



KAROLINE FERREIRA E SILVA

**ENCAPSULAÇÃO DO EXTRATO DE PRÓPOLIS VERDE EM
SISTEMAS LIPÍDICOS MICROESTRUTURADOS
UTILIZANDO ÓLEOS DE MACAÚBA**

**LAVRAS-MG
2025**

KAROLINE FERREIRA E SILVA

**ENCAPSULAÇÃO DA PRÓPOLIS VERDE EM SISTEMAS LIPÍDICOS
MICROESTRUTURADOS UTILIZANDO ÓLEOS DE MACAÚBA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Bioprodutos e Bioprocessos, para a obtenção do título de Doutora.

Prof. Dr. Diego Alvarenga Botrel
Orientador

Prof. Dr. Cleiton Antônio Nunes
Dra. Simone Palma Favaro
Coorientadores

**LAVRAS-MG
2025**

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

Silva, Karoline Ferreira e.

Encapsulação do extrato de própolis verde em sistemas lipídicos microestruturados
utilizando óleos de macaúba / Karoline Ferreira e Silva. - 2025.

114 p. : il.

Orientador: Diego Alvarenga Botrel

Coorientador: Cleiton Antônio Nunes

Coorientadora: Simone Palma Favaro

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2025.

Bibliografia.

1. Encapsulação. 2. Spray chilling. 3. Emulsificação por fusão. 4. Óleo de macaúba. 5.
Própolis verde. I. Botrel, Diego Alvarenga . II. Nunes , Cleiton Antônio . III. Favaro,
Simone Palma . IV. Universidade Federal de Lavras. V. Título.

Elaboração da estrutura de acordo com o AACR2:

Responsável: Tatiana Silva - Bibliotecária-Documentalista (CRB6/1992)

KAROLINE FERREIRA E SILVA

**ENCAPSULAÇÃO DA PRÓPOLIS VERDE EM SISTEMAS LIPÍDICOS
MICROESTRUTURADOS UTILIZANDO ÓLEOS DE MACAÚBA**

**ENCAPSULATION OF GREEN PROPOLIS IN MICROSTRUCTURED LIPID
SYSTEMS USING MACAÚBA OIL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Bioprodutos e Bioprocessos para obtenção do título de Doutora.

APROVADA em 08 de abril de 2025.

Dr. Diego Alvarenga Botrel	UFLA
Dr. Bruna de Souza Nascimento	UFLA
Dr. Regiane Victoria de Barros Fernandes Botrel	UFLA
Dr. Letícia Fernandes de Oliveira	UFSJ
Dr. Pedro Henrique Campelo Felix	UFV

Prof. Dr. Diego Alvarenga Botrel
Orientador

Prof. Dr. Cleiton Antônio Nunes
Dra. Simone Palma Favaro
Coorientadores

**LAVRAS-MG
2025**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus pela força, coragem e determinação.

Aos meus queridos pais, por todo amor, carinho e dedicação, por toda alegria nas horas boas e por todo o apoio nas horas mais difíceis. Sem vocês nada disso seria possível. Aos meus irmãos pelo carinho, apoio e incentivo.

Ao meu noivo Guilherme, pela compreensão, paciência e apoio durante todos os momentos.

Ao professor e orientador Dr. Diego Alvarenga Botrel por todo conhecimento transmitido, orientação ao longo de toda a trajetória e paciência com o meu desenvolvimento.

Aos meus coorientadores Cleiton Antônio Nunes e Simone Palma Favaro por todo apoio, ensinamentos repassados e colaboração ao longo dessa trajetória.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais (PPGBiomat) e a Universidade Federal de Lavras (UFLA), onde adquiri conhecimentos necessários à obtenção do título de Doutora.

Aos amigos da pós-graduação e funcionários da UFLA, em especial Carlos Ramon, Paula, Maria Rita, Jayne e Ariane, por todos os momentos vivenciados, por toda ajuda, amizade e companheirismo.

A FAPEMIG e a CAPES pelo apoio financeiro e concessão da bolsa de estudos, contribuindo com a realização deste trabalho. Aos membros da banca de defesa pelas contribuições neste trabalho. E a todos que de alguma forma contribuíram com a realização deste trabalho, muito obrigada!

“O saber a gente aprende com os mestres e os livros. A sabedoria, se aprende é com a vida e com os humildes.” (Cora Coralina)

RESUMO GERAL

A própolis apresenta reconhecidos benefícios à saúde, porém seu uso é limitado pelo odor e sabor intensos, além da degradação de seus compostos, resultando em baixa biodisponibilidade. A microencapsulação destaca-se como estratégia promissora para proteção e liberação controlada de substâncias bioativas, e a adoção de óleos não convencionais em carreadores lipídicos representa uma inovação nesse campo. Assim, este estudo investigou a incorporação dos óleos de polpa (OMP) e de amêndoa (OMA) da macaúba a uma matriz de ácido esteárico (AE) para encapsular extrato de própolis verde, empregando as técnicas de *spray chilling* e emulsificação por fusão. As micropartículas obtidas foram caracterizadas em termos morfológicos, físico-químicos, térmicos, eficiência de encapsulamento (EE), atividade antioxidante e estabilidade durante o armazenamento, além da avaliação da biodisponibilidade *in vitro* para as partículas obtidas no *spray chilling*. De modo geral, todas as formulações apresentaram EE superior a 60%, sem formação de novas ligações químicas detectadas por FTIR, sugerindo interação física entre os componentes. A adição dos óleos de macaúba reduziu a cristalinidade do AE, porém não impediu a reorganização dos cristais, culminando na expulsão do extrato para a superfície e perda de atividade ao longo do armazenamento. Apesar disso, as partículas produzidas via *spray chilling* retiveram mais de 40% dos fenólicos iniciais, enquanto aquelas por emulsificação por fusão apresentaram retenção de cerca de 20%. A simulação gastrointestinal *in vitro* comprovou que a microencapsulação ampliou a bioacessibilidade dos polifenóis, com maior liberação no intestino das amostras com 40% de óleo de macaúba (polpa e amêndoa) e 60% de ácido esteárico. Em conclusão, ambas as técnicas – *spray chilling* e emulsificação por fusão – são métodos promissores para encapsular extrato de própolis verde. Contudo, ainda se faz necessário aprofundar o estudo das variáveis de processo, como a concentração de lipídios, surfactante e ativos, bem como explorar novas misturas lipídicas para otimizar a eficiência de encapsulamento e a preservação dos compostos ao longo do tempo.

Palavras-chave: encapsulação; *spray chilling*; emulsificação por fusão; óleo de macaúba; própolis verde.

GENERAL ABSTRACT

Propolis has well-recognized health benefits, but its use is limited by an intense odor and flavor, as well as the degradation of its compounds, resulting in low bioavailability. Microencapsulation stands out as a promising strategy for protecting and controlling the release of bioactive substances, and the use of unconventional oils in lipid carriers represents an innovation in this area. Therefore, this study investigated the incorporation of macaúba pulp (OMP) and almond (OMA) oils into a stearic acid (AE) matrix to encapsulate green propolis extract, employing both spray chilling and fusion emulsification techniques. The resulting microparticles were characterized in terms of morphology, physicochemical and thermal properties, encapsulation efficiency (EE), antioxidant activity, and stability during storage, as well as an *in vitro* bioavailability assessment for the spray-chilled particles. Overall, all formulations showed EE above 60%, and no new chemical bonds were detected by FTIR, suggesting a physical interaction between the components. Although the addition of macaúba oils reduced the crystallinity of AE, it did not prevent crystal reorganization, leading to the expulsion of the extract to the surface and loss of activity over storage. Nevertheless, the spray-chilled particles retained more than 40% of the initial phenolics, whereas the ones obtained by fusion emulsification had a retention of around 20%. *In vitro* gastrointestinal simulation confirmed that microencapsulation increased the bioaccessibility of phenolics, with higher intestinal release observed in samples with 40% of macaúba oil (almond and pulp) and 60% of stearic acid. In conclusion, both spray chilling and fusion emulsification proved to be promising methods for encapsulating green propolis extract; however, further studies are needed to explore process variables such as lipid, surfactant, and active concentrations, as well as new lipid mixtures to optimize encapsulation efficiency and the preservation of compounds over time.

Keywords: encapsulation; *spray chilling*; melt emulsification; macaúba oil; green propolis.

INDICADORES DE IMPACTOS

O presente estudo demonstra diferentes técnicas para encapsular o extrato de própolis verde em matriz lipídica, tendo um impacto direto no desenvolvimento de produtos funcionais e aplicação nas indústrias de alimentos, cosmética e farmacêutica. A utilização de técnicas simples, como a emulsificação por fusão, ou mais robustas, como o *spray chilling*, evidencia a versatilidade de produção e a adaptabilidade tecnológica a diferentes escalas, contribuindo para a inovação em processos de encapsulamento de compostos bioativos. Do ponto de vista socioeconômico, a inserção de óleos de macaúba como parte da matriz lipídica valoriza a biodiversidade local, abrindo oportunidade de aplicação do óleo da polpa e amêndoa da macauba, com potencial para fortalecer cadeias produtivas locais e gerar renda para comunidades extrativistas e agricultores familiares, especialmente em regiões do Centro-Oeste e Sudeste do Brasil. Os impactos da pesquisa se alinham a diversos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), incluindo o ODS 3 (Saúde e bem-estar), ao viabilizar formulações com potencial funcional; o ODS 9 (Indústria, inovação e infraestrutura), por incentivar o desenvolvimento tecnológico com base em matérias-primas sustentáveis; o ODS 12 (Consumo e produção responsáveis), ao propor alternativas viáveis e seguras de produção; e o ODS 15 (Vida terrestre), ao promover o uso responsável da biodiversidade local. Os impactos podem ser classificados principalmente na área temática de “7 - Tecnologia e Produção” da Política Nacional de Extensão Universitária, com desdobramentos nas áreas de “5 - Meio Ambiente” e “6 - Saúde”, ao contribuir para o avanço de soluções tecnológicas sustentáveis com potencial de beneficiar populações urbanas e rurais interessadas em produtos naturais com valor agregado.

IMPACT INDICATORS

This study presents different techniques for encapsulating green propolis extract in a lipid matrix, with a direct impact on the development of functional products and applications in the food, cosmetic, and pharmaceutical industries. The use of simple techniques, such as melt emulsification, or more robust ones, such as spray chilling, demonstrates the versatility of production and the technological adaptability to different scales, contributing to innovation in the encapsulation processes of bioactive compounds. From a socioeconomic perspective, the incorporation of macauba oils as part of the lipid matrix adds value to local biodiversity, creating opportunities for the use of pulp and kernel oils with the potential to strengthen local production chains and generate income for extractive communities and family farmers, especially in regions of Central-West and Southeast Brazil. The research impacts are aligned with several Sustainable Development Goals (SDGs), including SDG 3 (Good health and well-being), by enabling formulations with functional potential; SDG 9 (Industry, innovation, and infrastructure), by fostering technological development based on sustainable raw materials; SDG 12 (Responsible consumption and production), by proposing viable and safe production alternatives; and SDG 15 (Life on land), by promoting the responsible use of local biodiversity. These impacts are mainly classified under the thematic area “7 – Technology and Production” of the National University Extension Policy, with intersections in areas “5 – Environment” and “6 – Health,” as the study contributes to the advancement of sustainable technological solutions with the potential to benefit both urban and rural populations interested in natural products with added value.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

PRIMEIRA PARTE

Figura 1 - Representação esquemática da coleta e produção da própolis verde e seu mercado principal Artepilin C (ácido 3,5-diprenil-4-hidroxicinâmico).....	18
Figura 2 - Representação esquemática da formação de cápsulas e esferas.....	21
Figura 3 - Representação esquemática sobre a técnica de emulsificação por fusão.	26
Figura 4 - Representação esquemática do processo de encapsulação por de <i>spray chilling</i> . ..	28
Quadro 1 - Principais trabalhos publicados sobre a encapsulação da própolis nos últimos 7 anos (Continua).	23

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

ARTIGO 1

Figure 1 - Illustrative diagram of the microparticle preparation methodology.	52
Figure 2 - Micrographs of microparticles containing only stearic acid (SA) and the different combinations of stearic acid with macauba oils at 500x magnification, along with images showing the appearance of the obtained microparticles.....	57
Figure 3 - (A) Melting thermograms of the produced microparticles; (B) Solid fat content of microparticles with different concentrations of OA, MKO, and MPO.....	60
Figure 4 - (A) X-ray diffraction patterns of the lipid microparticles and (B) Main peaks between 20° e 25°.	62
Figure 5 - FTIR spectra of concentrated propolis extract (CPE), stearic acid (SA), macauba pulp oil (MPO) and kernel oil (MKO), and microparticles produced in different treatments.....	64
Figure 6 - Variation in the retention of antioxidant activity (A), total phenolic content (B), and crystallinity index (C) of the microparticles during 90 days of storage at 25°C.....	68

ARTIGO 2

Figura 1 - Resumo esquemático da produção de micropartículas lipídicas com extrato de própolis e ácido esteárico e óleos da polpa e amêndoa da macaúba.....	83
Figura 2 - Micrografias das micropartículas obtidas por spray chilling, com diferentes concentrações de ácido esteárico, óleo da polpa e amêndoa da macaúba e extrato de própolis verde no aumento de 1000x.....	89

Figura 3 - Espectro de FTIR do extrato concentrado de própolis (EPC), ácido esteárico (AE), óleo da polpa de macaúba (OMP) e amêndoa (OMA), e micropartículas produzidas nos diferentes tratamentos.	91
Figura 4 - DRX das microcápsulas produzidas com ácido esteárico, óleo de macaúba e própolis pela técnica de spray chilling (A), DRX com os picos principais em $2\theta = 21,4^\circ$ e $2\theta = 23,6^\circ$	94
Figura 5 - Propriedades térmicas das micropartículas lipídicas preparadas com ácido esteárico com óleo de polpa (OMP) e amêndoa (OMA) da macaúba para encapsular o extrato de própolis verde.....	95
Figura 6 - Liberação in vitro do extrato de própolis concentrado (EPC) e das micropartículas lipídicas com diferentes proporções de OMP e OMA para AE.	100
Figura 7 - Estabilidade das micropartículas na retenção da atividade antioxidante (A) e fenólicos totais (B) e valores de cristalinidade do material (C) ao longo de 90 dias.	103

LISTA DE TABELAS

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

ARTIGO 1

Table 1 - Formulations and treatment identifications using stearic acid (SA), oleic acid (OA), macauba pulp oil (MPO) and macauba kernel oil (MKO), % m/m.....	51
Table 2 - Size properties, melting temperature (T _m), melting enthalpy (ΔH_m) and crystallinity index (CI) of the microparticles.....	58
Table 3 - Physicochemical propertis of lipid microparticles by melt emulsification.	65

ARTIGO 2

Tabela 1 - Formulações das micropartículas com ácido esteárico (SA), óleo da polpa da macaúba (MPO) e óleo da amêndoa da macaúba (MKO) na proporção massa/massa.....	81
Tabela 2 - Propriedades de tamanho e comportamento térmico das micropartículas lipídicas microestruturadas.	89
Tabela 3 - Caracterização físico-química das microcápsulas em base seca obtidas por <i>spray chilling</i>	96

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	14
1	INTRODUÇÃO GERAL	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1	Própolis verde	16
2.1.1	Origem e composição química	17
2.1.2	Propriedades biológicas e aplicações terapêuticas da própolis verde	19
2.2	Técnicas de microencapsulação	21
2.2.1	Emulsificação por fusão	25
2.2.2	<i>Spray chilling</i>	27
2.3	Materiais lipídicos para microencapsulação	29
2.3.1	Ácido Esteárico	30
2.3.2	Óleo de Macaúba	31
	REFERÊNCIAS	33
	SEGUNDA PARTE - ARTIGOS	48
	ARTIGO 1 - ENHANCING GREEN PROPOLIS STABILITY: INNOVATIVE LIPID ENCAPSULATION VIA MELT EMULSIFICATION FOR THE FOOD INDUSTRY	48
	ARTIGO 2 - APLICAÇÃO DE ÓLEOS DE MACAÚBA COMO MATRIZ LIPÍDICA NO PROCESSO DE ENCAPSULAÇÃO DE EXTRATO DE PRÓPOLIS VERDE POR SPRAY CHILLING	78
3	CONCLUSÃO GERAL	114

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO GERAL

Nos últimos anos a busca por estratégias inovadoras para melhorar a biodisponibilidade e aumentar a proteção dos compostos ativos contra fatores externos, tem direcionado o foco das pesquisas para microencapsulação (Cui *et al.*, 2023). Neste contexto, a própolis verde, é um produto natural e reconhecido pelas suas propriedades anti-inflamatórias, antioxidantes, antimicrobianas e imunomoduladoras, que proporcionam diversos benefícios para saúde (El-Sakhawy *et al.*, 2023). Contudo, seu uso direto em produtos farmacêuticos, cosméticos e alimentícios, enfrentam desafios devido ao seu sabor e aroma intensos, que gera rejeição pelo consumidor, além da sensibilidade de seus compostos que leva a baixa biodisponibilidade no organismo (Cea-Pavez *et al.*, 2024).

