



**GABRIEL RIBEIRO CARVALHO**

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES COMPOSIÇÕES  
DE MATERIAL DE PAREDE NA  
MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO  
ESSENCIAL *LEMONGRASS***

**LAVRAS-MG  
2017**

**GABRIEL RIBEIRO CARVALHO**

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES COMPOSIÇÕES DE MATERIAL DE  
PAREDE NA MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL  
*LEMONGRASS***

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

Prof. Dr. Diego Alvarenga Botrel  
Orientador

Dra. Regiane Victória de Barros Fernandes Botrel  
Coorientadora

**LAVRAS-MG  
2017**

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

Carvalho, Gabriel Ribeiro.

Avaliação de diferentes composições de material de parede na microencapsulação de óleo essencial *Lemongrass* / Gabriel Ribeiro Carvalho. - 2017.

94 p.

Orientador: Diego Alvarenga Botrel.

Coorientadora: Regiane Victória de Barros Fernandes Botrel.  
Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. Capim limão. 2. Biopolímeros. 3. Emulsão. I. Botrel, Diego Alvarenga. II. Botrel, Regiane Victória de Barros Fernandes. III. Título.

**GABRIEL RIBEIRO CARVALHO**

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES COMPOSIÇÕES DE MATERIAL DE  
PAREDE NA MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL  
*LEMONGRASS***

***EVALUATION OF DIFFERENT COMPOSITIONS OF WALL MATERIAL  
FOR THE MICROENCAPSULATION OF LEMONGRASS ESSENTIAL  
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 Produtos e Nanoprodutos Alimentícios, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 21 de março de 2017.

Prof. Dr. Cassiano Rodrigues de Oliveira	UFV
Prof. Dr. Jefferson Luiz Gomes Côrrea	UFLA
Dra. Regiane Victória de Barros Fernandes Botrel	UFLA

Prof. Dr. Diego Alvarenga Botrel  
Orientador

**LAVRAS-MG**

**2017**

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal de Lavras, por ser a instituição onde vivenciei toda a minha experiência acadêmica.

Aos meus orientadores, Dr. Diego Alvarenga Botrel e Dra. Regiane Victória de Barros Fernandes Botrel, pelo incentivo, conselhos, amizade, ensinamentos e realizações de análises.

A Capes, pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos membros da banca que dispuseram de tempo e dedicação para melhorias no meu trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, pela oportunidade do aprendizado interdisciplinar, crescimento acadêmico/profissional e por conhecer pessoas de extrema competência em suas áreas.

Aos colegas de trabalho e professores do DCA e da UEPAM, em especial à equipe do laboratório de produtos vegetais do DCA, que me ajudou de todas as formas possíveis.

A todos os meus amigos e familiares que me motivaram e me ajudaram de forma direta ou indireta para a síntese deste trabalho.

## RESUMO GERAL

Conduziu-se, este trabalho, com o objetivo de avaliar o uso de diferentes combinações de biopolímeros para a encapsulação de óleo essencial *lemongrass*, por meio de secagem por *spray drying*. Os materiais analisados foram: goma arábica, maltodextrina (de milho DE10 e DE20; de mandioca DE10) e amido modificado com octenil anidrido succínico (amido OSA). A goma arábica é comumente usada para esse processo, porém, em razão do custo mais elevado, torna-se comercialmente interessante a sua substituição por polímeros de menor custo e/ou mais abundantes. As emulsões foram formadas, usando ultrassom para a diminuição do tamanho das gotículas de óleo. Tanto as emulsões, como as micropartículas foram investigadas no trabalho. As combinações do material de matriz apresentaram a mesma densidade de emulsão e não apresentaram formação de *creaming*, exceto o tratamento cuja substituição é por amido modificado com anidrido succínico, que apresentou 22,5% de *creaming* e densidade significativamente inferior às demais ( $p < 0,05$ ). O comportamento reológico das emulsões formadas foi para todos os tratamentos de natureza newtoniana, tendo em vista que a viscosidade não apresentou variações significativas com o aumento do cisalhamento. Entretanto, as viscosidades apresentaram valores diferentes para cada tratamento, sendo que o tratamento com a matriz constituída apenas de goma arábica apresentou maior viscosidade. Em termos de rendimento do processo e percentual de carregamento, notou-se que os tratamentos com apenas goma e o que teve substituição por amido modificado com anidrido succínico foram os que atingiram melhores resultados, a substituição por maltodextrina de milho com DE20 apresentou resultado mais baixo. As análises de solubilidade, umidade e degradação térmica não apresentaram diferenças significativas para os tratamentos avaliados. As micropartículas produzidas apresentaram maior estabilidade térmica do que o óleo essencial puro, independente da combinação de material de parede usada, isso se deve aos materiais usados serem mais resistentes à degradações térmicas do que o óleo essencial. Para compreender o comportamento de adsorção de água dos materiais quando estes são expostos a determinadas condições ambientais, foram realizadas as análises de isoterma de adsorção, cinética e higroscopicidade. O modelo de GAB foi o mais adequado para descrever o comportamento das isotermas. A goma arábica pura apresentou maiores adsorções de água quando comparada aos demais tratamentos em todas as análises para tais fins. A substituição da goma arábica por outros biopolímeros é uma alternativa potencial para a encapsulação do óleo essencial *lemongrass*, apesar do uso exclusivo da goma arábica apresentar algumas propriedades diferentes dos demais.

**Palavras-chave:** Capim limão. Biopolímeros. Carboidratos. Emulsão. Encapsulação.

## GENERAL ABSTRACT

This work was conducted with the objective of evaluating the use of different combinations of biopolymers for the encapsulation of *lemongrass* essential oil by means of spray drying. The analyzed materials were: gum arabic, maltodextrin (corn – DE10 and DE20; cassava – DE10) and starch modified with octenyl succinic anhydride (OSA starch). Gum arabic is commonly used for this process, however, due to its elevated cost, its substitution for lower cost or more abundant polymers becomes commercially interesting. The emulsions were formed using ultrasound to decrease the size of the oil droplets. Both emulsions and micro-particles were investigated. The combinations of the matrix material presented the same density as the emulsion and presented no *creaming* formation, except in the treatment with substitution for starch modified with succinic anhydride, which presented 22.5% of *creaming* and density significantly lower than the others ( $p < 0.05$ ). The rheological behavior of the formed emulsions had a Newtonian nature for all treatments, given that the viscosity presented no significant variations with the increase of shearing. However, the viscosities presented different values for each treatment, being that the treatment with matrix constituted only of gum arabic presented greater viscosity. In terms of yield of the process and percentage of carriage, it was verified that the treatment with only gum and the treatment with substitution for starch modified with succinic anhydride obtained the best results. The substitution for DE20 corn maltodextrin presented the lower values. The solubility, moisture and thermal degradation analyses presented no significant differences for the evaluated treatments. The produced micro-particles presented greater thermal stability than the pure essential oil. To understand the behavior of water adsorption of the materials, when these are exposed to certain environmental conditions, the adsorption isotherm, kinetic and higrscopicity analyses were conducted. The GAB model was the most suitable to describe the behavior of the isotherms. Pure gum arabic presented greater water adsorptions when compared to the remaining treatments in all analyses to this end. The substitution of gum arabic for other biopolymers is a potential alternative for encapsulating *lemongrass* essential oil, despite the exclusive use of gum arabic presenting a few different properties from the others.

**Keywords:** Lemongrass. Biopolymers. Carbohydrates. Emulsion. Encapsulation.

## LISTA DE FIGURAS

### PRIMEIRA PARTE

Figura 1 - Reações químicas a partir do citral.....	15
Figura 2 - Diferentes tipos de micropartículas.....	17
Figura 3 - Modelo de funcionamento do processo de secagem por <i>spray drying</i> .....	21
Figura 4 - Esquema do fluxo co-corrente (A) e contracorrente (B). ....	22
Figura 5 - Estruturas químicas das moléculas majoritárias presentes na goma arábica. ....	24
Figura 6 - Estrutura química da molécula de maltose, dímero da maltodextrina. ....	25
Figura 7 - Estrutura química do amido esterificado com octenil anidrido succínico (amido OSA). ....	26
Figura 8 - Classificação dos fluidos relacionada à caracterização da tensão.....	29

### SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

#### ARTIGO 1

Figura 1 - Gotas das emulsões com substituição parcial da goma arábica .....	52
Figura 2 - Comportamento Reológico: (a)Relação tensão de cisalhamento e taxa de deformação (b) Relação viscosidade aparente e taxa de deformação .....	56

#### ARTIGO 2

Figura 1 - Perfil dos componentes do óleo essencial <i>lemongrass</i> extraído das micropartículas nos diferentes materiais de parede, expressa em área relativa (%).....	74
---	----

Figura 2 - Similaridade da constituição dos tratamentos em relação ao óleo puro .....	75
Figura 3 - Curva cinética de ganho de umidade com tempo (25°C e 75% UR) e valores da higroscopicidade medidos após 14 dias. ....	79
Figura 4 - Isoterma de adsorção a 25°C .....	83
Figura 5 - Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com os diferentes materiais de parede usados.....	85
Figura 6 - Análise Termogravimétrica (TGA) e sua respectiva derivada (dTG): (A) Para materiais de parede isolados (B) Para as micropartículas.....	87

## LISTA DE TABELAS

### SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

#### ARTIGO 1

Tabela 1 - Composição das emulsões de alimentação.....	48
Tabela 2 - Tamanho das gotas de emulsão .....	52
Tabela 3 - Formação de <i>creaming</i> e densidade.....	54
Tabela 4 - Parâmetros reológicos para os diferentes tratamentos. ....	55
Tabela 5 - Rendimento do processo e carreamento do óleo .....	58

#### ARTIGO 2

Tabela 1 - Composição do material de parede dos tratamentos.....	67
Tabela 2 - Parâmetros físicos e químicos do pó.....	76
Tabela 3 - Coeficientes e parâmetros estatísticos estimados de ajuste dos modelos GAB, Halsey, Smith, Oswin e BET para partículas produzidas nos tratamentos avaliados .....	80

## SUMÁRIO

	<b>PRIMEIRA PARTE</b> .....	11
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	13
<b>2.1</b>	<b>Óleos essenciais</b> .....	13
<b>2.1.1</b>	<b>Óleo essencial <i>lemongrass</i></b> .....	13
<b>2.2</b>	<b>Encapsulação</b> .....	16
<b>2.2.1</b>	<b>Processo de <i>spray drying</i></b> .....	19
<b>2.2.2</b>	<b>Agentes carreadores</b> .....	23
<b>2.3</b>	<b>Processo de emulsificação</b> .....	27
<b>3</b>	<b>CONSIDERAÇÕES GERAIS</b> .....	31
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	33
	<b>SEGUNDA PARTE – ARTIGO</b> .....	42
	<b>ARTIGO 1 - AVALIAÇÃO DA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DA GOMA ARÁBICA POR AMIDOS MODIFICADOS EM EMULSÕES FORMADAS COM ÓLEO ESSENCIAL</b> .....	43
	<b>ARTIGO 2 - USO DE AMIDOS MODIFICADOS COMO MATERIAIS DE PAREDE NA MICROENCAPSULAÇÃO POR <i>Spray drying</i> DE ÓLEO ESSENCIAL <i>Lemongrass</i></b> .....	63

## PRIMEIRA PARTE

### 1 INTRODUÇÃO

Os vegetais apresentam em sua constituição óleos com inúmeras aplicações diretas no cotidiano, nas indústrias alimentícias, químicas, automobilísticas e farmacêuticas. Os óleos essenciais, diferentemente dos triglicerídeos, volatilizam facilmente, possuem odor característico, não devem ser usados para processo de fritura; sendo usados como aromatizantes e como fitoterápicos.

O óleo essencial *Lemongrass* tem seu uso propagado por todo mundo, especialmente no continente asiático, há centenas de anos. Pertencente ao gênero *Cymbopogon*, conhecido popularmente como capim- cidrão ou capim-limão. As suas folhas e raízes apresentam o seu óleo essencial característico, extraído por destilação a vapor. Usado na medicina, como sedativo, anti-inflamatório e para combater os efeitos indesejáveis no sistema respiratório; na indústria de cosméticos tem sido usado como aromatizante. Seu principal composto químico é o citral, mas também é constituído de quantidades significativas de mirceno e citronelal (MASWAL; DAR, 2014).

Os óleos essenciais podem ser estabilizados pela técnica de microencapsulação por secagem, dentre elas por *spray dryer*. A tecnologia de encapsulação de materiais pode ser usada em diversas aplicações, como em cosméticos, corantes, repelentes de insetos e até para a conservação de alimentos como agentes antimicrobianos (SOUGUIR et al., 2013). O uso da microencapsulação na indústria tem algumas funções como diminuir a reatividade do componente de núcleo com o meio externo, facilitar a manipulação do material encapsulado, promover a liberação controlada de determinadas substâncias, promover a diluição do material encapsulado em uma formulação e proteger os compostos voláteis; melhorando, assim, as condições

de armazenamento. Uma das principais vantagens do método é a formação de uma barreira entre o composto ativo e o ambiente externo. A barreira é formada, em razão dos polímeros de matriz, que criam redes, por meio das propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas.

Com o propósito de proteger o material desejado, são utilizadas diversas substâncias com a finalidade de recobrir e agir como barreira. Essas substâncias são chamadas de material de parede, sendo majoritariamente polímeros. A goma arábica é um dos materiais de parede mais usados em secagem por *spray dryer* e tem alta capacidade de formar emulsões estáveis em óleo. Além de gomas, podem-se empregar produtos provenientes do amido como material de parede, em razão de seu baixo custo e abundância na natureza, como a maltodextrina que é um produto sintetizado, por meio da hidrólise parcial do amido, por via ácida ou enzimática.

Conduziu-se, este trabalho, com o objetivo geral de avaliar a substituição parcial da goma arábica por maltodextrina de dextroses equivalentes (DE) e fontes botânicas distintas e pelo amido modificado com octenil anidrido succínico como material de parede, envolvendo óleo essencial *lemongrass*. Além disso, foram analisadas características das emulsões formadas previamente à secagem no trabalho.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Óleos essenciais

Óleos essenciais são substâncias aromáticas encontradas nas flores, ervas e especiarias, com aplicação na culinária e indústrias de alimentos, farmacêuticas e cosméticas. Há inúmeras utilizações para os óleos essenciais, até para evitar a oxidação de lipídeos (HUSSEIN et al., 2008).

Em razão da grande riqueza química das plantas, os óleos essenciais possuem princípios ativos que podem ser utilizados como fitopatógenos, podendo pertencer a várias classes distintas de substâncias químicas (SILVA, 2013).

Os óleos essenciais são produtos do metabolismo secundário de plantas e são constituídos basicamente de monoterpenos e sesquiterpenos. São misturas complexas de substâncias voláteis, lipofílicas e apresentam aspecto oleoso. São produtos instáveis na presença de oxigênio, luz, calor, umidade e metais. Portanto, a estabilização dessas substâncias é amplamente realizada por diversos segmentos industriais (FERNANDES et al., 2016).

Foi observado no estudo de Tian et al. (2011) o potencial fumigante durante armazenagem e transporte de alimentos, melhorando sua segurança. Como vantagem perante a outros fumigantes, pode-se citar a eliminação eficiente de fungos sem deixar resíduos após o armazenamento.

#### 2.1.1 Óleo essencial *lemongrass*

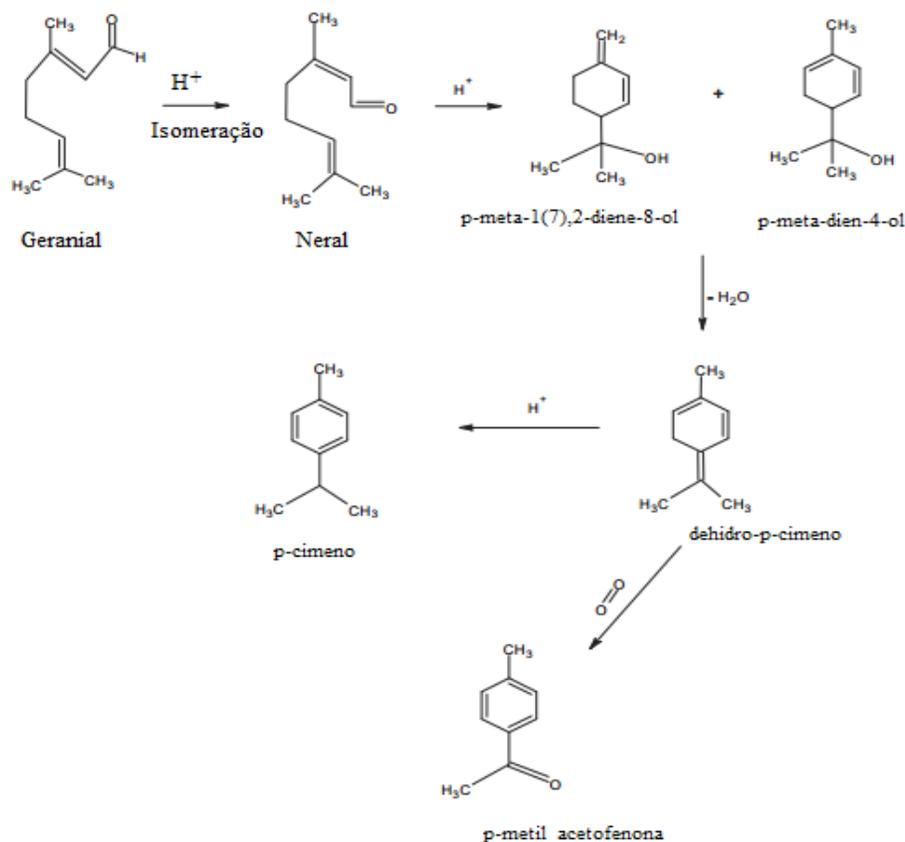
A espécie *Cymbopogon citratus* é uma planta herbácea da família Poaceae, nativa do continente asiático sendo conhecida popularmente como capim cidrão. O principal constituinte dessa planta é o citral (TAK; ISMAN, 2016).

O citral ou 3,7-dimetil-2,6-octadienal é um monoterpenóide acíclico, consistindo em dois isômeros geométricos (MASWAL; DAR, 2014). Além de

ser usado em aromatizantes para alimentos e fragrâncias para cosméticos, também é usado comercialmente para a produção de vitamina A, iononas e seus derivados (PIHLASALO et al., 2007).

Há uma série de desafios do uso de óleos essenciais na indústria. No caso do óleo *lemongrass*, a grande quantidade de citral que este possui, torna-o muito volátil ao ser exposto em ambiente aberto. Ademais, o citral pode sofrer uma série de ciclização e de reações oxidantes que o degrada, gerando compostos diferentes (Figura 1), modificando o aroma e há a formação de p-cimeno, um componente secundário do citral, com indícios de que este seja tóxico e cause irritações (PINTO; MORAIS; NERI, 2015).

Figura 1 - Reações químicas a partir do citral.



Fonte: Craveiro e Queiroz (1993)

O óleo essencial *lemongrass* é extraído das folhas da planta, sendo seu aroma usado como estimulante digestivo e para equilibrar a oleosidade da pele. Possui diversas outras funções, podendo ser extraído por hidrodestilação (SANTIAGO, 2015), inclusive pode ser utilizado em repelentes de insetos e excelente antimicrobiano, mesmo em baixas concentrações, para *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* (LIAKOS et al., 2015). Também apresenta potencial antifúngico, conforme estudo de Saddiq e Khayyat (2010) com as espécies *Penicillium italicum* e *Rizopusstto lonifer*. Seus componentes são de alta

volatilidade e, por essa razão, a microencapsulação se torna uma alternativa para preservá-los (LEIMANN et al., 2009).

O óleo essencial proveniente da espécie *Cymbopogon flexuosus* tem sido tradicionalmente utilizado como um remédio para diversas condições de saúde. Com estudos suportando suas propriedades antimicrobianas, antioxidantes, antifúngicas e anti-inflamatórias (HAN; PARKER, 2017).

Um estudo de Deshmukh et al. (2015) mostrou potencial na utilização dos resíduos resultantes da destilação da espécie *Cymbopogon flexuosus* como matéria-prima para a produção de biomassa, por meio de reações de pirólise. Pirólise é a transformação termoquímica do material orgânico que ocorre a temperaturas elevadas, sem oxigênio. A possibilidade de trabalhar com um material cujo resíduo possa ser utilizado para outros fins é de importância econômica, social e ambiental.

