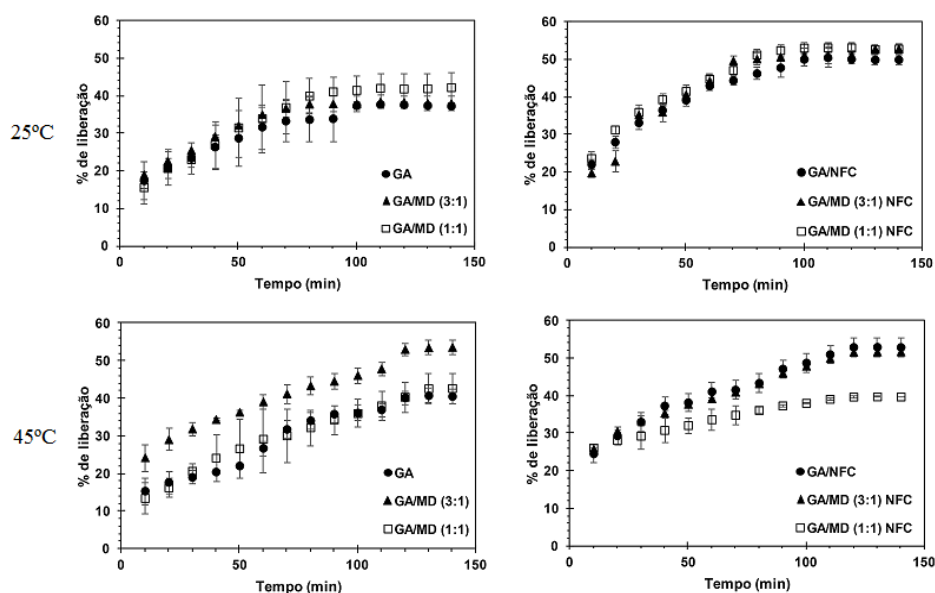


Figura 4 Liberação controlada dos tratamentos sem e com nanofibrilas de celulose, respectivamente, onde: goma arábica - GA, goma arábica e maltodextrina - GA/MD; nanofibrilas de celulose - NFC, em temperatura constante de 25 e 45°C

Na Tabela 5 é mostrado os valores dos coeficientes dos modelos de liberação controlada ajustados para todos os tratamentos em duas temperaturas (25 e 45°C). O modelo que melhor se ajustou aos dados de liberação controlada em ambas temperaturas foi o modelo de Korsmeyer-Peppas pois apresentou valores médios de  $E < 10\%$ . Todas as amostras apresentaram mecanismo de transporte baseado pela difusão do óleo pelos poros do material (Difusão Fickiana), exceto para o tratamento GA. Isto pode ser explicado pelo fato de materiais compostos por celulose apresentarem características de maior retenção de água, onde a maior quantidade de água aderida a superfície das micropartículas causa o intumescimento/relaxamento do material de parede e

consequente liberação do óleo, causando uma difusão não-Fickiana (Lopes, Lobo, & Costa, 2005).

Tabela 5 Valores previstos dos coeficientes e parâmetros estatísticos de ajuste dos modelos Higuchi e Korsmeyer-Peppas para as partículas obtidas em diferentes tratamentos

Tratamento	Higuchi					Korsmeyer				
	$Q = kt^{1/2}$					$Q = kt^n$				
	25°C	45°C	25°C	45°C	n	25°C	45°C	25°C	45°C	
K	E (%)	K	E (%)	n	K	E (%)	n	K	E (%)	
GA	3,58 ± 0,86 <sup>f</sup>	6,76	3,58 ± 0,88 <sup>f</sup>	6,76	0,512	3,37 ± 0,61 <sup>f</sup>	12,01	0,488	3,77 ± 0,75 <sup>f</sup>	6,69
GA/MD (3:1)	3,87 ± 0,52 <sup>e</sup>	14,28	4,84 ± 0,91 <sup>c</sup>	9,04	0,264	11,10 ± 0,58 <sup>c</sup>	4,69	0,329	10,42 ± 0,11 <sup>d</sup>	2,96
GA/MD (1:1)	4,05 ± 0,46 <sup>d</sup>	7,98	3,64 ± 0,77 <sup>e</sup>	2,75	0,379	6,97 ± 0,29 <sup>e</sup>	5,10	0,486	3,89 ± 0,19 <sup>e</sup>	2,47
GA/NFC	4,92 ± 0,72 <sup>c</sup>	11,43	4,96 ± 0,82 <sup>a</sup>	9,76	0,302	11,95 ± 0,18 <sup>b</sup>	3,26	0,311	11,52 ± 0,65 <sup>c</sup>	1,95
GA/MD (3:1) NFC	5,12 ± 0,91 <sup>b</sup>	9,75	4,87 ± 0,69 <sup>b</sup>	10,23	0,347	10,15 ± 0,19 <sup>d</sup>	6,86	0,291	12,35 ± 0,67 <sup>b</sup>	2,46
GA/MD (1:1) NFC	5,27 ± 0,61 <sup>a</sup>	12,29	3,95 ± 0,87 <sup>d</sup>	15,30	0,291	13,41 ± 0,19 <sup>a</sup>	3,36	0,186	16,00 ± 0,89 <sup>a</sup>	1,85

Q: fração de óleo liberada no tempo t (%); k: taxa de liberação constante (min); n: expoente de difusão da liberação que pode ser utilizado para caracterizar diferentes mecanismos de liberação,  $n \leq 0,43$  (difusão Fickiana),  $0,43 < n < 0,85$  (transporte anômalo) e  $\geq 0,85$  (caso de transporte II)

A Figura 5 mostra o ajuste pelo modelo de Korsmeyer-Peppas para o tratamento GA/NFC nas temperaturas de 25 e 45°C. Nota-se que para todo o intervalo de tempo, não houve diferença significativa entre as temperaturas analisadas. Em processos de microencapsulação de compostos alimentícios, os fatores mais importantes que afetam a liberação controlada de sistemas em matrizes biopoliméricas são o tipo, forma, estrutura, tamanho e o tipo do material do núcleo (E. K. Silva, Zabot, & Meireles, 2015).

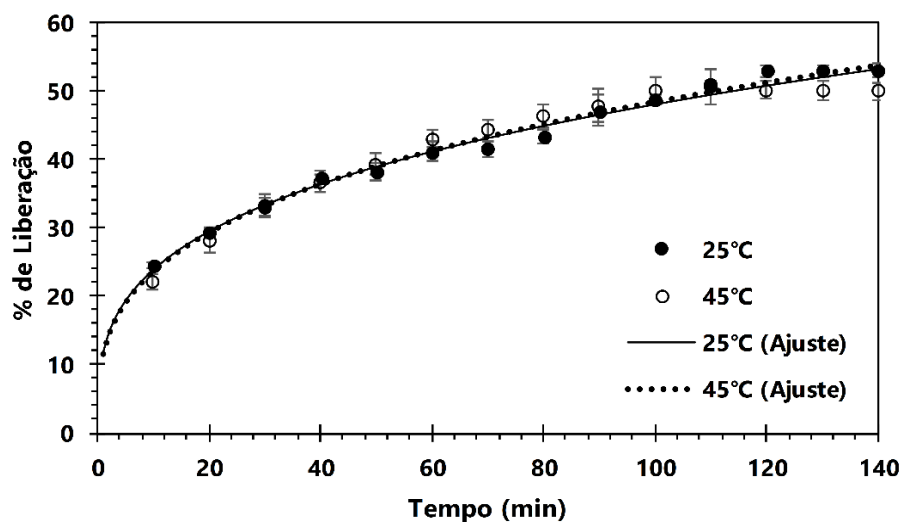


Figura 5 Modelo ajustado para o tratamento GA/NFC nas temperaturas de 25 e 45°C

#### 4 CONCLUSÕES

Verificou-se que a substituição de goma arábica por maltodextrina e o uso de nanofibrilas de celulose afetou significativamente as propriedades dos pós produzidos. Através das análises reológicas, foi possível observar o aumento da viscosidade das emulsões com adição das nanofibrilas de celulose, tal como a

sua estabilidade. O tamanho da gota, aspecto importante na estabilidade da emulsão, foi afetada pela substituição da goma arábica nos tratamentos sem NFC. No entanto, com a adição das NFC, o tamanho das gotas diminuiu em todos os tratamentos, melhorando a estabilidade da emulsão e aumentando a eficiência de encapsulação dos tratamentos com essas nanopartículas. A maltodextrina diminuiu os tempos de molhabilidade para os tratamentos sem NFC. Todos os tratamentos apresentaram a mesma solubilidade. Ao reduzir a quantidade de goma arábica em todos os tratamentos, foi observado à redução da eficiência de encapsulação, onde os melhores resultados foram encontrados nos tratamentos usando NFC, com destaque para o tratamento contendo goma arábica e NFC, que apresentou um aumento de 18,18% quando comparado com o tratamento contendo apenas goma arábica. As partículas produzidas não apresentaram rachaduras ou falhas na superfície em todos os tratamentos. Este aspecto mostra que a combinação da GA/MD/NFC formaram uma matriz coesa, capaz de proteger o material do núcleo contra situações adversas do meio. Em relação à avaliação da liberação controlada do óleo de laranja, a adição de maltodextrina, favoreceu à liberação do composto bioativo nas duas temperaturas analisadas para os tratamentos sem NFC. Os tratamentos com NFC mostraram maior liberação de óleo essencial nas duas temperaturas analisadas quando comparados com os tratamentos sem NFC.

Este estudo demonstrou que a variação na formulação do material de parede interferiu na propriedade de retenção do óleo de laranja doce, e que, a utilização de NFC combinadas com outros polímeros de carboidratos proporcionam um reforço para a estabilidade das gotículas da emulsão com consequente aumento na eficiência de microencapsulação e perspectiva de novos estudos deste polímero aplicado em processos de microencapsulação por spray drying.