Logo, uma alternativa para essas limitações é a encapsulação da própolis, que permite a proteção dos seus compostos, a liberação controlada, além de minimizar sua interação com o meio e mascarar o sabor e cheiro (Tavares *et al.*, 2022). Nos últimos 20 anos, diferentes técnicas de encapsulação já foram citadas para encapsulação de fenólicos, como coacervação, gelificação iônica, emulsificação por fusão, *spray drying* ou *spray chilling*, como também diferentes combinações de materiais de paredes (Irigoiti *et al.*, 2021).

Os estudos com materiais lipídicos vêm ganhando a atenção por apresentarem maior proteção contra oxidação, retenção de aromas e entrega no intestino (Premjit *et al.*, 2022). As técnicas de emulsificação por fusão e *spray chilling*, ambas utilizam lipídios como materiais de parede para prender o ativo na partícula pelo resfriamento e solidificação (Figueiredo *et al.*, 2022; Köhler *et al.*, 2011). Entretanto, a disponibilidade de material lipídico seguro e que se encaixe nas limitações operacionais, como faixa de ponto de fusão, limita a diversificação dos materiais de parede (Figueiredo *et al.*, 2022; Shishir *et al.*, 2018). Portanto, a combinação de materiais lipídicos é uma prática comum e que abre oportunidades para a investigação de novas misturas e avaliação de fontes não convencionais para criar novos sistemas de carregamento.

O Brasil é um país com uma ampla diversidade de óleos vegetais, entre eles o óleo de macaúba (*Acromia aculeata*). Trata-se de uma palmeira tropical, que produz fruto com alto teor de lipídios (ácido láurico, ácido oleico e ácido palmítico) de elevado valor nutricional, tornando-se promissora para diversas indústrias (Magalhães *et al.*, 2020). Além disso, o alto teor de ácidos graxos saturados e insaturados, podem influenciar positivamente a estrutura e estabilidade das micropartículas lipídicas (Colombo *et al.*, 2018). Entretanto, sua principal

aplicação continua sendo na produção de biodiesel, deixando espaço para novos desenvolvimentos em segmentos farmacêuticos, cosméticos e alimentícios (Colombo *et al.*, 2018; Lessa *et al.*, 2022).

Dito isto, a combinação dessas duas abordagens inovadoras – uso da própolis verde como composto bioativo e óleos da macaúba como lipídio de baixo ponto de fusão para matriz encapsulante – abre novas possibilidades para criação de produtos funcionais mais palatáveis e estáveis. Além disso, expandiria as aplicações da própolis em diversos setores, como também promoveria a valorização da macaúba, reforçando a importância de aproveitamento de recursos naturais para desenvolvimento sustentável.

Portanto, o presente trabalho teve como objetivo investigar a aplicação do ácido esteárico incorporado com óleos da polpa e da amêndoa da macaúba como materiais carreadores para encapsular o extrato de própolis verde pelas técnicas de emulsificação por fusão e *spray chilling*. Em seguida, as micropartículas foram avaliadas quanto as propriedades físicas, químicas, estruturais e térmicas, além da eficiência de encapsulação, atividade antioxidante e estabilidade ao longo do armazenamento.

2 REFERÊNCIAL TEÓRICO

2.1 Própolis verde

A própolis tem origem no grego, em que “Pro” significa “em frente de” e “Polis” significa “cidade”, denotando sua função de defesa das colmeias (Anjum *et al.*, 2019; Kuropatnicki *et al.*, 2013). As abelhas operárias produzem a própolis ao coletar secreções de diferentes partes das plantas, que são misturadas com suas secreções salivares e cera da colmeia (Pobiega *et al.*, 2019). O produto resultante é um material pegajoso e adesivo, utilizado na natureza para vedação de fendas na colmeia, alisamento das paredes internas ou no combate a infecções microbianas (Anjum *et al.*, 2019). Além disso, a própolis atua como isolante térmico e controlador de umidade, ajudando a manter a temperatura interna próxima de 35 °C e a evitar a entrada de água ou fluxo intenso de ar na colmeia (Kuropatnicki *et al.*, 2013; Pasupuleti *et al.*, 2017).

O uso da própolis remonta a civilizações antigas, como egípcios, gregos e romanos, que já reconheciam seu potencial antimicrobiano e cicatrizante. Os egípcios observaram que as abelhas utilizavam a própolis como substância “embalsamadora”, cobrindo as carcaças de eventuais invasores, para prevenir a propagação de infecções causadas por sua decomposição (Rojczyk *et al.*, 2020). Na Grécia e Roma, a própolis é descrita como “terceiro produto” das abelhas, dotada de odor pungente e capaz de curar contusões e feridas (Kuropatnicki *et al.*, 2013).

Na idade média, porém, o ocidente reduziu sua atenção ao uso da própolis, enquanto a medicina oriental, seu uso e conhecimentos das propriedades medicinais continuaram sendo amplamente utilizados na cicatrização de lesões e feridas, ou até mesmo como desinfetante bucal (Kuropatnicki *et al.*, 2013, Rojczyk *et al.*, 2020). O interesse ocidental pela própolis ressurgiu com a teoria renascentista, que posteriormente levaria a própolis a ser incluída na farmacopeia inglesa no século XVII, como um dos principais ingredientes de pomadas curativas (Kuropatnicki *et al.*, 2013; Martinotti; Ranzato, 2015). O desenvolvimento de técnicas analíticas mais avançadas e cromatografia, possibilitou grupos de pesquisas a mapear mais de 300 compostos na matriz, com diferentes propriedades química (Anjum *et al.*, 2019; Rojczyk *et al.*, 2020). Desde então, o uso da própolis vem se difundindo gradualmente e sua lista de aplicações é cada vez mais extensa.

Ao longo das últimas décadas, a popularização do uso de remédios naturais aumentou, estimulando a expansão do uso da própolis na medicina alternativa e complementar (Keskin *et*

al., 2019). Em paralelo, os modelos de pesquisas baseados na biomimética - área da ciência que investiga o comportamento da natureza como inspiração para resolver problemas humanos – lança luz sobre como a própolis pode inspirar novas abordagens terapêuticas e tecnológicas (Scorza *et al.*, 2020). Aliado a essas tendências, o período da pandemia de COVID-19, fortaleceu ainda mais a busca por soluções saudáveis, levando muitos consumidores a priorizarem alimentos mais nutritivos e saudáveis, como sopas e hortaliças, ou até mesmo suplementos nutracêuticos que estimulam o sistema imunológico (Chenarides *et al.*, 2021; Galanakis *et al.*, 2020).

Nesse contexto, as aplicações da própolis, seja de forma pura ou combinada a outros componentes, abrange atividades anti-inflamatória, cicatrizante, antibacteriana, antioxidante e imunomoduladora, já comprovadas em diversos estudos (Braakhuis, 2019). Tais resultados são justificados devido à ampla variedade de compostos fitonutrientes encontrados na própolis, como os polifenóis, que possuem uma atuação importante como imunomoduladores no organismo (Ćelan *et al.*, 2022).

2.1.1 Origem e composição química

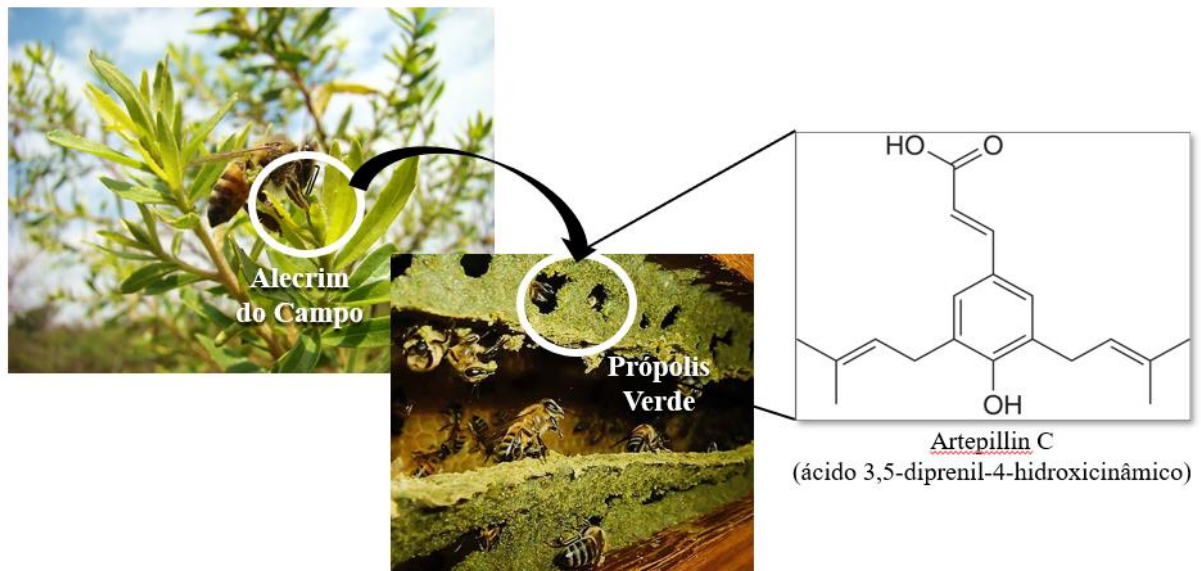
Embora mais de 300 compostos já tenham sido identificados na própolis, sua composição química ainda não totalmente caracterizada, principalmente devido a existência de múltiplas classes de compostos e suas variações dependendo da vegetação local, geografia, estação e espécie de abelhas (Kuropatnicki *et al.*, 2013). Em geral, estima-se que a composição da própolis inclui principalmente resinas e balsamo (45 – 55%), ceras (8 – 35%), óleos essenciais e aromáticos (5 – 10%), ácidos graxos (~5%), pólen (~5%) e substâncias orgânicas e minerais (~5%) como principais componentes encontrados (Anjum *et al.*, 2019). Entre os compostos biologicamente ativos presentes, destacam-se terpenoides, compostos fenólicos, flavonoides, ácidos fenólicos e outros compostos orgânicos (Wieczorek *et al.*, 2022). Esses compostos são os mais representativos na própolis e apesar de suas variações quantitativas de acordo com a espécie e sazonalidade, as atividades biológicas de diferentes extratos ainda permanecem comparáveis, atuando de forma sinérgica no meio e conferindo diferentes propriedades ao extrato (Šuran *et al.*, 2021; Ikeda *et al.*, 2021; Wieczorek *et al.*, 2022).

No cenário global, os diversos tipos de própolis podem ser divididos em duas grandes categorias: oriunda de regiões temperadas e a de áreas tropicais, cada qual apresentando composições distintas (Anjum *et al.*, 2019; Irigoiti *et al.*, 2021). O Brasil, em particular, figura como um importante produtor mundial de própolis, graças ao clima tropical que favorece à uma

vasta biodiversidade e as condições climáticas e geográficas que impulsionam tal produção (Salgueiro; Castro, 2016). Entretanto, essa riqueza também dificulta o mapeamento preciso de sua composição e padronização, representando um desafio na elaboração de protocolos e recomendações clínicas (Braakhuis, 2019).

Entre os diferentes tipos, a própolis verde é a variedade mais comercializada no Brasil, sendo que cerca de 80% de sua produção é exportada para o Japão (Oliveira *et al.*, 2021). A própolis verde brasileira é produzida pelas abelhas *Apis mellífera*, que coletam resinas das folhas de *Baccharis dracunculifolia* DC (Asteraceae), popularmente conhecida como “alecrim-do-campo” (Beserra *et al.*, 2021). Seu principal marcador químico é o Artepillin C (ácido 3,5-diprenil-4-hidroxicinâmico) (Figura 1), que confere excelentes propriedades anti-inflamatórias (Beserra *et al.*, 2021). Além disso, a própolis verde também contém outros constituintes importantes, como ácido cinâmico, ácido p-cumárico, ácido cafeíco, ácido ferúlico e seus derivados, responsáveis pelas atividades antioxidantes e biocidas dessa substância (Huang *et al.*, 2014).

Figura 1 - Representação esquemática da coleta e produção da própolis verde e seu marcador principal Artepillin C (ácido 3,5-diprenil-4-hidroxicinâmico).



Fonte: Adaptado pelo autor com base em Beserra *et al.* (2021).

Para utilização comercial, a própolis bruta precisa passar por etapas de extração, para que os ingredientes ativos sejam liberados. Logo, a extração é uma etapa fundamental no aproveitamento dos seus bioativos e os métodos mais relatados são: maceração com solução hidroalcolólica, soxhlet, extração em fase sólida, extração assistida por micro-ondas e ultrassom (Bankova *et al.*, 2021). Contudo, a característica apolar da própolis dificulta sua solubilidade

em água, sendo necessário solventes orgânicos para obtenção do extrato, destacando-se as misturas de água-etanol (25-80% v/v) entre os solventes mais eficazes para obtenção da tintura (Bankova *et al.*, 2021; Galeotti *et al.*, 2018; Sun *et al.*, 2015). Na etapa de maceração, a proporção ideal é de 30 g de resina para cada 100 mL de solvente, com duração de cerca de 10 dias, seguido de filtração ou centrifugação (Cunha *et al.*, 2015; Galeotti *et al.*, 2018). Acima dessa concentração ou tempo não é observado nenhum aumento na concentração dos ativos fenólicos presentes no extrato final.

2.1.2 Propriedades biológicas e aplicações terapêuticas da própolis verde

Na natureza, a própolis é utilizada pelas colmeias para preservar a saúde e imunidade das colônias, o que desperta o interesse nas possibilidades de proporcionar diversos benefícios a saúde humana (Busch *et al.*, 2017; Šuran *et al.*, 2021). Estudos já comprovaram que o extrato de própolis possui diferentes componentes, os quais irão atuar sinergicamente como antioxidantes, antimicrobianos, anti-inflamatórios, imunomoduladores e/ou anti-viral (Bachevski *et al.*, 2020; Ripari *et al.*, 2021; Scorza *et al.*, 2020).

A atividade antioxidante da própolis está diretamente relacionada aos flavonoides e ácidos fenólicos (Isla *et al.*, 2001; Nichitoi *et al.*, 2021; Pellati *et al.*, 2013). Esses compostos atuam doando íons hidrogênio aos radicais livres, dificultando a oxidação de lipídios, proteínas e ácidos nucléicos (Chua; Liu, 2019; Sforcin *et al.*, 2005; Šuran *et al.*, 2021). Além disso, os flavonoides são antioxidantes altamente reativos, capazes de eliminar os radicais livres e minimizar os danos teciduais induzidos pelo estresse oxidativo das células (Bazmandegan *et al.*, 2017; Braakhuis, 2019). Compostos contendo ácidos fenólicos e flavonoides também podem ser utilizados em alimentos para aumentar seu valor nutricional ou retardar a deterioração fúngica (Ibrahim; Alqurashi, 2022).