O capim-limão é, muitas vezes, confundido com a citronela, porém, apesar de ambos pertencerem ao mesmo gênero e possuírem características muito semelhantes, a extração por hidrodestilação do óleo essencial de citronela apresenta maior rendimento em comparação com a do capim-cidrao (MONCADA; TAMAYO; CARDONA, 2014).

## **2.2 Encapsulação**

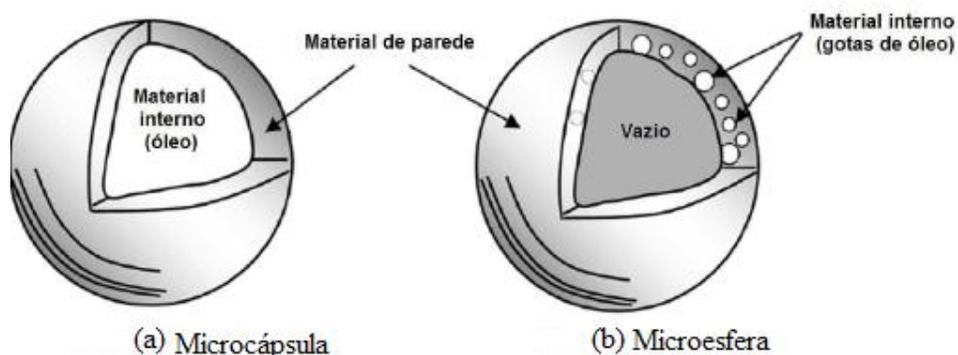
A encapsulação surgiu com a ideia do funcionamento de células vivas, como o ovo, onde há uma membrana envolvente e protetora dos componentes intracelulares, cuja principal função é proteger a entrada e saída de materiais na célula. De modo analógico, a cápsula é sintetizada por um material de parede, que é conhecido como agente encapsulante, sendo, geralmente, um polímero ou uma mistura de diversos. A cápsula ou matriz isola a substância ativa e evita a sua exposição indevida ao meio.

De modo geral, a encapsulação é um processo em que pequenas partículas do material de núcleo, podendo estar nos estados sólido, líquido ou até mesmo gasoso, são incorporadas em um material de parede. Essas partículas de núcleo são incorporadas a um material de parede para obter proteção e adquirir fácil manuseio (EDRIS et al., 2016).

Microesfera e microcápsula são terminologias usadas para distinguir uma conformação distinta dos materiais. Quando o princípio ativo está presente por toda matriz polimérica a denominação é de microesfera, quando o princípio ativo está encapsulado por uma matriz polimérica, com uma separação bem definida do material encapsulante do material encapsulado, usa-se a terminologia microcápsula, conforme Figura 2.

A microcápsula apresenta ao menos duas partes, nomeadas como parede e núcleo Figura 2.a. O núcleo, parte interna, é a região em que se localiza o princípio ativo, a parede externa tem a função de proteger o princípio ativo, podendo ser constituída de membrana polimérica natural ou sintética (WANG et al., 2016b). A barreira é formada, em decorrência de componentes que criam redes por meio das propriedades hidrófilas e hidrófobas.

Figura 2 - Diferentes tipos de micropartículas.



Fonte: Jafari et al. (2008)

De acordo com o diâmetro, a partícula pode ser classificada em nano, micro ou macrocápsula. Os valores que delimitam a classificação podem ser controversos, de acordo com diferentes autores. Há alguns autores que classificam cápsulas com diâmetros menores que 200 nanômetros como nanocápsula, quando possuem diâmetros até 100  $\mu\text{m}$  são classificadas em microcápsula, as que possuem diâmetros superiores a 100  $\mu\text{m}$  são classificadas como macrocápsula (FATHI; MOZAFARI; MOHEBBI, 2012). Segundo Hashtjin e Abbasi (2015), somente sistemas com tamanhos inferiores a 100 nm devem ser classificados como sistemas manométricos. Assim, as dimensões superiores a esta devem ser classificadas como micro ou macrométricas.

O uso da microencapsulação na indústria de alimentos tem como funções diminuir a reatividade do núcleo com o meio (WANG et al., 2016a); facilitar a manipulação do material encapsulado; promover a liberação controlada de determinadas substâncias (GANDOMI et al., 2016) e promover a diluição do material encapsulado em uma formulação alimentícia (MURÚA-PAGOLA; BERISTAIN-GUEVARA; MARTÍNEZ-BUSTOS, 2009). O processo de microencapsulação surgiu, oferecendo vários benefícios para a preservação dos aromas dos óleos essenciais, tais como proteção e estabilidade aos voláteis, melhorando as condições de armazenagem e podendo ser aplicado em indústrias alimentícias, farmacêuticas e cosméticas (MARTINS et al., 2014).

Existem várias tecnologias para a encapsulação, que são aplicadas em diversos tipos de indústrias, inclusive na de alimentos. Essas tecnologias são classificadas de acordo com o processo em que os materiais são submetidos, podendo ser físicas (spray dryer, leito fluidizado, deposição eletrostática), físico-químicas (gelificação iônica, coacervação simples e complexa) ou químicas (polimerização).

Apesar de a coacervação ser um processo continuamente ligado à encapsulação de óleos essenciais (PENG et al., 2014), a secagem por atomização

(*spray drying*) ainda é um processo amplamente usado para encapsulação de óleos e aromas (GETACHEW; CHUN, 2016), mesmo com a possibilidade de algumas perdas de compostos voláteis, em decorrência da alta temperatura (MADENE et al., 2006). A atomização é uma técnica relativamente barata e pode ser útil para produtos termolábeis pelo pouco tempo em que o material é submetido ao calor.

Distintos materiais podem ser empregados como materiais de parede, como: proteínas, carboidratos (FERNANDES; BORGES; BOTREL, 2014) e gorduras (RIBEIRO et al., 2015).

### **2.2.1 Processo de *spray drying***

As indústrias possuem uma ampla demanda em secagem de produtos particulados (AI et al., 2016). Há vários métodos para a secagem de partículas. Além da atomização, é comum encontrar trabalhos usando liofilização com uso de vácuo, secagem por micro-ondas (MONTEIRO; CARCIOFI; LAURINDO, 2016) e métodos, usando ondas mecânicas (YAO, 2016). Cada método gera diferentes impactos físicos e químicos nas partículas finais (AI et al., 2016) e a escolha de qual processo utilizar dependerá das características finais do produto desejado.

A atomização ou método de *spray drying* é o mais comumente utilizado na microencapsulação de compostos alimentícios (AHMED et al., 2010), para a preservação de aromas e óleos essenciais (DIMA et al., 2016). O processo de atomização consiste em transformar um produto que se encontra no estado líquido em partículas sólidas por meio de um agente dessecante.

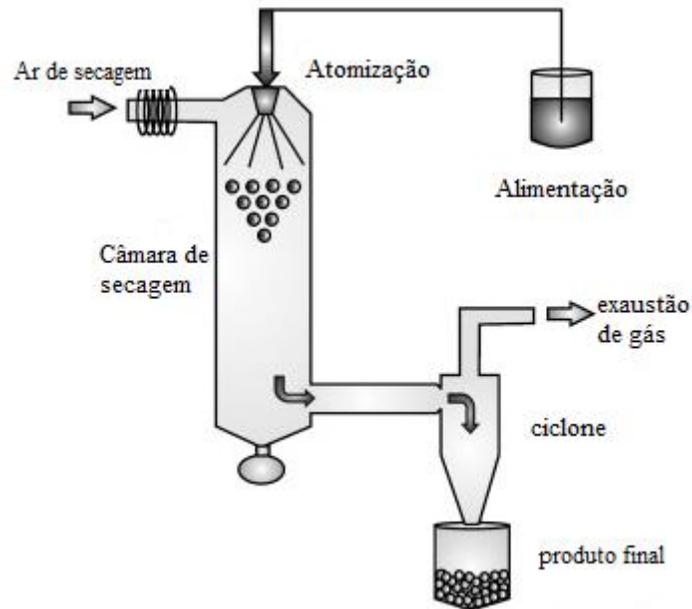
O *spray drying* se tornou uma operação unitária popular nas indústrias farmacêuticas e alimentícias, sendo um dos motivos o baixo tempo de residência da alimentação, tendo um gasto energético intenso e contínuo. O processo pode gerar partículas de tamanho nano ou micrométrico que tem distribuição de

tamanho homogêneo, em um processo de curto espaço de tempo (SINGH; VAN DEN MOOTER, 2015).

Em contexto histórico, a primeira patente relacionada à secagem por atomização foi apresentada há mais de 140 anos, descrevendo a dessecação de um fluido em material sólido feito para esgotar a umidade e, assim, prevenir mudanças químicas (PERCY, 1872).

É comum encontrar as etapas e esquematização do processo de *spray drying* na literatura, como mostrado na Figura 3. Basicamente, a primeira etapa é a alimentação do líquido, que é bombeado para dentro de uma câmara de secagem através de um bocal. Na saída do bocal, as gotículas do líquido são atomizadas e entram em contato com o ar aquecido. O tempo de residência do material a ser seco dentro da câmara depende dos parâmetros do processo e das dimensões do equipamento. Durante o trânsito da substância, ocorre transferência de calor e de massa no líquido atomizado (evaporação). Finalmente, o material seco é separado em um recipiente que fica abaixo do ciclone (SINGH; VAN DEN MOOTER, 2015).

Figura 3 - Modelo de funcionamento do processo de secagem por *spray drying*.



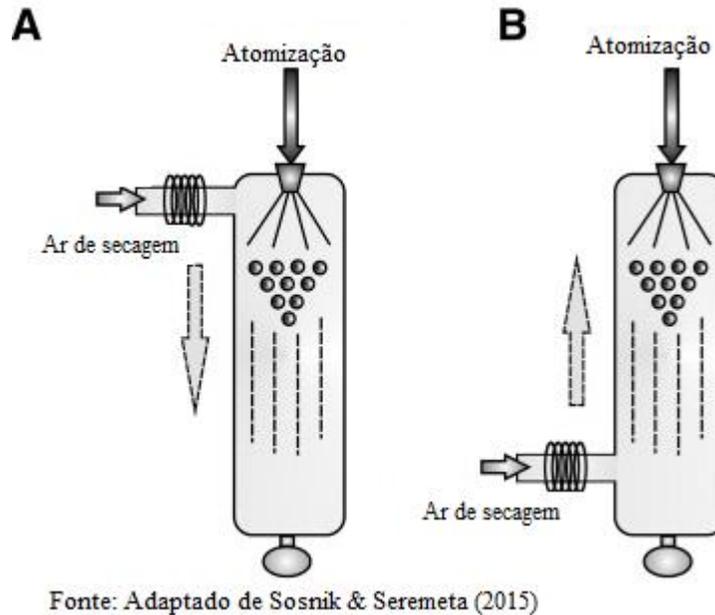
Fonte: Adaptado de Sosnik & Seremeta (2015)

A seleção da bomba de alimentação utilizada depende da viscosidade da matéria-prima e do tipo de sistema de atomizador utilizado. Vários modelos de atomizadores estão disponíveis, cada um gera um tamanho e formato das gotículas (CAL; SOLLOHUB, 2010).

Existem duas maneiras de aplicar o ar seco no fluido que será atomizado. A primeira é denominada de co-corrente, onde o fluxo do ar seco tem a mesma direção do fluido, a segunda é conhecida como contracorrente, que usa-se o ar quente na direção contrária ao fluxo do fluido (SOLTANI et al., 2015), podendo ser observado na Figura 4.

Dentre as principais vantagens do processo de secagem por atomização pode-se citar a geração de grânulos de baixa densidade (FRANCIA et al., 2015), a rapidez e a reprodução em diversas escalas (SOSNIK; SEREMETA, 2015).

Figura 4 - Esquema do fluxo co-corrente (A) e contracorrente (B).



O tempo de residência do fluido no equipamento é extremamente baixo. Por isso, é um processo usado em secagem de componentes termolábeis e confere ao produto uma vida de prateleira muito superior por retirar grande parte da sua umidade. Sendo o processo mais empregado em secagem e encapsulação de polifenóis (FANG; BHANDARI, 2011) e outros compostos bioativos (SORMOLI; LANGRISH, 2016) que são constantemente usados para sintetizar produtos da área da saúde, ajudando a conferir benefícios, como redução de doenças cardiovasculares (SEGADE et al., 2016), câncer (KAUR; KAUR, 2015) e dos sistemas imune, nervoso e gastrointestinal (SPADOTI; MORENO; TORRES, 2009). A escolha do material de parede e estabilizantes é vital para a qualidade (eficiência da encapsulação e estabilidade da substância encapsulada) do pó no processo de secagem por atomização (ZHAO; TANG, 2016).

### 2.2.2 Agentes carreadores

A seleção do agente carreador, conhecido como material de parede ou encapsulante, depende da substância a ser encapsulada e das características desejadas do produto final, como é o caso da liberação controlada de probióticos, onde o material não pode se romper apenas no contato com a água (ARSLAN et al., 2015). Geralmente, são usados polímeros, que podem ser naturais ou sintéticos.

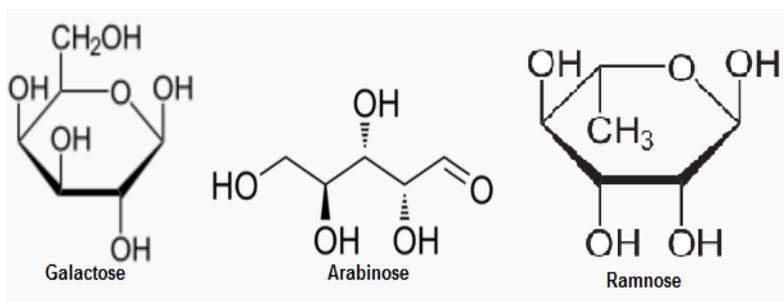
Os carboidratos são os materiais mais usados na encapsulação pela sua capacidade de se ligar a diversos componentes a serem encapsulados, além da sua diversidade e custo relativamente baixo. Maltodextrina, amido e gomas, as quais são constituídas majoritariamente por carboidratos, são materiais mais comumente empregados.

A goma arábica também conhecida como goma acácia, é uma resina composta basicamente por polissacarídeos, que é extraída de espécies de acácia, pertencentes à família das leguminosas (BECHERVAISE; CARR; BIRD, 2016). Frequentemente usada como estabilizante ou espessante para vários tipos de alimentos como a maionese (CHIVERO et al., 2016), também é usada para prevenir a cristalização do açúcar. Por ser comestível é muito aplicada como aditivo alimentar. Suas aplicações não se restringem à indústria de alimentos, sendo seu uso constantemente relatado na área da saúde e na formação de materiais (SARIKA; NIRMALA, 2016).

A goma arábica é uma substância de cor amarelada, com ponto de inflamação próximo a 250°C, apresenta baixa viscosidade em soluções aquosas, solubilidade de até 50 g por 100g em água e de alto peso molecular (ISLAM et al., 1997). Em razão da presença de cargas iônicas, suas soluções sofrem interferência do pH do meio, apresentando viscosidade máxima na faixa de pH entre 6 a 8. É incompatível com gelatina e alginato de sódio, mas é compatível com a maioria das gomas. Sua composição química apresenta sacarídeos em

grande quantidade, como galactose, arabinose e ramnose (WU et al., 2015) (FIGURA 5), embora haja uma fração proteica responsável por garantir efeito emulsificante e tornando-se excelente carreador de componentes bioativos (ANVARI; CHUNG, 2016).

Figura 5 – Estruturas químicas das moléculas majoritárias presentes na goma arábica.

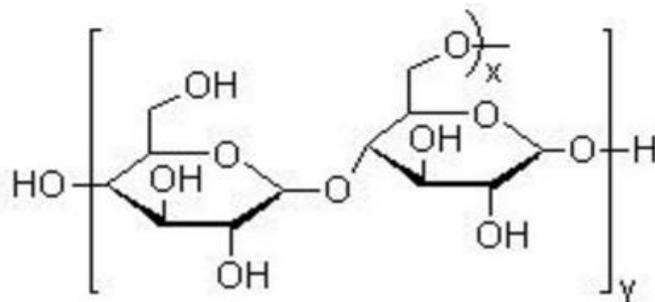


Fonte: Adaptado de Sherahi et al. (2017)

A goma arábica é um hidrogel, sendo um polímero hidrofílico tridimensional, capaz de absorver grande quantidade de água (GEROLA et al., 2016) e, por apresentar tal funcionalidade, tem alta capacidade de encapsular e carrear componentes ativos (HOFFMAN, 2012).

A maltodextrina é um carboidrato obtido, por meio da hidrólise ácida e/ou enzimática do amido, e apresenta aspecto de pó branco. Como é advinda do amido, também é um polímero da glicose, que sua junção forma o dímero maltose. A maltodextrina pode ser formada por moléculas com diferentes pesos moleculares e seu dímero é a maltose, cuja molécula pode ser observada na Figura 6.

Figura 6 – Estrutura química da molécula de maltose, dímero da maltodextrina.



Fonte: Adaptado de Bobbio e Bobbio (2003)

A hidrólise ácida para síntese de maltodextrina é mais rápida, porém há algumas desvantagens no material, como a descoloração, sabor anormal e alta concentração de sais (NURHADI; ROOS; MAIDANNYK, 2016). Assim sendo, o método enzimático pode ser usado para superar as dificuldades do método ácido.

Açúcares e outros carboidratos no estado vítreo podem ajudar a modular a estabilidade de produtos alimentícios e farmacêuticos secos e congelados. Em geral, a atividade de água de produtos vítreos é considerada baixa, assim há pouca preocupação em relação a sua estabilidade microbiológica, porém há grande preocupação na sua estabilidade química e estrutural (SRITHAM; GUNASEKARAN, 2016). Mesmo maltodextrina com o mesmo valor de dextrose equivalente, podem apresentar características físico-químicas e de propriedades tecnológicas extremamente distintas, em razão da sua origem botânica (ALVES-PRADO et al., 2008).

A quantificação de açúcares redutores da maltodextrina é definida por dextrose equivalente (DE), tendo influência nas suas propriedades tecnológicas da maltodextrina (CASTRO et al., 2016), como viscosidade, higroscopicidade e escurecimento pelo calor. O amido é considerado com dextrose equivalente (DE) zero, conquanto, uma solução de glicose possui dextrose equivalente (DE)

igual a cem (DOKIC; JAKOVLJEVIC; DOKIC-BAUCAL, 1998). Para ser considerada maltodextrina, é necessário ter dextrose equivalente inferior a 20 (PYCIA et al., 2016).

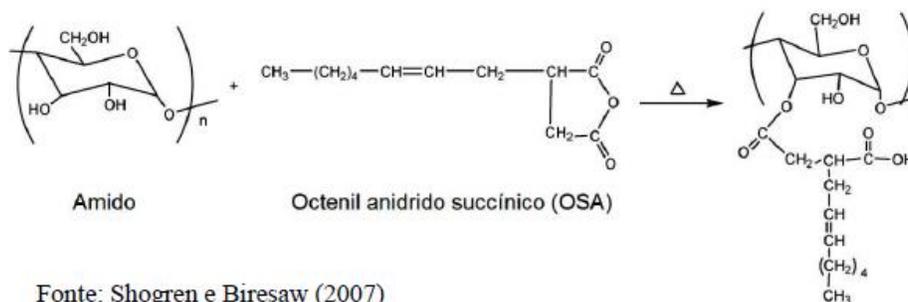
O baixo custo da maltodextrina é muito atrativo para as indústrias, podendo ser usada para substituir compostos químicos de valores maiores (RODRIGUES JÚNIOR et al., 2016).

A alta exigência da indústria de alimentos demanda produtos com propriedades tecnológicas cada vez mais otimizadas e características específicas (SILVA et al., 2006). Em decorrência da necessidade, a produção de amidos modificados se torna uma alternativa para superar as limitações dos amidos nativos (KONG et al., 2016).

Existem vários tipos de modificações do amido, podendo o tratamento ser físico, químico e/ou até mesmo biológico. A modificação do amido tem sido usada inclusive para a formação de plásticos biodegradáveis.

As principais modificações feitas no amido são: oxidação, esterificação, hidrólise ácida e processamento térmico. O amido pode ser utilizado para controlar diversas características do produto, como textura, aparência, umidade, consistência e estabilidade (FU; BEMILLER, 2017).

Figura 7 - Estrutura química do amido esterificado com octenil anidrido succínico (amido OSA).



Como alternativa para a encapsulação de bioativos, o amido derivado com octenil anidrido succínico (amido OSA) tem sido utilizado. É um amido quimicamente modificado pela incorporação de componente lipofílico destinado a conferir propriedades emulsificantes (Figura 7). Quando modificado com octenil anidrido succínico, o amido ceroso traz consigo um elemento hidrofóbico, proporcionando à molécula a capacidade de reter diversos componentes durante a secagem por atomização.