## REFERENCIAS

- Aguilera, J. ., & Stanley, D. W. (1999). *Microstructural Principles of Food Processing and Engineering*. (S. US, Ed.) (second edi). Gaithersburg: An Aspen Publicatioin.
- Assis, L. M. de, Zavareze, E. da R., Prentice-Hernández, C., & Souza-Soares, L. A. De. (2012). Revisão: características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos. *Brazilian Journal of Food Technology*, 15(2), 99–109. doi:10.1590/S1981-67232012005000004
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS – AOAC. (2007). *Official methods of analysis* (17th ed.). Maryland: AOAC.
- Azevedo, V. M. de. (2013). *Desenvolvimento de nanocompósitos de isolado proteico de soro de leite incorporados com agente antiescurecimento*. Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- Bae, H. J., Park, H. J., Hong, S. I., Byun, Y. J., Darby, D. O., Kimmel, R. M., & Whiteside, W. S. (2009). Effect of clay content, homogenization RPM, pH, and ultrasonication on mechanical and barrier properties of fish gelatin/montmorillonite nanocomposite films. *LWT - Food Science and Technology*, 42(6), 1179–1186. doi:10.1016/j.lwt.2008.12.016
- Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D., & Idaomar, M. (2008). Biological effects of essential oils – A review. *Food and Chemical Toxicology*, 46(2), 446–475. doi:10.1016/j.fct.2007.09.106
- Botrel, D. A., Borges, S. V, Fernandes, R. V. B., Viana, A. D., Costa, J. M. G., Marques, G. R., ... Reginaldo Marques, G. (2012). Evaluation of spray drying conditions on properties of microencapsulated oregano essential oil. *International Journal of Food Science & Technology*, 47(11), 2289–2296.

doi:10.1111/j.1365-2621.2012.03100.x

Buffo, R. A., Probst, K., Zehentbauer, G., Luo, Z., & Reineccius, G. A. (2002). Effects of agglomeration on the properties of spray-dried encapsulated flavours. *Flavour and Fragrance Journal*, 17(4), 292–299. doi:10.1002/ffj.1098

Burgess, D. J., Sahin, N., & Sahin, O. N. (1998). Influence of protein emulsifier interfacial properties on oil-in-water emulsion stability. *Pharmaceutical Development and Technology*, 3(1), 21–29. doi:10.3109/10837459809028476

Cai, Y. Z. Z., & Corke, H. (2000). Production and Properties of Spray-dried Amaranthus Betacyanin Pigments. *Journal of Food Science*, 65(7), 1248–1252. doi:10.1111/j.1365-2621.2000.tb10273.x

Calo, J. R., Crandall, P. G., O'Bryan, C. A., & Ricke, S. C. (2015). Essential oils as antimicrobials in food systems – A review. *Food Control*, 54, 111–119. doi:10.1016/j.foodcont.2014.12.040

Cano-Chauca, M., Stringheta, P. C. C., Ramos, A. M. M., & Cal-Vidal, J. (2005). Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 6(4), 420–428. doi:10.1016/j.ifset.2005.05.003

Carmona, P. a. O., Tonon, R. V., da Cunha, R. L., & Hubinger, M. D. (2013). Influence of Emulsion Properties on the Microencapsulation of Orange Essential Oil by Spray Drying. *Journal of Colloid Science and Biotechnology*, 2(2), 130–139. doi:10.1166/jcsb.2013.1042

Carneiro, H. C. F. F., Tonon, R. V., Grosso, C. R. F. F., & Hubinger, M. D. M. D. (2013). Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil



- microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials. *Journal of Food Engineering*, 115(4), 443–451. doi:10.1016/j.jfoodeng.2012.03.033
- De Barros Fernandes, R. V., Marques, G. R., Borges, S. V., & Botrel, D. A. (2014). Effect of solids content and oil load on the microencapsulation process of rosemary essential oil. *Industrial Crops and Products*, 58, 173–181. doi:10.1016/j.indcrop.2014.04.025
- Do, T. K. T., Hadji-Minaglou, F., Antoniotti, S., & Fernandez, X. (2015). Authenticity of essential oils. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 66, 146–157. doi:10.1016/j.trac.2014.10.007
- Dordevic, V., Balanč, B., Belščak-Cvitanović, A., Lević, S., Trifković, K., Kalušević, A., ... Nedović, V. (2015). Trends in Encapsulation Technologies for Delivery of Food Bioactive Compounds. *Food Engineering Reviews*, 7(4), 452–490. doi:10.1007/s12393-014-9106-7
- Fang, Z., & Bhandari, B. (2012). Comparing the efficiency of protein and maltodextrin on spray drying of bayberry juice. *Food Research International*, 48(2), 478–483. doi:10.1016/j.foodres.2012.05.025
- Fernandes, R. V. B., Borges, S. V., Botrel, D. A., Fernandes, R. V. de B., Borges, S. V., & Botrel, D. A. (2013). Influence of spray drying operating conditions on microencapsulated rosemary essential oil properties. *Ciência E Tecnologia de Alimentos*, 33(1), 171–178. doi:10.1590/S0101-20612013000500025
- Fernandes, R. V. D. B., Borges, S. V., & Botrel, D. A. (2014). Gum arabic/starch/maltodextrin/inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil. *Carbohydrate Polymers*, 101(1), 524–532. doi:10.1016/j.carbpol.2013.09.083

- Ferrari, C. C., Ribeiro, C. P., & Aguirre, J. M. De. (2012). Secagem por atomização de polpa de amora-preta usando maltodextrina como agente carreador. *Brazilian Journal of Food Technology*, *15*(2), 157–165. doi:10.1590/S1981-67232012005000009
- Food, I., & Phisut, N. (2012). Spray drying technique of fruit juice powder: Some factors influencing the properties of product. *International Food Research Journal*, *19*(4), 1297–1306.
- Forny, L., Marabi, A., & Palzer, S. (2011). Wetting, disintegration and dissolution of agglomerated water soluble powders. *Powder Technology*, *206*(1-2), 72–78. doi:10.1016/j.powtec.2010.07.022
- Frascareli, E. C., Silva, V. M., Tonon, R. V., & Hubinger, M. D. (2012). Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying. *Food and Bioproducts Processing*, *90*(3), 413–424. doi:10.1016/j.fbp.2011.12.002
- Fuchs, M., Turchiuli, C., Bohin, M., Cuvelier, M. E. E., Ordonnaud, C., Peyrat-Maillard, M. N. N., & Dumoulin, E. (2006). Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidised bed agglomeration. *Journal of Food Engineering*, *75*(1), 27–35. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.03.047
- Garcia, L. C., Tonon, R. V., & Hubinger, M. D. (2012). Effect of homogenization pressure and oil load on the emulsion properties and the oil retention of microencapsulated Basil essential oil (*Ocimum basilicum* L.). *Drying Technology*, *30*(13), 1413–1421. doi:10.1080/07373937.2012.685998
- Gardner, D. J., Oporto, G. S., Mills, R., & Samir, M. A. S. A. (2008). Adhesion and Surface Issues in Cellulose and Nanocellulose. *Journal of Adhesion Science and Technology*, *22*(5-6), 545–567.

doi:10.1163/156856108X295509

- Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A., & Saurel, R. (2007). Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Research International*, *40*(9), 1107–1121. doi:10.1016/j.foodres.2007.07.004
- He, H., Hong, Y., Gu, Z., Liu, G., Cheng, L., & Li, Z. (2016). Improved stability and controlled release of CLA with spray-dried microcapsules of OSA-modified starch and xanthan gum. *Carbohydrate Polymers*, *147*, 243–250. doi:10.1016/j.carbpol.2016.03.078
- He, Z., Zhang, X., & Batchelor, W. (2016). Cellulose nanofibre aerogel filter with tuneable pore structure for oil/water separation and recovery. *RSC Adv.*, *6*(26), 21435–21438. doi:10.1039/C5RA27413C
- Jafari, S. M., Assadpoor, E. M., He, Y., & Bhandari, B. (2008). Encapsulation Efficiency of Food Flavours and Oils during Spray Drying. *Drying Technology*, *26*(7), 816–835. doi:10.1080/07373930802135972
- Janiszewska, E., & Witrowa-Rajchert, D. (2009). The influence of powder morphology on the effect of rosemary aroma microencapsulation during spray drying. *International Journal of Food Science and Technology*, *44*(12), 2438–2444. doi:10.1111/j.1365-2621.2009.02025.x
- Jayasundera, M., Adhikari, B., Howes, T., & Aldred, P. (2011). Surface protein coverage and its implications on spray-drying of model sugar-rich foods: Solubility, powder production and characterisation. *Food Chemistry*, *128*(4), 1003–1016. doi:10.1016/j.foodchem.2011.04.006
- Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., & Bras, J. (2012). Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, *90*(2), 735–764.

doi:10.1016/j.carbpol.2012.05.026

- Lopes, C. M., Lobo, J. M. S., & Costa, P. (2005). Formas farmacêuticas de liberação modificada: polímeros hidrofílicos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 41(2), 143–154. doi:10.1590/S1516-93322005000200003
- Lu, W.-C., Chiang, B.-H., Huang, D.-W., & Li, P.-H. (2014). Skin permeation of d-limonene-based nanoemulsions as a transdermal carrier prepared by ultrasonic emulsification. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(2), 826–832. doi:10.1016/j.ultsonch.2013.10.013
- Madene, A., Jacquot, M., Scher, J. J. J., & Desobry, S. S. S. (2006). Flavour encapsulation and controlled release - a review. *International Journal of Food Science and Technology*, 41(1), 1–21. doi:10.1111/j.1365-2621.2005.00980.x
- Maisuthisakul, P., & Gordon, M. H. (2012). Influence of polysaccharides and storage during processing on the properties of mango seed kernel extract (microencapsulation). *Food Chemistry*, 134(3), 1453–1460. doi:10.1016/j.foodchem.2012.03.054
- Mehyar, G. F., Al-Isamil, K. M., Al-Ghizzawi, H. M., Holley, R. a., Microcapsules, O., Microencapsulated, C., ... Holley, R. a. (2014). Stability of Cardamom (*Elettaria Cardamomum*) Essential Oil in Microcapsules Made of Whey Protein Isolate, Guar Gum, and Carrageenan. *Journal of Food Science*, 79(10), C1939–C1949. doi:10.1111/1750-3841.12652
- Perdana, J., Fox, M. B., Siwei, C., Boom, R. M., & Schutyser, M. A. I. (2014). Interactions between formulation and spray drying conditions related to survival of *Lactobacillus plantarum* WCFS1. *Food Research International*,

56, 9–17. doi:10.1016/j.foodres.2013.12.007

- Rajabi, H., Ghorbani, M., Jafari, S. M., Sadeghi Mahoonak, A., & Rajabzadeh, G. (2015). Retention of saffron bioactive components by spray drying encapsulation using maltodextrin, gum Arabic and gelatin as wall materials. *Food Hydrocolloids*, *51*, 327–337. doi:10.1016/j.foodhyd.2015.05.033
- Rascón, M. P., Beristain, C. I., García, H. S., Salgado, M. A., Rascón, M. P., Beristain, C. I., ... Salgado, M. A. (2011). Carotenoid retention and storage stability of spray-dried encapsulated paprika oleoresin using gum Arabic and Soy protein isolate as wall materials. *LWT - Food Science and Technology*, *44*(2), 549–557. doi:10.1016/j.lwt.2010.08.021
- Raut, J. S., & Karuppayil, S. M. (2014). A status review on the medicinal properties of essential oils. *Industrial Crops and Products*, *62*, 250–264. doi:10.1016/j.indcrop.2014.05.055
- Rebello, F. D. F. P. (2009). Microencapsulação de ingredientes alimentícios. *Revista Agrogeoambiental*, *1*(3). doi:10.18406/2316-1817v1n32009223
- Silva, D. de J., & D'Almeida, M. L. O. (2009). Nanocristais de celulose. *O Papel*, *70*, 34–52.
- Silva, E. K., Zabet, G. L., & Meireles, M. A. A. (2015). Ultrasound-assisted encapsulation of annatto seed oil: Retention and release of a bioactive compound with functional activities. *Food Research International*, *78*(2015), 159–168. doi:10.1016/j.foodres.2015.10.022
- Silva, M. C., Souza, V. B. de, Thomazini, M., da Silva, E. R., Smaniotto, T., Carvalho, R. A. de, ... Favaro-Trindade, C. S. (2014). Use of the jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) depulping residue to produce a natural pigment powder with functional properties. *LWT - Food Science and*

*Technology*, 55(1), 203–209. doi:10.1016/j.lwt.2013.08.026

Silva, V. M. M., Vieira, G. S. S., & Hubinger, M. D. D. (2014). Influence of different combinations of wall materials and homogenisation pressure on the microencapsulation of green coffee oil by spray drying. *Food Research International*, 61, 132–143. doi:10.1016/j.foodres.2014.01.052

Soottitantawat, A., Takayama, K., Okamura, K., Muranaka, D., Yoshii, H., Furuta, T., ... Linko, P. (2005). Microencapsulation of l-menthol by spray drying and its release characteristics. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 6(2), 163–170. doi:10.1016/j.ifset.2004.11.007

Stephen, A. M., Phillips, G. O., & Williams, P. A. (2006). *Food Polysaccharides and Their Applications*. (A. M. Stephen, G. O. Phillips, & P. A. Williams, Eds.) (Second Edi). New York: Taylor & Francis Group.