A atividade antimicrobiana do extrato de própolis abrange desde a ação direta contra bactérias, vírus e fungos, até a supressão de fatores de virulência microbiana, como biofilmes (Šuran *et al.*, 2021). Os compostos aromáticos e flavonoides presentes na própolis, tendem a aumentar a permeabilidade da membrana bacteriana, afetando o equilíbrio iônico e a divisão celular por meio da destruição da parede celular e interrupção da síntese proteica (Anjum *et al.*, 2019; Lotfy *et al.*, 2016; Parolia *et al.*, 2010; Sforcin *et al.*, 2005). Contudo, vale ressaltar que a própolis é mais eficiente contra bactérias gram-positivas do que bactérias gram-negativas (Sforcin *et al.*, 2005). Essa diferença pode ser atribuída às enzimas presentes na membrana

externa das gram-negativa, responsáveis pela degradação de componentes presentes na própolis (Mirzoeva *et al.*, 1997).

Com relação a atividade anti-inflamatória da própolis, embora seus mecanismos de atuação ainda estão sendo investigados, há consenso de que a própolis tem demonstrado um papel imunomodulador significativo no organismo, induzindo um ambiente bioquímico favorável para microbiota do intestino e estimulando citocinas reguladoras (Braakhuis, 2019; Conte *et al.*, 2022; Zhong-Yong *et al.*, 2024; Zuhendri *et al.*, 2022; Shimizu; Suzuki, 2019). Na própolis verde, por exemplo, a presença do ativo Artepilina C, derivado do ácido cinâmico, atua na diminuição da síntese de citocinas e moléculas pró-inflamatórias, inibindo a vasodilatação e prevenindo inflamação (Beserra *et al.*, 2021).

Outro ponto, é que estudos observaram que a própolis estimula o sistema imunológico *in vivo*, ativando os mecanismos naturais do corpo envolvidos no combate a microorganismos nocivos (Magnavacca *et al.*, 2022; Santos *et al.*, 2022). Sua administração diária influenciou na função de diferentes células envolvidas na imunidade inata e adaptativa, como também aumentou a produção de anticorpos em camundongos (Ripari *et al.*, 2021; Sforcin *et al.*, 2005). Além disso, a própolis já provou atuar no bloqueio parcial a entrada do vírus nas células e afetar as etapas de replicação do ciclo viral (Bachevski *et al.*, 2020; Búfalo *et al.*, 2009; Scorza *et al.*, 2020).

Portanto, diante dessas propriedades discutidas, a própolis surge como um ingrediente bioativo com grande potencial, que pode ser acrescentado em alimentos, medicamentos ou cosméticos (Busch *et al.*, 2017). No entanto, sua aplicação em larga escala é limitada devido ao fato de possuir sabor e aroma forte, que acabam causando rejeição de alimentos pelo consumidor (Tavares *et al.*, 2022). Além disso, os compostos bioativos presentes na própolis são sensíveis ao contato com luz, calor e oxigênio, e sua disponibilidade oral é baixa, uma vez que os ativos presentes no extrato já começam a se degradar logo no início do trato gastrointestinal (Cutrim *et al.*, 2019; Dallabona *et al.*, 2020; Elbaz *et al.*, 2016).

A biodisponibilidade da própolis se refere à quantidade de seus compostos capazes de serem absorvidos pelo sistema vivo e atingir locais onde possam exercer seus efeitos biológicos (Cutrim *et al.*, 2019). Gardana *et al.* (2007) demonstraram um aumento significativo de polifenóis após 5h de ingestão, com redução significativa após 8h, até não ser mais detectáveis após 24h. Boufadi *et al.* (2018) observaram concentrações ainda menores quando a própolis foi administrada com extrato puro sem veículo protetor. Logo a mistura da própolis com outros componentes poderia proteger seus compostos da degradação e melhorar sua absorção pelas membranas do intestino.

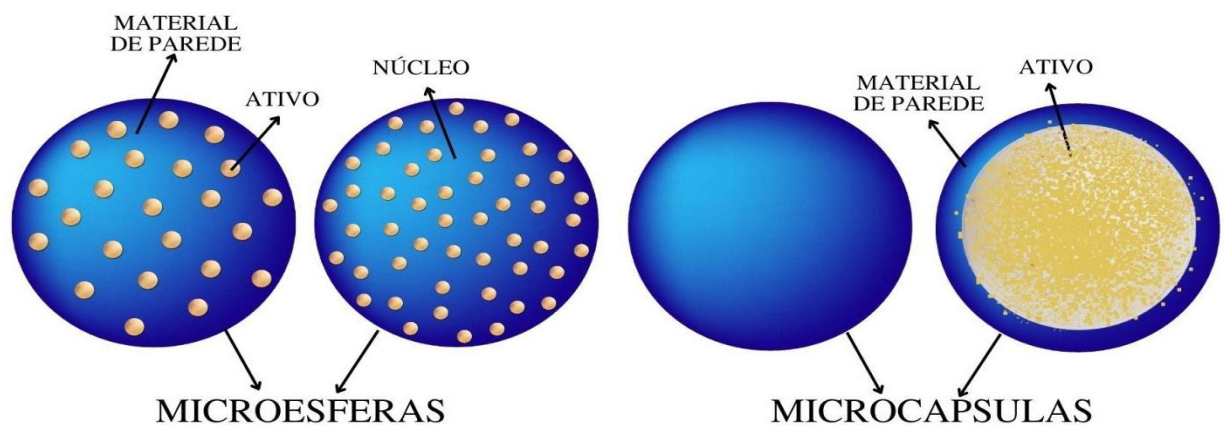
Uma alternativa para contornar tais limitações, é o encapsulamento do extrato de própolis. Esse processo, pode aumentar a eficiência de entrega e proteger os compostos contra degradação no organismo, como também promover uma liberação controlada (Busch *et al.*, 2017). Além de proteger contra fatores externos, o encapsulamento também pode promover a retenção de compostos voláteis, mascarando sabores e odores indesejáveis, o que aumentaria a aceitação pelo consumidor (Dallabona *et al.*, 2020; Tavares *et al.*, 2022).

2.2 Técnicas de microencapsulação

A microencapsulação de ativos, desenvolvida a mais de 60 anos, define-se como uma tecnologia em que o ingrediente (núcleo, ativo ou fase interna) é acondicionado dentro de um revestimento (carreador, revestimento ou material de parede) sólido (Saifullah *et al.*, 2019). O processo de encapsulação tem como objetivo fornecer proteção para o ativo em condições adversas, até sua posterior liberação (Tavares *et al.*, 2022). Entre os fatores que influencia a qualidade das partículas produzidas, destacam-se o tipo de material empregado tanto no núcleo quanto na parede, e o próprio processo de encapsulação (Fang; Bhandari, 2010).

Na microencapsulação, as duas formas mais comuns são classificadas como: cápsulas ou esferas (Figura 2). A principal diferença entre as duas está na forma como o composto bioativo é armazenado e liberado. As cápsulas possuem uma membrana externa distinta feita do material de parede (polímero ou lipídio), que protege o núcleo em uma ou mais camadas. Já as esferas, são partículas maciças, geralmente esféricas, contendo o ativo disperso homogeneamente por toda a matriz encapsulante, e são o formato mais comum obtido a partir das técnicas de *spray drying* e *spray chilling* (Figueiredo *et al.*, 2022).

Figura 2 - Representação esquemática da formação de cápsulas e esferas



Fonte: Elaborado pela autora adaptado de Figueiredo *et al.* (2021).

A liberação do ativo ocorre conforme as características físicas, químicas e estruturais das partículas (Okuro *et al.*, 2013). Em sistemas lipídicos ou materiais cerosos, a liberação pode ocorrer por erosão ou alteração térmica e lixiviação. A erosão envolve a degradação química da parede por ação enzimática no organismo, enquanto a mudança de temperatura irá afetar o estado físico do material, o que irá favorecer a lixiviação liberando gradativamente o ativo da matriz (Favaro-Trindade *et al.*, 2021; Üner *et al.*, 2005).

No Quadro 1, é apresentado uma lista dos estudos mais relevantes de encapsulação da própolis, realizados nos últimos 7 anos, disponíveis na base de dados do SCOPUS.

Quadro 1 - Principais trabalhos publicados sobre a encapsulação da própolis nos últimos 7 anos (Continua).

Método de encapsulação	Autor	Material de parede	Objetivo do estudo	Conclusão
Emulsificação por fusão	Soleimanian <i>et al.</i> (2018)	Cera de abelha, cera de própolis e óleo de semente de romã	Desenvolver carreadores lipídicos nanoestruturados	Análise de DRX indicou menor cristalinidade nas amostras carregadas com óleo. A presença de estabilizante e surfactante produziu partículas menores em comparação ao controle.
Spray Drying e Liofilização	Sturm <i>et al.</i> (2019)	Goma arábica, Maltodextrina e Inulina	Obter pó de própolis dispersível em água, com altos teores de fenólicos.	Liofilização apresentou melhor desempenho do que o spray dry. Goma arábica apresentou maior eficiência no encapsulamento da própolis.
	Baysan <i>et al.</i> (2021)	Isolado Proteico, Gelatina, Caseinato de Sódio, Maltodextrina e Goma arábica	Avaliar diferentes materiais de parede e métodos nas características do pó de própolis	E.E superior a 95% para ambas as técnicas, com os diferentes materiais avaliados.
Gelificação iônica	Keskin <i>et al.</i> (2019)	Alginato de sódio	Encapsular os ativos da própolis como alternativa de consumo do extrato sem álcool.	A liberação da própolis em grânulos de alginato é dependente do pH da solução, com maior liberação em pH próximo de 7,0 (intestino) do que no pH ácido (estômago).
	Hegazi <i>et al.</i> (2019)	Alginato de sódio	Efeito antimicrobiano da própolis nanoencapsulada contra bactérias gram+ e gram-	Cargas negativas das superfícies das NPs formadas, ofereceram maior permeação da própolis na membrana bacteriana gram+, aumentando o efeito antimicrobiano das partículas em comparação a própolis pura.
	Dallabona <i>et al.</i> (2020)	Alginato	Proteger antocianinas e compostos fenólicos da própolis até sua aplicação final	E.E de fenólicos totais de até 89,6%. Encapsulação da própolis com extrato de jabuticaba demonstrou efeito sinérgico e aumento da atividade antioxidante, quando comparado aos compostos separados.

Quadro 1 - Principais trabalhos publicados sobre a encapsulação da própolis nos últimos 7 anos (Conclusão).

Método de encapsulação	Autor	Material de parede	Objetivo do estudo	Conclusão
Modificação de pH	Zhang <i>et al.</i> (2019)	Zeína, caseína e alginato	Proteção do ativo	A bioacessibilidade da própolis encapsulada aumentou em 80%.
<i>Spray Drying</i>	Alves <i>et al.</i> (2019)	Proteína de Ervilha	Avaliar influência do material de parede na atividade antioxidante e antimicrobiana da própolis	Tratamento com 5% de extrato de própolis apresentaram melhor E.E e rendimento, porém observou uma diminuição da atividade antioxidante em comparação ao extrato puro.
Emulsificação óleo em água	Santos <i>et al.</i> (2020)	Poli (ácido láctico-co-glicólico)	Melhorar o desempenho antimicrobiano da própolis vermelha	E.E próxima de 97%. Nanopartículas inibiram a formação de biofilme bacteriano, tendo maior efeito contra cepas gram-positivas.
Nanocomplexação	Soleimanifard <i>et al.</i> (2021)	Caseinato de sódio e Maltodextrina	Melhorar propriedades físico-químicas e térmicas da própolis	E.E variou de 67,48 a 96,18%. Maior concentração do material de parede melhorou a eficiência de encapsulação.
Lipossomas	Ramli <i>et al.</i> (2021)	Fosfatidilcolina de soja	Avaliar o efeito da técnica e material de parede na E.E da própolis para proteção dos fenólicos	E.E de 66,9%, com dimensões de 275,9 nm, sendo comprovada a encapsulação por meio de ligações intermoleculares entre a membrana de fosfolípidios e o extrato de própolis.
Liofilização	Shakoury <i>et al.</i> (2022)	Isolado proteico de soro de leite (WPI)	Melhorar propriedades físico-químicas e funcionais da própolis.	E.E variou de 65,49 a 84,03%. Maior controle de liberação gastrointestinal.
<i>Spray drying e Spray chilling</i>	Gomes Sá <i>et al.</i> (2023)	Gordura vegetal (Tri-HS-48)	Desenvolver material bioativo em pó e livre de álcool, a partir do extrato de própolis.	As partículas em pó protegeram os flavonoides e fenólicos por 90 dias de armazenamento. As partículas lipídicas foram liberadas principalmente na fase intestinal.

Fonte: Da autora (2025).

Na encapsulação da própolis, o método de *spray drying* é amplamente citada na literatura, utilizando materiais hidrossolúveis como, maltodextrina (MDX), goma arábica (GA) ou inulina, pois esses materiais tendem a melhorar a dispersão do extrato em água (Busch *et al.*, 2017; Šturm *et al.*, 2019). No entanto, o *spray chilling* tem recebido atenção crescente, especialmente para compostos que se deseja uma liberação diferenciada. Em experimentos realizados nos ensaios de liberação *in vitro*, Gomes de Sá *et al.* (2023) observaram que as partículas do *spray drying* apresentaram maior liberação na fase oral, com queda na concentração dos compostos nas etapas seguintes da digestão. Por outro lado, as partículas obtidas pelo *spray chilling* liberaram o ativo principalmente na fase intestinal. Tais resultados são atribuídos à ação de enzimas digestivas no intestino, que metabolizam os materiais lipídicos ou cerosos, favorecendo a liberação do ativo (Favaro-Trindade *et al.*, 2021; Üner *et al.*, 2005).

Nessa linha, Cutrim *et al.* (2019) investigou os métodos de *spray chilling* e gelificação iônica na encapsulação de polifenóis do chá verde, onde observaram maior eficiência de encapsulação ($83,5 \pm 2,8\%$) com *spray chilling* do que o a gelificação ($72,6 \pm 0,4\%$). Uma das vantagens de se usar materiais lipídicos na encapsulação de polifenóis, é minimizar a atividade de oxigênio e conseqüentemente a oxidação (Fadini *et al.*, 2021).

Ramli *et al.* (2021) encapsulou a própolis das abelhas sem ferrão pela técnica de lipossomas com uso de fosfolipídios capazes de aprisionar bioativos em sua matriz protetora. A eficiência de encapsulação foi evidenciada pelos dados espectrais de espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR). No estudo observou-se que após adição da própolis na matriz, a banda referente ao grupo funcional -OH tornou-se quase imperceptível, o que foi discutido como o mecanismo de aprisionamento da própolis na camada lisossômica.