### **2.3 Processo de emulsificação**

As emulsões são amplamente encontradas nos produtos alimentícios, cosméticos e farmacêuticos (THAIPHANIT; SCHLEINING; ANPRUNG, 2016). Nos casos de alimentos, grande parte das emulsões é do tipo óleo em água (O/A), como é o caso da maionese e de produtos lácteos que têm suas texturas definidas a partir da emulsão formada (DICKINSON, 2012). A emulsão do tipo água em óleo (A/O) em alimentos pode ser encontrada em margarina e manteiga.

Como são formadas por dois líquidos espontaneamente não miscíveis, são termodinamicamente instáveis, perdendo facilmente o equilíbrio, por meio de floculação e coalescência (WANG et al., 2011). Uma alternativa para a manutenção da estabilidade termodinâmica é o uso de um composto que diminua a tensão superficial dos líquidos, conhecida como surfactante ou agente tensoativo (THAIPHANIT; ANPRUNG, 2016).

Emulsificantes sintéticos são usados em inúmeros sistemas alimentícios e em medicações, porém há uma tendência, por uso de ingredientes naturais (KLEIN et al., 2010; LUTZ et al., 2009). Por essa razão têm sido empregados com alta frequência carboidratos e proteínas como surfactantes. A interação de polissacarídeos e proteínas apresenta bons resultados para a estabilização de

emulsões, tais como goma arábica e proteína do soro de leite (whey protein) (KLEIN et al., 2010).

Novas tecnologias para melhorar e/ou modificar propriedades da emulsão têm sido desenvolvidas. A diversificação de materiais e uso de múltiplas camadas é base de estudo na literatura (GU; DECKER; MCCLEMENTS, 2005), onde se usa biopolímeros e esses são atraídos, um ao outro, por ação eletrostática; enquanto as superfícies das gotículas repulsavam-se por interações de cargas.

As características e estabilidade de emulsões formadas antes da secagem por atomização modificam propriedades e morfologia das partículas finais. A homogeneização da emulsão é uma etapa de grande importância, pelo fato da estabilidade da emulsão depender diretamente desta (FERNANDEZ-AVILA; TRUJILLO, 2016). A distribuição de tamanho das gotas do óleo modifica a viscosidade da emulsão, que por sua vez influencia na eficiência de encapsulação no processo de secagem. Viscosidades elevadas podem ter um efeito negativo sobre o processo de *spray drying* conduzindo às regiões amorfas (PAXIMADA et al., 2017).

Sobre a tecnologia de formação das emulsões, a cavitação ultrassônica é uma tecnologia bem conhecida e comprovada que forma gotículas com tamanho nas escalas nano e micrométrica (GERATION..., 2016). A cavitação é o fenômeno da vaporização de um líquido pela redução da pressão, durante seu movimento a uma temperatura constante. O aparelho que realiza a cavitação ultrassônica é chamado de sonicador, cujo objetivo é gerar energia de alta intensidade, a fim de causar a cavitação/implosão de microbolhas, causando o rompimento de partículas e homogeneização de líquidos imiscíveis (SHEN et al., 2016).

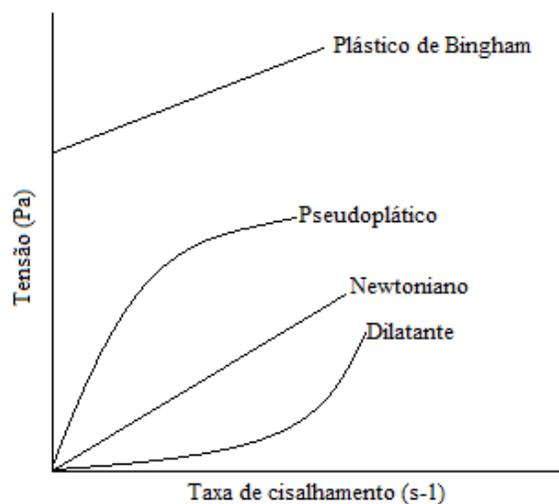
O ultrassom é uma onda mecânica com frequência entre 20 kHz e 100 MHz, que pode propagar-se, por meio de materiais sólidos, líquidos ou gasosos.

Dentre as vantagens dessa técnica, destaca-se a não utilização de substâncias químicas, que modificam a composição final do produto.

Segundo Shen et al. (2016), as emulsões formadas pela homogeneização ultrassônica apresentaram melhores resultados em relação a emulsões simples cisalhamento. A natureza e as propriedades do gel das emulsões podem ser observadas por análises reológicas, podendo o fluido ser classificados em newtonianos e não newtonianos (SINGH et al., 2016). São exemplos mais comuns de não newtonianos os pseudoplásticos, dilatantes, tixotrópicos e reopéticos. Na Figura 8, apresenta-se a classificação dos fluidos independentes do tempo de tensão de cisalhamento.

Caso a emulsão não seja estável, o óleo poderá ser perdido durante o processo, seja por grudar na parede da câmara de secagem ou por volatilizado durante a secagem. Ademais, uma emulsão instável pode levar a uma baixa eficiência de encapsulação, pelo fato de uma parte do óleo ser desperdiçado, o que acarreta diminuição na produção e aumento de custo.

Figura 8 - Classificação dos fluidos relacionada à caracterização da tensão.



Fonte: Dados do autor (2016)



### 3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A microencapsulação tem como objetivo principal proteger do meio externo os princípios ativos, podendo ser usada em diversas áreas científicas e industriais, como: alimentos, materiais, medicamentos e cosméticos. As micropartículas produzidas possuem facilidade de manuseio, armazenamento e transporte, tendo pouco teor de umidade, baixa atividade de água e, conseqüentemente, maior vida de prateleira.

O processo de secagem por atomização de óleos é bem conhecido, contudo muitos estudos vêm sendo realizados para otimizar o processo e as propriedades das cápsulas bem como determinar o material de parede ideal e suas combinações.

Por essas circunstâncias, a busca de novos materiais de parede e a avaliação de diferentes blendas poliméricas que atinjam as propriedades desejadas, como boa estabilidade, eficiência de encapsulamento e capacidade de retenção do princípio ativo tem grande importância. As características físico-químicas também foram analisadas, para compreensão da aplicabilidade do material produzido. Sabendo que o custo de obtenção do amido e da maltodextrina é inferior que da goma arábica, estes podem ser potenciais materiais de parede, em substituição parcial à goma arábica, no processo de microencapsulação de óleo essencial *lemongrass*, usando a técnica de secagem por atomização (*spray drying*).



## REFERÊNCIAS

- AHMED, M. et al. Encapsulation by spray drying of bioactive components , physicochemical and morphological properties from purple sweet potato. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 43, n. 9, p. 1307–1312, Nov. 2010.
- AI, S. et al. Analysis of a heat recovery system of the spray-drying process in a soy protein powder plant. **Applied Thermal Engineering**, Oxford, v. 103, p. 1022–1030, June 2016.
- ALVES-PRADO, H. F. et al. Production of cyclodextrins by CGTase from *Bacillus clausii* using different starches as substrates. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Clifton, v. 146, n. 1-3, p. 3–13, Mar. 2008.
- ANVARI, M.; CHUNG, D. Dynamic rheological and structural characterization of fish gelatin - Gum arabic coacervate gels cross-linked by tannic acid. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 60, p. 516–524, Oct. 2016.
- ARSLAN, S. et al. Microencapsulation of probiotic *Saccharomyces cerevisiae* var: *Bouardii* with different wall materials by spray drying. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 63, n. 1, p. 685–690, Sept. 2015.
- BECHERVAISE, P.; CARR, D.; BIRD, M. R. Removal of thermophilic spores from gum Arabic streams using ceramic alumina microfiltration membranes. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 99, p. 147–155, July 2016.
- BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. 3. ed. São Paulo: Varela, 2003. 228 p.
- CAL, K.; SOLLOHUB, K. Spray drying technique: hardware and process parameters. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, Easton, v. 99, n. 2, p. 575-586, Feb. 2010.
- CASTRO, N. et al. Influence of DE-value on the physicochemical properties of maltodextrin for melt extrusion processes. **Carbohydrate Polymers**, London, v. 144, p. 464–473, June 2016.
- CHIVERO, P. et al. Assessment of soy soluble polysaccharide, gum arabic and OSA-Starch as emulsifiers for mayonnaise-like emulsions. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 69, p. 59–66, June 2016.

CRAVEIRO, A. A.; QUEIROZ, D. C. Óleos essenciais e química fina. **Química Nova**, São Paulo, v. 16, n. 3, p. 224-228, jul. 1993.

DESHMUKH, Y. et al. Quality of bio-oil by pyrolysis of distilled spent os *Cymbopogon flexuosus*. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 115, p. 43-50, Sept. 2015.

DICKINSON, E. Emulsion gels: the structuring of soft solids with protein-stabilized oil droplets. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 28, n. 1, p. 224–241, July 2012.

DIMA, C. et al. The kinetics of the swelling process and the release mechanisms of *Coriandrum sativum* L. essential oil from chitosan/alginate/inulin microcapsules. **Food Chemistry**, London, v. 195, p. 39–48, Mar. 2016.

DOKIC, P.; JAKOVLJEVIC, J.; DOKIC-BAUCAL, L. Molecular characteristics of maltodextrins and rheological behaviour of diluted and concentrated solutions. **Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 141, n. 3, p. 435–440, Nov. 1998.

EDRIS, A. E. et al. Microencapsulation of *Nigella sativa* oleoresin by spray drying for food and nutraceutical applications. **Food Chemistry**, London, v. 204, p. 326–333, Aug. 2016.

FANG, Z.; BHANDARI, B. Effect of spray drying and storage on the stability of bayberry polyphenols. **Food Chemistry**, London, v. 129, n. 3, p. 1139–1147, Dec. 2011.

FATHI, M.; MOZAFARI, M. R.; MOHEBBI, M. Nanoencapsulation of food ingredients using lipid based delivery systems. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 23, n. 1, p. 13–27, Jan. 2012.

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**, London, v. 101, n. 1, p. 524–532, Jan. 2014.

FERNANDES, R. V. de B. et al. Study of ultrasound-assisted emulsions on microencapsulation of ginger essential oil by spray drying. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 94, p. 413–423, Dec. 2016.

FERNANDEZ-AVILA, C.; TRUJILLO, A. J. Ultra-high pressure homogenization improves oxidative stability and interfacial properties of soy protein isolate-stabilized emulsions. **Food Chemistry**, London, v. 209, p. 104–113, Oct. 2016.

FRANCIA, V. et al. An experimental investigation of the swirling flow in a tall-form counter current spray dryer. **Experimental Thermal and Fluid Science**, New York, v. 65, p. 52–64, July 2015.

FU, Z.; BEMILLER, J. N. Effect of hydrocolloids and salts on retrogradation of native and modified maize starch. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 69, p. 36–48, Aug. 2017.

GANDOMI, H. et al. Effect of chitosan-alginate encapsulation with inulin on survival of *Lactobacillus rhamnosus* GG during apple juice storage and under simulated gastrointestinal conditions. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 69, p. 365–371, June 2016.

GENERATION of emulsions by ultrasonic cavitation. **Hielscher – Ultrasound Technology**, Germany, 2016. Disponível em: <[https://www.hielscher.com/emulsify\\_01.htm](https://www.hielscher.com/emulsify_01.htm)>. Acesso em: 6 jan. 2017.

GEROLA, A. P. et al. The effect of methacrylation on the behavior of Gum Arabic as pH-responsive matrix for colon-specific drug delivery. **European Polymer Journal**, New York, v. 78, p. 326–339, May 2016.

GETACHEW, A. T.; CHUN, B.-S. Optimization of coffee oil flavor encapsulation using response surface methodology. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 70, p. 126–134, July 2016.

GU, Y. S.; DECKER, A. E.; MCCLEMENTS, D. J. Production and characterization of oil-in-water emulsions containing droplets stabilized by multilayer membranes consisting of  $\beta$ -lactoglobulin,  $\lambda$ -carrageenan and gelatin. **Langmuir**, Washington, v. 21, n. 13, p. 5752–5760, June 2005.

HAN, X.; PARKER, T. L. Lemongrass (*Cymbopogon flexuosus*) essential oil demonstrated anti-inflammatory effect in pre-inflamed human dermal fibroblasts. **Biochimie Open**, Essex, v. 4, p. 107–111, June 2017.

HASHTJIN, A. M.; ABBASI, S. Nano-emulsification of orange peel essential oil using sonication and native gums. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 44, p. 40–48, Feb. 2015.

HOFFMAN, A. S. Hydrogels for biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Oxford, v. 54, n. 1, p. 18–23, Jan. 2012.

HUSSEIN, A. I. et al. Chemical composition, antioxidant and antimicrobial activities of basil (*Ocimum basilicum*) essential oils depends on seasonal variations. **Food Chemistry**, London, v. 108, n. 3, p. 986-995, June 2008.

ISLAM, A. M. et al. A review of recent developments on the regulatory, structural and functional aspects of gum arabic. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 11, n. 4, p. 493–505, Oct. 1997.

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, June 2008.

SILVA, J.L. **Óleo essencial de *Cymbopogon flexuosus*, *Vernonia polyanthes* e fosfito de potássio no controle da antracnose do feijoeiro**. 2013. 76p. Dissertação (Mestrado em Fitopatologia)- Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

KAUR, J.; KAUR, G. An insight into the role of citrus bioactives in modulation of colon cancer. **Journal of Functional Foods**, Amsterdam, v. 13, p. 239–261, Mar. 2015.

KLEIN, M. et al. Enhanced stabilization of cloudy emulsions with gum Arabic and whey protein isolate. **Colloids and Surfaces B. Biointerfaces**, Amsterdam, v. 77, n. 1, p. 75–81, May 2010.

KONG, W. et al. Effects of modified starches on the gel properties of Alaska Pollock surimi subjected to different temperature treatments. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 56, p. 20–28, May 2016.

LEIMANN, F. V. et al. Antimicrobial activity of microencapsulated lemongrass essential oil and the effect of experimental parameters on microcapsules size and morphology. **Materials Science and Engineering. C. Biomimetic Materials, Sensors and Systems**, Lausanne, v. 29, n. 2, p. 430–436, Mar. 2009.

LIAKOS, I. L. et al. All natural cellulose acetate-Lemongrass essential oil antimicrobial nanocapsules. **International Journal of Pharmaceutics**, Amsterdam, v. 2008, n. 2015, p. 1–8, 2015.

LUTZ, R. et al. Double emulsions stabilized by a charged complex of modified pectin and whey protein isolate. **Colloids and Surfaces B. Biointerfaces**, Amsterdam, v. 72, n. 1, p. 121–127, Aug. 2009.

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

MARTINS, I. M. et al. Microencapsulation of essential oils with biodegradable polymeric carriers for cosmetic applications. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 245, p. 191–200, June 2014.

MASWAL, M.; DAR, A. A. Formulation challenges in encapsulation and delivery of citral for improved food quality. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 37, p. 182–195, June 2014.

MONCADA, J.; TAMAYO, J. A.; CARDONA, C. A. Techno-economic and environmental assessment of essential oil extraction from Citronella (*Cymbopogon winteriana*) and Lemongrass (*Cymbopogon citrus*): a Colombian case to evaluate different extraction technologies. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 54, p. 175–184, Mar. 2014.

MONTEIRO, R. L.; CARCIOFI, B. A. M.; LAURINDO, J. B. A microwave multi-flash drying process for producing crispy bananas. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 178, p. 1–11, June 2016.

MURÚA-PAGOLA, B.; BERISTAIN-GUEVARA, C. I.; MARTÍNEZ-BUSTOS, F. Preparation of starch derivatives using reactive extrusion and evaluation of modified starches as shell materials for encapsulation of flavoring agents by spray drying. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 91, n. 3, p. 380–386, Apr. 2009.

NURHADI, B.; ROOS, Y. H.; MAIDANNYK, V. Physical properties of maltodextrin DE 10: water sorption, water plasticization and enthalpy relaxation. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 174, p. 68–74, Apr. 2016.

PAXIMADA, P. et al. Encapsulation of hydrophilic and lipophilized catechin into nanoparticles through emulsion electrospraying. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 64, p. 123–132, Mar. 2017.

PENG, C. et al. Chemical composition, antimicrobial property and microencapsulation of Mustard (*Sinapis alba*) seed essential oil by complex coacervation. **Food Chemistry**, London, v. 165, p. 560–568, Dec. 2014.

PERCY, S. R. Improvement in drying and concentrating liquid substances by atomizing. **US Patent US125406**, New York, Apr. 1872.

PIHLASALO, J. et al. Conformational equilibria of citral. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 814, n. 1-3, p. 33–41, July 2007.

PINTO, E. B.; MORAIS, C. de; NERI, M. Avaliação do potencial tóxico dos monoterpenos carvacrol, linalol e p-cimeno: uma abordagem in silico. **Revista Interdisciplinar em Saúde**, Cajazeiras, v. 2, n. 2, p. 210–211, abr./jun. 2015.

PYCIA, K. et al. Maltodextrins from chemically modified starches. Selected physicochemical properties. **Carbohydrate Polymers**, London, v. 146, p. 301–309, Aug. 2016.

RIBEIRO, R. et al. Spray-dried powders improve the controlled release of antifungal tioconazole-loaded polymeric nanocapsules compared to with lyophilized products. **Materials Science and Engineering C. Materials for Biological Applications**, Amsterdam, v. 59, p. 875-884, Feb. 2015.

RODRIGUES JÚNIOR, P. H. et al. FT-Raman and chemometric tools for rapid determination of quality parameters in milk powder: Classification of samples for the presence of lactose and fraud detection by addition of maltodextrin. **Food Chemistry**, London, v. 196, p. 584–588, Apr. 2016.

SADDIQ, A. A.; KHAYYAT, S. A. Chemical and antimicrobial studies of monoterpene: citral. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, San Diego, v. 98, n. 1, p. 89–93, Sept. 2010.

SANTIAGO, J. C. C. Extração do óleo essencial de capim-limão (*cymbopogon citratus*) pelo método da hidrodestilação. In: ENCONTRO DE PROFISSIONAIS DA QUÍMICA DA AMAZÔNIA, 14., 2015, Belém. **Anais...** Belém: EPQA, 2015.

SARIKA, P. R.; NIRMALA, R. J. Curcumin loaded gum Arabic aldehyde-gelatin nanogels for breast cancer therapy. **Materials Science and Engineering C. Materials for Biological Applications**, Amsterdam, v. 65, p. 331–337, Aug. 2016.

SEGADE, M. et al. Involvement of endothelium in the vasorelaxant effects of 3,4-DHPEA-EA and 3,4-DHPEA-EDA, two major functional bioactives in olive oil. **Journal of Functional Foods**, Amsterdam, v. 23, p. 637–646, May 2016.

SHEN, W. et al. Stabilizing beverage emulsions by regenerated celluloses. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 72, p. 292–301, 2016.

SHERAHI, M. H. et al. Structural characterization and physicochemical properties of *Descurainia sophia* seed gum. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 66, p. 82-89, May 2017.

SILVA, G. D. 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, jan./mar. 2006.

SINGH, A.; VAN DEN MOOTER, G. Spray drying formulation of amorphous solid dispersions. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Amsterdam, v. 100, p. 27–50, May 2015.

SINGH, J. et al. The importance of rheology characterization in predicting turbulent pipe flow of generalized Newtonian fluids. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, Amsterdam, v. 232, p. 11–21, June 2016.

SOLTANI, S. et al. Counter-current spray drying with stream separation: Computational modeling of a novel dryer design. **Chemical Engineering Research and Design**, Elmsford, v. 93, p. 163–173, June 2015.

SORMOLI, M. E.; LANGRISH, T. A. G. Spray drying bioactive orange-peel extracts produced by Soxhlet extraction : use of WPI , antioxidant activity and moisture sorption isotherms. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 72, p. 1–8, Oct. 2016.

SOSNIK, A.; SEREMETA, K. P. Advantages and challenges of the spray-drying technology for the production of pure drug particles and drug-loaded polymeric carriers. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 223, p. 40–54, Sept. 2015.

SOUGUIR, H. et al. Nanoencapsulation of curcumin in polyurethane and polyurea shells by an emulsion diffusion method. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 221, p. 133–145, Apr. 2013.

SPADOTI, L. M.; MORENO, I.; TORRES, A. Peptídeos bioativos obtidos de proteínas do soro de queijo: potenciais ingredientes de alimentos promotores de saúde. **Fazer Melhor**, São Paulo, p. 80–83, 2009.