Thomas, S., Paul, S. A., Pothan, L. A., & Deepa, B. (2011). Natural Fibres: Structure, Properties and Applications. In *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites* (pp. 3–42). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-17370-7\_1

Tonon, R. V., Brabet, C., Pallet, D., Brat, P., & Hubinger, M. D. (2009). Physicochemical and morphological characterisation of açai ( *Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced with different carrier agents. *International Journal of Food Science & Technology*, 44(10), 1950–1958. doi:10.1111/j.1365-2621.2009.02012.x

Uekane, T. M., Costa, A. C. P., Pierucci, A. P. T. R., da Rocha-Leão, M. H. M., & Rezende, C. M. (2016). Sulfur aroma compounds in gum Arabic/maltodextrin microparticles. *LWT - Food Science and Technology*, 70, 342–348. doi:10.1016/j.lwt.2016.03.003

Wu, T.-M., & Wu, C.-Y. (2006). Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-

modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. *Polymer Degradation and Stability*, 91(9), 2198–2204. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2006.01.004

Wu, Y., Zou, L., Mao, J., Huang, J., & Liu, S. (2014). Stability and encapsulation efficiency of sulforaphane microencapsulated by spray drying. *Carbohydrate Polymers*, 102, 497–503. doi:10.1016/j.carbpol.2013.11.057

Yoshii, H., Soottitantawat, A., Liu, X.-D. D., Atarashi, T., Furuta, T., Aishima, S., ... Linko, P. (2001). Flavor release from spray-dried maltodextrin/gum arabic or soy matrices as a function of storage relative humidity. *Innovative Food Science {&} Emerging Technologies*, 2(1), 55–61. doi:10.1016/S1466-8564(01)00019-4

Yousefi, S., Emam-Djomeh, Z., & Mousavi, S. M. (2011). Effect of carrier type and spray drying on the physicochemical properties of powdered and reconstituted pomegranate juice (*Punica Granatum L.*). *Journal of Food Science and Technology*, 48(6), 677–684. doi:10.1007/s13197-010-0195-x





**ARTIGO 2 PROPRIEDADES HIGROSCÓPICAS, TÉRMICAS E  
ESTRUTURAIS DE MICROPARTÍCULAS CONTENDO ÓLEO  
ESSENCIAL DE LARANJA DOCE (*Citrus sinensis*) ADICIONADAS DE  
NANOFIBRILAS DE CELULOSE**

Artigo redigido conforme normas da revista *Cellulose*  
(Versão preliminar)

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de carregamento e as características higroscópicas, térmica e estruturais de micropartículas produzidas utilizando goma arábica (GA), maltodextrina (MD) e nanofibrilas de celulose (NFC) como materiais de parede, na microencapsulação de óleo essencial de laranja doce utilizando o método de secagem por *spray drying*. Seis tratamentos foram avaliados em delineamento inteiramente casualizado, subdivididos em dois grupos (sem e com adição de NFC), com três repetições e utilização de teste de média scottknott ao nível de significância de 5% para definir as diferenças entre as variáveis estudadas. As análises reológicas mostraram que houve aumento significativo da viscosidade da emulsão com adição das nanofibrilas de celulose. Com relação à capacidade de carregamento de óleo das partículas, os tratamentos contendo apenas goma arábica e nanofibrilas de celulose apresentaram melhor resultado, alcançando valor de 17% (m/m). A viscosidade da emulsão foi diminuída devido a substituição da goma arábica por maltodextrina. No entanto, as nanofibrilas de celulose atuaram como espessante, melhorando a estabilidade da emulsão. As isotermas de adsorção de umidade revelaram que a substituição da goma arábica por maltodextrina, reduziu a umidade de equilíbrio das micropartículas sem e com nanofibrilas de celulose. A difratometria de raio-X não revelou influência das concentrações dos materiais de parede nas características estruturais das micropartículas sem e com nanofibrilas de celulose. No segundo estágio de degradação, os tratamentos contendo maior quantidade de maltodextrina e sem nanofibrilas apresentaram melhor estabilidade térmica. No terceiro estágio de degradação, foi observado menor perda de massa para os tratamentos com nanofibrilas de celulose (NFC). As micropartículas apresentaram morfologia esférica e superfície rugosa para todos os tratamentos. As micropartículas adicionadas de nanofibrilas de celulose

apresentaram maior capacidade de carregamento e estabilidade térmica. Verifica-se portanto, o potencial do uso deste material como complemento a outros polímeros no processo de microencapsulação utilizando a técnica de spray drying.

**Palavras-chave:** microencapsulação. secagem por atomização. goma arábica. nanofibrilas de celulose. *citrus sinensis*.

### ABSTRACT

This study aimed to evaluate the loading capacity and hygroscopic characteristics, thermal and structural microparticles produced using gum arabic (GA), maltodextrin (MD) and nanofibrillated cellulose (NFC) as wall materials, in the essential oil of sweet orange microencapsulation using the spray drying method for drying. Six treatments were evaluated in a randomized design, divided into two groups (with and without addition of NFC), with three repetitions and using the Scott-Knott average test at 5% significance level to define the differences between variables studied. Rheological analysis showed that there was significant increase in the emulsion viscosity with the addition of cellulose nanofibrils. Relative to the particles oil loading capacity, the treatments containing only gum arabic and nanofibrillated cellulose showed better results, achieving the amount of 17% (m / m). The viscosity of the emulsion has been decreased due to substitution of gum arabic for maltodextrin. However, the cellulose nanofibrils acted as a thickener, improving emulsion stability. The moisture adsorption isotherms showed that replacing the gum arabic by maltodextrin, reduced the equilibrium moisture of the microparticles with and without nanofibrillated cellulose. The X-ray diffractometry revealed no influence of wall material concentrations in the structural characteristics of the microparticles with and without nanofibrillated cellulose. In the second stage of degradation, the treatments containing higher amounts of maltodextrin and without nanofiber had better thermal stability. In the third stage of degradation was observed less mass loss for treatments with nanofibrillated cellulose (NFC). The microparticles had spherical morphology and roughened surface for all treatments. The added microparticles of cellulose nanofibrils showed higher loading capacity and thermal stability. It verified therefore, the potential of this material use in addition to other polymers in the microencapsulation process using spray drying technique.

**Keywords:** microencapsulation. spray drying. acacia. cellulose fibers. citrus sinensis.

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente aplicação de materiais bioativos na indústria de alimentos, cosmética, farmacêutica entre outras, associado à instabilidade dos componentes voláteis, torna indispensável à utilização de técnicas de microencapsulamento capazes de oferecer proteção contra condições ambientais como calor, umidade, ar, enzimas e pH. As propriedades da emulsão, tal como as características físicas das micropartículas são diretamente afetadas pelo tipo de encapsulante, sendo um fator decisivo na qualidade desses produtos desidratados.

A seleção de um material de encapsulante adequado depende de uma série de fatores, incluindo a não reatividade com o material do núcleo, o processo utilizado para formar a microcápsula, e o mecanismo de liberação (Favaro-trindade and Pinho 2008).

A microencapsulação de ingredientes constituídos por compostos voláteis antes da aplicação em alimentos ajuda a preservar o sabor e limita a degradação ou perda do aroma durante o processamento e armazenamento, tornado os alimentos mais atraentes para os consumidores (Jun-xia et al. 2011).

Desta forma, a ciência da microencapsulação tem sido estudada e empregada para evitar a perda desses componentes voláteis. O óleo essencial de laranja é amplamente utilizado em produtos alimentícios, farmacêuticos e cosméticos devidos aos seus constituintes químicos responsáveis pelo sabor e aroma característicos.

Entre os diferentes métodos de estabilização de microcápsulas, o mais utilizado na indústria de alimentos é a secagem por *spray drying*, na qual promove rápida secagem das micropartículas atomizadas, causando menores danos aos compostos voláteis ou termossensíveis. A secagem por *spray drying* é uma técnica comum de secagem pelo calor e encapsulamento de ingredientes alimentares sensíveis (Fang and Bhandari 2012).

Os óleos essenciais contêm uma mistura complexa de compostos não voláteis e voláteis, onde muitas vezes são uma mistura de diferentes componentes que variam nas suas propriedades físico-químicas e moleculares, como: peso molecular, solubilidade em água e polaridade. (Chang et al. 2015).

Polímeros de carboidratos, tais como maltodextrinas e goma arábica, têm sido amplamente utilizados como agentes de encapsulação, porém, a dificuldade de encontrar um material que preencha todos os requisitos para funcionar como um encapsulante adequado, torna necessário usa-los em combinação.

A goma arábica é altamente solúvel e ativa na superfície, sendo amplamente utilizada como matriz no encapsulamento de óleos e sabores, no entanto, seu alto custo e baixa disponibilidade têm motivado a investigação para matrizes de encapsulamento alternativos (Cano-higueta et al. 2015).

Maltodextrinas têm baixo custo, mas a falta de capacidade de emulsificação leva a baixa retenção voláteis (Madene et al. 2006).

A celulose é um material bioderivado, ambientalmente segura e renovável (Klemm et al. 2005). Atualmente, ocorre o avanço da nanotecnologia verde, onde possui uma atenção cada vez mais direcionada para o desenvolvimento de novos métodos para isolar materiais nanocelulósicos a partir de resíduos agroindustriais (Hassan et al. 2012). O objetivo deste trabalho foi avaliar as combinações de diferentes materiais biopoliméricos na caracterização física das microcapsulas contendo óleo essencial de laranja doce, bem como, a utilização de celulose nanofibrilada como material complementar visando à otimização das propriedades da matriz mediante o uso da técnica de secagem por *spray drying*.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Materiais**

Óleo essencial de laranja doce (*Citrus aurantium var. dulcis*) fornecido pela Ferquima Indústria. e Comércio. Ltda (Vargem Grande Paulista, Brasil). extraído pelo método de hidrodestilação, foi utilizado como material encapsulado. Goma arábica (Instantgum BA, Nexira Brasil), maltodextrina (DE 9-12, Indústria Agro. Comercial Cassava S.A – Santa Catarina) e nanofibrilas de celulose extraídas de resíduos de Eucalipto (polpa Kraft branqueada) produzidas no laboratório de Química da Madeira e Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná, foram utilizados como materiais de parede.