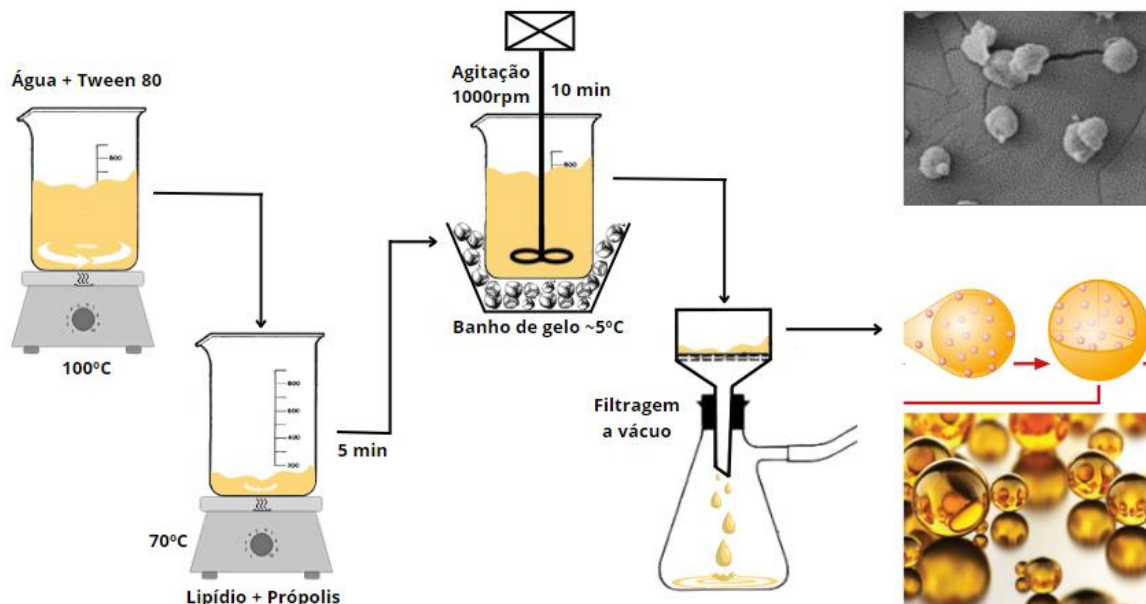
Portando, a escolha da técnica e do material de parede dependerá diretamente dos objetivos de aplicação: maior estabilidade térmica, liberação controlada, ou ainda proteção ao longo do armazenamento. Logo, o verdadeiro desafio está na formulação e condições de preparo capazes de obter características físico-químicas necessárias para cada objetivo (Ramli *et al.*, 2021).

2.2.1 Emulsificação por fusão

A emulsificação por fusão, consiste na mistura da fase lipídica fundida + ativo, com um meio aquoso e o agente emulsificante (Lindner *et al.*, 2018). Segundo Köhler *et al.* (2011) na técnica de emulsificação por fusão é misturado líquidos imiscíveis. Em sistemas separados, o lipídio sólido (cera ou manteiga) é fundido e depois disperso o ativo, enquanto a fase aquosa

também é aquecida junto com o surfactante, a uma temperatura 10 °C acima do maior ponto de fusão da mistura lipídica. Em seguida, a fase aquosa é vertida na fase lipídica fundida, sob agitação constante (Figura 3). Após a mistura das fases, o sistema é rapidamente resfriado em banho de gelo sob agitação com hélices, onde as forças de cisalhamento quebram a estrutura da gota lipídica em gotas menores e o resfriamento rápido leva à solidificação dessas gotas e aprisionamento do ativo (Fanselow *et al.*, 2016). A principal vantagem dessa técnica está na simplicidade de execução, sem necessidade de equipamentos robustos ou solventes orgânicos (Milanovic *et al.*, 2017).

Figura 3 - Representação esquemática sobre a técnica de emulsificação por fusão.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

No desenvolvimento do processo, as gotículas formadas na fase lipídica irão solidificar com o abaixamento da temperatura, e serão separadas por filtração ou centrifugação. A presença de surfactante reduz a tensão superficial das partículas, enquanto a fase aquosa diminui a colisão das gotas dispersas do lipídio, favorecendo a formação de partículas arredondadas em escala micro ou nano (Nandy *et al.*, 2020; Soleimanian *et al.*, 2018). Nandy *et al.* (2020) e Carvalho *et al.* (2021) investigaram a encapsulação por emulsificação por fusão com cera de abelha, onde observaram que a porcentagem de surfactante afetou de forma significativa a capacidade de carga e tamanho das partículas.

A formação eficiente de partículas irá depender de parâmetros como concentração de surfactante, ponto de fusão do material lipídico, velocidade de agitação, concentração de

material na fase dispersa ou condições de resfriamento. Normalmente, a ruptura das gotas na emulsificação depende da tensão de cisalhamento e deformação aplicada, onde a ruptura da gota ocorre apenas em fluxo turbulento e a densidade de energia transferida determinará seu diâmetro (Fanselow *et al.*, 2016; Tcholakova *et al.*, 2007). Contudo, velocidades muito elevadas, podem gerar deformações na gota, pois intensifica o processo de estiramento da gota e favorece o formato oval ou deformado ou até mesmo a quebra das gotas já formadas (Bodmeier *et al.*, 1991; Fanselow *et al.*, 2016; Köhler *et al.*, 2011). Além disso, lipídios com baixo ponto de fusão dificultam a solidificação e favorece a concentração de componentes na superfície, como observado por Kamble *et al.* (2004) ao encapsular ibuprofeno em álcool cetílico e ácido palmítico, onde o álcool cetílico tendeu a concentrar na superfície da partícula devido a sua menor velocidade de solidificação comparado ao ácido palmítico. Esse comportamento de erosão do componente de menor ponto de fusão dificultou o controle de liberação da droga.

Logo, mas recentemente, surgem os carreadores lipídicos estruturados (CLE), que consistem em uma mistura binária de lipídios de diferentes pontos de fusão estabilizada por um surfactante, promovem imperfeições na matriz cristalina e favorece maior retenção de ativo (Soleimanian *et al.*, 2018). Por exemplo, a combinação de cera de abelha, cera de própolis e óleo de semente de romã aumentou a eficiência ao gerar imperfeições na rede lipídica (Soleimanian *et al.*, 2018). Portanto, a escolha da técnica e do material carreador será influenciada diretamente pelos objetivos de aplicação (Ramli *et al.*, 2021).

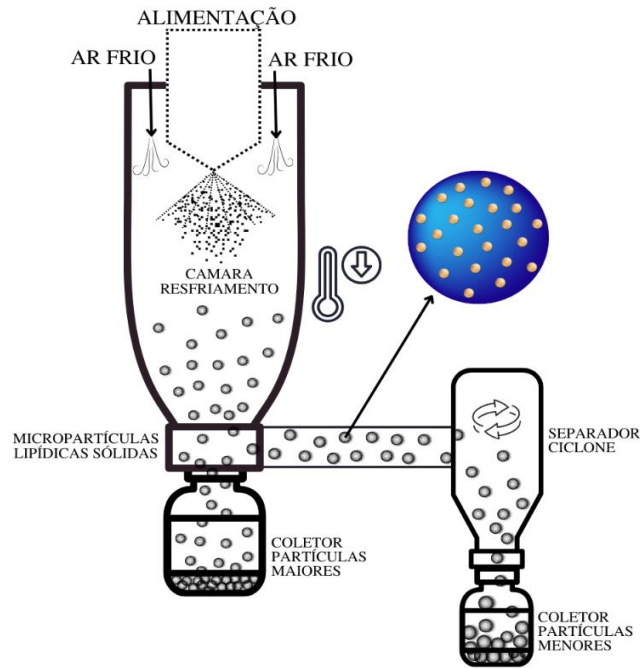
2.2.2 *Spray chilling*

A tecnologia de *spray chilling*, também conhecida como *spray cooling* ou *spray congeling*, tem sido amplamente usada nos estudos de melhoria de desempenhos de ingredientes ativos termossensíveis, como vitaminas (Carvalho *et al.*, 2021; Paucar *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2019), pigmentos (Antonio *et al.*, 2021), aromas (Premjit *et al.*, 2022) e polifenóis (Figueiredo *et al.*, 2022).

O mecanismo de resfriamento por *spray* é baseado na solidificação do fluído (material de parede + ativo) em uma câmara de resfriamento (Figura 4). Inicialmente é feito o encapsulamento do ativo em uma matriz lipídica, sendo geralmente um lipídio fundido ou uma emulsão água e óleo. Na segunda etapa, esta mistura é pulverizada em um ambiente resfriado abaixo do ponto de fusão dos lipídios da mistura. Nesse momento, ocorre a transferência de

calor entre o lipídio e o ar frio, solidificando rapidamente a matriz, o que resulta no aprisionamento dos ativos em micropartículas (Figueiredo *et al.*, 2022).

Figura 4 - Representação esquemática do processo de encapsulação por de *spray chilling*.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Dentro da câmara de resfriamento, o material de parede é submetido a 3 etapas: sendo primeiro o resfriamento do líquido, até atingir a temperatura de solidificação; em seguida inicia o processo de cristalização gradativa da matriz; finalizando com a estabilização completa da partícula pelo resfriamento (Bertoni *et al.*, 2019; Consoli *et al.*, 2016). Na sequência, as partículas são coletadas em um recipiente abaixo da câmara de resfriamento, o que resulta em um curto espaço de tempo de permanência das partículas na câmara de resfriamento (Okuro *et al.*, 2013).

A técnica de *spray chilling* possui diversas vantagens como: flexibilidade na mistura de materiais de parede e de núcleo, permitindo sua aplicação nos segmentos de alimentos, cosméticos, farmacêuticos e nutracêuticos. Além disso, o processo pode ser facilmente escalonado para produção em larga escala, tornando-se uma opção viável e atraente para a indústria (Figueiredo *et al.*, 2022; Okuro *et al.*, 2013; Oliveira *et al.*, 2023). Para o melhor aproveitamento do método e garantir um processo eficiente e contínuo, a temperatura do alimentador e bico de atomização deve estar 10°C acima do ponto de fusão mais alto dos lipídios utilizados, de modo a evitar o entupimento do bico (Figueiredo *et al.*, 2022). Já para o fluxo de ar e na câmara de resfriamento a temperatura de trabalho irá variar de acordo com o

comportamento de solidificação dos lipídios e suas misturas (Favaro-Trindade *et al.*, 2021).

Lipídios com baixo ponto de fusão causam alta adesão na câmara de resfriamento e, conseqüentemente diminui a eficiência do processo. Já os lipídios com maior ponto de fusão podem ultrapassar o limite máximo de temperatura dos dispositivos de resfriamento por pulverização e tendem a expulsar o ativo pelo processo de reorganização dos cristais (Yin; Cadwallader, 2018). Nesse caso, a rede cristalina tende a elevar seu grau de organização gradativamente com o tempo, reduzindo o espaço para acomodação do composto ativo, resultando na sua expulsão ao longo do armazenamento (Dantas *et al.*, 2018; Ribeiro *et al.*, 2012). O ideal é que a temperatura de fusão do material esteja acima de 45 °C e abaixo de 75 °C, para garantir estabilidade em uma ampla faixa de temperatura, baixa adesão, boa fluidez e alta eficiência de encapsulamento (Consoli *et al.*, 2016).

Logo, uma alternativa para atingir uma faixa de temperatura de trabalho ideal para cada material, aumentar capacidade de carga e minimizar a expulsão do núcleo, é a mistura de lipídios com alto e baixo ponto de fusão (Ajala *et al.*, 2021). Diversos materiais lipídicos têm sido amplamente investigados, incluindo ceras, manteigas e ácidos graxos com alto grau de insaturação.

2.3 Materiais lipídicos para microencapsulação

Os parâmetros mais analisados nos trabalhos com microencapsulação são: rendimento do processo, eficiência de encapsulação do ativo, retenção e boas características físico-químicas do pó formado (Favaro-Trindade *et al.*, 2021). A eficiência de encapsulação e estabilidade da microcápsula produzida é diretamente influenciada pela escolha do material de parede (Dhakal; He, 2020). Portanto, a escolha da matriz lipídica para microencapsulação de ativos é a base da técnica do *spray chilling* e emulsificação por fusão (Oriani *et al.*, 2016).

Segundo Ajala *et al.* (2021), as partículas obtidas com materiais de parede previamente preparados a partir da mistura de lipídios com baixo e alto ponto de fusão, são chamados de carreadores lipídicos estruturados (CLE), enquanto partículas formadas a partir de um único lipídio com alto ponto de fusão são chamadas de micropartículas lipídicas sólidas (MLS). O desenvolvimento de CLE visa aumentar a capacidade de carga e melhorar perfis de liberação dos ativos, por meio da mistura de 5-40% de lipídios de baixo ponto de fusão na fase lipídica sólida (elevado ponto de fusão) (Katouzian *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2018; Shishir *et al.*, 2018).

A mistura de duas fontes lipídicas, promove uma alteração na estrutura cristalina da matriz lipídica sólida, levando à redução da cristalinidade do meio e ponto de fusão (Ajala *et*

al., 2021). Logo, a formação de uma matriz lipídica sólida menos ordenada tende a favorecer a permanência do composto ativo nas imperfeições da rede cristalina ou entre cadeias (Müller *et al.*, 2002a). Contudo, o excesso de lipídio líquido na matriz sólida, pode contribuir para migração do óleo junto com ativo, para superfície durante a cristalização, levando a perdas significativas do ativo (Consoli *et al.*, 2016).

Uma forma de acompanhar o comportamento da estrutura cristalina do material, é pela técnica de difração de raio X (DRX). Oriani *et al.* (2016) investigaram a produção de CLE para encapsular oleoressina de gengibre (OG), utilizando ácido palmítico e ácido oleico (ambos ricos em ácidos graxos livres) em mistura com gordura de palma. A presença de ácidos graxos livres promoveu uma interação mais favorável dos ativos da OG, como também uma estrutura mais desordenada, ao mostrar picos menos definidos na análise de DRX. Lipídios insaturados apresentam conformação arqueada, o que dificulta o empacotamento ordenado das cadeias saturadas ao longo da cristalização. A estrutura cristalina das partículas lipídicas também foi investigada por Pinho e Silva (2013), que relataram a diminuição da intensidade dos picos polimórficos de ácido esteárico, com adição de 10% de manteiga de cupuaçu, indicando modificação da estrutura original do lipídio. Portanto, novas possibilidades podem surgir à medida em que lipídeos não convencionais, baseados na biodiversidade brasileira, são estudados e avaliados como novos materiais carreadores, como os óleos da macauba.

2.3.1 Ácido Esteárico

O ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$) é um ácido graxo saturado com uma longa cadeia de hidrocarbonetos apolar e um grupo carboxílico (-COOH) polar em uma extremidade, característica anfifílica que lhe permite atuar como agente emulsionante, estabilizador e modificador de reologia em formulações (Sagiri *et al.*, 2015). O ácido esteárico (AE) possui ponto de fusão entre 69 °C e 72 °C, e pode ser obtido por hidrólise ou hidrogenação de triglicerídeos proveniente de óleos vegetais, seguida de fracionamento para atingir alto grau de pureza (Severino *et al.*, 2011). O ácido esteárico tem comportamento sólido em temperatura ambiente e sua ampla compatibilidade com outros lipídios favorece a formação de diferentes sistemas lipídicos complexos, agregando propriedades adicionais as micropartículas (Gomes *et al.*, 2013).

Em termos de mercado, seu custo relativamente acessível, pode variar em função do preço dos óleos vegetais (ex: palma) e dos processos de refino necessários para remoção de impurezas. Além disso, o uso exclusivo do AE como matriz encapsulante é a cristalinidade

elevada, que pode resultar em expulsão do ativo durante o armazenamento (Ribeiro *et al.*, 2012). Durante o processo de solidificação e cristalização, os lipídios apresentam um fenômeno conhecido como polimorfismo, que é a capacidade de uma molécula ter mais de uma forma cristalina dependendo do arranjo do núcleo do cristal (Carvalho *et al.*, 2019; Chaturvedi *et al.*, 2023). Em geral, esse comportamento tende a reduzir a eficiência de encapsulamento e a provocar a expulsão do núcleo ao longo do armazenamento. Por isso, diversos estudos têm explorado misturas de lipídios líquidos e sólidos (temperatura ambiente) como estratégia para minimizar esse efeito (Ribeiro *et al.*, 2012).

A combinação de ácido esteárico com ácido oleico (AO) elevou a eficiência de encapsulamento de glicose, pois a ligação dupla do AO confere maior mobilidade molecular, preenchendo melhor os interstícios do arranjo cristalino do AE e resultando em partículas mais estáveis (Ribeiro *et al.*, 2012; Chambi *et al.*, 2008). Resultado similar foi observado na produção de transportadores lipídicos nanoestruturados de própolis por emulsificação por fusão, ao usar monoestearato de glicerila (lipídio sólido) e ácido cáprico (lipídio líquido) (Elkhateeb *et al.*, 2022). A presença do lipídio líquido na matriz aumentou a capacidade de carregamento da própolis, além de minimizar expulsão do ativo durante o armazenamento. Além disso, a escala nano aumentou cerca de 25 vezes a atividade antioxidante e 2x o efeito antimicrobiano, quando comparado ao extrato de própolis bruto no tempo zero.