SRITHAM, E.; GUNASEKARAN, S. Thermal evaluation of sucrose-maltodextrin-sodium citrate bioglass: glass transition temperature. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 60, p. 589–597, Oct. 2016.

TAK, J.-H.; ISMAN, M. B. Metabolism of citral, the major constituent of lemongrass oil, in the cabbage looper, *Trichoplusia ni*, and effects of enzyme inhibitors on toxicity and metabolism. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, New York, v. 133, p. 20–25, Oct. 2016.

THAIPHANIT, S.; ANPRUNG, P. Physicochemical and emulsion properties of edible protein concentrate from coconut (*Cocos nucifera* L.) processing by-products and the influence of heat treatment. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 52, p. 756–765, Jan. 2016.

THAIPHANIT, S.; SCHLEINING, G.; ANPRUNG, P. Effects of coconut (*Cocos nucifera* L.) protein hydrolysates obtained from enzymatic hydrolysis on the stability and rheological properties of oil-in-water emulsions. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 60, p. 252–264, Oct. 2016.

TIAN, J. et al. Chemical composition and antifungal activity of essential oil from *Cicuta virosa* L. var *latisecta* Celak. **International Journal of Food Microbiology**, Amsterdam, v. 145, n. 2-3, p. 464-470, Feb. 2011.

WANG, B. et al. Effect of gum Arabic on stability of oil-in-water emulsion stabilized by flaxseed and soybean protein. **Carbohydrate Polymers**, London, v. 86, n. 1, p. 343–351, Aug. 2011.

WANG, J. et al. Characterization and storage properties of a new microencapsulation of tea polyphenols. **Industrial Crops and Products**, Elmsford, v. 89, p. 152–156, Oct. 2016a.

WANG, T. et al. Microencapsulation of phase change materials with binary cores and calcium carbonate shell for thermal energy storage. **Applied Energy**, v. 171, p. 113–119, June 2016b.

WU, Y. et al. Emulsifying properties of water soluble yellow mustard mucilage: a comparative study with gum Arabic and citrus pectin. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 47, p. 191–196, May 2015.

YAO, Y. Enhancement of mass transfer by ultrasound: Application to adsorbent regeneration and food drying/dehydration. **Ultrasonics Sonochemistry**, Oxford, v. 31, p. 512–531, July 2016.

ZHAO, X.; TANG, C. Spray-drying microencapsulation of CoQ 10 in olive oil for enhanced water dispersion, stability and bioaccessibility: influence of type of emulsifiers and / or wall materials. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 61, p. 20–30, Dec. 2016.



**SEGUNDA PARTE – ARTIGOS**

**ARTIGO 1 - AVALIAÇÃO DA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DA GOMA  
ARÁBICA POR AMIDOS MODIFICADOS EM EMULSÕES  
FORMADAS COM ÓLEO ESSENCIAL**

EVALUATION OF THE PARTIAL REPLACEMENT OF GUM ARABIC BY  
MODIFIED STARCHES IN EMULSIONS FORMED WITH ESSENTIAL OIL

**(VERSÃO PRELIMINAR)**

Artigo redigido conforme normas da revista Ciência e Tecnologia de Alimentos

**Resumo**

Compostos emulsionados são comumente aplicados em indústrias de cosméticos, medicamentos e alimentos. Pode-se ainda, aplicar o processo de *spray drying* para melhor proteção da substância bioativa contida na emulsão. Este trabalho teve como objetivo avaliar as diferenças nas características de emulsões assistidas por ultrassom e então submetidas ao processo de *spray drying*. Para a formação das emulsões utilizou-se água, óleo essencial *lemongrass* e uma combinação de materiais carreadores. Foram avaliados cinco tratamentos, sendo eles, goma arábica pura, e os outros, combinações da mesma com maltodextrina de milho DE10 e DE20, com maltodextrina de mandioca DE10 e amido modificado com anidrido succínico (amido OSA). Os parâmetros de densidade, formação de *creaming*, comportamento reológico, tamanho das gotas e morfologia foram analisados, além do rendimento e percentual de encapsulação após o processo de secagem. A combinação de goma com amido OSA apresentou formação de *creaming* e valores inferiores de densidade quando comparado aos outros tratamentos. As emulsões de todos os tratamentos foram classificadas como newtonianas, com distintas viscosidades entre si, tendo o tratamento com apenas goma arábica apresentando maior viscosidade, sendo a maltodextrina de milho com DE20 a menor. O rendimento de encapsulação foi maior no tratamento com goma pura, seguido pelo tratamento usando Amido OSA. Os tratamentos usando maltodextrina não atingiram os mesmos rendimentos, todavia, a maltodextrina de milho e mandioca com DE10 obtiveram resultados superiores ao da maltodextrina de milho DE20. A substituição da goma arábica é de interesse comercial pela redução de custo, além disso, verifica-se que o uso de diferentes combinações proporciona diversos níveis de variação em suas propriedades.

**Palavras-chave:** Lemongrass, biopolímeros, *spray drying*, ultrassom.

## 1 INTRODUÇÃO

Óleos essenciais apresentam componentes químicos com potenciais antimicrobianos (EL-SAYED et al., 2017) e são usados nas indústrias de alimentos, junto com as oleoresinas e flavorizantes naturais como os principais componentes aromáticos (FERNANDES et al., 2016).

O óleo essencial *lemongrass* é amplamente usado na aromaterapia para aliviar dores, em produtos capiláceos e cosméticos, sendo usado também na indústria de alimentos e pesticida, em razão da sua excelente biocompatibilidade (GAONKAR et al., 2016). O potencial de uso do óleo essencial *lemongrass* está na sua alta concentração de citral (LEITE et al., 1986). O citral é composto por dois terpenos estereoisômeros, com prevalência do isômero *trans*, conhecidos como geranial e neral. Os dois isômeros podem ser precursores da vitamina A e de ionona. Por suas características, o citral tem sido usado inclusive para revestimentos de embalagens (GUERREIRO et al., 2016).

O processo de *spray drying* consiste na transformação do produto de alta umidade em um pó de baixa umidade, usando atomização de gotículas de emulsões e evaporação (SCHMITZ-SCHUG; KULOZIK; FOERST, 2016). Modificações na preparação da emulsão a ser formada causam diferenças no produto final. Por conseguinte, é importante avaliar diferentes condições de processo e preparação para a microencapsulação para a secagem por atomização que permitem a produção de pós com as propriedades físicas desejadas (MARQUES et al., 2016).

Para a secagem por atomização do óleo com o material carreador, também conhecido como material de parede é necessário realizar uma emulsificação. Como são formadas por dois líquidos espontaneamente não miscíveis, são termodinamicamente instáveis, perdendo facilmente o equilíbrio por meio de floculação e coalescência (WANG et al., 2011).

Sobre a tecnologia de formação das emulsões, a cavitação ultrassônica é uma tecnologia bem conhecida e comprovada que forma gotículas com tamanho nas escalas nano e micrométrica. Ondas ultrassônicas vaporizam as partículas, em razão da drástica redução de pressão, que modifica a conformação molecular e assim proporciona dispersão do óleo em água.

A composição do material de parede é geralmente constituída por polímeros, sendo a goma arábica um dos materiais mais usados por *spray drying* (NIU et al., 2016). A maltodextrina, um material proveniente da hidrólise parcial do amido, tem sido usada como material secundário de material de parede (OTÁLORA et al., 2015), podendo ser usada em combinação com gomas. Dentre as vantagens de usar a maltodextrina estão o baixo custo, aroma e sabor neutros e a baixa viscosidade (LI; ROOS; MIAO, 2017). A Dextrose Equivalente (DE) é um parâmetro da maltodextrina que mede a extensão da hidrólise do amido e está relacionada com o peso molecular, quantificando a presença de açúcares redutores.

Poucos trabalhos são publicados comparando as características da emulsão produzida para o processo de secagem por *spray e* formada com diferentes combinações de material de parede, particularmente com uma diversidade de amidos modificados para constituir a matriz junto com a goma arábica. Este estudo teve por finalidade avaliar as diferenças no comportamento reológico, tamanho de gota, formação de *creaming* e densidade em função das diferentes composições do material de parede utilizados na produção das emulsões e avaliar o rendimento e eficiência do processo de microencapsulação da secagem por *spray* do óleo essencial *lemongrass* .

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Óleo essencial *lemongrass*, origem Índia (*Cymbopogon flexuosus*) produzido por Ferquima (Vargem Grande, Brasil), goma arábica obtida por Colloides Naturels Brasil (São Paulo, Brasil), maltodextrina de milho DE 10 e DE 20 Maltogil ambos da empresa Gargil (São Paulo, Brasil), maltodextrina de mandioca DE 10, Neomalt 5010B, da empresa AgroComercial Mandioca S.A. (Maripá, Brasil) e amido modificado com octenil anidrido succínico (OSA) Capsul ®, proveniente da National Starch Innovation Food (São Paulo, Brasil).

### 2.2 Preparação da emulsão

Foram preparadas emulsões de 200 mL, com razão entre óleo essencial *lemongrass* e material de parede de 1:4 (m/m). Todas as emulsões foram formuladas com 62,5% de água destilada, 7,5% de óleo essencial e 30% de material de parede, em relação à massa. Os materiais de parede foram previamente hidratados em água destilada, 24 horas antes do processo de secagem, para facilitar a homogeneização, que foi realizada por meio de agitação mecânica a 1000 rpm por 2 minutos em um misturador Ultra-Turrax T18 básico (Wilmington, Estados Unidos), a fim de misturar o óleo essencial no material de parede hidratado e formar a pré-emulsão. Em seguida, os 200 mL das misturas foram submetidas por ação do ultrasonicador (Branson Digital Sonifier, model S-450D, Branson Ultrasonics Corporation, Danbury, USA) com potência de 160 W por 2 minutos, atingindo uma energia de agitação de 96 J.mL<sup>-1</sup>, obtendo-se as emulsões.

### 2.3 Secagem por spray

Após a formação das emulsões, procedeu-se a secagem por spray, usando o equipamento *spray dryer* (model MSD 1.0, Labmaq, Ribeirão Preto, Brasil) equipado com atomizador duplo fluido. A operação de secagem ocorreu à temperatura de entrada programada de 170°C, vazão de entrada 0,9 L.h<sup>-1</sup> e ar comprimido 35 L.min<sup>-1</sup>. Os pós foram pesados, recolhidos e envoltos em papel alumínio e armazenados em refrigerador a aproximadamente 4°C para posterior análise de carreamento do óleo.

### 2.4 Delineamento experimental

Avaliou-se a substituição de goma arábica por amidos modificados. Dentre os tratamentos utilizados, avaliou-se o uso de apenas goma arábica pura (T1), sendo os demais outros tratamentos combinações dos amidos modificados com goma arábica na proporção 1:1 (m/m), conforme descrito na Tabela 1. O efeito das formulações de biopolímeros foi avaliado nas propriedades de emulsão (densidade, tamanho de gotas, estabilidade e comportamento reológico) e no rendimento da secagem por spray e eficiência de carreamento.

Tabela 1 - Composição das emulsões de alimentação

<b>Tratamento</b>	<b>Material de parede (m/m de solução)</b>
T1	30% Goma arábica
T2	15% Goma arábica+ 15% maltodextrina de mandiocaDE10
T3	15% Goma arábica+ 15% maltodextrina de milho DE10
T4	15% Goma arábica+ 15% maltodextrina de milho DE20
T5	15% Goma arábica+15% amido OSA

## 2.5 Caracterização das emulsões

### 2.5.1 Tamanho das gotas e morfologia em microscopia óptica

O tamanho médio das gotas foi contabilizado, fazendo a média de 150 gotas identificadas nas imagens feitas por microscopia óptica. Após a média, foi calculado  $[D_{32}]$  pela Equação 1, para determinar o diâmetro médio ponderado por área (SILVA; MEIRELES, 2015). A morfologia foi analisada, visualmente, em relação a seus aspectos com microscópio óptico modelo Nikon E100 (Nikon, Tóquio, Japão).

$$[D_{32}] = \frac{\sum n \times d^3}{\sum n \times d^2} \quad (1)$$

onde  $[D_{32}]$  é diâmetro superficial das partículas( $\mu\text{m}$ ),  $n$  é número de gotículas e  $d$  é o diâmetro médio das gotículas ( $\mu\text{m}$ )

### 2.5.2 Densidade da emulsão

As densidades das emulsões foram medidas, usando picnômetro como instrumento para determinar a massa contida em um volume determinado. O volume do picnômetro foi determinado usando água destilada com temperatura medida. Cada repetição foi pesada cinco vezes e retirando-se as bolhas (BRASIL, 1986).

### 2.5.3 Formação de *creaming*

Imediatamente após o processo de emulsificação, alíquotas de 10 mL de cada emulsão foram transferidas para cilindros graduados de 25 mL, selados e armazenados a 25°C. O volume da fase oleosa foi medido 24 h após a

preparação das emulsões. A estabilidade foi medida em termos da razão da altura da formação de *creaming* e a altura total (SILVA; MEIRELES, 2015).

#### 2.5.4 Comportamento reológico

Para a avaliação do comportamento reológico, foi usado um reômetro modelo Rheostress 6000 (Modular Advanced Reometer System, Thermo Scientific, Alemanha), com sensor cone placa, usando taxas de cisalhamento entre 0 a 300 s<sup>-1</sup> e com aplicação do software Rheowin. A varredura ocorreu com dois ciclos, para a eliminação da possibilidade de histerese. Foram usados os modelos da Lei de Newton, Lei da Potência para ajuste dos dados. A análise foi feita para verificar se o fluido apresentava características newtonianas e caso apresentasse, seria calculada a viscosidade do fluido.

#### 2.5.5 Rendimento do processo

O rendimento determinado, expresso em %, é corresponde à massa de pó recolhido após a secagem por spray em relação à massa de matéria seca da alimentação (Equação 2). A massa final dos pós foi determinada após secagem em estufa, a 105 °C, para descontar a umidade do material e assim ser calculado o rendimento em base seca.

$$R(\%) = \frac{m(p)}{m(a)} \times 100\% \quad (2)$$

onde R(%) é o rendimento do processo, m(a) é a massa seca do material carreador alimentada no processo e óleo na emulsão de alimentação e m(p) é a massa do produto recolhido após o processo de secagem, ambos em base seca.

### 2.5.6 Carreamento do óleo encapsulado

A análise de carreamento foi realizada a fim de determinar a quantidade em massa de óleo essencial (g) para cada 100 g de pó (micropartículas). A hidrodestilação com o auxílio do aparelho de Clevenger foi usada para a separação do óleo essencial. O processo foi conduzido até o volume de óleo permanecer constante e, em seguida, calculada a massa correspondente extraída, pela densidade do óleo essencial *lemongrass* previamente medida e expressa em porcentagem (%m/m). Esse método é amplamente usado para retirar compostos voláteis como o óleo essencial (OKOH et al., 2016).

### 2.6 Análise estatística

Os experimentos foram realizados em triplicata. Com os dados obtidos, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) para avaliar a diferença entre os tratamentos e utilizou-se do teste de *Scott-Knott* a probabilidade de 5% para identificar diferenças significativas entre as médias dos tratamentos.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 Caracterização das emulsões

#### 3.1.1 Tamanho das gotas e morfologia em microscopia óptica

As diferentes constituições dos biopolímeros usados na elaboração das emulsões promovem a ocorrência de diâmetro superficial médio de gotas de emulsão distinto (CARNEIRO et al., 2013). A goma arábica é constituída basicamente de carboidratos, sendo esta responsável por reduzir a mobilidade molecular do oxigênio e abrandar, significativamente, a taxa de oxidação dos óleos (BINSI et al., 2017), a maltodextrina é um carboidrato advindo da hidrólise parcial do amido. Realizando uma análise visual das gotas da emulsão

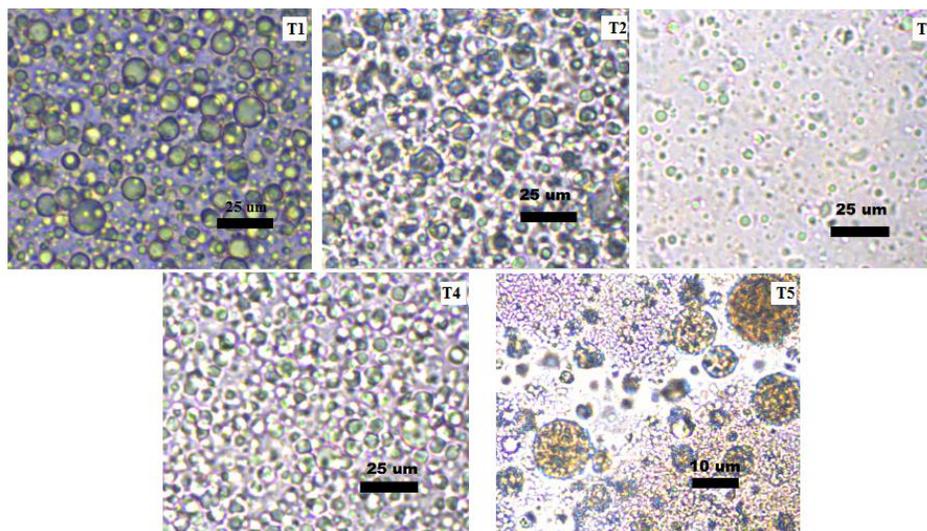
formada com Amido OSA há diferenças na coloração, sendo esta mais amarronzada, as combinações com maltodextrina de milho com DE20 e de mandioca com DE10, apesar da grande similaridade de coloração com a emulsão formada com maltodextrina de milho DE 10, formaram gotas mais próximas e compactas (Figura 1). A maior média do tamanho das gotas foi de 6,2  $\mu\text{m}$  para o tratamento goma com Amido OSA, sendo que os demais tratamentos não apresentaram diferenças significativas entre si, com variação de tamanho entre 2,1-2,4  $\mu\text{m}$  (Tabela 2).

Tabela 2 - Tamanho das gotas de emulsão

Tratamento	[D <sub>32</sub> ] ( $\mu\text{m}$ )
Goma pura (T1)	2,2 $\pm$ 0,8 <sup>b</sup>
Goma+Mc 10 (T2)	2,3 $\pm$ 0,3 <sup>b</sup>
Goma+Mm 10 (T3)	2,1 $\pm$ 1,3 <sup>b</sup>
Goma+Mm 20 (T4)	2,4 $\pm$ 0,4 <sup>b</sup>
Goma+amido OSA (T5)	6,2 $\pm$ 1,6 <sup>a</sup>

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna não diferem entre si pelo teste Scott-Knott ( $p > 0,05$ ).

Figura 1 - Gotas das emulsões com substituição parcial da goma arábica



### 3.1.2 Formação de *creaming*

A emulsão deve ser estabilizada para evitar a separação das fases do óleo e da água, que são substâncias imiscíveis. O *creaming* é a diferença visível do restante da emulsão no aspecto de um creme, a separação de fases é a não estabilização do óleo na emulsão. A separação de qualquer tipo de fases na emulsão é prejudicial, considerando que o óleo deve estar incorporado de modo homogêneo nos produtos alimentícios (LI et al., 2017). O modo como a emulsão é formada (mecânico ou químico) influencia a sua estabilidade (ZHANG et al., 2017). O tipo de biopolímero usado no preparo das emulsões influencia na formação de *creaming* por modificar a estabilidade do sistema. Gotas maiores formadas durante a emulsão tendem a ter menor estabilidade e, conseqüentemente, maior formação de *creaming*. A coalescência e a maturação de Ostwald são processos que aumentam o tamanho da gota e desestabilizam emulsões (ERDMANN et al., 2016). Apenas o tratamento com Amido OSA/goma (T5) apresentou formação de *creaming*. O tratamento com apenas goma (T1) na constituição do material de parede, além de não apresentar *creaming*, apresentou-se com aspecto bem homogêneo. Quando foi usada maltodextrina, independente da fonte botânica e dextrose equivalente, os tratamentos apresentaram leve separação de fases, entretanto sem formação de *creaming*. Como qualquer tipo de instabilidade na formação das fases é prejudicial à homogeneidade do produto final, as separações de fases não são desejadas e, por isso, o tratamento com apenas goma arábica obteve melhores resultados em relação aos outros tratamentos com substituição parcial.

A adição do amido OSA, juntamente com a goma arábica, pode ter contribuído para uma desestabilização do sistema, indicando uma falta de compatibilidade entre esses dois polímeros para o preparo e manutenção da emulsão estudada.