### **2.2 Preparação da suspensão contendo nanofibrilas de celulose**

Polpa Kraft branqueada (resíduo de eucalipto) foi dispersa utilizando um desintegrador doméstico durante o tempo de cinco minutos para obtenção de uma suspensão de fibras homogeneizadas. Para obtenção das nanofibrilas de celulose, uma suspensão de fibras homogeneizadas foi dispersa em água na concentração de 1% em base de massa seca e seguiu então para o processo mecânico de desfibrilação no moinho desfibrilador Super Masscolloider Masuko Sangyo (MKCA6-3; Masuko Sangyo Co., Ltd. Kawagushi - Japão) utilizando cinco passes em frequência de 1500 rpm. Após cinco passagens pelo moinho desfibrilador a suspensão nanocelulósica apresentou aspecto de gel.

### **2.3 Preparação das emulsões**

As soluções contendo goma arábica e maltodextrina foram dissolvidas em água destilada. Foram preparadas antes da emulsificação e mantidas durante 12 horas em temperatura ambiente para total hidratação das moléculas dos



polímeros. Óleo essencial de laranja doce foi adicionado à solução gradativamente sob agitação a 3000 rpm durante 5 minutos usando um homogeneizador (Ultra-Turrax IKA T18, Wilmington, EUA). Após, a solução foi levada ao processo de ultrason (Branson Digital Sonifier®, Modelo 102C, Branson Ultrasonics Corporation, Danbury, EUA) por 2 minutos à uma potência de 240W. Para os tratamentos adicionados de nanofibrilas de celulose, uma suspensão deste material (20% v/v) foi adicionada à solução contendo os polímeros já hidratados, juntamente com o óleo, substituindo-se o mesmo volume de água. Esta solução final foi homogeneizada e ultrasonificada como descrito acima. A emulsão foi utilizada no processo de microencapsulação sendo secas utilizando um secador por atomização. Para cada tratamento foi preparado 400 ml de amostra para produção das microcápsulas. A porcentagem de sólidos carreadores em relação à massa final da emulsão final foi de 30% (m/m). A proporção da massa de óleo de laranja doce e material de parede foi de 1:4 (m/m), valores normalmente utilizados na encapsulação de óleos essenciais por atomização (Rascón et al. 2011).

#### **2.4 Delineamento experimental**

Foram avaliados, no processo de encapsulação, diferentes tratamentos em função dos materiais de parede utilizados e em relação à adição ou não de nanofibrilas de celulose (NFC). Verificou-se o potencial de substituição da goma arábica (GA) por maltodextrina (MD) nas seguintes proporções: GA, GA/MD (3:1) e GA/MD (1:1), expressos em porcentagem m/m. O delineamento experimental aplicado está descrito na Tabela 1.

Tabela 1 Delineamento experimental para as misturas dos biopolímeros de parede

Tratamentos	Materiais carreadores (g/100g de solução)		
	Goma arábica	Maltodextrina	NFC* (base seca)
GA	30	0	0
GA/MD (3:1)	22,5	7,5	0
GA/MD (1:1)	15	15	0
GA NFC	30	0	0,3
GA/MD (3:1) NFC	22,5	7,5	0,3
GA/MD (1:1) NFC	15	15	0,3

\*Foi utilizada suspensão de 20% de NFC contendo 1,5% de matéria seca

## 2.5 Reologia

O estudo do comportamento reológico dos diferentes tratamentos foi realizado na temperatura de 25°C (ambiente), utilizando o reômetro HAAKE ReoStress 6000 (marca Thermo Scientific, Karlsruhe, Alemanha), equipado com um banho termostático HAAKE A10 (marca Thermo Scientific) e um sistema de controle de temperatura universal HAAKE UTM Controller (marca Thermo Scientific, Karlsruhe, Alemanha), acoplado a um conjunto de sensor de geometria de cilíndricos concêntricos com GAP de 5,3 mm, para todas as amostras. As amostras foram analisadas em 2 repetições e utilizou-se um volume de  $V = 16,1$  mL para cada repetição.

Para quebrar a tixotropia, eliminando a influência do tempo no comportamento do escoamento dos produtos, cada amostra foi submetida a uma rampa contínua de taxa de deformação na faixa de 0 a  $300 \text{ s}^{-1}$ , durante 2 minutos para a curva ascendente e 2 minutos para a curva descendente. Após este procedimento, gerou-se a curva de fluxo, para a caracterização reológica de cada amostra, através da aplicação de uma curva de escoamento variando-se a taxa de

deformação de 0 a  $300 \text{ s}^{-1}$ , durante um período de 2 minutos para a temperatura ambiente.

Os dados experimentais das curvas de fluxo foram ajustados aos modelos Lei de Newton, Lei da Potência e *Herschell-Buckley*. por meio do pacote estatístico *Statistical Analysis System* 9.1.2 (SAS Institute Inc., Cary, U.S.A., 2008) e os gráficos foram plotados a partir do programa *SigmaPlot* 11.0 (Systat Software, Inc., Califórnia, U.S.A., 2008). Os parâmetros foram avaliados através da análise de variância (ANOVA) e teste de médias (Tukey  $p \leq 0,05$ ), com o auxílio do programa estatístico SAS.

## **2.6 Microencapsulação por Spray Drying**

As emulsões foram secas usando um secador por atomização (modelo MSD 1.0; Labmaq do Brasil, Ribeirão Preto, Brasil) equipado com bico pneumático duplo fluido.. A temperatura de entrada de ar foi de  $160^{\circ}\text{C}$  e taxa de fluxo de alimentação foi de  $0.9 \text{ L.h}^{-1}$  segundo revisão feita por (Jafari et al. 2008), sendo o fluxo do ar de secagem mantido à  $40 \text{ L.m}^{-1}$ . Após a secagem, os pós secos foram armazenados em recipientes escuros e livres de oxigênio a  $4^{\circ}\text{C}$ , até a execução das análises.

## **2.7 Capacidade de Carregamento**

A capacidade de carregamento foi determinada usando n-hexano como extrator (Lu et al. 2014), com algumas modificações. O pó seco por atomização (1,0 g) foi dissolvido em 20 mL de água destilada à  $45/50^{\circ}\text{C}$  e levado para agitação em vortex por 1min. Em seguida, a amostra foi levada ao processo de ultrassom por 1min à 40% de amplitude. Logo após, foi adicionado 20 mL de hexano com posterior agitação em vortex por 1 min. Em seguida a amostra foi

centrifugada a 3300 rpm por 5 min. Após a centrifugação, foi retirado o sobrenadante e adicionado em balão de 50 mL. Em seguida, foi adicionado mais 10 mL de hexano, agitado em vortex e centrifugado novamente por 5 min. Este procedimento foi repetido por quatro vezes. No final das lavagens, o balão de 50 mL foi completado. A quantidade de óleo essencial de laranja foi determinada medindo a absorvância à 252 nm com espectrofotômetro UV- VIS SP 2000 (Bel Photonics, Piracicaba, Brasil). O carregamento foi calculado pela quantidade total de óleo contido nas microcapsulas expressos em 100 g de microcápsula de acordo com método descrito por (Yang et al. 2015) com algumas modificações, representado pela equação (5):

$$\text{Carregamento (\%)} = \frac{\text{Quantidade total de óleo (g)}}{\text{Massa das microcapsulas (g)}} \times 100 \quad (5)$$

## 2.8 Caracterização física das microcapsulas

### 2.8.1 Isotermas de adsorção de umidade

As isotermas de adsorção foram determinadas por método gravimétrico estático usando soluções salinas saturadas a 25°C. Sete soluções salinas saturadas (NaCl, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, LiCl, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, e KCl) serão utilizadas com atividade de água variando entre 0,12 a 0,85. Os dados da isoterma de sorção de umidade correlacionados com a atividade de água usando os seguintes modelos matemáticos: GAB, Halsey, Oswin e Smith. Os parâmetros das equações foram estimados correlacionando os modelos matemáticos aos dados experimentais utilizando uma regressão não linear pelo método Quasi-Newton e nível de 5% de significância, utilizando o programa Statistica. O modelo foi considerado o mais

adequado baseado no maior coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e no menor valor de erro relativo médio (E), definido pela equação (2):

$$E = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|m_i - m_{pi}|}{m_i} \quad (3)$$

onde  $m_i$  é o valor experimental,  $m_{pi}$  é o valor predito e  $N$  é a população dos dados experimentais.

### 2.8.2 Difratometria de raio-X

Amostras dos produtos secos foram colocadas em um suporte para pó cobertos com tampa de vidro. As medidas foram realizadas usando difratômetro de raio-X (modelos XDR-6000) usando radiação Cu-K  $\alpha_1$  com um comprimento de onda de 1.54 Å a 30 kV e 30 mA. As amostras foram analisadas em ângulos de 4 a 40° em 2h com um incremento de 0,02° (1,2° min<sup>-1</sup>) (Ronkart et al. 2009b; Kawai et al. 2011). Foram submetidas à análise as amostras dos encapsulantes puros (goma arábica, maltodextrina e nanofibrilas de celulose), e amostras das partículas produzidas com estes mesmos encapsulantes. As nanofibrilas de celulose foram secas por spray drying à 180°C e taxa de fluxo de alimentação de 0.7 L.h<sup>-1</sup>.

### 2.8.3 Análise termogravimétrica

Curvas de perda de massa (%) (TGA) e sua derivada em relação ao tempo (dTG) foram obtidas utilizando a termobalança TGA50H (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão) nas seguintes condições operacionais: cadinho de alumina; atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 100 mL min<sup>-1</sup>; razão de aquecimento: 10°C min<sup>-1</sup>; faixa de temperatura: 50 - 450 °C. Aproximadamente

5 mg de amostra foram utilizados. Foram submetidos a esta análise todas as micropartículas contendo os encapsulantes (goma arábica, maltodextrina e nanofibrilas de celulose) (Ba et al. 2013).

#### **2.8.4 Morfologia das partículas**

O estudo morfológico e de superfície das micropartículas foi realizado por microscopia eletrônica de varredura. As micropartículas foram fixadas em suporte de alumínio e em seguida, foram submetidas à metalização com ouro até a espessura de 350 Å sob vácuo no equipamento Balzers Sputtering SCD-030. Para visualização das amostras, obtidas em vários aumentos (de 110 a 12000 vezes), foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM 6360 LV, com voltagens de aceleração de 15 kV.

### **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **Reologia**

Por meio da avaliação da viscosidade das emulsões produzidas nos diferentes tratamentos, é possível observar maior viscosidade para a emulsão contendo apenas goma arábica GA, adicionada de NFC. Verifica-se ainda, que a presença de NFC promoveu aumento significativo ( $p < 0.05$ ) da viscosidade quando comparados aos mesmos tratamentos sem a presença deste material. A substituição de GA por MD contribuiu para reduzir a viscosidade dos tratamentos. A Figura 1 demonstra a variação da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação aplicada nas emulsões.