Logo, a adição de um lipídio líquido se mostra uma estratégia eficaz para amorfização da matriz lipídica, aumentando as imperfeições na rede cristalina e, conseqüentemente, elevando a eficiência de encapsulação (Soleimanian *et al.*, 2018). Desta forma, visando proporcionar benefícios terapêuticos ainda maiores, bem como aprimorar as características de entrega dessas partículas, torna-se interessante investigar outros tipos de óleos vegetais na produção de carreadores. Uma alternativa a essa demanda são os óleos extraídos da macaúba, que até o presente momento, não foi investigado nessa linha de aplicação.

2.3.2 Óleo de Macaúba

A macaúba (*Acromia aculeata*) é uma palmeira oleaginosa altamente produtiva da família *Arecaceae*, nativa das regiões tropicais da América Latina, com maior concentração no sudeste e centro-oeste do Brasil (Silva *et al.*, 2021). A macaúba está entre as espécies com elevado rendimento de óleo do mundo, extraído tanto da polpa quanto da amêndoa, o que desperta grande interesse na produção de biodiesel e aplicações nos setores alimentícios, farmacêutico e cosmético (Magalhães *et al.*, 2020).

A cultura de macaúba se adapta a diversas condições ambientais, apresentando boa resistência à seca e temperatura subtropicais, o que favorece sua inserção em sistemas agroflorestais em regiões subtropicais (Ampese *et al.*, 2021). Ao contrário de outras palmeiras, como o dendê, que exige clima tropical úmido e desperta preocupações quanto a sustentabilidade do seu cultivo (Souza *et al.*, 2020). A exploração econômica da macaúba vem evoluindo do extrativista para modelos mais estruturados. Nesse processo, políticas públicas como a Lei Pró-Macaúba do estado de Minas Gerais (Lei 19.485/2011) e o RenovaBio (Lei Federal 13.576/2017) (Guerra *et al.*, 2023). A lei 19.485 incentiva o cultivo, extração, comercialização e transformação de palmeiras oleaginosas, promovendo manejo racional e inclusão de comunidades tradicionais, enquanto a Lei 13.576 é voltada para expansão sustentável de biocombustíveis na matriz energética nacional, que contribuí para iniciativas de cultivo e exploração mais integradas e sustentáveis.

O fruto da macaúba permite a extração de óleos tanto da polpa quanto da amêndoa, e ambos apresentam diferenças na composição de ácidos graxos e na distribuição de triglicerídeos. O óleo da polpa é caracterizado pela predominância de ácidos graxos insaturados, entre eles o ácido oleico (C18:1, 53-65%), ácido palmítico (C16:0, 13-19%) e ácido linoleico (C18:2, 8-18%) (Coimbra; Jorge, 2012; Lieb *et al.*, 2019; Valério *et al.*, 2019). Em contraste, o óleo da amêndoa apresenta maior concentração de ácidos graxos saturados de cadeia média, como ácido láurico (C12:0, 38-59%) (Del Río *et al.*, 2016; Magalhães *et al.*, 2020). A elevada proporção de ácido láurico faz do óleo da amêndoa de macaúba, um forte concorrente de outras fontes disponíveis no mercado, como óleo de coco e palmiste (óleo de amêndoa do dendê), igualmente ricos nesse componente (Magalhães *et al.*, 2020). O óleo da polpa é amarelo-alaranjado, rico em β -carotenos que contribui no controle da imunidade, pode ser consumida in natura ou processada na forma de farinha, sorvete, bolos, biscoitos ou geleias (Gonçalves *et al.*, 2021; Valério *et al.*, 2019).

O óleo de macaúba (polpa e amêndoa) já foi investigado, como carreador lipídico nanoestruturado (CLN) em conjunto com palmitato de cetila (lipídio sólido), na encapsulação de avobenzona e octocrileno para melhorar as propriedades de filtros solares (Dario *et al.*, 2018). Nesse estudo, as CLNs foram desenvolvidas por homogeneização da emulsão em alta pressão e apresentaram tamanho médio de 106 – 128 nm e eficiência de carga superior a 80%. Apesar dos diversos benefícios do óleo de macaúba, seu uso como material de parede na encapsulação ainda possui muitas alternativas para serem exploradas.

REFERÊNCIAS

- AJALA, T. O. *et al.* Shea butter (*Vitellaria paradoxa*) and Pentaclethra macrophylla oil as lipids in the formulation of nanostructured lipid carriers. **Scientific African**, Amsterdã, v. 13, e00965, Sept. 2021. DOI: 10.1016/j.sciaf.2021.e00965. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468227621002696>. Acesso em: 12 fev. 2024.
- AMPESE, L. C. *et al.* Macaúba's world scenario: a bibliometric analysis. **Biomass Conversion and Biorefinery**, Alemanha, v. 13, n. 4, p. 3329–3347, Mar. 2021. DOI: 10.1007/s13399-021-01376-2. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-021-01376-2>. Acesso em: 08 ago. 2023.
- ANJUM, S. I. *et al.* Composition and functional properties of propolis (bee glue): a review. **Saudi Journal of Biological Sciences**, Riad, v. 26, n. 7, p. 1695–1703, Nov. 2019. DOI: 10.1016/j.sjbs.2018.08.013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1319562X1830189X?via%3Dihub>. Acesso em: 19 jan. 2023.
- ANTONIO, J. P. *et al.* Ultrasound-assisted water-in-oil emulsions for the microencapsulation of beet extract (*Beta vulgaris* L.) by spray chilling technique. **SSRN Electronic Journal**, Amsterdã, Oct. 2021. DOI: 10.2139/ssrn.3936341. Disponível em: https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=3936341. Acesso em: 26 mar. 2025.
- BACHEVSKI, D.; DAMEVSKA, K.; SIMEONOVSKI, V.; DIMOVA, M. Back to the basics: Propolis and COVID-19. **Dermatologic Therapy**, Hoboken, v. 33, n. 4, e13780, June. 2020. DOI: 10.1111/dth.13780. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/dth.13780>. Acesso em: 22 mar. 2024.
- BANKOVA, V.; TRUSHEVA, B.; POPOVA, M. Propolis extraction methods: a review. **Journal of Apicultural Research**, Cardiff, v. 60, n. 5, p. 734–743, Apr. 2021. DOI: 10.1080/00218839.2021.1901426. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00218839.2021.1901426>. Acesso em: 22 jan. 2023.
- BAYSAN, U.; ELMAS, F.; KOÇ, M. The effect of spray drying conditions on physicochemical properties of encapsulated propolis powder. **Journal of Food Process Engineering**, Hoboken, v. 42, n. 4, e13024, Feb. 2019. DOI: 10.1111/jfpe.13024. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jfpe.13024>. Acesso em: 06 set. 2024.
- BAZMANDEGAN, G. *et al.* Brown propolis attenuates cerebral ischemia-induced oxidative damage via affecting antioxidant enzyme system in mice. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, Paris, v. 85, p. 503–510, Jan. 2017. DOI: 10.1016/j.biopha.2016.11.057. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0753332216314366?via%3Dihub>. Acesso em: 09 jun. 2024.

BERTONI, S.; ALBERTINI, B.; PASSERINI, N. Spray congealing: an emerging technology to prepare solid dispersions with enhanced oral bioavailability of poorly water soluble drugs. **Molecules**, Basel, v. 24, n. 19, p. 3471, Sept. 2019. DOI: 10.3390/molecules24193471.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0753332216314366?via%3Dihub>.

Acesso em: 01 maio 2024.

BESERRA, F. P. *et al.* Artepillin C as an outstanding phenolic compound of Brazilian green propolis for disease treatment: A review on pharmacological aspects. **Phytotherapy Research**, Chichester, v. 35, n. 5, p. 2274–2286, Sept. 2021. DOI: 10.1002/ptr.6875.

Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ptr.6875>. Acesso em: 23 mar. 2025.

BODMEIER, R.; WANG, J.; BHAGWATWAR, H. Process and formulation variables in the preparation of wax microparticles by a melt dispersion technique. I. Oil-in-water technique for water-insoluble drugs. **Pharmaceutical Development and Technology**, Londres, v. 9, n. 1, p. 89–98, Sept. 1991. DOI: 10.3109/02652049209021226. Disponível em:

<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.3109/02652049209021226>. Acesso em: 25 out. 2024.

BOUFADI, Y. M. *et al.* Antioxidant effects and bioavailability evaluation of propolis extract and its content of pure polyphenols. **Journal of Food Biochemistry**, Londres, v. 42, n. 1, e12434, Sept. 2018. DOI: 10.1111/jfbc.12434. Disponível em:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jfbc.12434>. Acesso em: 15 jun. 2023.

BRAAKHUIS, A. Evidence on the health benefits of supplemental propolis. **Nutrients**, Basel, v. 11, n. 11, p. 2705, Nov. 2019. DOI: 10.3390/nu11112705. Disponível em:

<https://www.mdpi.com/2072-6643/11/11/2705>. Acesso em: 26 jan. 2023.

BÚFALO, M. C. *et al.* Anti-poliovirus activity of *Baccharis dracunculifolia* and propolis by cell viability determination and real-time PCR. **Journal of Applied Microbiology**, Oxford, v. 107, n. 5, p. 1669–1680, Nov. 2009. DOI: 10.1111/j.1365-2672.2009.04354.x. Disponível em:

<https://academic.oup.com/jambio/article-abstract/107/5/1669/6719467?redirectedFrom=fulltext>.

Acesso em: 06 fev. 2025.

BUSCH, V. M. *et al.* Propolis encapsulation by spray drying: Characterization and stability. **LWT-Food Science and Technology**, Amsterdã, v. 75, p. 227–235, Jan. 2017. DOI:

10.1016/j.lwt.2016.08.055. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0023643816305527?via%3Dihub>.

Acesso em: 16 ago. 2024.

CARVALHO, J. D. dos S. *et al.* Characterization of ascorbic acid microencapsulated by the spray chilling technique using palm oil and fully hydrogenated palm oil. **LWT**, Amsterdã, v. 101, p. 306–314, Mar. 2019. DOI: 10.1016/j.lwt.2018.11.043.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643818309940?via%3Dihub>. Acesso em: 10 fev. 2024.

CARVALHO, J. D. dos S. *et al.* Solid lipid microparticles loaded with ascorbic acid: Release kinetic profile during thermal stability. **Journal of Food Processing and Preservation**, Hoboken, v. 45, n. 6, e15557, apr. 2021. DOI: 10.1111/JFPP.15557. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jfpp.15557>. Acesso em: 25 nov. 2024.

CEA-PAVEZ, I. *et al.* Influence of the Encapsulating Agent on the Bioaccessibility of Phenolic Compounds from Microencapsulated Propolis Extract during In Vitro Gastrointestinal Digestion. **Foods**, Basel, v. 13, n. 3, p. 425, Jan. 2024. DOI: 10.3390/FOODS13030425. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2304-8158/13/3/425>. Acesso em: 26 fev. 2024.

CELAN, S. *et al.* Immunomodulatory Ability of Honey Enriched with Propolis. **European Journal of Food Science and Technology**. Londres, v. 10, n.1, p-1-19, Jan. 2022. Disponível em: <https://www.eajournals.org/>. Acesso em: 15 abr. 2023.

CHAMBI, H. N. M. *et al.* Solid lipid microparticles containing water-soluble compounds of different molecular mass: Production, characterisation and release profiles. **Food Research International**, Amsterdã. v. 41, n. 3, p. 229–236, Dec. 2008. DOI: 10.1016/J.FOODRES.2007.11.012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0963996907002001?via%3Dihub>. Acesso em: 11 nov. 2024.

CHATURVEDI, D. *et al.* Role of Stearic Acid as the Crystal Habit Modifier in Candelilla Wax-Groundnut Oil Oleogels. **ChemEngineering**, Basel, v. 7, n. 5, p. 96, Oct. 2023. DOI: 10.3390/CHEMENGINEERING7050096. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2305-7084/7/5/96>. Acesso em: 02 Maio. 2025.

CHENARIDES, L. *et al.* Food consumption behavior during the COVID-19 pandemic. **Agribusiness**, Hoboken, v. 37, n. 1, p. 44–81, Nov. 2021. DOI: 10.1002/AGR.21679. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/agr.21679>. Acesso em: 02 maio 2025.

CHUA, J.; LIU, S. Soy whey: More than just wastewater from tofu and soy protein isolate industry. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 91, p. 24–32, Sept. 2019. DOI: 10.1016/j.tifs.2019.06.016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924224418308197?via%3Dihub>. Acesso em: 02 maio 2025.

COIMBRA, M. C.; JORGE, N. Fatty acids and bioactive compounds of the pulps and kernels of Brazilian palm species, guariroba (*Syagrus oleraces*), jervivá (*Syagrus romanzoffiana*) and macaúba (*Acrocomia aculeata*). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Londres, v. 92, n. 3, p. 679–684, Sept. 2012. DOI: 10.1002/JSFA.4630. Disponível em: <https://scijournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jsfa.4630>. Acesso em: 02 maio 2025.

COLOMBO, C. A. *et al.* Macauba: a promising tropical palm for the production of vegetable oil. **OCL**, Paris, v. 25, n. 1, p. D108, Jan/Feb. 2018. DOI: 10.1051/OCL/2017038. Disponível em: https://www.ocl-journal.org/articles/ocl/full_html/2018/01/ocl170038s/ocl170038s.html. Acesso em: 02 maio 2025.

CONSOLI, L. *et al.* Gallic acid microparticles produced by spray chilling technique: Production and characterization. **LWT - Food Science and Technology**, Amsterdã, v. 65, p. 79–87, Jan. 2016. DOI: 10.1016/J.LWT.2015.07.052. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643815300694?via%3Dihub>. Acesso em: 02 maio 2025.

CONTE, F. L. *et al.* Exploring the antioxidant, anti-inflammatory and antiallergic potential of Brazilian propolis in monocytes. **Phytomedicine Plus**, Amsterdã, v. 2, n. 2, p. 100231, May. 2022. DOI: 10.1016/J.PHYPLU.2022.100231. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667031322000173?via%3Dihub>. Acesso em: 02 maio 2025.

CUI, F. *et al.* Advances in the preparation and application of microencapsulation to protect food functional ingredients. **Food & Function**, Reino Unido, v. 14, n. 15, p. 6766–6783, July. 2023. DOI: 10.1039/D3FO01077E. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/fo/d3fo01077e>. Acesso em: 02 maio 2025.

CUNHA, I. B. da S. *et al.* Effect of the maceration time on chemical composition of extracts of Brazilian propolis. **Journal of Apicultural Research**, Reino Unido, v. 45, n. 3, p. 137–144, Mar. 2015. DOI: 10.1080/00218839.2006.11101332. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00218839.2006.11101332>. Acesso em: 02 maio 2025.

CUTRIM, C. S.; ALVIM, I. D.; CORTEZ, M. A. S. Microencapsulation of green tea polyphenols by ionic gelation and spray chilling methods. **Journal of Food Science and Technology**, Índia, v. 56, n. 8, p. 3561–3570, July. 2019. DOI: 10.1007/S13197-019-03908-1. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13197-019-03908-1>. Acesso em: 02 maio 2025.

DALLABONA, I. D. *et al.* Development of alginate beads with encapsulated jaboticaba peel and propolis extracts to achieve a new natural colorant antioxidant additive. **International Journal of Biological Macromolecules**, Netherlands, v. 163, p. 1421–1432, Nov. 2020. DOI: 10.1016/J.IJBIOMAC.2020.07.256. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813020340204?via%3Dihub>. Acesso em: 02 maio 2025.