A densidade dos componentes usados influencia na densidade final da emulsão e também na formação de *creaming* (SUI et al., 2016). A densidade é um parâmetro que mede o grau de concentração de massa em um determinado volume, sendo um de importância comercial e tecnológica. O óleo essencial *lemongrass* puro apresentou densidade  $0,860 \text{ g.mL}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ , o que condiz com os valores da literatura (ALZAWQARI et al., 2016). Ao avaliar características visuais das emulsões, pode-se observar maior presença de bolhas de ar no tratamento que usou amido OSA (T5) em relação aos outros tratamentos, sendo que bolhas de ar tendem a diminuir a densidade da emulsão, podendo interferir negativamente na sua estabilidade, sendo o único tratamento a apresentar formação de *creaming*.

As médias dos valores de densidade da emulsão obtidos podem ser observadas na Tabela 3. Conforme o teste de Scott-Knott ( $p < 0,05$ ) o tratamento constituído de goma e Amido OSA (T5) foi o único que apresentou diferença significativa em relação aos demais, com densidade inferior, possivelmente por incorporação de ar que pôde ser observado nas micrografias analisadas, onde bolhas de ar estão distribuídas em alta frequência em T5.

Tabela 3 - Formação de *creaming* e densidade

<b>Tratamento</b>	<b>Creaming</b>	<b>Densidade (<math>\text{g.mL}^{-1}</math>)</b>
Goma pura (T1)	Sem formação*	$1,110 \pm 0,023^a$
Goma+Mc 10 (T2)	Sem formação*	$1,098 \pm 0,018^a$
Goma+Mm 10 (T3)	Sem formação*	$1,095 \pm 0,007^a$
Goma+Mm 20 (T4)	Sem formação*	$1,099 \pm 0,011^a$
Goma+amido OSA (T5)	22,5%	$1,067 \pm 0,034^b$

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna não diferem entre si pelo teste Scott-Knott ( $p > 0,05$ ). \*Sem formação de *creaming* aparente.

### 3.1.3 Comportamento reológico

Dentre os modelos empregados para descrever o comportamento reológico das emulsões, utilizou-se a Lei de Newton para o ajuste dos dados

experimentais do óleo essencial *lemongrass*. Em relação aos ajustes dos pontos experimentais, pode-se afirmar que o modelo da Lei de Newton foi adequado, pelos altos valores de  $R^2$  (coeficiente de determinação) e baixos valores de RSME (quadrado médio do resíduo).

Tabela 4 - Parâmetros reológicos para os diferentes tratamentos.

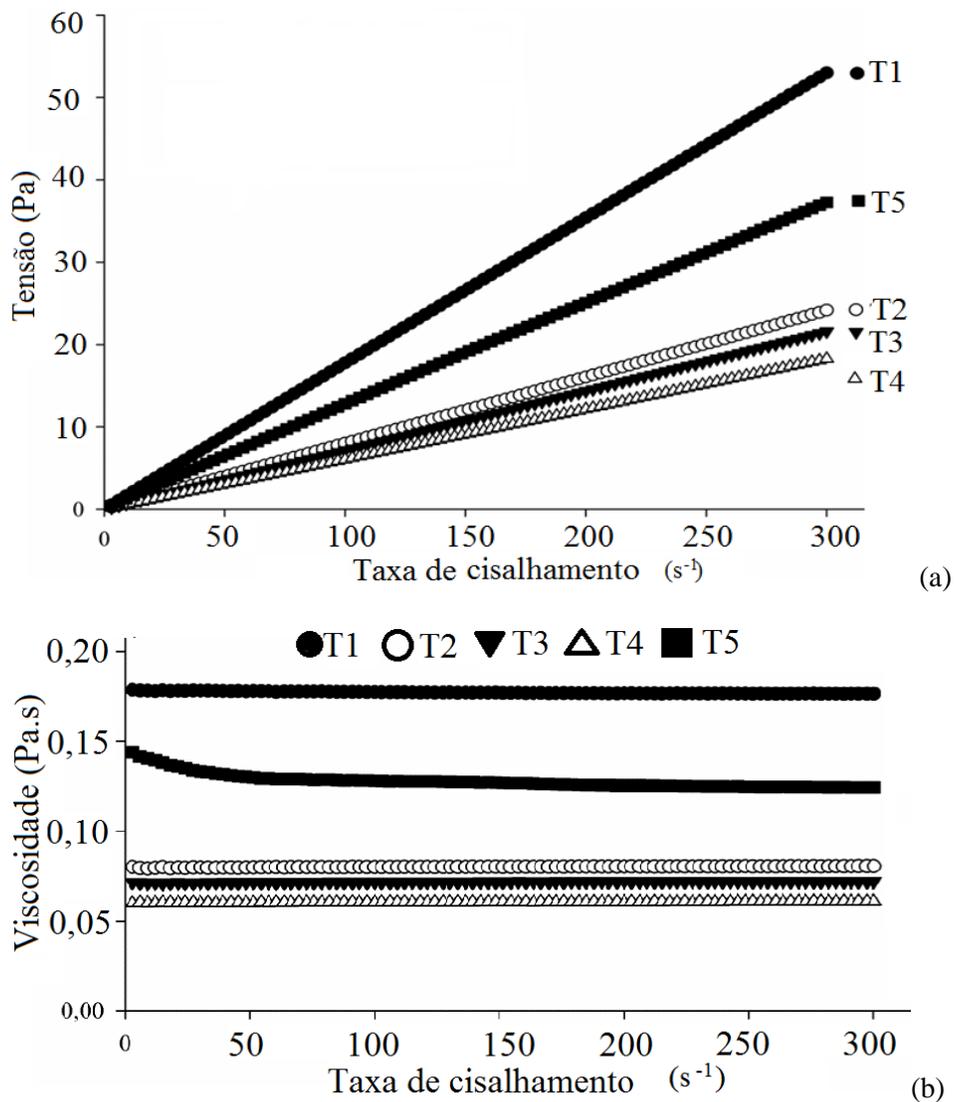
Tratamento	Lei de Newton		
	$\mu$	RMSE	$R^2$
Goma pura (T1)	0,176858 <sup>a</sup>	0,0658	0,999
Goma+Mc 10 (T2)	0,080278 <sup>c</sup>	0,0252	0,999
Goma+Mm 10 (T3)	0,071772 <sup>d</sup>	0,0279	0,999
Goma+Mm 20 (T4)	0,060741 <sup>e</sup>	0,0276	0,999
Goma+amido OSA (T5)	0,125296 <sup>b</sup>	0,2246	0,996

$\mu$ = viscosidade (Pa.s); RMSE= quadrado médio do resíduo;  $R^2$ = coeficiente de determinação

\*Médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna não diferem entre si pelo teste Scott-Knott ( $p>0,05$ ).

Pode-se observar que as emulsões analisadas, apresentaram comportamento newtoniano. Ao analisar a Tabela 4 e a Figura 2, tem-se em vista que a taxa de deformação e tensão de cisalhamento possui uma relação de tendência linear. Um fluido newtoniano é aquele, cuja viscosidade, ou atrito interno, é constante para diferentes taxas de cisalhamento e não há variação com aplicação de cisalhamento no tempo. Apesar de não existir fluido perfeitamente newtoniano, alguns podem ser estudados como tal, por finalidades práticas.

Figura 2 - Comportamento Reológico: (a) Relação tensão de cisalhamento e taxa de deformação (b) Relação viscosidade aparente e taxa de deformação



Onde T1- Goma pura; T2- Goma+Mc 10; T3- Goma+Mm 10; T4- Goma+Mm 20 e T5- Goma+amido OSA.

Conforme os resultados, verifica-se que todos os tratamentos possuíram a manutenção da viscosidade para todas as taxas de deformação, por isso é

considerado de comportamento newtoniano (WEI et al., 2017), sendo que todos os tratamentos apresentam diferença significativa entre si, segundo o teste de Scott-Knott, e onde o material de parede é exclusivamente composto de goma arábica (T1) apresenta maiores valores de viscosidade aparente, seguido dos tratamentos com Amido OSA (T5), com maltodextrina de mandioca DE10 (T2) e o tratamento com as maltodextrinas de milho DE10 (T3) e DE20 (T4).

O tamanho médio da gota atomizada em processo de *spray drying* está relacionado com a viscosidade da emulsão, de modo que para valores mais baixos de viscosidade, o tamanho das gotas é consideravelmente afetado, todavia para viscosidades mais altas, o efeito é menor (TONON; BRABET; HUBINGER, 2009).

### 3.2 Rendimento do processo de secagem e carregamento do óleo

O alto rendimento do processo é de grande importância para os parâmetros industriais, tendo em vista que o desperdício de matéria-prima e energia acarreta em custos maiores. O rendimento foi calculado na quantidade de pó recolhido pela quantidade de matéria seca alimentada (CHANDRAPALA; VASILJEVIC, 2017), em base seca.

O rendimento do processo foi maior usando apenas goma arábica como material de parede (T1), seguido da substituição por Amido OSA (T5). A substituição por maltodextrina de milho com DE20 (T4) foi a que apresentou menor rendimento no processo, com média de 17,2% de rendimento. O rendimento do tratamento com substituição por maltodextrina DE20 foi inferior às outras maltodextrinas provavelmente, em decorrência do tamanho da cadeia polimérica ser menor (CHAUDHARY et al., 2017), menor  $T_g$  e, conseqüentemente, apresentando uma tendência a grudar mais na câmara de secagem do equipamento. Verifica-se, portanto, que a substituição da goma

arábica trouxe redução no rendimento de recuperação de pós, no entanto, essa variável depende de variáveis relativas à construção do equipamento tais como a forma e tamanho da câmara de secagem (LAO; GIUSTI, 2017).

Tabela 5 – Rendimento do processo e carregamento do óleo

<b>Tratamento</b>	<b>Rendimento do processo (%)</b>	<b>Carreamento de óleo (%)</b>
Goma pura (T1)	52,9 <sup>a</sup>	13,8 <sup>b</sup>
Goma+Mc 10 (T2)	38,5 <sup>c</sup>	13,5 <sup>b</sup>
Goma+Mm 10 (T3)	40,1 <sup>c</sup>	13,0 <sup>b</sup>
Goma+Mm 20 (T4)	17,2 <sup>d</sup>	11,0 <sup>c</sup>
Goma+amido OSA(T5)	45,3 <sup>b</sup>	16,4 <sup>a</sup>

\*Médias seguidas de mesmas letras diferentes na coluna não diferem entre si pelo teste Scott-Knott ( $p>0,05$ ).

O percentual de carregamento foi maior no tratamento com a substituição por Amido OSA e menor na substituição por maltodextrina de milho com DE20, com 16,4 e 11,0%, respectivamente. Os outros tratamentos não apresentaram diferenças significativas, conforme teste de Scott-Knott ( $p>0,05$ ).

Os resultados indicam que diferenças foram obtidas em termos do teor de óleo carregadas pelas micropartículas e isso se deve ao tipo de material, porém também às características das emulsões. Para este estudo, verificou-se que o maior tamanho de gotas e a viscosidade intermediária contribuíram para melhorar o rendimento de carregamento de óleo, independente da ocorrência ou não de *creaming*. O tempo entre a produção de emulsão e a sua secagem por spray é curto e, portanto, a emulsão não sofreu os efeitos da desestabilização observada.

#### 4 CONCLUSÕES

A substituição parcial da goma arábica se mostra como uma interessante alternativa na formação de emulsões para a encapsulação por atomização de óleo essencial *lemongrass*. Em relação ao comportamento reológico, os fluidos mantiveram sua característica newtoniana, porém com viscosidades aparentes inferiores quando comparadas com material carreador constituído exclusivamente de goma arábica. Maiores tamanhos de gotículas na emulsão foram observados quando se utilizou amido OSA. A formação de *creaming* foi observada somente para esse tratamento. A emulsão feita com Amido OSA foi a única que apresentou significativamente densidade inferior aos demais tratamentos, também apresentou maior percentual de carreamento do óleo e o segundo melhor rendimento na secagem pelo *spray drying*, apresentando valores inferiores apenas ao tratamento com goma pura, assim, baseado nos resultados encontrados no trabalho, o tratamento com apenas goma apresentou os melhores resultados, porém em características físico-químicas pode ser substituída por outros carboidratos sem alterações significativas.

Apesar de apresentar diminuição significativa na viscosidade para todos os tratamentos em relação ao uso exclusivo de goma arábica e *creaming* ao utilizar amido OSA como material carreador, a substituição da goma arábica por amidos modificados contribui para aumentar as possibilidades de novas formações de agentes carreadores nas emulsões, como alternativa de redução de custo.

Por outro lado, as micropartículas produzidas utilizando amido OSA foram também aquelas que apresentaram maior percentual de carreamento do óleo após a secagem. Verifica-se, portanto, efeito do tamanho das gotículas de óleo nas emulsões bem como da viscosidade no teor de óleo carreado. Apesar da ocorrência de *creaming* este não foi suficiente para influenciar negativamente o

teor de óleo encapsulado. Assim, baseado nos resultados encontrados no trabalho, o tratamento com apenas goma e goma adicionada de amido OSA apresentaram os melhores resultados. A substituição da goma arábica por amidos modificados contribui para aumentar as possibilidades de novas formações de agentes carreadores nas emulsões, como alternativa de redução de custo, no entanto é necessário avaliar a influência dessa substituição nas propriedades de emulsão e, conseqüentemente, seus efeitos nos processos de encapsulação.

## 5 REFERÊNCIAS

- ALZAWQARI, M. H. et al. Effect of feeding dried sweet orange (*Citrus sinensis*) peel and lemon grass (*Cymbopogon citratus*) leaves on growth performance, carcass traits, serum metabolites and antioxidant status in broiler during the finisher phase. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1–6, 2016.
- BINSI, P. K. et al. Structural and oxidative stabilization of spray dried fish oil microencapsulates with gum arabic and sage polyphenols: Characterization and release kinetics. **Food Chemistry**, v. 219, p. 158–168, 2017.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. Portaria nº 76 de 26 de novembro de 1986. Dispõe sobre os métodos analíticos de bebidas e vinagres. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 28 de nov. 1986, seção 1
- CARNEIRO, H. C. F. et al. Effect of different combination of wall materials on the encapsulation efficiency of flaxseed oil microencapsulated by spray drying. v. 115, p. 443–451, 2013.
- CHANDRAPALA, J.; VASILJEVIC, T. Properties of spray dried lactose powders influenced by presence of lactic acid and calcium. **Journal of Food Engineering**, v. 198, p. 63–71, 2017.
- CHAUDHARY, V. et al. Effect of the glass transition temperature on alpha-amylase activity in a starch matrix. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1531–1537, 2017.

EL-SAYED, H. S. et al. Chemical composition and antimicrobial activity of garlic essential oils evaluated in organic solvent, emulsifying, and self-microemulsifying water based delivery systems. **Food Chemistry**, v. 221, 2017.

ERDMANN, M. E. et al. Effect of Differently Sized O/W Emulsions Loaded with Rosemary Extract on Lipid Oxidation in cooked Emulsion-Type Sausages Rich in n-3 Fatty Acids. **LWT - Food Science and Technology**, v. 79, p. 496–502, 2016.

FERNANDES, R. V. DE B. et al. Study of ultrasound-assisted emulsions on microencapsulation of ginger essential oil by spray drying. **Industrial Crops and Products**, v. 94, p. 413–423, 2016.

GAONKAR, R. et al. Development and validation of reverse phase high performance liquid chromatography for citral analysis from essential oils. **Journal of Chromatography B**, v. 1036, p. 50–56, 2016.

GUERREIRO, A. C. et al. The influence of edible coatings enriched with citral and eugenol on the raspberry storage ability, nutritional and sensory quality. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 9, p. 20–28, 2016.

LAO, F.; GIUSTI, M. M. The Effect of Pigment Matrix, Temperature and Amount of Carrier on the Yield and Final Color Properties of Spray Dried Purple Corn (*Zea mays* L.) Cob Anthocyanin Powders. **Food Chemistry**, v. 227, p. 376–382, 2017.

LEITE, J. et al. Pharmacology of lemongrass. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 17, p. 75–83, 1986.

LI, K. et al. Enhancing the Stability of Protein-Polysaccharides Emulsions via Maillard Reaction for Better Oil Encapsulation in Spray-dried Powders by pH Adjustment. **Food Hydrocolloids**, v. 69, p. 121–131, 2017.

LI, R.; ROOS, Y. H.; MIAO, S. Characterization of mechanical and encapsulation properties of lactose/maltodextrin/WPI matrix. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 149–159, 2017.

MARQUES, G. R. et al. Influence of Spray-Drying Conditions on Physical and Morphological Characteristics of Microencapsulated Benzoic Acid. **Food and Bioprocess Technology**, p. 1–10, 2016.

NIU, F. et al. Ovalbumin/gum arabic-stabilized emulsion: Rheology, emulsion

characteristics, and Raman spectroscopic study. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 607–614, 2016.

OKOH, S. O. et al. Bactericidal and antioxidant properties of essential oils from the fruits *Dennettia tripetala* G. Baker. **BMC Complementary and Alternative Medicine**, v. 16, n. 1, p. 486, 2016.

OTÁLORA, M. C. et al. Microencapsulation of betalains obtained from cactus fruit (*Opuntia ficus-indica*) by spray drying using cactus cladode mucilage and maltodextrin as encapsulating agents. **Food Chemistry**, v. 187, p. 174–181, 2015.

SCHMITZ-SCHUG, I.; KULOZIK, U.; FOERST, P. Modeling spray drying of dairy products - Impact of drying kinetics, reaction kinetics and spray drying conditions on lysine loss. **Chemical Engineering Science**, v. 141, p. 315–329, 2016.

SILVA, E. K.; MEIRELES, M. A. A. Influence of the degree of inulin polymerization on the ultrasound-assisted encapsulation of annatto seed oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 578–586, 2015.

SUI, X. et al. Impact of ultrasonic treatment on an emulsion system stabilized with soybean protein isolate and lecithin: Its emulsifying property and emulsion stability. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 727–734, 2016.

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influência da temperatura do ar de secagem e da concentração de agente carreador sobre as propriedades físico-químicas do suco de açaí em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 444–450, 2009.

WANG, B. et al. Effect of gum Arabic on stability of oil-in-water emulsion stabilized by flaxseed and soybean protein. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 1, p. 343–351, 2011.

WEI, B. et al. Thermo-physical property evaluation of diathermic oil based hybrid nanofluids for heat transfer applications. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 107, p. 281–287, 2017.

ZHANG, M. et al. Factors influencing the stability and type of hydroxyapatite stabilized Pickering emulsion. **Materials Science and Engineering: C**, v. 70, p. 396–404, 2017.

**ARTIGO 2 - USO DE AMIDOS MODIFICADOS COMO MATERIAIS DE  
PAREDE NA MICROENCAPSULAÇÃO POR *Spray drying* DE ÓLEO  
ESSENCIAL *Lemongrass***

USE OF MODIFIED STARCHES AS WALL MATERIALS IN SPRAY  
DRYING OF *LEMONGRASS* ESSENTIAL OIL

**(VERSÃO PRELIMINAR)**

Artigo redigido conforme normas da revista LWT- Food Science and  
Technology.

**Resumo**

Objetivou-se, no presente trabalho, investigar a influência da substituição parcial da goma arábica por amidos modificados na microencapsulação via *spray drying* tendo o óleo essencial *lemongrass* como material de núcleo. Para a formação de micropartículas, foram preparadas emulsões (O/A) do óleo essencial, usando ultrassom. A secagem foi realizada pelo processo de *spray drying*, a uma temperatura de 170°C. Avaliou-se a constituição do material de parede, sendo a goma arábica pura e suas combinações com amidos modificados: maltodextrinas de milho e mandioca e Amido modificado com anidrido succínico (OSA). Os produtos obtidos nos diferentes tratamentos foram analisados de acordo com suas características físicas, morfológicas e composição química. A solubilidade, teor de umidade, perfil da composição do óleo e degradação térmica foram parâmetros que não sofreram diferenças significativas entre os tratamentos. Os tratamentos que substituíram a goma por maltodextrina DE20 e Amido OSA apresentaram maiores valores para molhabilidade e densidade compactada, sendo que a maltodextrina DE20 foi a menor eficiência de encapsulação, com 55,0% e o Amido OSA a maior, com 81,1%. A substituição por Amido OSA apresentou maior potencial para ser usado na microencapsulação pela secagem por atomização, em razão do alto valor de eficiência de encapsulação. A avaliação de novas blendas poliméricas deve ser feita e traz vantagens em relação ao uso de polímeros de forma isolada. Palavras-chave: Biopolímeros, goma arábica, capim-limão, secagem.