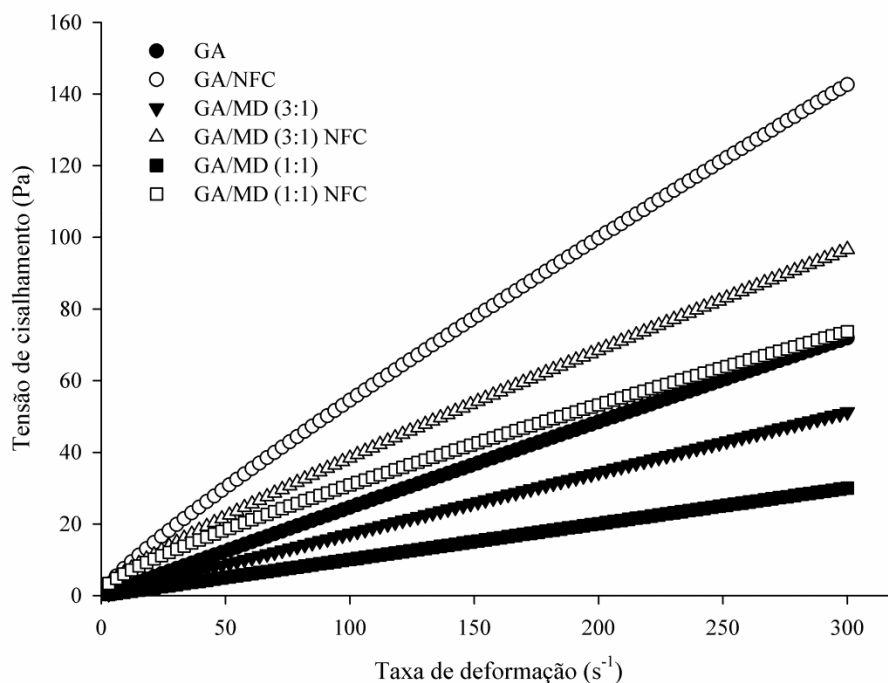


Figura 1 Relação entre a tensão de cisalhamento e taxa de deformação dos diferentes tratamentos à temperatura de 25°C.

No reograma, pode-se observar que as emulsões adicionadas apenas de óleo essencial de laranja, goma arábica e maltodextrina (GA, GA/MD (3:1) e GA/MD (1:1) ) apresentaram relação de tensão de cisalhamento e taxa de deformação próxima a linear, ou seja, comportamento tipicamente newtoniano. Por outro lado, o comportamento reológico, apresentado pelas emulsões adicionadas de nanofibras de celulose, é típico de fluídos não newtonianos, uma vez que se encontra evidente a diminuição da inclinação das curvas com o aumento da taxa de deformação. Tal comportamento caracteriza um fluido pseudoplástico, conforme descrito por (Sharma et al. 2000), os quais apresentam uma curva convexa.

Por meio da representação gráfica, é possível observar maior viscosidade das amostras com adição de nanofibrilas de celulose. A nanofibrila de celulose é um material que possui baixo peso, baixa densidade e área de superfície extremamente alta LAVOINE et al. (2012), o que poderia, desta forma, ter contribuído para a dispersão dessas nanopartículas na emulsão, atuando como uma forma de espessante, aumentando a viscosidade da emulsão.

### **Capacidade de Carregamento**

As propriedades e concentração do material de parede, quantidade de matéria do núcleo, bem como os parâmetros de secagem são fatores que podem interferir na capacidade de carregamento.

Um dos principais objetivos da microencapsulação é direcionado para melhorar as propriedades de aprisionamento dos compostos bioativos, sendo conhecido como o principal parâmetro de qualidade na produção de micropartículas secas por spray drying. A capacidade de carregamento, ou seja, a quantidade total de óleo existente nas micropartículas irá viabilizar a aplicação do pó em sistemas alimentícios, tendo em vista que, quanto maior for a quantidade de óleo presente nas micropartículas, menor quantidade de pó será requerida no momento da aplicação. Além disso, a concentração adicionada ao alimento pode ser padronizada na formulação final. Os resultados para a capacidade de carregamento revelaram uma diminuição na retenção do óleo (Tabela 2), devido a substituição gradativa da goma arábica (GA) por maltodextrina (MD). De acordo com YANG et al. (2015) foram obtidos resultados similares usando goma arábica e gelatina na microencapsulação de óleo de semente de papoula utilizando a técnica de spray drying, com valores variando de 10,5% a 18,2%. Os melhores resultados para esta propriedade foram encontrados nos tratamentos contendo somente GA, onde a presença de



NFC contribuiu para a obtenção de maiores resultados (17,01%). Este resultado está ligado à eficiente capacidade emulsificante da goma arábica (GA), que favoreceu melhor retenção dos compostos voláteis durante a secagem por spray drying (Jafari et al. 2008). Além disso, a adição de NFC contribuiu para um aumento da viscosidade da emulsão, melhorando desta forma a capacidade de carregamento do óleo essencial de laranja doce no momento da secagem por atomização.

Tabela 2 Capacidade de carregamento (CC%) das microcapsulas em diferentes concentrações de material de parede

Tratamentos	CC%
GA	14,22 ± 0,58 <sup>d</sup>
GA/MD (3:1)	12,38 ± 0,25 <sup>f</sup>
GA/MD (1:1)	13,01 ± 0,44 <sup>e</sup>
GA/NFC	17,01 ± 0,16 <sup>a</sup>
GA/MD (3:1) NFC	16,08 ± 0,16 <sup>b</sup>
GA/MD (1:1) NFC	14,85 ± 0,12 <sup>c</sup>

<sup>a,b,c,d,e,f</sup> Valores com letras diferentes na mesma coluna diferem significativamente entre si (p<0.05). Onde: (GA): goma arábica; (MD): maltodextrina; (NFC): nanofibrilas de celulose

### Isotermas de adsorção de umidade

A construção e avaliação de isotermas de adsorção de umidade para alimentos em pó é um estudo importante para prever o comportamento higroscópico destes alimentos em diferentes condições de armazenagem e a sua estabilidade física, química e biológica. Os valores encontrados de teor de

umidade de equilíbrio nas diferentes atividades de água estudadas para as micropartículas de óleo essencial de laranja doce estudadas são mostrados na Tabela 3. A substituição de goma arábica por maltodextrina, na proporção 3:1, promoveu uma tendência de aumento nos valores de umidade de equilíbrio para as micropartículas sem NFC. Por outro lado, o aumento do teor de maltodextrina na formulação (1:1) contribuiu para uma redução na umidade de equilíbrio. Em valores de atividade de água acima de 0,34 observou-se, de uma forma geral, um aumento no teor de umidade de equilíbrio quando a NFC foi acrescentada à formulação dos encapsulantes, em relação aos tratamentos sem NFC. Com base nos resultados obtidos e no modelo ajustado, pode-se observar um aumento expressivo no teor de umidade das micropartículas quando expostas a atividades de água superiores a 0,753. Este comportamento é típico de materiais de parede que são muito higroscópicos (Medeiros et al. 2006), tais como os carboidratos utilizados neste estudo. A celulose possui grande quantidade de grupos funcionais com hidroxilas em sua estrutura, possuindo uma forte afinidade com a água (Gardner et al. 2008). Valores de umidade de equilíbrio na faixa de 1,89 – 22,23% foram encontrados na microencapsulação de óleo de café com goma arábica (Frascareli et al. 2012b). FERNANDES; BORGES; BOTREL (2014) também observaram menores valores de umidade de equilíbrio para tratamentos com maltodextrina em comparação com tratamentos com goma arábica, na microencapsulação de óleo essencial de alecrim.

Tabela 3 Valores de umidade de equilíbrio encontrados para as microcápsulas em ambientes com diferentes atividades de água

	<i>GA</i>	<i>GA/MD (3:1)</i>	<i>GA/MD (1:1)</i>	<i>GA/NFC</i>	<i>GA/MD (3:1) NFC</i>	<i>GA/MD (1:1) NFC</i>
<i>Aw</i>	<i>Umidade de equilíbrio - X<sub>eq</sub> (g de água/100g de sólido seco)</i>					
<b>0.121</b>	1,91 ± 1,77	3,52 ± 1,13	2,63 ± 0,53	0,79 ± 0,33	1,73 ± 0,20	1,29 ± 0,67
<b>0.341</b>	3,63 ± 0,63	4,33 ± 0,63	4,13 ± 0,77	4,38 ± 2,0	5,13 ± 1,93	4,87 ± 1,93
<b>0.488</b>	4,73 ± 0,13	5,43 ± 0,63	4,53 ± 1,10	5,81 ± 1,13	7,84 ± 0,43	5,13 ± 0,60
<b>0.542</b>	6,63 ± 1,43	4,82 ± 1,27	5,07 ± 1,30	10,27 ± 1,07	9,47 ± 1,13	10,27 ± 0,83
<b>0.753</b>	15,03 ± 1,27	15,47 ± 0,8	13,11 ± 1,4	14,94 ± 3,20	15,69 ± 3,77	15,22 ± 5,10
<b>0.857</b>	23,33 ± 2,10	24,67 ± 0,97	21,13 ± 2,33	25,03 ± 3,63	24,28 ± 2,7	22,11 ± 3,20

O modelo que apresentou o menor erro médio e o meio valor do coeficiente de correlação foi o modelo de GAB e portanto, foi utilizado como modelo para descrição do comportamento das isotermas (Tabela 3 e 4). Este modelo é um dos mais utilizados para estudos do comportamento higroscópico de alimentos em pó, fornecendo uma informação muito importante na predição de estabilidade destes alimentos que é a umidade de equilíbrio da monocamada.

A utilização de modelos também pode ser avaliada considerando o número de parâmetros envolvidos. Os modelos de Halsey, Smith e Oswin utilizam apenas três parâmetros, enquanto que o modelo de GAB utiliza cinco ( $X_{eq}$ ,  $X_0$ ,  $C$ ,  $K$  e  $A_w$ ). O significado físico dos parâmetros do modelo GAB constitui uma base para permitir comparar diferentes materiais (Timmermann et al. 2001).

Tabela 4 Valores estimados dos coeficientes e parâmetros estatísticos de ajuste dos modelos GAB, Halsey, Smith e Oswin para os materiais em pó obtidos nos diferentes tratamentos.