DANTAS, I. L. *et al.* Influence of stearic acid and beeswax as solid lipid matrix of lipid nanoparticles containing tacrolimus. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Netherlands, v. 132, n. 3, p. 1557–1566, Feb. 2018. DOI: 10.1007/S10973-018-7072-7. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-018-7072-7>. Acesso em: 02 maio 2025.

DARIO, M. F. *et al.* Synergistic photoprotective activity of nanocarrier containing oil of *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. Ex. Martius—Arecaceae. **Industrial Crops and Products**, Netherlands, v. 112, p. 305–312, feb 2018. DOI: 10.1016/J.INDCROP.2017.12.021.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669017308518?via%3Dihub>.

Acesso em: 02 maio 2025.

DEL RÍO, J. C. *et al.* Chemical composition and thermal behavior of the pulp and kernel oils from macauba palm (*Acrocomia aculeata*) fruit. **Industrial Crops and Products**, Netherlands, v. 84, p. 294–304, June. 2016. DOI: 10.1016/J.INDCROP.2016.02.018.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669016300863?via%3Dihub>.

Acesso em: 02 maio 2025.

DHAKAL, S. P.; HE, J. Microencapsulation of vitamins in food applications to prevent losses in processing and storage: A review. **Food Research International**, Netherlands, v. 137, 109326, Nov. 2020. DOI: 10.1016/J.FOODRES.2020.109326.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0963996920303513?via%3Dihub>.

Acesso em: 02 maio 2025.

DOS SANTOS, F. F. *et al.* A review on the anti-inflammatory activities of Brazilian green, brown and red propolis. **Journal of Food Biochemistry**, Londres, v. 46, n. 10, e14350, July. 2022. DOI: 10.1111/JFBC.14350.

Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jfbc.14350>. Acesso em: 02 maio 2025.

ELBAZ, N. M. *et al.* Chitosan-based nano-in-microparticle carriers for enhanced oral delivery and anticancer activity of propolis. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdã, v. 92, p. 254–269, Nov. 2016. DOI: 10.1016/J.IJBIOMAC.2016.07.024.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813016307759?via%3Dihub>.

Acesso em: 02 maio 2025.

ELKHATEEB, O. M. *et al.* Comparative evaluation of propolis nanostructured lipid carriers and its crude extract for antioxidants, antimicrobial activity, and skin regeneration potential. **BMC Complementary Medicine and Therapies**, Londres, v. 22, n. 1, 256, Oct. 2022. DOI: 10.1186/S12906-022-03737-4.

Disponível em:

<https://bmccomplementmedtherapies.biomedcentral.com/articles/10.1186/s12906-022-03737-4>.

Acesso em: 02 maio 2025.

EL-SAKHAWY, M.; SALAMA, A.; MOHAMED, S. A. A. Propolis applications in food industries and packaging. **Biomass Conversion and Biorefinery**, Berlim, v. 14, n. 13, p. 13731-13746, Mar. 2023. DOI: 10.1007/s13399-023-04044-9.

Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-023-04044-9>. Acesso em: 02 maio 2025.

FADINI, A. L. *et al.* Microparticles loaded with fish oil: stability studies, food application and sensory evaluation. **Journal of Microencapsulation**, Londres, v. 38, n. 6, p. 365–380, July. 2021. DOI: 10.1080/02652048.2021.1948622.

Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02652048.2021.1948622>.

Acesso em: 02 jun. 2025.

FANSELOW, S. *et al.* Production of spherical wax and polyolefin microparticles by melt emulsification for additive manufacturing. **Chemical Engineering Science**, Reino Unido, v. 141, p. 282–292, Feb. 2016. DOI: 10.1016/J.CES.2015.11.019.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0009250915007368?via%3Dihub>.

Acesso em: 02 jun. 2025.

FAVARO-TRINDADE, C. S. *et al.* Encapsulation of Active Pharmaceutical Ingredients in Lipid Micro/Nanoparticles for Oral Administration by Spray-Cooling. **Pharmaceutics**, Basileia, v. 13, n. 8, p. 1186, July. 2021. DOI: 10.3390/PHARMACEUTICS13081186.

Disponível em: <https://www.mdpi.com/1999-4923/13/8/1186>. Acesso em: 02 maio 2025.

FIGUEIREDO, J. de A. *et al.* Microencapsulation by spray chilling in the food industry: Opportunities, challenges, and innovations. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 120, p. 274–287, Feb. 2022. DOI: 10.1016/J.TIFS.2021.12.026.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092422442100683X?via%3Dihub>. Acesso

em: 02 maio 2025.

GALANAKIS, C. M. *et al.* Food Ingredients and Active Compounds against the Coronavirus Disease (COVID-19) Pandemic: A Comprehensive Review. **Foods**, Basileia, v. 9, n. 11, p. 1701, Nov. 2020. DOI: 10.3390/FOODS9111701.

Disponível em: <https://www.mdpi.com/2304-8158/9/11/1701>. Acesso em: 02 maio 2025.

GALEOTTI, F. *et al.* Chemical Composition and Antioxidant Activity of Propolis Prepared in Different Forms and in Different Solvents Useful for Finished Products. **Foods**, Basileia, v. 7, n. 3, p. 41, Mar. 2018. DOI: 10.3390/FOODS7030041.

Disponível em: <https://www.mdpi.com/2304-8158/7/3/41doi.org/10.3390/FOODS7030041>.

Acesso em: 02 maio 2025.

GARDANA, C. *et al.* Evaluation of propolis polyphenols absorption in humans by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, Chichester, v. 21, n. 23, p. 3849–3854, Nov. 2007. DOI: 10.1002/RCM.3285.

Disponível em:

<https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/rcm.3285>. Acesso em:

02 maio 2025.

GOMES SÁ, S. H. *et al.* Evaluation of the release, stability and antioxidant activity of Brazilian red propolis extract encapsulated by spray-drying, spray-chilling and using the combination of both techniques. **Food Research International**, Amsterdã, v. 164, 112423, Feb. 2023. DOI: 10.1016/J.FOODRES.2022.112423.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0963996922014818?via%3Dihub>.

Acesso em: 02 maio 2025.

GONÇALVES, S. de Á. *et al.* Physical–chemical evaluation of flours from brewery and macauba residues and their uses in the elaboration of cookies. **Journal of Food Processing and Preservation**, Hoboken, v. 45, n. 9, e15700, June. 2021. DOI: 10.1111/JFPP.15700. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jfpp.15700>. Acesso em: 02 jun. 2025.

GUERRA, A. L. da S. *et al.* Criatividade e Inovação na Indústria: Uso da Macaúba na Produção do Biodiesel. **ID on Line. Revista de Psicologia**, Pernambuco, v. 17, n. 66, p. 413–422, May. 2023. DOI: 10.14295/IDONLINE.V17I66.3784. Disponível em: <https://idonline.emnuvens.com.br/id/article/view/3784>. Acesso em: 02 jun. 2025.

HEGAZI, A. G.; EL-HOUSSINY, A. S.; FOUAD, E. A. Egyptian propolis 14: Potential antibacterial activity of propolis-encapsulated alginate nanoparticles against different pathogenic bacteria strains. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, Basileia, v. 10, n. 4, 045019, Nov. 2019. DOI: 10.1088/2043-6254/AB52F4. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2043-6254/ab52f4>. Acesso em: 02 maio 2025.

HUANG, S. *et al.* Recent Advances in the Chemical Composition of Propolis. **Molecules**, Basileia, v. 19, n. 12, p. 19610–19632, Nov. 2014. DOI: 10.3390/MOLECULES191219610. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/19/12/19610>. Acesso em: 02 maio 2025.

IBRAHIM, M. E. E. D.; ALQURASHI, R. M. Anti-fungal and antioxidant properties of propolis (bee glue) extracts. **International Journal of Food Microbiology**, Londres, v. 361, 109463, Jan. 2022. DOI: 10.1016/J.IJFOODMICRO.2021.109463. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168160521004220>. Acesso em: 02 jul. 2025.

IKEDA, N. Y. *et al.* Essential Oils Extracted from Organic Propolis Residues: An Exploratory Analysis of Their Antibacterial and Antioxidant Properties and Volatile Profile. **Molecules**, Basileia, v. 26, n. 15, 4694, Aug. 2021. DOI: 10.3390/MOLECULES26154694. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/26/15/4694>. Acesso em: 17 jul. 2025.

IRIGOITI, Y. *et al.* The use of propolis as a functional food ingredient: A review. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 115, p. 297–306, Sept. 2021. DOI: 10.1016/J.TIFS.2021.06.041. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924224421004155?via%3Dihub>. Acesso em: 02 maio 2025.

ISLA, M. I. *et al.* Antioxidant activity of Argentine propolis extracts. **Journal of Ethnopharmacology**, Amsterdã, v. 76, n. 2, p. 165–170, July. 2001. DOI: 10.1016/S0378-8741(01)00231-8. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378874101002318?via%3Dihub>. Acesso em: 02 maio 2025.

JANSEN-ALVES, C. *et al.* Production of Propolis Extract Microparticles with Concentrated Pea Protein for Application in Food. **Food and Bioprocess Technology**, Nova York, v. 12, n. 5, p. 729–740, Feb. 2019. DOI: 10.1007/S11947-019-2246-2. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11947-019-2246-2>. Acesso em: 02 maio 2025.

KAMBLE, R. *et al.* Melt solidification technique: Incorporation of higher wax content in ibuprofen beads. **AAPS PharmSciTech**, Nova York, v. 5, n. 4, p. 75–83, Dec. 2004. DOI: 10.1208/PT050461. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1208/pt050461>. Acesso em: 15 ago. 2025.

KATOUIZIAN, I. *et al.* Formulation and application of a new generation of lipid nano-carriers for the food bioactive ingredients. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 68, p. 14–25, Oct. 2017. DOI: 10.1016/J.TIFS.2017.07.017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924224416305969?via%3Dihub>. Acesso em: 02 ago. 2025.

KESKIN, M.; KESKIN, Ş.; KOLAYLI, S. Preparation of alcohol free propolis-alginate microcapsules, characterization and release property. **LWT**, Amsterdã, v. 108, p. 89–96, July. 2019. DOI: 10.1016/J.LWT.2019.03.036. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0023643819302257?via%3Dihub>. Acesso em: 02 maio 2025.

KUROPATNICKI, A. K.; SZLISZKA, E.; KROL, W. Historical aspects of propolis research in modern times. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, Londres, v. 2013, n. 1, p. 964149, Apr. 2013. DOI: 10.1155/2013/964149. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2013/964149>. Acesso em: 02 jul. 2025.

LIEB, V. M. *et al.* Fatty acids and triacylglycerols in the mesocarp and kernel oils of maturing Costa Rican *Acrocomia aculeata* fruits. **NFS Journal**, Amsterdã, v. 14–15, p. 6–13, Mar. 2019. DOI: 10.1016/J.NFS.2019.02.002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352364618300841?via%3Dihub>. Acesso em: 02 jul. 2025.

LINDNER, M.; BÄUMLER, M.; STÄBLER, A. Inter-Correlation among the Hydrophilic–Lipophilic Balance, Surfactant System, Viscosity, Particle Size, and Stability of Candelilla Wax-Based Dispersions. **Coatings**, Basileia, v. 8, n. 12, p. 469, Dec. 2018. DOI: 10.3390/COATINGS8120469. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-6412/8/12/469>. Acesso em: 02 jul. 2025.

LOTIFY, M. *et al.* Combined use of honey, bee propolis and myrrh in healing a deep, infected wound in a patient with diabetes mellitus. **New Pub: Frontiers**, Lausanne, v. 63, n. 4, p. 171–173, May. 2016. DOI: 10.1080/09674845.2006.11732742. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09674845.2006.11732742>. Acesso em: 02 ago. 2025.

MAGALHÃES, K. T.; DE SOUSA TAVARES, T.; NUNES, C. A. The chemical, thermal and textural characterization of fractions from Macauba kernel oil. **Food Research International**, Amsterdã, v. 130, 108925, Apr. 2020. DOI: 10.1016/J.FOODRES.2019.108925. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0963996919308117?via%3Dihub>. Acesso em: 17 jul. 2025.

MAGNAVACCA, A. *et al.* The antiviral and immunomodulatory activities of propolis: An update and future perspectives for respiratory diseases. **Medicinal Research Reviews**, Hoboken, v. 42, n. 2, p. 897–945, Nov. 2022. DOI: 10.1002/MED.21866. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/med.21866>. Acesso em: 02 maio 2025.

MILANOVIC, J. *et al.* Carnauba wax microparticles produced by melt dispersion technique. **Chemical Papers**, Bratislava, v. 65, n. 2, p. 213–220, Jan. 2011. DOI: 10.2478/S11696-011-0001-X. Disponível em: <https://www.degruyterbrill.com/document/doi/10.2478/s11696-011-0001-x/html>. Acesso em: 02 maio 2025.

MIRZOEVA, O. K.; GRISHANIN, R. N.; CALDER, P. C. Antimicrobial action of propolis and some of its components: the effects on growth, membrane potential and motility of bacteria. **Microbiological Research**, Amsterdã, v. 152, n. 3, p. 239–246, Sept. 1997. DOI: 10.1016/S0944-5013(97)80034-1.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0944501397800341?via%3Dihub>. Acesso em: 02 ago. 2025.

MÜLLER, R. H.; RADTKE, M.; WISSING, S. A. Nanostructured lipid matrices for improved microencapsulation of drugs. **International Journal of Pharmaceutics**, Amsterdã, v. 242, n. 1–2, p. 121–128, Aug. 2002. DOI: 10.1016/S0378-5173(02)00180-1. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378517302001801?via%3Dihub>. Acesso em: 02 ago. 2025.

NANDY, A. *et al.* Microencapsulation of retinyl palmitate by melt dispersion for cosmetic application. **Journal of Microencapsulation**, Londres, v. 37, n. 3, p. 205–219, Feb. 2020. DOI: 10.1080/02652048.2020.1720029.

Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02652048.2020.1720029>. Acesso em: 02 ago. 2025.

NICHITOI, M. M. *et al.* Polyphenolics profile effects upon the antioxidant and antimicrobial activity of propolis extracts. **Scientific Reports**, Londres, v. 11, n. 1, p. 1–12, Oct. 2021. DOI: 10.1038/S41598-021-97130-9.

Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-021-97130-9>. Acesso em: 18 nov. 2025.

OKURO, P. K.; JUNIOR, F. E. M.; TRINDADE, C. S. F. Technological challenges for spray chilling encapsulation of functional food ingredients. **Food Technology and Biotechnology**, Zagreb, n. 171, p. 1–5, Mar. 2013. Disponível em: <https://hrcak.srce.hr/file/153908>. Acesso em: 12 fev. 2024.

OLIVEIRA, F. I. S. de *et al.* From Innovation to Market: An Analysis of the Propolis Production Chain. In: FERNANDES, G. W. (ed.). **Baccharis: from evolutionary and ecological aspects to social uses and medicinal applications**. Cham: Springer International Publishing, Amsterdã, Feb. 2021. p. 547–564. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-83511-8_23. Acesso em: 23 mar. 2023.