## 1 INTRODUÇÃO

Compostos bioativos são aqueles que estão nos alimentos e promovem o bom estado de saúde, tornando o organismo mais equilibrado (BASTOS; ROGERO; ARÊAS, 2009), o que favorece a homeostase que serve como barreira de primeira linha contra a invasão de patógenos, não só controlando as infecções, como também facilitando as respostas imunes (KUGAPREETHAN et al., 2017).

Os óleos essenciais são compostos bioativos, que apresentam diversos efeitos, podendo ser usados industrialmente. A obtenção do óleo essencial *lemongrass* é geralmente feita, por meio da destilação a vapor da planta capim-limão (LORENZETTI et al., 1991), muito consumida no Brasil em forma de chá (GAONKAR et al., 2016). Pode ser usado como agente antimicrobiano (BALAKRISHNAN; PARAMASIVAM; ARULKUMAR, 2014), principalmente para a diminuição da proliferação de *Listeria monocytogenes* em contaminações de alimentos (HADJILOUKA et al., 2017). O óleo essencial *lemongrass* é constituído basicamente por monoterpenos, majoritariamente o citral, uma mistura natural dos isômeros geranial e neral (TAK; ISMAN, 2016).

Contudo, a sua aplicação de forma direta em alimentos é restrita em razão do intenso *flavor* (BEN-FADHEL et al., 2017), baixa biodisponibilidade e alta volatilidade (GHARIB et al., 2017). Para assegurar a sua biodisponibilidade e diminuir sua volatilidade os óleos podem ser encapsulados (LIOLIOS et al., 2009).

A encapsulação é uma técnica usada para proteger compostos sólidos ou líquidos, protegendo os compostos que se encontram dentro da cápsula ou matriz polimérica, melhorando a estabilidade em relação aos fatores ambientais. Micropartículas podem ser usadas em diversos produtos alimentícios para mascarar sabor e aroma, também para uso antimicrobiano e antioxidante (RUTZ et al., 2017).

Há diversas maneiras de encapsulação de compostos bioativos, uma delas é pela técnica de *spray drying*, consistindo na secagem por aspersão, de uma emulsão pré-formada, para a obtenção de pós e grânulos com baixo teor de umidade (OLIVEIRA; PETROVICK, 2010). A goma arábica tem sido amplamente usada como agente encapsulante (BINSI et al., 2017), todavia há estudos de amidos modificados e maltodextrinas com o papel de substituí-la, em razão do custo a possibilidade de trazer novas e melhores propriedades (FERNANDES et al., 2016a).

Este trabalho teve como finalidade avaliar as diferenças de rendimento de processo e características das micropartículas em função da substituição da goma arábica por diferentes amidos modificados.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Óleo essencial *lemongrass* origem Índia (*Cymbopogon flexuosus*), produzido por Ferquima (Vargem Grande, Brasil), goma arábica obtida por Colloides Naturels Brasil (São Paulo, Brasil), maltodextrina de milho DE 10 e DE 20 Maltogil da empresa Gargil (São Paulo, Brasil), maltodextrina de mandioca DE 10, Neomalt 5010B, da empresa AgroComercial Mandioca S.A. (Maripá, Brasil) e amido modificado com octenil anidrido succínico (OSA) Capsul ® National Starch Innovation Food (São Paulo, Brasil).

### 2.2 Preparo das emulsões

O material de parede foi previamente hidratado em água destilada, para facilitar a homogeneização. O óleo essencial foi adicionado lentamente em cada solução por agitação mecânica 1000 rpm por 2 minutos usando Ultra-Turrax IKA T18 basic (Wilmington, EUA); e, em seguida, a emulsão foi submetida ao processo de ultrassonificação a 160 W de potência por 2 minutos (Branson

DigitalSonifier®, modelo S-450D, Branson Ultrasonics Corporation, Dun Bury, EUA), atingindo uma energia de agitação de  $96 \text{ J.mL}^{-1}$ .

### 2.3 Microencapsulação por spray

A microencapsulação aconteceu, por meio de secagem por atomização, usando o equipamento *spray dryer* (model MSD 1.0, Labmaq, Ribeirão Preto, Brasil) equipado com atomizador de dois fluidos. A operação de secagem ocorreu com temperatura de entrada programada de  $170^\circ\text{C}$ , vazão de alimentação a  $0,9 \text{ L.h}^{-1}$  e ar comprimido  $35 \text{ L.min}^{-1}$ . A temperatura de saída, que não é controlada, foi medida. Os pós foram pesados para cálculo de rendimento do processo, recolhidos e envoltos em papel alumínio e armazenados em geladeira a  $4^\circ\text{C}$  para as análises físico-químicas posteriores.

### 2.4 Delineamento experimental

Foram preparados 200 mL de emulsões para cada tratamento para a realização da secagem. O volume de cada emulsão foi de 200 mL. A razão entre óleo essencial *lemongrass* e material carreador foi de 1:4 (m/m), sendo 7,5% de óleo, 30% de polímeros carreadores e o restante de água destilada. Foram realizados 5 tratamentos em triplicata, codificados conforme Tabela 1. As soluções foram preparadas 12 h antes do processor de sonicação para garantir a saturação completa das moléculas dos materiais carreadores.

Tabela 1 - Composição do material de parede dos tratamentos

<b>Tratamento</b>	<b>Composição material carreador (m/m)</b>
G	Goma arábica
Mm10	Goma arábica+ Maltodextrina milho DE10 (1:1)
Mm20	Goma arábica+ Maltodextrina milho DE20 (1:1)
Mc10	Goma arábica+ Maltodextrina mandioca DE10 (1:1)
Capsul	Goma arábica+ Amido modificado anidrido succínico (1:1)

### 2.5 Caracterização das micropartículas

### 2.5.1 Eficiência de encapsulação

Esta análise foi realizada a fim de avaliar a quantidade de óleo essencial presente nas micropartículas (m/m). Foram pesados 10 g de pó e adicionado 500 mL de água destilada. O processo de destilação por aparelho de Clevenger foi conduzido até que o volume do óleo carreado fosse constante (em torno de 3 horas) e, em seguida, calculada a massa correspondente extraída, pela densidade do óleo essencial *lemongrass* previamente medida. Esse método é amplamente usado para retirar compostos voláteis como o óleo essencial (OKOH et al., 2016). A determinação da eficiência de encapsulação (%) foi baseada na massa inicial de óleo na emulsão e calculada em massa seca.

### 2.5.2 Perfil de componentes do óleo essencial

Amostra do óleo essencial, proveniente da destilação via Clevenger, foi diluída em hexano (pureza HPLC) a uma concentração de 250 ppm e levado para a análise em cromatografia gasosa. As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (CGMS-QP2010Plus- Shimadzu). Utilizou-se uma coluna Rtx-5MS com a seguinte programação de temperatura: início a 40 °C, com tempo de permanência de 1 minuto, taxa de aquecimento 4°C. min<sup>-1</sup> até 180 °C; em seguida utilizou-se a taxa de aquecimento de 30°C. min<sup>-1</sup> até 250°C, com tempo de permanência de 2 minutos; modo de injeção Split de 1/20 a 220 °C e detector a 220 °C. Hélio foi utilizado como gás de arraste (1,23 mL. min<sup>-1</sup>) e volume de injeção de 1µL. Os principais componentes do óleo essencial, processado no *spray dryer*, foram avaliados com base na comparação da área relativa dos picos. Também foi analisado o óleo que não passou por nenhum tipo de processamento.

As razões das áreas de todos os picos nos cromatogramas óleo essencial encapsulado e não encapsulado foram utilizadas como impressões digitais. As diferenças entre as composições de óleo *lemongrass* encapsulado e não

encapsulado foram avaliadas utilizando o método de ângulo vetorial (YANG; XIAO; DING, 2009). Conforme equação 1:

$$s(x,y) = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n x_i^2 \cdot \sum_{i=1}^n y_i^2}} \quad (1)$$

Onde  $s(x,y)$  é a similaridade estatística,  $x_i$  é a fração do componente  $i$  no óleo bruto e  $y_i$  é a fração do componente  $i$  no óleo processado (encapsulado)

#### 2.5.3 Teor de umidade

A umidade dos pós foi mensurada, por meio de metodologia descrita por Association of Official Analytical Chemists (AOAC 2007). Onde o produto é submetido a uma temperatura de 105°C em estufa até atingir peso constante.

#### 2.5.4 Densidade compactada

Pesaram-se, aproximadamente, 10 g do material, que foi colocado em proveta de 25 mL e, posteriormente, batido repetidamente, a uma altura de 10 cm, até atingir um volume constante. O volume lido direto na proveta foi usado para calcular a densidade pela razão massa/volume (JINAPONG; SUPHANTHIKA; JAMNONG, 2008). Usando essa metodologia, encontra-se a densidade compactada (GOULA e ADAMOPOULOS, 2008).

#### 2.5.5 Capacidade de hidratação (molhabilidade) e solubilidade

A capacidade de hidratação ou molhabilidade é o tempo que a água leva para se espalhar pelo produto, sendo uma propriedade de grande importância na reconstituição do pó. Para a mensuração da molhabilidade dos pós, foram usados 0,1 g da amostra sobre 400 mL de água destilada a 25°C (VISSOTTO et al., 2006).

Para determinar a solubilidade uma amostra de 2,5 g de pó foi pesada e adicionada em béquer com 20 mL de água destilada e submetendo agitação manual. Após esse procedimento, agitou-se mecanicamente em velocidade mais alta por 2 minutos. O material foi então transferido para um tubo e centrifugado por 15 minutos, sendo que uma alíquota de 5 mL do sobrenadante foi transferida para placa de petri e foi realizada secagem por 4 horas a 110°C.

A solubilidade foi calculada pela equação:

$$S(\%) = \frac{\text{g de sólidos sobrenadante} \times 4}{\text{g de amostra}} \times 100\% \quad (2)$$

#### 2.5.6 Cinética de adsorção de água e higroscopicidade

Uma amostra de 1 g do pó, previamente seco em estufa até atingir peso constante, foi disposto em um dessecador hermeticamente fechado a 25°C com solução saturada de NaCl, que corresponde a 75% de umidade na pressão de vapor do ar. Nos tempos 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24, 36, 48, 72 h foram avaliados os ganhos percentuais de peso do material. No início, a diferença entre a pressão de vapor do ambiente e do material é maior, por isso há necessidade da medição ser realizada em menores intervalos de tempo. Para o cálculo de higroscopicidade, após 14 dias a amostra foi pesada novamente e calculou-se a quantidade de massa de água absorvida pela amostra, expresso em g de água por 100 g do produto seco (CAI & CORKE, 2000).

#### 2.5.8 Isoterma de adsorção

Para a determinação das isotermas de adsorção foram usadas soluções saturadas de sais em ambiente fechado a 25°C, cada sal em solução saturada, representando uma atividade de água, que variou entre 0,121 a 0,970. As soluções usadas foram: cloreto de lítio (LiCl), cloreto de magnésio (MgCl<sub>2</sub>),

carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ), nitrato de magnésio ( $Mg(NO_3)_2$ ), cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl), sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ). Os dados coletados foram transformados em ganhos relativos de massa, correlacionando com a respectiva atividade de água e foram usados os seguintes modelos matemáticos: GAB, Halsey, Smith, Oswin e BET. Para a construção do gráfico (atividade de água x umidade adquirida), foi usado o modelo com maior coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e baixos valores de desvio médio [E(%)] (BOTREL et al., 2017). As equações 3, 4,5,6 e 7 mostram os modelos matemáticos mais usados para a construção da curva de adsorção para alimentos.

<b>Modelo</b>	<b>Equação</b>	
GAB	$X_{eq} = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)}$	(3)
Halsey	$X_{eq} = \left( \frac{a}{\ln a_w} \right)^{1/b}$	(4)
Smith	$X_{eq} = a + b \log(1 - a_w)$	(5)
Oswin	$X_{eq} = a \left[ \frac{a_w}{(1 - a_w)} \right]^b$	(6)
BET	$X_{eq} = \frac{X_m C a_w}{1 - a_w} \left[ \frac{1 - (n + 1)(a_w)^n + n(a_w)^{n+1}}{1 - (1 - C)a_w - C(a_w)^{n+1}} \right]$	(7)

Onde  $X_{eq}$  é o ganho de umidade ( $g \cdot g^{-1}$ ),  $a_w$  é a atividade de água correspondente à solução saturada,  $X_m$  é a teor de água na monocamada ( $g \cdot g^{-1}$ ),  $C$  e  $K$  são constantes do modelo de monocamada e  $a$  e  $b$  constantes de ajuste matemático.

### 2.5.9 Tamanho e morfologia das partículas

A morfologia das partículas foi analisada, usando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), usando distância de trabalho de 7 mm. Os particulados foram imobilizados em *stubs* com fita adesiva dupla face de diâmetro e altura de 1 cm. As amostras foram cobertas com ouro, por meio de uma câmara a vácuo e, posteriormente, avaliadas no microscópio (MEV 1430 VP- LEO Electron Microscopy Ltd., Cambridge, Reino Unido). O MEV foi operado a 20 kV com magnitude de aumento entre 500 a 1000 vezes para cálculo do tamanho das partículas. A determinação do tamanho médio [D<sub>32</sub>] foi realizada com o auxílio do software AxionVision.

### 2.5.10 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (perda de massa) e a curva da derivada da termogravimetria (dTG) foram obtidas usando uma balança TGA50H (Coorporation Shimadzu, Kyoto, Japão) com, aproximadamente, 5 mg da amostra. As análises foram conduzidas seguindo as condições de operação: panela de alumina; atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo 100 mL.min<sup>-1</sup>; taxa de temperatura: 10 °C.min<sup>-1</sup>; Faixa de temperatura: 25°C até 500°C. Essa análise mostra a estabilidade térmica do material (MOHAMED; EL-GHANY; FAHMY, 2016).

### 2.6 Análise estatística

Todo experimento foi realizado em triplicata. Os dados foram usados em análise de variância (ANOVA), a fim de avaliar a presença de diferença significativa entre os tratamentos e o teste de *Scott-Knott* a 5% de probabilidade, para identificar as diferenças entre os tratamentos.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

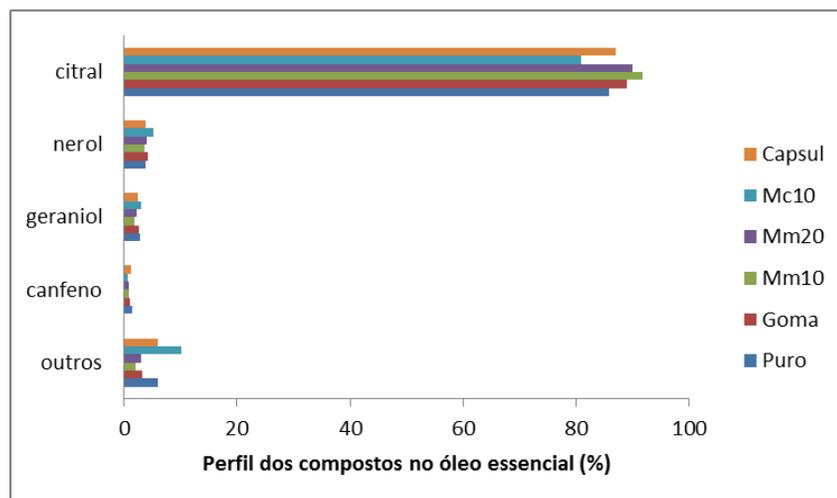
#### 3.1 Eficiência de encapsulação e perfil dos componentes do óleo essencial

Para a verificação da eficiência de encapsulação, tomou-se como base a quantidade inicial de óleo na emulsão e sua relação com o teor de óleo encontrado nas micropartículas. Dessa forma, os valores encontrados para os tratamentos foram em ordem crescente de eficiência de encapsulação: Mm20 (55%), Mm10 (65%), Goma (67,5%), Mc10 (68,2%), Amido OSA (81,1%). Não havendo diferença significativa pelo teste de Scott-Knott ( $p > 0,05$ ) entre os tratamentos Mm10, Goma e Mc10. Assim, o tratamento com melhor desempenho nesse quesito foi o que usou amido OSA para constituição do material de parede e o desempenho inferior ao restante foi aquele que utilizou a maltodextrina de milho com DE20. A primeira instância, quanto maior a eficiência de encapsulação, melhor é o processo, por ter, como objetivo, carrear a maior quantidade de óleo possível. O melhor resultado obtido na presença de amido OSA pode estar relacionado à capacidade emulsificante desse amido em comparação aos demais amidos modificados, utilizados nesse experimento. Esse amido, ao ser modificado com anidrido succínico, ganha um elemento lipofílico e resulta em moléculas anfipáticas. O efeito na emulsificação do óleo, durante o preparado da emulsão de alimentação do spray, tem grande influência na eficiência de encapsulação do material de núcleo. Verificou-se ainda que a substituição por maltodextrina DE 20, um polímero com cadeias de menor tamanho, proporcionou redução considerável na eficiência de encapsulação.

A qualidade do produto não deve ser julgada apenas com a quantidade de óleo que o pó é capaz de carrear. O desígnio da microencapsulação é proteger os biocompostos (DIAS; FERREIRA; BARREIRO, 2015), para tal observação foi realizada a cromatografia, a fim de avaliar os compostos presentes no óleo após o processo de secagem. O óleo essencial *lemongrass* é composto, majoritariamente, pelo monoterpeno citral (GAONKAR et al., 2016), e, por

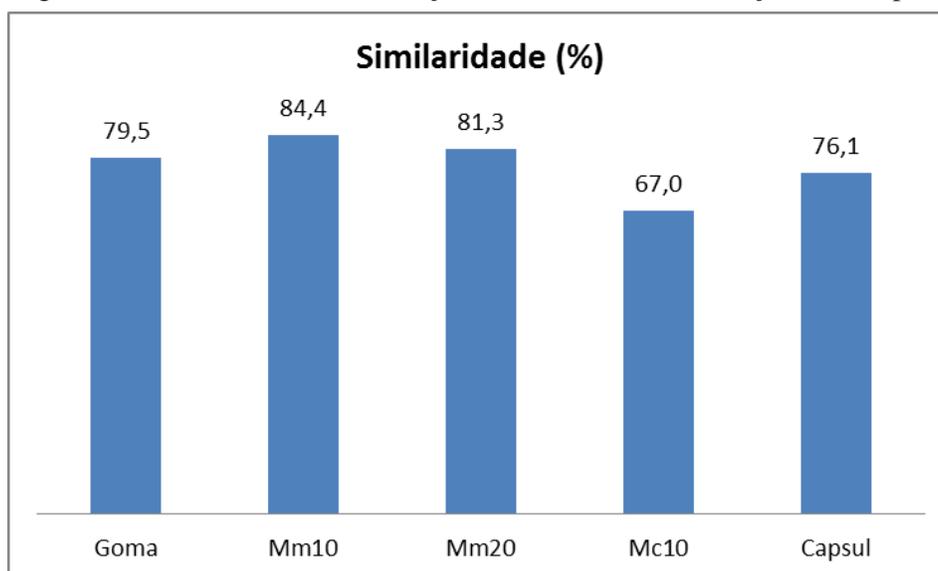
cromatografia, observou-se a seguinte constituição do óleo puro, em ordem decrescente: citral (85,8%), nerol (3,8%), geraniol (2,9%), canfeno (1,4%) e a soma dos outros componentes (6,0%). Os óleos essenciais são constituídos de terpenos, e são os componentes dessa classe de substâncias que apresentam as propriedades desejadas, tanto para fins alimentícios, medicinais e ainda aromatizantes em geral (JESUS et al., 2016). Na Figura 1, é possível observar que nenhum dos compostos químicos do óleo essencial processado por *spray drying* foi perdido após o processo de secagem, sendo que todos os tratamentos apresentaram perfil similar ao óleo original. Dessa forma, no quesito de composição do óleo não houve desaparecimento de nenhum componente majoritário para nenhum tratamento, mostrando a preservação dos componentes mesmo com o processo de secagem. Fato este que é importante para a garantia de manutenção da bioatividade do óleo essencial.