<i>Modelos</i>	<i>Coefficientes</i>	<i>GA</i>	<i>GA/MD (3:1)</i>	<i>GA/MD (1:1)</i>	<i>GA/NFC</i>	<i>GA/MD (3:1)NFC</i>	<i>GA/MD (1:1)NFC</i>
<i>GAB</i> $X_{eq} = \frac{X_0 \cdot C \cdot K \cdot Aw}{(1 - K \cdot Aw) \cdot (1 - K \cdot Aw + C \cdot K \cdot Aw)}$	<i>X<sub>0</sub></i>	4,98	5,75	4,37	7,40	7,30	6,90
	<i>C</i>	22,58	16,51	16,37	0,98	2,36	2,03
	<i>K</i>	0,91	0,89	0,94	0,90	0,85	0,89
	<i>E(%)</i>	5,55	4,72	7,87	10,79	2,06	10,14
	<i>R<sup>2</sup></i>	0,98	0,99	0,99	0,97	0,99	0,97
<i>Halsey</i> $X_{eq} = \left( \frac{a}{\ln(Aw)} \right)^{\frac{1}{b}}$	<i>A</i>	0,04	0,03	0,04	0,01	0,01	0,01
	<i>B</i>	0,69	0,82	0,77	1,13	3,21	2,40
	<i>E(%)</i>	15,69	29,31	22,53	20,51	42,63	48,15
	<i>R<sup>2</sup></i>	0,97	0,98	0,98	0,95	0,98	0,91
<i>Smith</i> $X_{eq} = a + b \cdot \log(1 - Aw)$	<i>A</i>	0,05	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02
	<i>B</i>	0,21	0,14	0,16	0,11	0,08	0,07
	<i>E(%)</i>	19,8	23,97	20,47	28,95	29,37	20,31
	<i>R<sup>2</sup></i>	0,99	0,98	0,96	0,97	0,99	0,97
<i>Oswin</i> $X_{eq} = a \cdot \left[ \frac{Aw}{(1-Aw)} \right]^b$	<i>A</i>	0,07	0,06	0,05	0,03	0,03	0,04
	<i>B</i>	0,81	0,86	0,31	0,62	0,30	0,74
	<i>E(%)</i>	18,07	17,52	18,02	25,67	30,03	16,78
	<i>R<sup>2</sup></i>	0,95	0,99	0,98	0,96	0,99	0,95

X<sub>eq</sub>: teor de umidade no equilíbrio (g/100g sólido seco); X<sub>0</sub>: teor de umidade da monocamada (g/100g sólido seco); C, K: constantes do modelo relacionadas à monocamada e às propriedades da monocamada; aw: atividade de água; A, B: parâmetros do modelo; E: desvio relativo médio

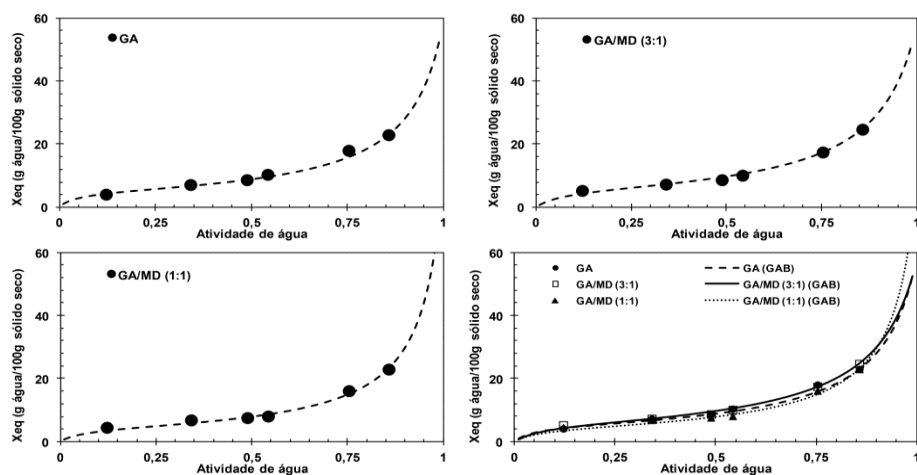


Figura 2 Isothermas de adsorção de umidade das micropartículas utilizando os seguintes materiais de parede: goma arábica (GA) e maltodextrina (MD) em diferentes concentrações, ajustadas pelo modelo de GAB, em temperatura de 25°C. Onde: ● GA; ▲ GA/MD (3:1) e ■ GA/MD (1:1)

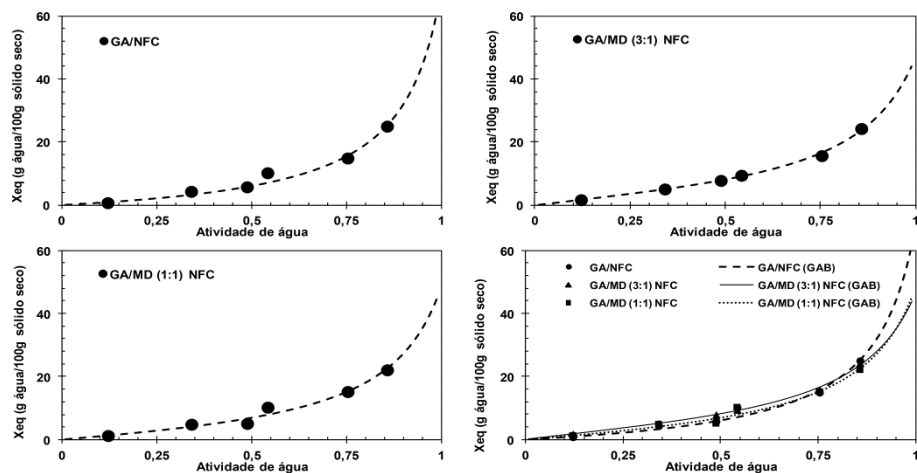


Figura 3 Isothermas de adsorção de umidade das micropartículas utilizando os seguintes materiais de parede: goma arábica (GA), maltodextrina (MD) e celulose nanofibrilada (NFC) em diferentes concentrações, ajustadas pelo modelo de GAB, em temperatura de 25°C. Onde: ● GA/NFC; ▲ GA/MD (3:1) NFC e ■ GA/MD (1:1) NFC

A umidade de equilíbrio de monocamada é o valor de umidade de um alimento no qual ele apresenta sua estabilidade química, física e microbiológica máxima (Lima et al. 2008; Silva et al. 2014). Conhecer o conteúdo de umidade na monocamada é de alto interesse funcional, visto que é o teor de umidade ideal para o armazenamento de um produto alimentício seco, bem como, prolongar a preservação de componentes aromáticos em materiais desidratados. Observa-se quando comparados à substituição de goma arábica (GA) por maltodextrina (MD), há um aumento seguido de uma redução dos valores de umidade de monocamada, nos tratamentos sem a adição de NFC. Para os tratamentos adicionados de NFC, verificou-se um aumento no teor de água na monocamada para todas as três formulações em relação àqueles sem NFC, indicando uma influência significativa da adição de celulose nas características de adsorção de umidade pelas microcápsulas, neste caso, aumentando a presença e disponibilidade de sítios ativos de ligação com a água.

### **Difratometria de raio-X**

A técnica de difratometria de raio-X foi aplicada para identificar o grau de cristalinidade obtido nos seis tratamentos utilizando diferentes formulações para produção das microcápsulas, bem como seus materiais de parede puros: goma arábica (GA), maltodextrina (MD) e nanofibrilas de celulose (NFC).

A caracterização das propriedades estruturais das micropartículas contendo materiais bioativos encapsulados por meio da difração de raios-X auxiliaram para o estudo da estabilidade das micropartículas, uma vez que é reconhecido que sólidos amorfos são mais higroscópicos do que os materiais que apresentam estrutura cristalina (Yu 2001). Os resultados encontrados neste trabalho mostram que a variação do tipo de material de parede não apresentou impactos significativos na estrutura física das micropartículas, sendo observadas apenas estruturas amorfas nos tratamentos avaliados nas diferentes combinações

de goma arábica (GA) e maltodextrina (MD), bem como para os tratamentos com adição de nanofibrilas de celulose (NFC). Em relação aos materiais de parede na forma pura, apenas a NFC apresentou características de zonas cristalinas o que pode ser observado através dos picos obtidos no difratograma de Raio-X (Figura 4). A celulose tem a natureza de formar regiões cristalinas (Sun 2010), bem como área de superfície extremamente alta (Lavoine et al. 2012); este fato poderia interferir nas propriedades físicas das micropartículas, como na fluidez do pó durante armazenamento (Ronkart et al. 2009a), tal como na solubilidade, uma vez que materiais cristalinos são mais fortemente ligados, dificultando a sua hidratação. Geralmente, pós que possuem componentes amorfos se hidratam mais rapidamente, uma vez que as ligações entre as moléculas são mais fracas do que no estado cristalino. (Botrel et al. 2016).

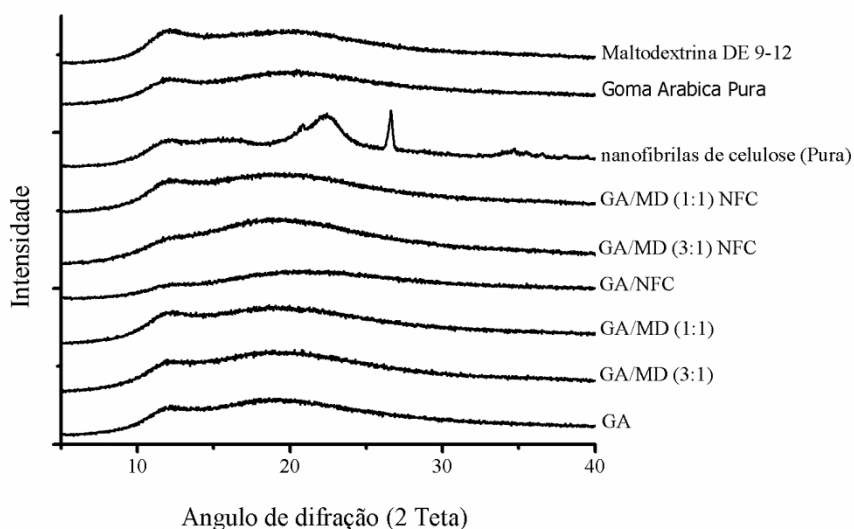


Figura 4 Difratograma de raio-X para o pó produzido usando os encapsulantes estudados

De um modo geral, difratogramas de raio-X com bandas largas, isto é, com um padrão de pico mais largo, indicam estruturas amorfas, pois as partículas no estado amorfo estão desordenadas e assim, produzem bandas dispersas e, materiais cristalinos apresentam picos agudos e muito bem definidos, condicionando a um estado altamente ordenado (Caparino et al. 2012). Geralmente a utilização do processo de secagem por *spray drying* resulta em materiais com estrutura amorfa (Barclay and Ginic-Markovic 2010).

Para todos os tratamentos sem e com nanofibrilas, bem como para os encapsulantes puros, goma arábica e maltodextrina, foi observado picos mais largos, característicos de matrizes amorfas. Materiais amorfos são conhecidos por serem mais solúveis e higroscópicos que os materiais cristalinos e, mais desejáveis no encapsulamento de compostos devido à formação de matrizes vítreas amorfas (Drusch et al. 2006), o que favorece a aplicação das microcapsulas em matrizes alimentícias.

### **Análise termogravimétrica**

A análise termogravimétrica é um método que avalia a perda de massa de um material em função da variação de temperatura e, conseqüentemente indica sua estabilidade térmica, ao longo de uma faixa de temperatura estudada.

As micropartículas contendo óleo essencial de laranja doce apresentaram três estágios de perda de massa (Figura 5), onde a natureza dos materiais encapsulantes influenciou o comportamento ao longo dos estágios de decomposição das micropartículas. Foi observado uma pequena perda de massa com o aumento da temperatura até 100°C. Este primeiro estágio de degradação térmica corresponde à perda de umidade das microcapsulas, bem como neste caso, a perda de compostos voláteis a partir da matriz polimérica. No primeiro estágio de perda de massa, apenas o tratamento contendo goma arábica indicou



picos de degradação mais acentuados. Isto está relacionado com um maior teor de umidade retido pela GA durante o processo de secagem. No segundo estágio de degradação, os tratamentos usando combinações de goma arábica (GA) e maltodextrina (MD), as microcápsulas contendo maior quantidade de maltodextrina apresentaram menor estabilidade térmica, com perda de massa (7%) na faixa de 90°C a 240°C. Após o segundo estágio de degradação, foi verificado um terceiro estágio de degradação térmica na faixa de 270°C à 315°C para todos os tratamentos contendo GA e MD, com perda de 60% da massa total. Esta faixa de degradação máxima do terceiro estágio pode ser observada na segunda curva de DTG (Figura 4), bem como o seu pico máximo de degradação em 305°C. A diminuição da massa desses biopolímeros ao longo desta temperatura pode ser entendida como uma possível degradação de um ou mais componentes (polissacarídeos), tal como, a ocorrência de reações relacionadas à desidratação de anéis de carboidratos, despolimerização e decomposição de unidades dos polímeros (Hosseini et al. 2013).