- OLIVEIRA, M. F. S. *et al.* Potential use of red hibiscus flower extract for the production of spray-chilled microparticles: Characterization, stability, and bioaccessibility in vitro of anthocyanins. **Food Research International**, Amsterdã, v. 174, p. 113570, Dec. 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996923011183?via%3Dihub>. Acesso em: 7 jan. 2025.
- ORIANI, V. B. *et al.* Solid lipid microparticles produced by spray chilling technique to deliver ginger oleoresin: Structure and compound retention. **Food Research International**, Amsterdã, v. 80, p. 41–49, Feb. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996915302866?via%3Dihub>. Acesso em: 18 ago. 2023.
- PAROLIA, A. *et al.* A comparative histological analysis of human pulp following direct pulp capping with Propolis, mineral trioxide aggregate and Dycal. **Australian Dental Journal**, Sydney, v. 55, n. 1, p. 59–64, Mar. 2010. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1834-7819.2009.01179.x>. Acesso em: 5 mar. 2024.
- PASUPULETI, V. R. *et al.* Honey, Propolis, and Royal Jelly: A Comprehensive Review of Their Biological Actions and Health Benefits. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, Hoboken, v. 2017, p. 1–21, July. 2017. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2017/1259510>. Acesso em: 17 jan. 2025.
- PAUCAR, O. C. *et al.* Production by spray chilling and characterization of solid lipid microparticles loaded with vitamin D3. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 100, p. 344–350, Oct. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960308516300943?via%3Dihub>. Acesso em: 12 fev. 2024.
- PELLATI, F. *et al.* An efficient chemical analysis of phenolic acids and flavonoids in raw propolis by microwave-assisted extraction combined with high-performance liquid chromatography using the fused-core technology. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Amsterdã, v. 81–82, p. 126–132, July/Aug. 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0731708513001489?via%3Dihub>. Acesso em: 19 jan. 2023.
- PINHO, S. C.; SILVA, J. C. da. Viability of the microencapsulation of a casein hydrolysate in lipid microparticles of cupuacu butter and stearic acid. **International Journal of Food Studies**, Áustria, v. 2, n. 1, p. 48–59, apr. 2013. Disponível em: <https://www.iseki-food-ejournal.com/article/121>. Acesso em: 9 mar. 2024.
- POBIEGA, K.; KRAŚNIEWSKA, K.; GNIEWOSZ, M. Application of propolis in antimicrobial and antioxidative protection of food quality – A review. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 83, p. 53–62, Jan. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924224418303807?via%3Dihub>. Acesso em: 3 fev. 2025.

PRATES-VALÉRIO, P.; CELAYETA, J. M. F.; CREN, E. C. Quality Parameters of Mechanically Extracted Edible Macauba Oils (*Acrocomia aculeata*) for Potential Food and Alternative Industrial Feedstock Application. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 121, n. 5, p. 1800329, Mar. 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejlt.201800329>. Acesso em: 8 jan. 2023.

PREMJIT, Y. *et al.* Current trends in flavor encapsulation: A comprehensive review of emerging encapsulation techniques, flavour release, and mathematical modelling. **Food Research International**, Amsterdã, v. 151, p. 110879, Jan. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0963996921007791?via%3Dihub>. Acesso em: 26 fev. 2024.

PAROLIA, A. *et al.* A comparative histological analysis of human pulp following direct pulp capping with Propolis, mineral trioxide aggregate and Dycal. **Australian Dental Journal**, Sydney, v. 55, n. 1, p. 59–64, Mar. 2010. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1834-7819.2009.01179.x>. Acesso em: 11 mar. 2024.

PASUPULETI, V. R.; SAMMUGAM, L.; RAMESH, N.; GAN, S. H. Honey, Propolis, and Royal Jelly: A Comprehensive Review of Their Biological Actions and Health Benefits. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, Hoboken, v. 2017, p. 1–21, July. 2017. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2017/1259510>. Acesso em: 18 fev. 2025.

PAUCAR, O. C. *et al.* Production by spray chilling and characterization of solid lipid microparticles loaded with vitamin D3. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 100, p. 344–350, Oct. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960308516300943?via%3Dihub>. Acesso em: 8 jan. 2024.

PELLATI, F.; PRENCIPE, F. P.; BERTELLI, D.; BENVENUTI, S. An efficient chemical analysis of phenolic acids and flavonoids in raw propolis by microwave-assisted extraction combined with high-performance liquid chromatography using the fused-core technology. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Amsterdã, v. 81–82, p. 126–132, July/Aug. 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0731708513001489?via%3Dihub>. Acesso em: 5 fev. 2023.

PINHO, S. C.; SILVA, J. C. da. Viability of the microencapsulation of a casein hydrolysate in lipid microparticles of cupuacu butter and stearic acid. **International Journal of Food Studies**, Áustria, v. 2, n. 1, p. 48–59, Apr. 2013. Disponível em: <https://www.iseki-food-ejournal.com/article/121>. Acesso em: 18 mar. 2024.

POBIEGA, K.; KRAŚNIEWSKA, K.; GNIEWOSZ, M. Application of propolis in antimicrobial and antioxidative protection of food quality – A review. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 83, p. 53–62, Jan. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924224418303807?via%3Dihub>. Acesso em: 2 fev. 2025.

PRATES-VALÉRIO, P.; CELAYETA, J. M. F.; CREN, E. C. Quality Parameters of Mechanically Extracted Edible Macauba Oils (*Acrocomia aculeata*) for Potential Food and Alternative Industrial Feedstock Application. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 121, n. 5, p. 1800329, Mar. 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejlt.201800329>. Acesso em: 12 jan. 2023.

PREMJIT, Y. *et al.* Current trends in flavor encapsulation: A comprehensive review of emerging encapsulation techniques, flavour release, and mathematical modelling. **Food Research International**, Amsterdã, v. 151, p. 110879, Jan. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0963996921007791?via%3Dihub>. Acesso em: 27 mar. 2025.

RAHMAN, O. U. *et al.* Lignin nanoparticles: Synthesis, characterization and corrosion protection performance. **New Journal of Chemistry**, Cambridge, v. 42, n. 5, p. 3415–3425, Jan. 2018. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/nj/c7nj04103a>. Acesso em: 16 set. 2023.

RAMLÍ, N. A. *et al.* Physicochemical characteristics of liposome encapsulation of stingless bees' propolis. **Heliyon**, Cambridge, v. 7, n. 4, e06649, apr. 2021. Disponível em: [https://www.cell.com/heliyon/fulltext/S2405-8440\(21\)00752-0?_returnURL=https%3A%2F%2Flinkinghub.elsevier.com%2Fretrieve%2Fpii%2FS2405844021007520%3Fshowall%3Dtrue](https://www.cell.com/heliyon/fulltext/S2405-8440(21)00752-0?_returnURL=https%3A%2F%2Flinkinghub.elsevier.com%2Fretrieve%2Fpii%2FS2405844021007520%3Fshowall%3Dtrue). Acesso em: 06 out. 2023.

RIBEIRO, M. M.; ARELLANO, D. B.; GROSSO, C. R. F. The effect of adding oleic acid in the production of stearic acid lipid microparticles with a hydrophilic core by a spray-cooling process. **Food Research International**, Amsterdã, v. 47, n. 1, p. 38–44, June. 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0963996912000415?via%3Dihub>. Acesso em: 27 fev. 2025.

RIPARI, N. *et al.* Propolis antiviral and immunomodulatory activity: a review and perspectives for COVID-19 treatment. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, Oxford, v. 73, n. 3, p. 281–299, Mar. 2021. Disponível em: <https://academic.oup.com/jpp/article/73/3/281/6131336>. Acesso em: 03 fev. 2023.

ROJCZYK, E. *et al.* Historical and modern research on propolis and its application in wound healing and other fields of medicine and contributions by Polish studies. **Journal of Ethnopharmacology**, Limerick, v. 262, p. 113159, Nov. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378874120330415?via%3Dihub>. Acesso em: 11 jan. 2025.

SAGIRI, S. S. *et al.* Stearic acid based oleogels: A study on the molecular, thermal and mechanical properties. **Materials Science and Engineering C**, Amsterdã, v. 48, p. 688–699, Mar. 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493114008169?via%3Dihub>. Acesso em: 30 jun. 2023.

SAIFULLAH, M. *et al.* Micro and nano encapsulation, retention and controlled release of flavor and aroma compounds: A critical review. **Trends in Food Science & Technology**, Amsterdã, v. 86, p. 230–251, apr. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924224417307677?via%3Dihub>. Acesso em: 02 set. 2023.

SALGUEIRO, F. B.; CASTRO, R. N. Comparação entre a composição química e capacidade antioxidante de diferentes extratos de própolis verde#. **Química Nova**, São Paulo, v. 39, n. 10, p. 1192–1199, Maio. 2016. Disponível em: <https://quimicanova.s bq.org.br/pdf/AR20160202>. Acesso em: 22 ago. 2023.

SANTOS, M. S. *et al.* Rheological and sensorial evaluation of yogurt incorporated with red propolis. **Journal of Food Science and Technology**, Nova Délhi, v. 57, n. 3, p. 1080–1089, Nov. 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13197-019-04142-5>. Acesso em: 16 nov. 2023.

SCORZA, C. A. *et al.* Propolis and coronavirus disease 2019 (COVID-19): Lessons from nature. **Complementary Therapies in Clinical Practice**, Londres, v. 41, p. 101227, Nov. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1744388120311026?via%3Dihub>. Acesso em: 20 ago. 2024.

SEVERINO, P. *et al.* Polymorphism, crystallinity and hydrophilic–lipophilic balance of stearic acid and stearic acid–capric/caprylic triglyceride matrices for production of stable nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, Amsterdã, v. 86, n. 1, p. 125–130, Aug. 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927776511001743?via%3Dihub>. Acesso em: 13 out. 2024.

SFORCIN, J. M.; ORSI, R. O.; BANKOVA, V. Effect of propolis, some isolated compounds and its source plant on antibody production. **Journal of Ethnopharmacology**, Limerick, v. 98, n. 3, p. 301–305, Apr. 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378874105001108?via%3Dihub>. Acesso em: 19 jul. 2024.

SHAKOURY, N. *et al.* Encapsulation of propolis extract in whey protein nanoparticles. **LWT**, Amsterdã, v. 158, p. 113138, mar, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643822000731?via%3Dihub>. Acesso em: 08 nov. 2024

SHIMIZU, Y.; SUZUKI, T. Brazilian propolis extract reduces intestinal barrier defects and inflammation in a colitic mouse model. **Nutrition Research**, Amsterdã, v. 69, p. 30–41, Sept. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0271531719303914?via%3Dihub>. Acesso em: 21 fev. 2024.

SHISHIR, M. R. I.; XIE, L.; SUN, C.; ZHENG, X.; CHEN, W. Advances in micro and nano-encapsulation of bioactive compounds using biopolymer and lipid-based transporters. **Trends in Food Science & Technology**, Londres, v. 78, p. 34–60, Aug. 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092422441730777X>. Acesso em: 3 mar. 2024.

SILVA, R. B. *et al.* “Macaíba,” an emerging oil crop: Nutritional evaluation of the pulp and kernel fruits from semi-arid and coastal zone of northeast Brazil. **Journal of Agronomy and Crop Science**, Hoboken, v. 207, n. 1, p. 139–147, Sept. 2021. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jac.12435>. Acesso em: 22 jan. 2024.

SILVA, M. P. *et al.* Production and characterization of solid lipid microparticles loaded with guaraná (*Paullinia cupana*) seed extract. **Food Research International**, Amsterdã, v. 123, p. 144–152, Sept. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096399691930287X?via%3Dihub>. Acesso em: 03 fev. 2025.

SOLEIMANIAN, Y. *et al.* Formulation and characterization of novel nanostructured lipid carriers made from beeswax, propolis wax and pomegranate seed oil. **Food Chemistry**, Reino Unido, v. 244, p. 83–92, apr. 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814617316394?via%3Dihub>. Acesso em: 18 mar. 2023.

SOUZA, F. G. *et al.* Brazilian fruits of *Arecaceae* family: An overview of some representatives with promising food, therapeutic and industrial applications. **Food Research International**, Amsterdã, v. 138, Part A, 109690, Dec. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996920307158?via%3Dihub>. Acesso em: 14 mar. 2024.

ŠTURM, L.; *et al.* Encapsulation of non-dewaxed propolis by freeze-drying and spray-drying using gum Arabic, maltodextrin and inulin as coating materials. **Food and Bioprocess Processing**, Londres, v. 116, p. 196–211, July. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960308519301853?via%3Dihub>. Acesso em: 11 fev. 2025.

SUN, Y.; YANG, L.; LU, X.; HE, C. Biodegradable and renewable poly(lactide)-lignin composites: Synthesis, interface and toughening mechanism. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 3, n. 7, p. 3699–3709, Dec. 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ta/c4ta05991c>. Acesso em: 27 jan. 2023.

ŠURAN, J. *et al.* Propolis extract and its bioactive compounds—From traditional to modern extraction technologies. **Molecules**, Basel, v. 26, n. 10, p. 2930, May. 2021. DOI: 10.3390/molecules26102930. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/26/10/2930>. Acesso em: 06 mar. 2025.

TAVARES, L. *et al.* Propolis: Encapsulation and application in the food and pharmaceutical industries. **Trends in Food Science & Technology**, Amsterdã, v. 127, p. 169–180, Sept. 2022. DOI:10.1016/J.TIFS.2022.06.003. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/26/10/2930>. Acesso em: 19 jan. 2024.

TCHOLAKOVA, S. *et al.* Emulsification in turbulent flow: 3. Daughter drop-size distribution. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 310, n. 2, p. 570–589, June. 2007. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.01.097. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979707001646?via%3Dihub>. Acesso em: 15 fev. 2023.

ÜNER, M. *et al.* A new approach for preparing a controlled release ketoprofen tablets by using beeswax. **Il Farmaco**, Amsterdam, v. 60, n. 1, p. 27–31, Jan. 2005. DOI:10.1016/j.farmac.2004.08.008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0014827X0400196X?via%3Dihub>. Acesso em: 30 mar. 2024.

WIECZOREK, P. P. *et al.* Chemical variability and pharmacological potential of propolis as a source for the development of new pharmaceutical products. **Molecules**, Basel, v. 27, n. 5, p. 1600, Feb. 2022. DOI: 10.3390/MOLECULES27051600. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/27/5/1600>. Acesso em: 10 jan. 2024.

YIN, Y.; CADWALLADER, K. R. Spray-chilling encapsulation of 2-acetyl-1-pyrroline zinc chloride complex using hydrophobic materials: Feasibility and characterization of microcapsules. **Food Chemistry**, Barking, v. 265, p. 173–181, Nov. 2018. DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2018.05.079. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814618308902?via%3Dihub>. Acesso em: 28 fev. 2025.

ZHANG, Y.; NAEBE, M. Lignin: A review on structure, properties, and applications as a light-colored UV absorber. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, Washington, v. 9, n. 4, p. 1427–1442, Jan. 2021. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c06998. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.0c06998>. Acesso em: 03 mar. 2023.

ZHONG-YONG, L. U. O. *et al.* The impact of propolis supplementation on inflammatory biomarkers: A meta-analysis and systematic review of randomized controlled clinical trials. **Prostaglandins & Other Lipid Mediators**, Nova York, v. 175, 106915, Dec. 2024. DOI: 10.1016/J.PROSTAGLANDINS.2024.106915. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1098882324001096?via%3Dihub>. Acesso em: 07 fev. 2025.

ZULHENDRI, F. *et al.* Recent update on the anti-inflammatory activities of propolis. **Molecules**, Basel, v. 27, n. 23, p. 8473, Dec. 2022. DOI: 10.3390/MOLECULES27238473. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/27/23/8473>. Acesso em: 25 jan. 2024.

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

ARTIGO 1 - ENHANCING GREEN PROPOLIS STABILITY: INNOVATIVE LIPID ENCAPSULATION VIA MELT EMULSIFICATION FOR THE FOOD INDUSTRY

Elaborado de acordo com as normas do periódico Food Research International

Abstract

Propolis is widely recognized for its health benefits, but its strong odor and intense flavor limit acceptance. Encapsulation in lipid matrices combining different lipids, offers an effective solution and broaden its application in functional foods. In this study, macauba pulp (MPO) and kernel (MKO) oils were incorporated into a stearic acid (SA) matrix to encapsulate concentrated green propolis extract (CPE) using melt emulsification technique. The microparticles were characterized for morphological, chemical, physical, and thermal properties, encapsulation efficiency (EE), antioxidant activity, and stability during storage. All treatments exhibited an average EE of 66%, showing spherical or irregular shapes and defined β' crystals peaks, which are ideal for lipid carriers. Although the incorporation of unsaturated lipids reduced the crystallinity and melting temperature of microparticles, it remained above 50°C and solid fat content (99%-73% at 45°C), indicating thermal stability. The FTIR analysis revealed no novel interactions among the components, preserving the original SA structure. The total phenol content (TPC) ranged from 7.10 to 4.25 mg GAE/g, and antioxidant activity ranged from 82.05 to 101.20 $\mu\text{mol TE/g}$. The retention of TPC was influenced by water activity (0.433 - 0.613) and EE, with SA100 providing the best protection throughout storage. In conclusion, melt emulsification technique with macauba oils as carriers for green propolis microparticle, shows strong potential for functional food that undergo moderate heat treatments. Future studies should optimize the bioactive/wall material ratio, surfactant concentration, and process parameters to improve EE and storage stability.