Figura 1 - Perfil dos componentes do óleo essencial *lemongrass* extraído das micropartículas nos diferentes materiais de parede, expressa em área relativa (%)



A técnica da impressão digital cromatográfica tem sido amplamente usada para controlar e avaliar a qualidade dos produtos da OMS, visando a mostrar a similaridade com um padrão, no caso do estudo o óleo essencial *lemongrass* na forma *in natura*, sem passar pelo processo de secagem de *spray drying* (YANG; XIAO; DING, 2009). Na Figura 2, mostra-se a similaridade da constituição dos tratamentos em relação ao óleo puro. Quanto mais próximo de 1 mais similar em forma de constituição química, sendo assim, o tratamento com maltodextrina de milho DE10 apresentou maior similaridade, porém a maltodextrina da mesma dextrose equivalente de mandioca foi o tratamento com a constituição do óleo que apresentou a menor similaridade. Dessa forma, reforça-se que a necessidade de avaliação de diferentes blendas poliméricas, visto que a substituição parcial de goma arábica por maltodextrina, nesse caso, o tratamento Mm10, favoreceu uma maior manutenção dos componentes do óleo após submetido ao processo de secagem por spray, quando comparado, inclusive, com a goma arábica somente.

Figura 2 - Similaridade da constituição dos tratamentos em relação ao óleo puro



### 3.2. Teor de umidade, molhabilidade, solubilidade, densidade compactada

Os teores de umidade de micropartículas de óleos essenciais geralmente variam entre 1 a 2% (FERNANDES et al., 2016b). As médias dos tratamentos variaram entre 0,90 a 1,66%, porém sem diferença estatística significativa ( $p>0,05$ ) entre eles. A temperatura de entrada da alimentação influencia no teor de umidade do produto final, sendo que a temperatura usada para todos os tratamentos foi de 170° C. A alta temperatura aplicada foi suficiente para manter a umidade semelhante em todos os tratamentos, em razão da transferência de calor ser suficiente e, conseqüentemente, maior evaporação da água durante o processo. Os valores encontrados de umidade foram suficientemente baixos para serem considerados seguros em relação ao crescimento de microrganismos, bem como, para não haver alteração no produto em decorrência do teor inicial de água presente.

Os valores de molhabilidade, solubilidade, densidade compactada e umidade do pó são apresentados na Tabela 2, sendo características físicas e que influenciam a reconstituição do pó.

Tabela 2 - Parâmetros físicos e químicos do pó

Material de parede	Molhabilidade (s)	Solubilidade (%)	Densidade compactada ( $\text{g.mL}^{-1}$ )	Teor de Umidade (%)
G	128±6 <sup>a</sup>	77,3±1,3 <sup>a</sup>	0,48±0,00 <sup>a</sup>	1,66±0,22 <sup>a</sup>
Mm10	129±2 <sup>a</sup>	75,6±0,9 <sup>a</sup>	0,43±0,01 <sup>a</sup>	0,96±0,31 <sup>a</sup>
Mm20	240±16 <sup>b</sup>	75,5±0,8 <sup>a</sup>	0,52±0,04 <sup>b</sup>	1,43±0,23 <sup>a</sup>
Mc10	147±2 <sup>a</sup>	77,1±1,7 <sup>a</sup>	0,45±0,02 <sup>a</sup>	1,25 ±0,58 <sup>a</sup>
Capsul	254±8 <sup>b</sup>	77,2±1,0 <sup>a</sup>	0,53±0,03 <sup>b</sup>	0,90±0,10 <sup>a</sup>

\*Médias seguidas de mesmas letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste Scott-Knott ( $p>0,05$ ).

Atualmente, percebe-se uma demanda crescente dos produtos alimentícios que sejam práticos, neste contexto os alimentos em pó tem merecido destaque. Considera-se que o molhamento da superfície pelo líquido é etapa limitante do processo na reconstituição do pó, por reconhecer que quanto menor for o tempo da congregação da água com pó mais vantajoso será para a utilização do produto. A capacidade das partículas de se misturarem com a água é uma das mais importantes propriedades de reconstituição (BAE; LEE, 2008). Existe uma tendência de partículas menores se aglomerarem no instante da adição de água e dificultar o processo de espalhamento da água na superfície das micropartículas.

Os tratamentos com amido OSA e maltodextrina DE20 apresentaram maiores valores de tempo para a capacidade de hidratação (molhabilidade), sendo uma característica prejudicial para a reconstituição do pó, admitindo que quanto menor o tempo para o pó se incorporar ao líquido, maior a rapidez para homogeneização do produto.

A incorporação de óleos vegetais em alimentos é um fator limitante, pelo fato da baixa solubilidade do óleo em água (SHAMAEI et al., 2017), inclusive os óleos essenciais, com grande potencial de uso, também apresentam esse fator limitante (ALEXANDRE et al., 2016). A solubilidade é um fator usado para caracterizar a estabilidade da mistura, após dissolução. A princípio, essa variável está relacionada com o material de matriz (YOUSEFI; EMAN-DJOMEH; MOUSAVI, 2011). Os valores de solubilidade encontrados em todos os tratamentos foram estatisticamente iguais ( $p > 0,05$ ), possivelmente influenciados pela presença de goma arábica em todos os tratamentos, que possuem radicais hidrofóbicos de aminoácidos em sua estrutura (FAROOQ et al., 2017), sendo que todos os tratamentos apresentaram solubilidade média entre 75,5 e 77,3%. Como as micropartículas eram constituídas com teores significativos de óleo, houve uma tendência à diminuição da solubilidade, sendo

que nenhum tratamento atingiu solubilidade superior a 80% e possível aumento da susceptibilidade à oxidação.

A quantidade do pó possível, a ser transportada em certo volume depende de sua densidade compactada, sendo importante para a logística de transporte. Também acaba por influenciar características posteriores de armazenamento, pelo fato de os produtos de menor densidade possuírem uma tendência de maior quantidade de ar entre as partículas, o que aumenta a possibilidade oxidativa e, conseqüentemente, reduz a estabilidade do produto (MARTYSIAK-ŻUROWSKA et al., 2017). Os tratamentos que apresentaram maiores densidades foram os que tiveram substituição da goma por maltodextrina de milho DE20 e Amido OSA com valores médios de 0,52 e 0,53 g.mL<sup>-1</sup> respectivamente. Entretanto, os outros tratamentos apresentaram densidades compactadas estatisticamente menores pelo teste de *Scott-Knott*, ( $p < 0,05$ ). Aparentemente, a densidade do produto final foi influenciada pela densidade dos materiais usados como material de parede. Um produto com maior densidade demanda menor volume para transporte e também possui tendência a apresentar menor quantidade de ar no seu interior.

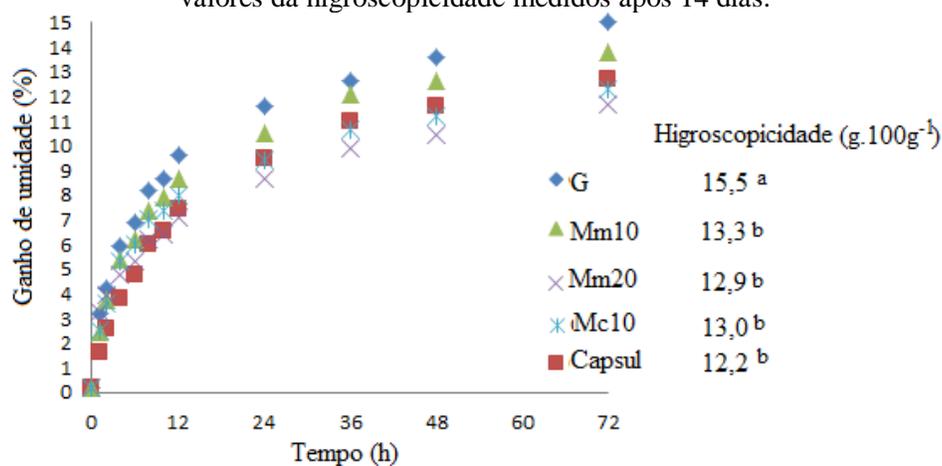
### 3.3 Cinética de adsorção de água e hidroscopicidade

A curva de cinética de adsorção de umidade foi analisada para se compreender o comportamento do material em pó, para cada tratamento após 72 horas, quando exposto às condições do ambiente (75% UR e 25°C). Pôde-se observar que o tratamento Amido OSA foi o tratamento que menos absorveu água nas 6 primeiras horas, porém depois de 36 horas sua adsorção era maior que do tratamento de maltodextrina de milho DE20 e de cassava DE10. O tratamento que utilizou goma pura foi o que absorveu mais água, ao longo de todo o tempo, desde o início da exposição, sendo que a substituição por maltodextrina de DE 10 apresenta 2% a menos de adsorção de água em relação à

goma arábica, ao comparar os tratamentos em mesmo tempo, segundo estudos anteriores (JANISZEWSKA, 2014). Após 72 horas, o tratamento utilizando maltodextrina de milho DE20 apresentou adsorção quase 20% menor que o tratamento com apenas goma arábica, que teve um ganho de massa de 14,9g por 100g de massa inicial.

O aumento de umidade do pó é uma circunstância não desejada, não só pelo aumento de teor de água no produto que deveria estar seco, mas também, por alterar suas características físicas e torná-lo pegajoso, principalmente pelo abaixamento da temperatura de transição vítrea. A velocidade com que a adsorção de água ocorre está relacionada diretamente com a higroscopicidade.

Figura 3 - Curva cinética de ganho de umidade com tempo (25°C e 75%UR) e valores da higroscopicidade medidos após 14 dias.



As moléculas de carboidratos têm tendência de rápida adsorção de água (FAN et al., 2017). Por outro lado, o aumento na quantidade de óleo pode produzir partículas com maior teor de óleo em sua superfície tornando-a mais oleosa e diminuindo a higroscopicidade. A adsorção de água é um fator crítico na vida de prateleira, pois acelera reações de degradação, modifica as

características do produto e acelera o processo de oxidação. Para a umidade relativa do ambiente usada no experimento (75%) não foram observadas aglomerações e nem diferenças visuais significativas em nenhum dos cinco tratamentos. O comportamento cristalino é influenciado pela capacidade higroscópica (BISINELLA et al., 2017). As maltodextrinas normalmente não apresentam alta higroscopicidade. O aumento na concentração de maltodextrina deixa o pó menos higroscópico, entretanto, a fonte botânica não influencia na higroscopicidade (TONON; BRABET; HUBINGER, 2009). Os resultados obtidos mostraram que o tratamento com goma arábica pura apresentou higroscopicidade de  $15,5\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ , sendo o que apresentou maior higroscopicidade. No caso dos demais tratamentos, não houve diferenças significativas entre eles, variando de 12,2 a  $13,3\text{ g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ .

#### 3.4 Isoterma de adsorção de umidade

A conservação da qualidade do produto depende do estado da água. A adsorção ou dessorção da água no alimento depende da atividade de água do alimento e da pressão exercida pela umidade relativa do ambiente (BASU; SHIVARE; MUJUNDAR, 2006). O teor de umidade no qual a pressão de vapor de água no alimento é igual à pressão do ambiente é chamado teor da umidade de equilíbrio, sendo que o mecanismo é compreendido pela adaptação de modelos experimentais, modelos cinéticos e a parâmetros termodinâmicos (THARANEEDHAR et al., 2017). Os parâmetros obtidos de isoterma, para cada modelo, podem ser verificados na Tabela 3, e as curvas na Figura 4, sendo que o modelo usado foi de GAB, por apresentar baixos valores de E (%) e altos valores de  $R^2$  para todos os tratamentos. Verificou-se, visualmente, diminuição na fluidez a partir de umidade relativa 75% e liquefação na atmosfera em atividade de água 0,970 a  $25^\circ\text{C}$ , em todos os tratamentos.

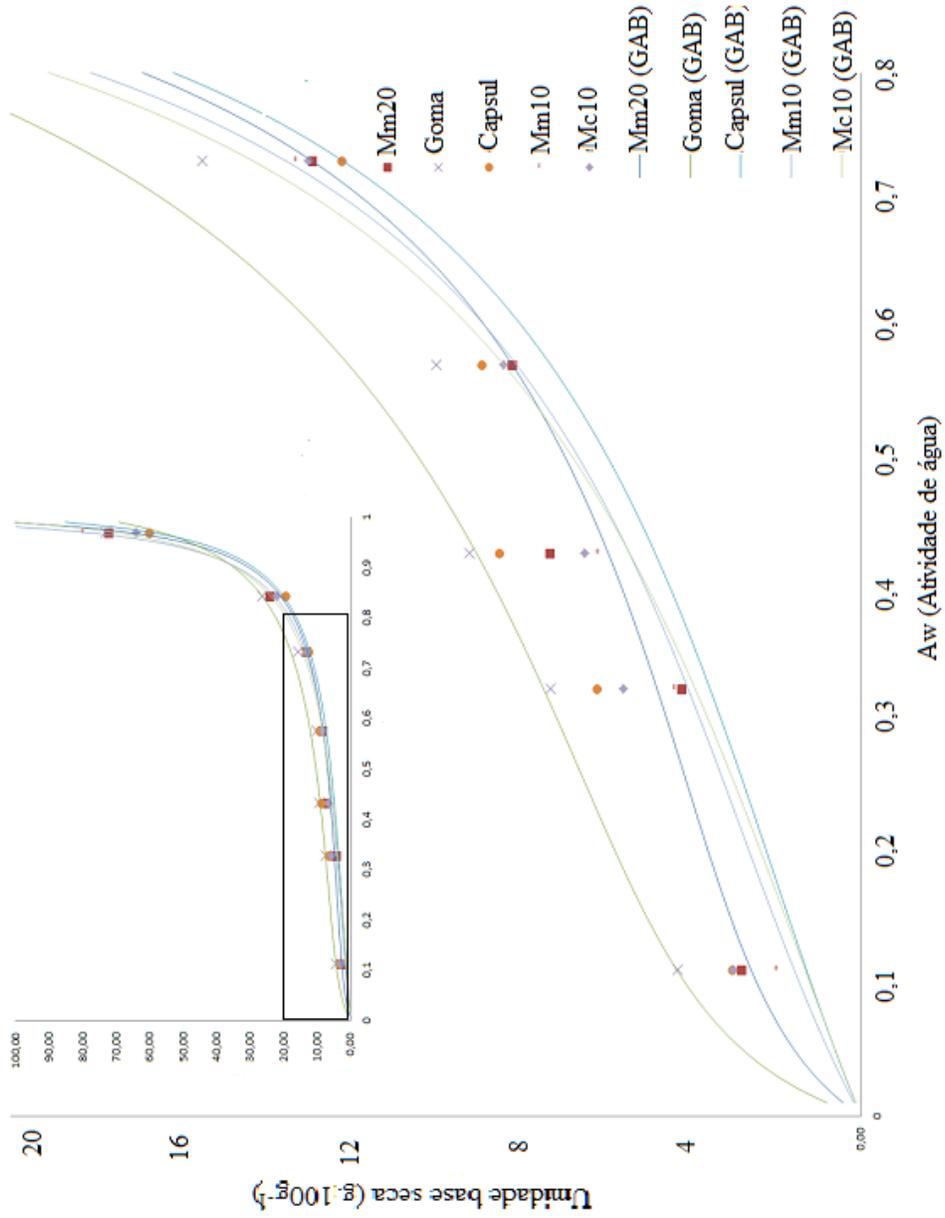
Tabela 3 - Coeficientes e parâmetros estatísticos estimados de ajuste dos modelos GAB, Halsey, Smith, Oswin e BET para partículas produzidas nos tratamentos avaliados.

Modelo		G	Mm10	Mm20	Mc10	Capsul
<b>GAB</b>	Xm	5,144	4,157	3,839	4,910	4,054
	C	4,126	4,421	12,266	2,593	3,249
	K	0,959	0,978	0,972	0,961	0,962
	E(%)	18,91	5,84	8,65	18,98	23,58
	R <sup>2</sup>	0,997	0,999	0,998	0,999	0,995
<b>Halsey</b>	A	9,411	2,787	3,561	5,500	6,578
	B	1,571	1,173	1,282	1,449	1,515
	E(%)	6,71	5,14	8,01	4,56	8,06
	R <sup>2</sup>	0,969	0,997	0,994	0,997	0,974
<b>Smith</b>	A	6,869	0,878	3,903	5,238	5,825
	B	2,496	21,747	1,715	2,091	2,169
	E(%)	30,30	4,63	51,28	46,27	35,91
	R <sup>2</sup>	0,928	0,976	0,937	0,942	0,962
<b>Oswin</b>	A	1,904	7,141	6,641	7,982	7,322
	B	1,564	0,619	0,687	0,482	0,231
	E(%)	54,53	3,22	12,43	10,31	21,42
	R <sup>2</sup>	0,967	0,994	0,997	0,990	0,946
<b>BET</b>	Xm	6,245	5,164	5,739	3,590	5,867
	C	7,892	3,973	4,297	22,871	4,864
	N	5,202	4,721	4,714	44,441	4,560
	E(%)	12,35	14,72	28,54	3,92	11,55
	R <sup>2</sup>	0,798	0,827	0,787	0,999	0,867

No modelo de GAB, o valor de Xm é referente à monocamada de água, significando a quantidade de água que satura a primeira camada de sítio ativos, considerado um importante parâmetro na estocagem de alimentos e sua deterioração (BASU et al., 2006) . O tratamento com apenas goma apresentou maior Xm e a presença de maltodextrina de milho DE20 reduziu este valor significativamente, sendo o que apresentou o menor valor

As curvas foram obtidas a partir do modelo de GAB, por apresentar valores viáveis de desvio médio e coeficientes de determinação. Todos os tratamentos com substituição parcial da goma apresentaram isoterma tipo 3, conhecido como isoterma de Flory-Higgins, conquanto, o tratamento com apenas goma arábica teve um perfil mais similar com o tipo 2, conhecido como sigmoide para produtos solúveis, exibindo uma tendência assintótica na medida que a atividade de água varia.

Figura 4 - Isoterma de adsorção a 25°C

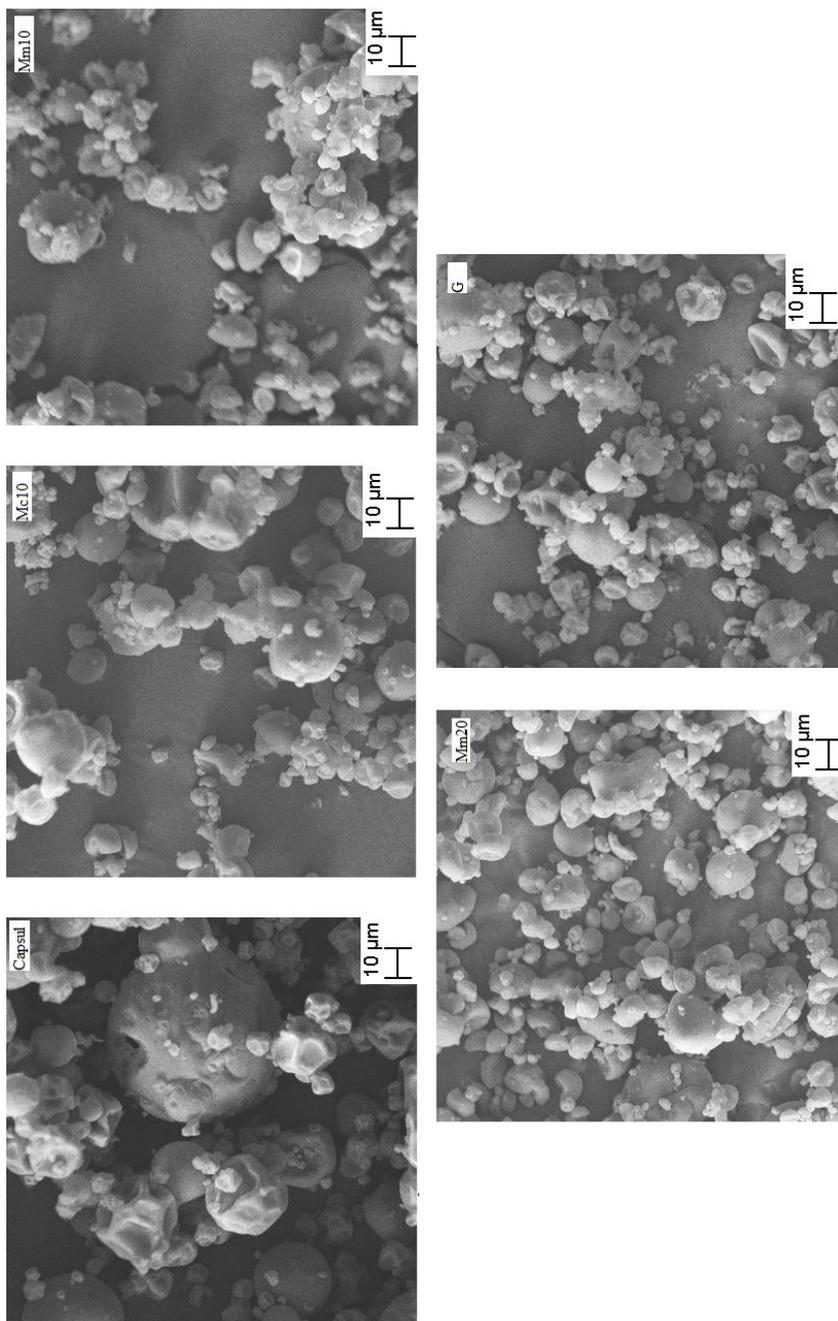


### 3.5 Tamanho e morfologia das partículas

Por meio da observação de imagens feitas em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi possível constatar que não houve rachaduras e/ou rompimentos nas cápsulas produzidas com as cinco formulações de material de parede, fato relevante e vantajoso que garante baixa permeabilidade aos gases e, conseqüentemente, é considerado ideal para a proteção do óleo. A observação das características superficiais na morfologia para cada tratamento mostrou algumas diferenças, uma delas é que o tratamento com Amido modificado OSA foi o que apresentou mais rugosidades e os tratamentos com maltodextrinas foram os mais lisos. Mesmo com essas diferenças superficiais, o formato de todos os tratamentos foi bem similar com esferas e alguns levemente elípticos (Figura 5). As partículas formadas por meio de *spray drying* apresentam, normalmente, formato esférico (ZHANG et al., 2017), variando os formatos e os tamanhos das partículas com o material carreador utilizado (SHENOY et al., 2015). No presente estudo, ficou evidenciado que partículas menores apresentaram mais rugosidades e dobras. A presença de maltodextrina, independente da fonte botânica e da dextrose equivalente, contribuiu para a diminuição da rugosidade das partículas.