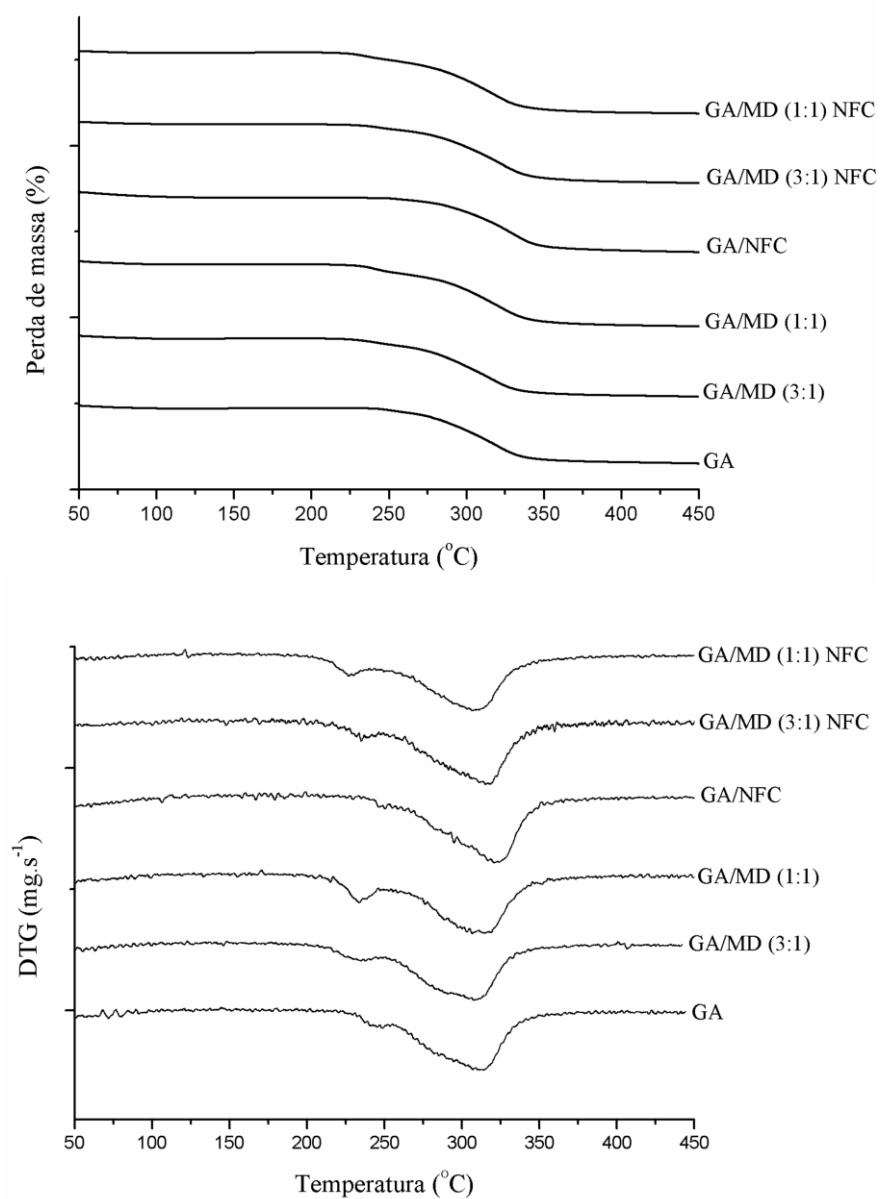


Figura 5 Termogramas TGA e DTGA das micropartículas contendo óleo essencial de laranja doce, produzidas com os materiais de parede: goma arábica (GA), maltodextrinas (MD) e nanofibrilas de celulose (NFC), com identificação das temperaturas de degradação em cada estágio

As micropartículas contendo nanofibrilas de celulose (NFC), tiveram maior degradação na faixa de temperatura entre 290 à 335°C, com pico máximo de degradação (DTG) na temperatura de 323°C (Figura 5), apresentando perda de massa total de 54%. Comparando os resultados das microcápsulas sem e com NFC, observa-se que as microcapsulas com NFC possuem maior estabilidade térmica. Segundo (Sehaqui et al. 2011) observou que a NFC apresentam módulo elevado de armazenamento de energia mesmo em temperaturas baixas, e que sob condições de mobilidade a baixo peso molecular, compostos de celulose podem ser muito rígidos, tal como, podem ser também preservados em temperaturas tão altas quanto 200°C. (Yang et al. 2007) relataram que a decomposição térmica da celulose inicia a 220 e 315°C, com maior perda de massa deste biopolímero para as temperaturas de 315 e 355°C. A partir de 210°C corresponde à temperatura de transição vítrea das regiões amorfas (Salmen 1979). Este fato pode ter contribuído para maior estabilidade térmica dessas micropartículas. Analisando o termograma derivado da termogravimetria (DTG), percebe-se uma similaridade entre os picos máximos de degradação entre os tratamentos com maior quantidade de maltodextrina, sem e com nanofibrilas, apresentando bandas mais largas, característica de maior estabilidade térmica.

### **Morfologia das partículas**

Por meio da análise das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 6) A ausência de falhas na estrutura é importante para diminuir o contato do material do núcleo com fatores externos, como oxigênio, calor, luz, pH e enzimas e evitar perda de material não protegido para o ambiente. As condições associadas com a formação de espaços vazios estão relacionadas com a expansão das micropartículas durante as fases finais do processo de secagem. A maioria das micropartículas apresentou superfícies amassadas, assemelhando-se crateras. De acordo com (Ré 1998), as depressões

formadas na superfície se deve ao encolhimento das partículas durante a secagem e resfriamento. Morfologias semelhantes foram observadas no processo de microencapsulação de óleo de café (Frascareli et al. 2012a), óleo essencial de orégano (Botrel et al. 2012), oleoresina de cardamomo (Krishnan et al. 2005).

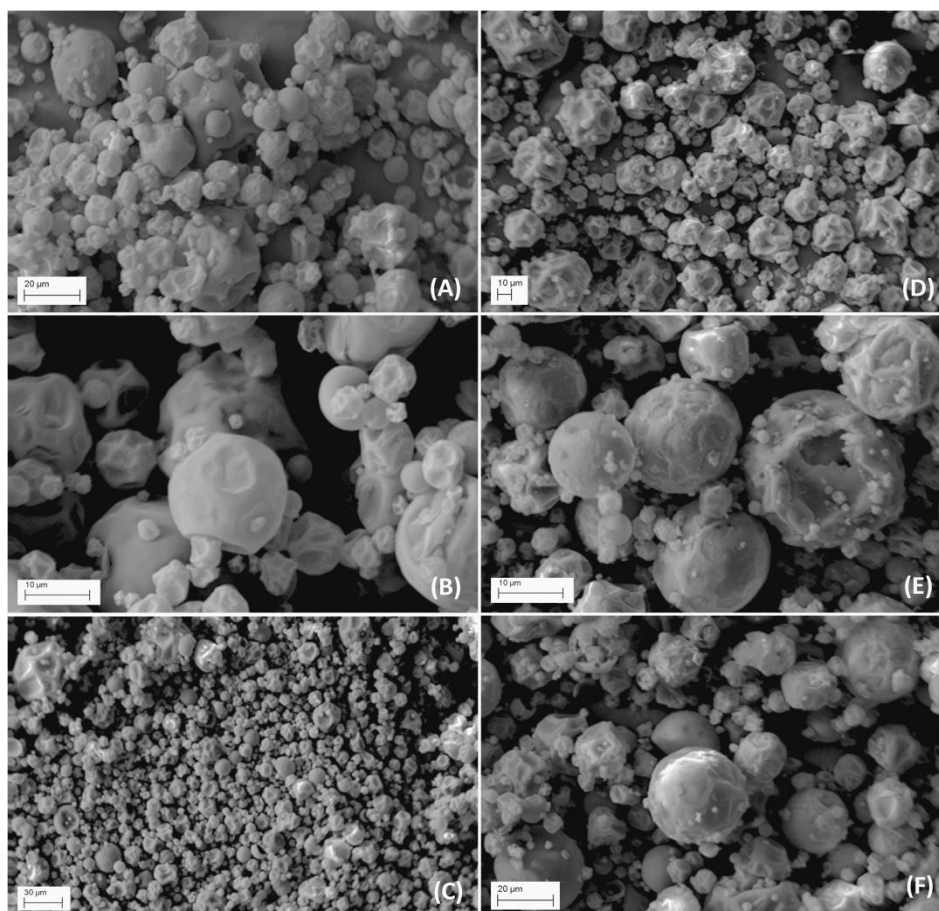


Figura 6 Microscopia eletrônica de varredura das microcapsulas contendo óleo essencial de laranja doce com os seguintes materiais de parede: goma arábica GA - (A), goma arábica/maltodextrina GA/MD (3:1) - (B), goma arábica/maltodextrina GA/MD (1:1) - (C), goma arábica GA/NFC - (D), goma arábica/maltodextrina GA/MD (3-1) NFC - (E), e goma arábica/maltodextrina GA/MD (1:1) NFC - (F).

Observa-se na Figura 6 (A) que o tratamento GA apresentou maior aglomeração das micropartículas menores sobrepostas em partículas maiores. Esta micropartícula foram produzidas sem adição de maltodextrina, conhecida por ser um material de parede com elevado valor de temperatura de transição vítrea (tg). Esta característica da maltodextrina proporciona a formação de matrizes vítreas amorfas, aumentando a compatibilidade das moléculas de carboidratos com óleo essencial de laranja, conseguindo manter o estado vítreo das partículas, superando desta forma os problemas de adesividade partícula/partícula e partícula/atomizador. Comparando as micropartículas sem e com NFC, pode-se observar concavidades mais extensas para os tratamentos com NFC. A contração e conseqüente deformação das micropartículas secas por spray drying estão relacionadas com a temperatura e a difusão da água (Chen and Özkan 2007). Como as condições de secagem foram às mesmas para todos os tratamentos, as concavidades mais extensas também podem estar relacionadas à maior contração e subseqüente deformação da superfície da micropartícula, devido a menor quantidade de água disponível para evaporação no momento da secagem. Este fato pode estar relacionado à substituição parcial da água pelas nanofibrilas de celulose na produção das emulsões de secagem.

#### **4 CONCLUSÕES**

As análises reológicas mostraram que houve o aumento da viscosidade das emulsões com adição das nanofibrilas de celulose, melhorando desta forma a sua estabilidade. Verificou-se que a capacidade de carregamento foi diminuída pela substituição da goma arábica por maltodextrina. Por outro lado, a adição de NFC contribuiu para aumentar a quantidade de óleo retido nas micropartículas, no qual o tratamento contendo apenas goma arábica e nanofibrilas de celulose apresentou o melhor resultado. As curvas de isotermas de adsorção de umidade

revelaram que a presença de NFC reduziu a umidade de equilíbrio das micropartículas nos valores intermediários de atividade de água, reduzindo os sítios ativos que ligam as moléculas de água com o material de parede. No entanto, o modelo de GAB, indicou que as nanofibrilas de celulose aumentaram a umidade na monocamada, confirmando a natureza higroscópica da celulose na presença de atmosfera com umidade relativa elevada. Apesar da celulose possuir alto grau de dispersão e orientação na matriz, facilitando a formação de zonas cristalinas, a sua combinação com os outros polímeros de carboidratos não resultou em tal característica. As análises termogravimétricas apresentaram três estágios de degradação, onde nos estágios iniciais, os tratamentos contendo apenas goma arábica perderam maior quantidade de massa. Em temperaturas mais elevadas, as partícula contendo nanofibrilas de celulose sofreram menor perda massa quando comparadas aos tratamentos sem a sua adição.

Estes resultados mostram que as nanofibrilas de celulose podem melhorar as propriedades das emulsões, bem como suas características físicas na elaboração de blendas utilizadas no processo de spray drying, tornando-se uma opção como material encapsulante complementar na microencapsulação de óleos essenciais.

## REFERÊNCIAS

- Ba K, Blecker C, Danthine S, et al (2013) Physicochemical characterization of dextrins prepared with amylases from sorghum malt. *Starch - Stärke* 65:962–968. doi: 10.1002/star.201200284
- Barclay T, Ginic-Markovic M (2010) Inulin: A versatile polysaccharide with multiple pharmaceutical and food chemical uses. *J Excipients Food Chem* 1:27–50. doi: 10.1021/jf030383v
- Botrel DA, Borges S V, Fernandes RVB, et al (2012) Evaluation of spray drying conditions on properties of microencapsulated oregano essential oil. *Int J Food Sci Technol* 47:2289–2296. doi: 10.1111/j.1365-2621.2012.03100.x
- Botrel DA, Rodrigues ICB, Souza HJB de, et al (2016) Application of inulin in thin-layer drying process of araticum (*Annona crassiflora*) pulp. *LWT - Food Sci Technol* 69:32–39. doi: 10.1016/j.lwt.2016.01.018
- Cano-higuita DM, Alexander H, Vélez V, et al (2015) Microencapsulation of turmeric oleoresin in binary and ternary blends of gum arabic, maltodextrin and modified starch. 173–182.
- Caparino OA, Tang J, Nindo CI, et al (2012) Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (Philippine “Carabao” var.) powder. *J Food Eng* 111:135–148. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2012.01.010
- Chang Y, McLandsborough L, McClements DJ (2015) Fabrication, stability and efficacy of dual-component antimicrobial nanoemulsions: Essential oil (thyme oil) and cationic surfactant (lauric arginate). *Food Chem* 172:298–304. doi: 10.1016/j.foodchem.2014.09.081
- Chen XD, Özkan N (2007) Stickiness, Functionality, and Microstructure of Food Powders. *Dry Technol* 25:959–969. doi: 10.1080/07373930701397400
- Drusch S, Serfert Y, Van Den Heuvel A, Schwarz K (2006) Physicochemical characterization and oxidative stability of fish oil encapsulated in an amorphous matrix containing trehalose. *Food Res Int* 39:807–815. doi: 10.1016/j.foodres.2006.03.003
- Fang Z, Bhandari B (2012) Comparing the efficiency of protein and maltodextrin on spray drying of bayberry juice. *Food Res Int* 48:478–483. doi: 10.1016/j.foodres.2012.05.025
- Favaro-trindade CS, Pinho SC De (2008) Revisão: Microencapsulação de

ingredientes alimentícios. *Brazilian J Food Technol* 11:103–112.

- Fernandes RVDB, Borges SV, Botrel DA (2014) Gum arabic/starch/maltodextrin/inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil. *Carbohydr Polym* 101:524–532. doi: 10.1016/j.carbpol.2013.09.083
- Frascareli EC, Silva VM, Tonon R V., Hubinger MD (2012a) Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying. *Food Bioprod Process* 90:413–424. doi: 10.1016/j.fbp.2011.12.002
- Frascareli EC, Silva VM, Tonon RV, Hubinger MD (2012b) Determination of critical storage conditions of coffee oil microcapsules by coupling water sorption isotherms and glass transition temperature. *Int J Food Sci Technol* 47:1044–1054. doi: 10.1111/j.1365-2621.2012.02939.x
- Gardner DJ, Oporto GS, Mills R, Samir MASA (2008) Adhesion and Surface Issues in Cellulose and Nanocellulose. *J Adhes Sci Technol* 22:545–567. doi: 10.1163/156856108X295509
- Hassan ML, Mathew AP, Hassan EA, et al (2012) Nanofibers from bagasse and rice straw: process optimization and properties. *Wood Sci Technol* 46:193–205. doi: 10.1007/s00226-010-0373-z
- Hosseini SF, Zandi M, Rezaei M, Farahmandghavi F (2013) Two-step method for encapsulation of oregano essential oil in chitosan nanoparticles: Preparation, characterization and in vitro release study. *Carbohydr Polym* 95:50–56. doi: 10.1016/j.carbpol.2013.02.031
- Jafari SM, Assadpoor EM, He Y, Bhandari B (2008) Encapsulation Efficiency of Food Flavours and Oils during Spray Drying. *Dry Technol* 26:816–835. doi: 10.1080/07373930802135972
- Jun-xia X, Hai-yan Y, Jian Y (2011) Microencapsulation of sweet orange oil by complex coacervation with soybean protein isolate/gum Arabic. *Food Chem* 125:1267–1272. doi: 10.1016/j.foodchem.2010.10.063
- Kawai K, Fukami K, Thanatuksorn P, et al (2011) Effects of moisture content, molecular weight, and crystallinity on the glass transition temperature of inulin. *Carbohydr Polym* 83:934–939. doi: 10.1016/j.carbpol.2010.09.001
- Klemm D, Heublein B, Fink H-P, Bohn A (2005) Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angew Chemie Int Ed* 44:3358–3393. doi: 10.1002/anie.200460587
- Krishnan S, Kshirsagar AC, Singhal RS (2005) The use of gum arabic and modified starch in the microencapsulation of a food flavoring agent. *Carbohydr Polym* 62:309–315. doi: 10.1016/j.carbpol.2005.03.020



- Lavoine N, Desloges I, Dufresne A, Bras J (2012) Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydr Polym* 90:735–764. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.05.026
- Lima EE De, Sant A, Silva A, et al (2008) Estudo das isotermas e calor isostérico de adsorção da farinha da coroa de frade. *Rev Bras Prod Agroindustriais* 10:163–170.
- Lu W-C, Chiang B-H, Huang D-W, Li P-H (2014) Skin permeation of d-limonene-based nanoemulsions as a transdermal carrier prepared by ultrasonic emulsification. *Ultrason Sonochem* 21:826–832. doi: 10.1016/j.ultsonch.2013.10.013
- Madene A, Jacquot M, Scher JJJ, Desobry SSS (2006) Flavour encapsulation and controlled release - a review. *Int J Food Sci Technol* 41:1–21. doi: 10.1111/j.1365-2621.2005.00980.x
- Medeiros ML, Ayrosa AMIB, De Moraes Pitombo RN, Da Silva Lannes SC (2006) Sorption isotherms of cocoa and cupuassu products. *J Food Eng* 73:402–406. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2005.02.002
- Rascón MP, Beristain CI, García HS, et al (2011) Carotenoid retention and storage stability of spray-dried encapsulated paprika oleoresin using gum Arabic and Soy protein isolate as wall materials. *LWT - Food Sci Technol* 44:549–557. doi: 10.1016/j.lwt.2010.08.021
- Ré MI (1998) Microencapsulation by spray drying. *Dry Technol* 16:1195–1236. doi: 10.1080/07373939808917460
- Ronkart SN, Paquot M, Blecker CS, et al (2009a) Impact of the crystallinity on the physical properties of inulin during water sorption. *Food Biophys* 4:49–58. doi: 10.1007/s11483-008-9097-0
- Ronkart SN, Paquot M, Fougnes C, et al (2009b) Effect of water uptake on amorphous inulin properties. *Food Hydrocoll* 23:922–927. doi: 10.1016/j.foodhyd.2008.06.003
- Salmen NL (1979) Thermal softening of the components of paper and its effect on mechanical properties. *Prepr papéis, Reun 65<sup>a</sup> Anu seção técnica, Can Pulp e Pap Assoc* 5:45–50.
- Sehaqui H, Allais M, Zhou Q, Berglund LA (2011) Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. *Compos Sci Technol* 71:382–387. doi: 10.1016/j.compscitech.2010.12.007
- Sharma SK, Mulvaney SJ, SH SR (2000) *Food processing engineering: theory and laboratory experiments*. Wiley-Interscience, Washington

- Silva EK, Fernandes RVB, Borges S V, et al (2014) Water adsorption in rosemary essential oil microparticles: Kinetics, thermodynamics and storage conditions. *J Food Eng* 140:39–45. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2014.05.003
- Sun R (2010) *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*, First Edit. Elsevier, Oxford
- Timmermann EO, Chirife J, Iglesias H a. (2001) Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? *J Food Eng* 48:19–31. doi: 10.1016/S0260-8774(00)00139-4
- Yang H, Yan R, Chen H, et al (2007) Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86:1781–1788. doi: 10.1016/j.fuel.2006.12.013
- Yang X, Gao N, Hu L, et al (2015) Development and evaluation of novel microcapsules containing poppy-seed oil using complex coacervation. *J Food Eng* 161:87–93. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2015.03.027
- Yu L (2001) Amorphous pharmaceutical solids: Preparation, characterization and stabilization. *Adv Drug Deliv Rev* 48:27–42. doi: 10.1016/S0169-409X(01)00098-9

## CONCLUSÃO GERAL

As micropartículas produzidas com goma arábica 30% (m/m) e adição de nanofibrilas de celulose 20% (m/m) otimizaram as propriedades de retenção do óleo essencial de laranja doce, apresentando um aumento de 18,18%, bem como, para liberação do composto bioativo nas duas temperaturas estudadas, 25 e 45°C, em todas as formulações com adição de nanofibrilas de celulose. No entanto, o aumento de maltodextrina nas formulações sem a presença das nanofibrilas favoreceu a liberação do composto bioativo nas duas temperaturas.

Este estudo mostrou que é possível a utilização de diferentes combinações de goma arábica, maltodextrina e nanofibrilas de celulose como matérias encapsulantes em matrizes poliméricas para encapsulação de óleo essencial de laranja doce. A maltodextrina mostrou-se uma alternativa eficaz e de baixo custo para substituir parcialmente a goma arábica, que possui excelentes propriedades emulsificantes, sendo um dos materiais mais utilizados em processos de microencapsulação por spray drying, mas que possui valor elevado e baixa disponibilidade. As nanofibrilas de celulose aumentaram a viscosidade, melhorando as propriedades de retenção da emulsão, bem como proporcionou maior resistência térmica em elevadas temperaturas, sem comprometer a estrutura física das micropartículas.

Os resultados obtidos revelaram que as nanofibrilas de celulose acrescentam características interessantes na emulsão quando combinada com outros polímeros de carboidratos na encapsulação de óleos essenciais, tornando-se um encapsulante alternativo no desenvolvimento de novas formulações de encapsulantes juntamente com a goma arábica e maltodextrina, possibilitando maiores aplicações das micropartículas em sistemas alimentícias.