Para comparar o tamanho médio das partículas, foi usado o diâmetro médio superficial  $D_{[32]}$  como parâmetro. Os tamanhos médios em ordem decrescente foram: Amido OSA (12,64 $\mu\text{m}$ ), Mc10 (6,78 $\mu\text{m}$ ), Mm10 (5,97 $\mu\text{m}$ ), Mm20 (5,20 $\mu\text{m}$ ) e Goma (4,62  $\mu\text{m}$ ). O tamanho das partículas secas por atomização influencia a fluidez e dispersão, sendo que as amostras secas por pulverização são, essencialmente, esféricas e com tamanhos entre 5 a 10  $\mu\text{m}$  (QU; ZHONG, 2017), confirmando os valores obtidos no trabalho.

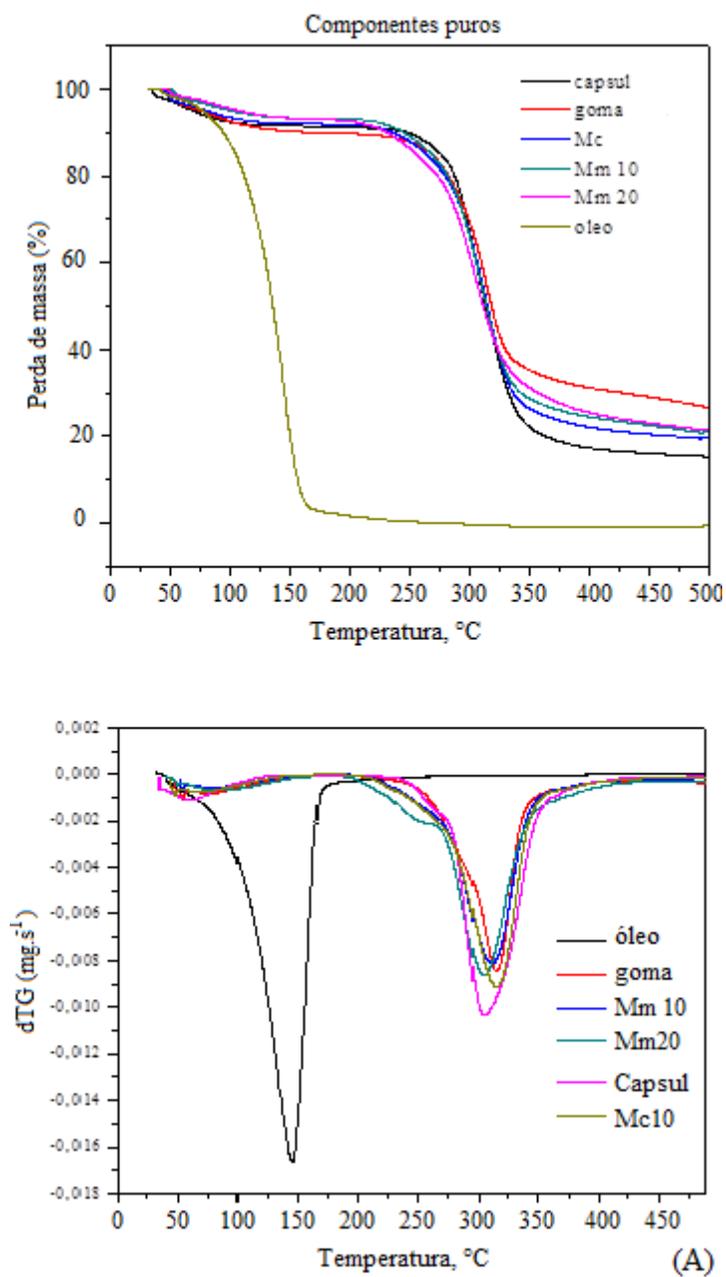
Figura 5 - Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com os diferentes materiais de parede usados

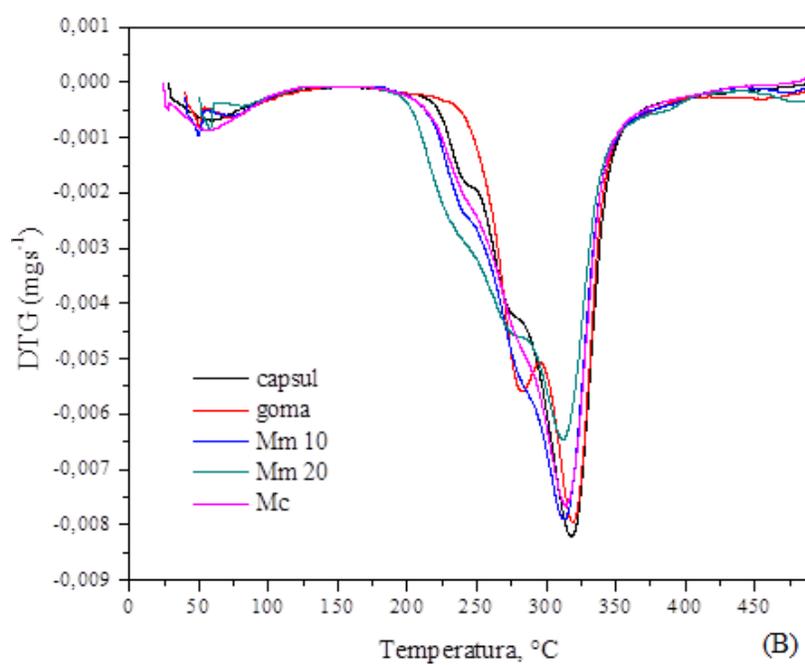
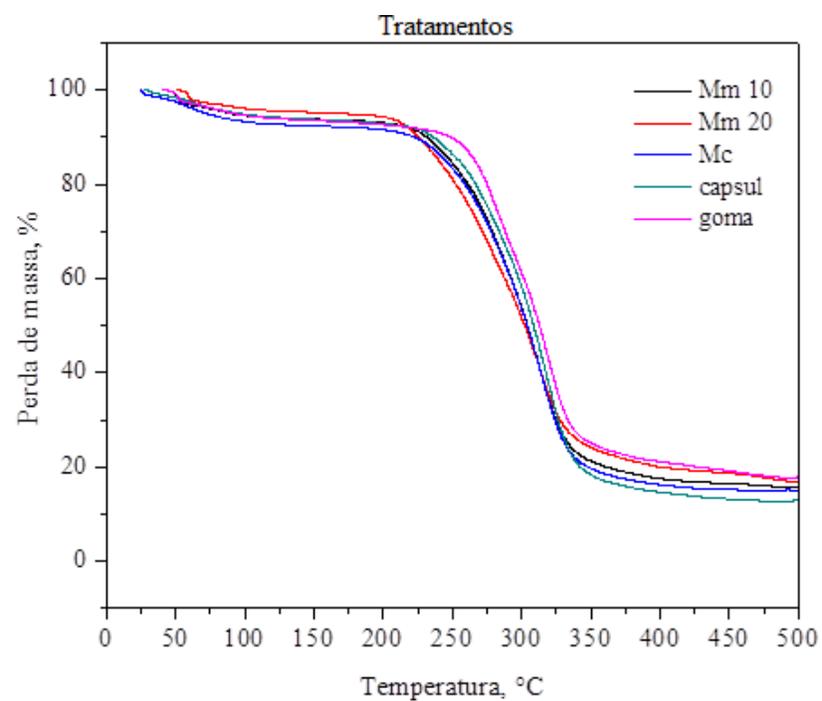


### 3.6 Análise de estabilidade térmica

A análise de degradação térmica visa a compreender a perda de massa de um material em função da temperatura a que este é exposto, fornecendo informações sobre sua estabilidade térmica. A relevância dessas informações está nas operações unitárias, aplicadas no material em questão, que envolvam troca de calor, como pasteurização, forneamento e cozimento (ANTON et al., 2017). Ao observar as Figura 6, é possível verificar que a instabilidade térmica do óleo *lemongrass* começa a 40°C e é intensa em 140°C, sendo que acima de 150°C praticamente todo óleo é perdido. Esse resultado demonstra a vulnerabilidade do óleo em relação à temperatura e, por tal razão, a importância de protegê-lo. Para todos os tratamentos, houve um aumento da estabilidade térmica muito similar, quando ocorre a microencapsulação, observou-se que estes só começaram a perder mais de 10% da massa a partir de 200°C, considerando que as perdas entre 92 e 105°C são relativas à perda de água (OLIVEIRA; PAULA; PAULA, 2014). Uma análise comparativa dos materiais de parede isolados foi realizada para compreender a influência que estes causavam no produto final. Os materiais apresentaram degradação similar, a goma com maior massa residual ao atingir 500°C. Portanto, a substituição parcial da goma arábica pelos materiais estudados não provoca alterações substanciais na estabilidade térmica das micropartículas.

Figura 6 – Análise Termogravimétrica (TGA) e sua respectiva derivada (dTG):  
(A) Para materiais de parede isolados (B) Para as micropartículas





#### 4 CONCLUSÕES

As combinações de material de parede usadas, neste trabalho, demonstraram potencial para encapsular, por meio da técnica de *spray drying*, o óleo essencial *lemongrass*. A solubilidade, o teor de umidade, o perfil da composição do óleo e a degradação térmica, fatores importantes para distinguir a melhor constituição de material de parede, não apresentaram diferenças. Os tratamentos Mm20 e Amido OSA apresentaram maiores densidades compactadas e de maior tempo de hidratação (molhabilidade). A substituição da goma por amidos modificados apresentou diminuição no rendimento do processo, principalmente com maltodextrina de dextrose equivalente 20, com rendimento inferior a 20%. Por outro lado, o uso de amidos modificados contribuiu para reduzir a característica higroscópica das micropartículas quando comparado à goma arábica somente. Pela análise morfológica, pode-se concluir que o Amido OSA proporcionou maiores rugosidades e dobras nas partículas, e as maltodextrinas menos rugosidade quando se compara com o uso só de goma arábica. A estabilidade térmica dos materiais não foi influenciada pela substituição da goma arábica. Esses resultados evidenciam o potencial dos amidos modificados na substituição da goma arábica na microencapsulação por *spray drying*, não mostrando diferenças significativas em diversos parâmetros e em algumas características analisadas até apresentarem resultados superiores.

## REFERÊNCIAS

ALEXANDRE, E. M. C. et al. Gelatin-based films reinforced with montmorillonite and activated with nanoemulsion of ginger essential oil for food packaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 10, p. In press, 2016.

ANTON, M. et al. Pasteurisation of liquid whole egg : Optimal heat treatments in relation to its functional , nutritional and allergenic properties. **Journal of Food Engineering**, v. 195, p. 137–149, 2017.

Association of Official Analytical Chemists—AOAC, 2007. Official methods of analysis. 17th ed. Maryland: AOAC.

BALAKRISHNAN, B.; PARAMASIVAM, S.; ARULKUMAR, A. Evaluation of the lemongrass plant (*Cymbopogon citratus*) extracted in different solvents for antioxidant and antibacterial activity against human pathogens. **Asian Pacific Journal of Tropical Disease**, v. 4, n. S1, 2014.

BASTOS, D. H. M.; ROGERO, M. M.; ARÊAS, J. A. G. Mecanismos de ação de compostos bioativos dos alimentos no contexto de processos inflamatórios relacionados à obesidade. **Arq Bras Endocrinol Metab**, v. 53, n. 5, p. 646–56, 2009.

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

BASU, S.; SHIVHARE, U.S; MUJUNDAR, A.S. Models for sorption isotherms for food: a review. **Drying Technology**, New York, v.24, n.8, p.917-930, Feb. 2006.

BEN-FADHEL, Y. et al. Active edible coating and  $\gamma$ -irradiation as cold combined treatments to assure the safety of broccoli florets (*Brassica oleracea* L.). **International Journal of Food Microbiology**, v. 241, p. 30–38, 2017.

BINSI, P. K. et al. Structural and oxidative stabilization of spray dried fish oil microencapsulates with gum arabic and sage polyphenols: Characterization and release kinetics. **Food Chemistry**, v. 219, p. 158–168, 2017.

BISINELLA, R. Z. B. et al. Some instrumental methods applied in food chemistry to characterise lactulose and lactobionic acid. **Food Chemistry**, v.

220, p. 295–298, 2017.

BOTREL, D. A. et al. Application of cashew tree gum on the production and stability of spray-dried fish oil. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1522–1529, 2017.

CAI, Y.Z.; CORKE, H. Production and properties of spray-dried *Amaranthus* betacyanin pigments. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 65, n. 7, p.124-125, 2000.

DIAS, M. I.; FERREIRA, I. C. F. R.; BARREIRO, M. F. Microencapsulation of bioactives for food applications. **Food & function**, v. 6, n. 4, p. 1035–1052, 2015.

FAN, M. et al. Gel characteristics and microstructure of fish myofibrillar protein/mandioca starch composites. **Food Chemistry**, v. 218, p. 221–230, 2017.

FAROOQ, M. et al. Synthesis, characterization and modification of Gum Arabic microgels for hemocompatibility and antimicrobial studies. **Carbohydrate Polymers**, v. 156, p. 380–389, 2017.

FERNANDES, R. V. DE B. et al. Study of ultrasound-assisted emulsions on microencapsulation of ginger essential oil by spray drying. **Industrial Crops and Products**, v. 94, p. 413–423, 2016a.

FERNANDES, R. V. D. B. et al. Proposing Novel Encapsulating Matrices for Spray-Dried Ginger Essential Oil from the Whey Protein Isolate-Inulin/Maltodextrin Blends. **Food and Bioprocess Technology**, v. 10, p. 115–130, 2016b.

GAONKAR, R. et al. Development and validation of reverse phase high performance liquid chromatography for citral analysis from essential oils. **Journal of Chromatography B**, v. 1036, p. 50–56, 2016.

GHARIB, R. et al. Drug-in-cyclodextrin-in-liposomes as a carrier system for volatile essential oil components: Application to anethole. **Food Chemistry**, v. 218, p. 365–371, 2017.

GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G. Effect of maltodextrin addition during spray drying of tomato pulp in dehumidified air: II. Powder properties. **Dryin Technology**, New York, v. 26, n.6, p. 726-737, 2008.

HADJILOUKA, A. et al. Effect of lemongrass essential oil on *Listeria monocytogenes* gene expression. **LWT - Food Science and Technology**, v. 77, p. 510–516, 2017.

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

JESUS, A. S. et al. Influence of storage time and temperature on the chemical composition of the essential oil of *Hyptis pectinata* L. Poit. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 18, n. 1, p. 336–340, 2016.

JINAPONG, N.; SUPHANTHRIKA, M.; JAMNONG, P. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 84, n.2, p. 194–205, 2008.

KUGAPREETHAN, R. et al. Comparative analysis of two thioredoxin-like genes in black rockfish *Sebastes schlegelii* and their possible involvement in redox homeostasis and innate immune responses. **Developmental & Comparative Immunology**, v. 67, p. 43–56, 2017.

LIOLIOS, C. C. et al. Liposomal incorporation of carvacrol and thymol isolated from the essential oil of *Origanum dictamnus* L. and in vitro antimicrobial activity. **Food Chemistry**, v. 112, n. 1, p. 77–83, 2009.

LORENZETTI, B. B. et al. Myrcene mimics the peripheral analgesic activity of lemongrass tea. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 34, n. 1, p. 43–48, 1991.

MARTYSIAK-ŻUROWSKA, D. et al. Effect of High Pressure and Sub-Zero Temperature on Total Antioxidant Capacity and the Content of Vitamin C, Fatty Acids and Secondary Products of Lipid Oxidation in Human Milk. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**, v. 67, n. 2, p. 117–122, 2017.

MOHAMED, N. A.; EL-GHANY, N. A. A.; FAHMY, M. M. Thermogravimetric analysis in the evaluation of the inhibition of degradation of rigid poly ( vinyl chloride ) using biologically active phthalimido aromatic hydrazide derivatives. **Polymer Degradation and Stability**, v. 128, p. 46–54, 2016.

OKOH, S. O. et al. Bactericidal and antioxidant properties of essential oils from the fruits *Dennettia tripetala* G. Baker. **BMC Complementary and Alternative Medicine**, v. 16, n. 1, p. 486, 2016.

OLIVEIRA, E. F. DE; PAULA, H. C. B.; PAULA, R. C. M. DE. Colloids and Surfaces B : Biointerfaces Alginate / cashew gum nanoparticles for essential oil encapsulation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 113, p. 146–151, 2014.

OLIVEIRA, O. W.; PETROVICK, P. R. Secagem por aspersão (spray drying) de extratos vegetais: Bases e aplicações. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 20, n. April 2009, p. 641–650, 2010.

QU, B.; ZHONG, Q. Casein-maltodextrin conjugate as an emulsifier for fabrication of structured calcium carbonate particles as dispersible fat globule mimetics. **Food Hydrocolloids**, v. 66, p. 61–70, 2017.

RUTZ, J. K. et al. Microencapsulation of palm oil by complex coacervation for application in food systems. **Food Chemistry**, v. 220, p. 59–66, 2017.

SHAMAEI, S. et al. Microencapsulation of walnut oil by spray drying: Effects of wall material and drying conditions on physicochemical properties of microcapsules. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 39, p. 101–112, 2017.

SHENOY, P. et al. Study of effect of composition and water content on mixture quality of binary food powder mixtures. **Journal of Food Engineering**, v. 149, p. 229–236, 2015.

TAK, J. H.; ISMAN, M. B. Metabolism of citral, the major constituent of lemongrass oil, in the cabbage looper, *Trichoplusia ni*, and effects of enzyme inhibitors on toxicity and metabolism. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 133, p. 20–25, 2016.

THARANEEDHAR, V. et al. Prediction and interpretation of adsorption parameters for the sequestration of methylene blue dye from aqueous solution using microwave assisted corncob activated carbon. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 11, p. 1–11, 2017.

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influência da temperatura do ar de secagem e da concentração de agente carreador sobre as propriedades físico-químicas do suco de açaí em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 444–450, 2009.

VISSOTTO, F. Z. et al. Avaliação da influência dos processos de lecitinação e

de aglomeração nas propriedades físicas de achocolatado em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 3, p. 666–671, 2006.

YANG, H.-J. et al. Improving the encapsulation efficiency and sustained release behaviour of chitosan/ $\beta$ -lactoglobulin double-coated microparticles by palmitic acid grafting. **Food Chemistry**, v. 220, p. 123–128, 2017.

YANG, J.; XIAO, J. X.; DING, L. Z. An investigation into the application of konjac glucomannan as a flavor encapsulant. **European Food Research and Technology**, v. 229, n. 3, p. 467–474, 2009.

YOUSEFI, S.; EMAM-DJOMEH, Z.; MOUSAVI, S.M.; 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**, Mysore, v. 48, n.6, p. 677-684, , dec.2011.

ZHANG, S. et al. Microencapsulation of tea tree oil by spray-drying with methyl cellulose as the emulsifier and wall material together with chitosan/alginate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 13, p. 1–10, 2017.