Keywords: Structured Lipids; Encapsulation, melt-emulsification, stearic acid, macauba oil, green propolis.

1. Introduction

The growing demand for foods with nutritional benefits and immune health support has driven the food industry to incorporate bioactive natural ingredients into products (Pereira et al., 2024). Among these, propolis is substance rich in flavonoids, terpenes, and aromatic compounds, which confer antimicrobial, anti-inflammatory, antioxidant, and immunomodulatory properties to the extract (Anjum et al., 2019; Irigoiti et al., 2021; Magnavacca et al., 2022; Pellati et al., 2013). In Brazil, particularly in the southeastern region, green propolis accounts for approximately 70% of national production, making it a highly relevant product (Franchin et al., 2018).

In the pharmaceutical and cosmetic industries, products containing propolis are widely marketed. However, the use of propolis in food applications remains limited due to its intense aroma, bitter taste, and the presence of photosensitive compounds that can degrade under processing conditions, reducing the absorption and bioactivity of polyphenols (Irigoiti et al., 2021). Furthermore, direct consumption of propolis extract results in low bioavailability, as they may degrade in the acidic gastric environment, limiting their therapeutic effects (Boufadi et al., 2018; Cutrim et al., 2019).

Microencapsulation has emerged as a promising strategy to overcome these limitations, protecting bioactive compounds from adverse conditions while enhancing their stability and controlled release (Mendez-Pfeiffer et al., 2021). In the literature, various microencapsulation techniques have been investigated for propolis encapsulation, with the most relevant being spray drying, coacervation, spray chilling, and melt emulsification (Irigoiti et al., 2021). Among these methods, melt emulsification (ME) stands out for its simplicity and efficiency. It involves dispersing a molten lipid phase containing the active compound into a heated aqueous phase with surfactants under agitation, followed by cooling to solidify the lipid matrix and entrap the bioactive compound (Fanselow et al., 2016; Lindner et al., 2018; Nandy et al., 2020).

Studies employing the melt emulsification technique for active compound encapsulation have shown that surfactant concentration significantly influencing particle efficiency and size (Carvalho et al., 2021; Nandy et al., 2020). The average microparticle diameter significantly influences the products in which they are applied, as crystal size can directly impact sensory properties (Figueiredo et al., 2023). Recently, interest has shifted towards structured lipid carriers (SLC), which a binary mixture of solid and liquid lipids stabilized by a surfactant, that modify the crystalline organization, resulting in more amorphous and stable particles during

storage (Soleimanian et al., 2018). However, the choice of technique and carrier material ultimately depends on the intended application (Ramli et al., 2021).

In the food industry, various food-grade or GRAS (Generally Recognized As Safe) materials - such as oleic acid, stearic acid, waxes, or butters and emulsifiers - are employed to produce SLCs (Tamjidi et al., 2014). The addition of unsaturated lipids modifies the crystalline organization, favoring more amorphous structure and stable particles during storage, opening opportunities to explore unconventional lipids source (Soleimanian et al., 2018). Carrier lipids can solidify into different crystallization patterns during production, and X-ray diffraction can be used to identify polymorphic changes in the crystalline and amorphous aspects (Oliveira et al., 2023).

Macauba (*Acromia aculeata*) is a tropical America oil palm that produces fruits rich in valuable fatty acids, with distinct compositions: pulp oil (PO) and the kernel oil (KO), both with potential as alternatives to other commercial vegetable oils (Colombo et al., 2018; Lessa et al., 2022; Magalhães et al., 2020). Pulp oil have high content of unsaturated fatty acids (oleic, palmitic and linoleic), and kernel oil is predominantly composed of saturated fatty acids, mainly lauric, similar to those in coconut and palm kernel oils (Coimbra & Jorge, 2012; Del Río et al., 2016; Lieb et al., 2019; Magalhães et al., 2020; Prates-Valério et al., 2019).

Despite the numerous benefits of macauba oil, its potential as a wall material for encapsulation remains underexplored. The present study aimed to produce lipid microparticles containing green propolis extract by melt emulsification, using stearic acid and different proportions of macauba pulp and kernel oils as wall materials. The microparticles were characterized for thermal behavior, polymorphism, and physicochemical properties. The particles stability was investigated during storage at 25°C by phenolics and antioxidant activity retention for 90 days.

2. Material and Methods

2.1 Materials

Green propolis resin produced in the southeastern region of Minas Gerais (Lavras and São João del Rei, MG, Brazil), stearic acid (Êxodo Científica, SP, Brazil, melting point $64 \pm 1^\circ\text{C}$), oleic acid (Dinâmica, SP, Brazil, melting point $8.2 \pm 1^\circ\text{C}$), macauba pulp oil (melting point $-10^\circ \pm 1^\circ\text{C}$) and macauba kernel oil (melting point $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) extracted by bold pressing (Embrapa Agroenergia, DF). Tween 80 (Dinâmica, SP). All other reagents used were of analytical grade.

2.2 Experimental Design

The study was conducted using a completely randomized design (CRD) and divided into two phases. Initially, preliminary tests were carried out to evaluate the behavior of different proportions of saturated and unsaturated lipids in the formation of microparticles. It was observed that formulations containing more than 40% of unsaturated lipids - such as oleic acid, macauba pulp oil (MPO), or macauba kernel oil (MKO) - did not form stable and solid particles at room temperature ($25^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$), resulting in soft structures with poor mechanical integrity. Based on these observations, two ratios were defined for the experimental design: 80:20 and 60:40 (w/w) of stearic acid to unsaturated lipid. These proportions were selected to allow the incorporation of functional liquid lipids while preserving the structural and thermal stability of the microparticles. The formulations tested in this study are presented in Table 1. In the second phase, the stability of the particles was evaluated over time by monitoring antioxidant activity and total phenolic content at intervals of 0, 15, 30, 60, and 90 days. Crystallinity was measured on day 0 and after 90 days. The concentration of propolis extract was maintained at a fixed level of 25% (v/v) in the formulation.

Table 1: Formulations and treatment identifications using stearic acid (SA), oleic acid (OA), macauba pulp oil (MPO) and macauba kernel oil (MKO), % m/m.

Tratament	SA (%)	OA (%)	MKO (%)	MPO (%)
SA100	100	-	-	-
SA80:OA20	80	20	-	-
SA60:OA40	60	40	-	-
SA80:MKO20	80	-	20	-
SA60:MKO40	60	-	40	-
SA80:MPO20	80	-	-	20
SA60:MPO40	60	-	-	40

2.3. Extraction of active compounds from propolis extract

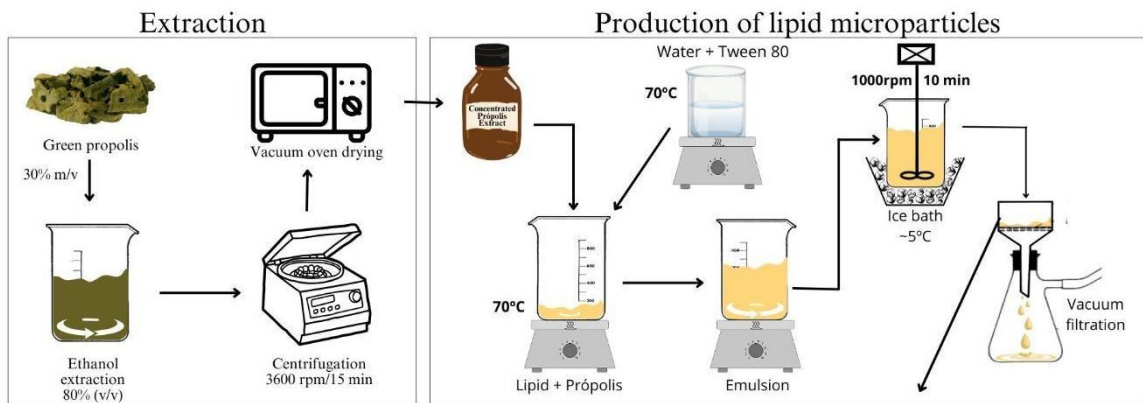
The ethanolic extract of propolis was prepared following the methods described by Cavalaro et al. (2019) and Gomes Sá et al. (2023), with modifications. Raw propolis was frozen at -18°C for 24 h, then homogenized (10 min) in a blender (Philips Walita, 5000 RI2242) to reduce particle size and increase the surface area for extraction. Subsequently, 30 g of propolis

was mixed with 100 mL of 80 % ethanol (v/v) and stirred (300 rpm) at room temperature ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) for 24 h, protected from light. The solution was then centrifuged at 3600 rpm for 15 min, and the supernatant was concentrated under vacuum (Tecnal TE-395) at 60°C for 4 h, up to 40% of the initial volume. The concentrated propolis extract (CPE) was stored in a refrigerator ($5 \pm 2^\circ\text{C}$) in amber glass bottles, protected from light, until further use.

2.4 Preparation of Microparticles by Melt Emulsification

Microparticles were produced using the melt emulsification (ME) technique, in which the lipid material (10 g) was melted at 70°C in the proportions described in **Table 1**. After the lipids were fully melted on the hot plate, 2.5 mL of CPE was added under magnetic stirring (750 rpm) for 10 min. Separately, Tween 80 (0,5 g) was dissolved in 100 mL of water at 70°C . The aqueous phase (water + tween 80) was poured into the lipid-active phase under constant stirring (600 rpm) for 10 min (Fig. 1) to homogenize the emulsified system. The resulting emulsion was cooled in an ice bath (5°C) with mechanical stirring (1000 rpm, 10 min) to solidify the lipid particles. The microparticles were collected by vacuum filtration using 80 g/m^2 filter paper (Unifil, Germany) and dried in a desiccator for three days (final moisture $< 6\%$). The resulting powders were stored at $-18^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ until further use.

Figure 1: Illustrative diagram of the microparticle preparation methodology.



2.5 Microparticle Characterization

2.5.1 Physical properties

2.5.1.1 Surface Morphology

Surface morphology was analyzed using scanning electron microscopy (LEO EVO40 XVP, Carl Zeiss). Powdered samples were fixed on a double-sided carbon tape on aluminum stubs. Subsequently, all samples were gold-coated to improve conductivity and examined under an acceleration voltage of 15 kV with magnifications of 250x, 500x e 1000x

2.5.1.2 Average diameter and polydispersity index

The Brouckere mean diameter ($D_{[4,3]}$) and polydispersity index (Span) of the powdered particles were determined using laser diffraction (Mastersizer 3000E, Malvern Instruments, Worcestershire, UK). For better particle dispersion, the samples (0.1 mg/mL) were pre-dispersed in 60 mL of aqueous Tween 80 solution (0.5% w/v) under magnetic stirring (450 rpm, 10 min). Tween 80 was used to facilitate wetting and reduce agglomeration. The mixture was then sonicated (Ultrasound Digital Sonifier, Model 450 – Branson Ultrasonics Corporation, Brookfield, USA) at 40% amplitude (200W) for 1 min, using a probe (\varnothing 13 mm) immersed 24 mm into the liquid (Antonio et al., 2021). The dispersions were measured by dilution in the water of the measurement cell, with an obscuration rate of 10%, and the size parameters were calculated using the Fraunhofer approximation in triplicate. The mean particle diameter was expressed by the volume-based median diameter (D_{50}), average particle size weighted by volume ($D_{[4,3]}$) and particle size distribution width by Span, according to Eqs (1) and (2), respectively.

$$D_{[4,3]} = \frac{\sum(d_i^4 \cdot n_i)}{\sum(d_i^3 \cdot n_i)} \quad (1)$$

$$Span = \frac{(D_{90} - D_{10})}{D_{50}} \quad (2)$$

Where, d_i it the particle diameter (μm), n_i is the dimensionless number of particles between two consecutive diameters. Span is the polydispersity index (PDI), and the variables D_{90} and D_{10} are particle diameters (μm) at 10%, 50% and 90% cumulative volume, respectively.

2.5.2 Thermal analysis

The thermal behavior of the samples was determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC) using a modulated DSC 2920 thermal analyzer (TA Instruments, New Castle, Delaware, USA). The samples (5-10 mg) were weighed in aluminum pans and heated from 25 to 80 °C at a constant rate of 10 °C/min (Figueiredo et al., 2023; Sorita et al., 2021). The graphs were generated using Origin software, allowing the evaluation of melting temperature (T_m) and melting enthalpy (ΔH_m) and the construction of the solid lipid content (SLC) curve at 45 °C (Madureira et al., 2015; Magalhães et al., 2020).

2.5.3 X-ray diffraction

The samples were analyzed using an X-ray diffractometer (XRD-6000, Shimadzu, Kyoto, Japan) to evaluate the crystalline structure of the lipids, using a graphite crystal as a monochromator with copper radiation ($\text{Cu-K}\alpha$) at 40 kV and 35 mA. Data were collected at room temperature over a 2θ angle range of 4 to 70°, with a scan speed of 1°/min (Jansen-Alves et al., 2019; Sorita et al., 2021). XRD analysis was also performed to assess the aging process of microparticles and to understand the lipid crystallization process (Okuro et al., 2013). The graphs were generated using Origin 5.0 (Microcal Software, Inc., MA, USA), and the crystallinity index (CI) was calculated as the ratio between the total area and the area of the crystalline region.

2.5.4 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

FTIR analyses were performed on the base materials (concentrate propolis extract, stearic acid, macauba kernel oil, macauba pulp oil, oleic acid) and the formed microparticles. The analyses were conducted using a spectrometer (Jasco 4100, Tokyo, Japan) over a wavenumber range of 400 to 4000 cm^{-1} (resolution of 4 cm^{-1} and 64 scans), with an attenuated total reflectance (ATR) accessory at 45° using a zinc selenide crystal (Figueiredo et al., 2022; Sorita et al., 2021).

2.5.5 Extraction of encapsulated compounds

The extraction of phenolic and antioxidant compounds from the formed microparticles was performed according to Gomes Sá et al. (2023), with modifications. Initially, 0.5 g of

microparticles were mixed with 20 mL of ethanol (80% v/v) in vortex stirring (1 min) and heated in a water bath at 70°C for 10 min. The mixture was then cooled in a freezer for 1 h to precipitate the lipid material, followed by centrifugation at 3600 rpm for 10 min at 5 °C (Thermo Scientific, Megafuge 16R, USA). The supernatant was collected for the quantification of phenolic compounds and the evaluation of antioxidant activity, while the sedimented fat was discarded.

2.5.5.1 Determination of total phenolic compounds in microparticle

The supernatant obtained in section 2.5.5 was used to determine the total phenolic content using the Folin-Ciocalteu colorimetric method, as described by Figueiredo et al. (2022), Gomes Sá et al. (2023) e Jansen-Alves et al. (2019), with modifications. For the analysis, the supernatant was diluted at a 1:3 ratio with distilled water, and 2 mL of this dilution was added to 2.0 mL of Folin-Ciocalteu reagent (1:10) in a glass tube. After 5 min, 2.0 mL of sodium carbonate (4 % w/v) was added, and the mixture was left to stand in the dark for 1 h. The absorbance was measured at 740 nm using a UNICO 2800UV/VIS spectrophotometer (United Products & Instruments Inc., New Jersey, USA), and the quantification was performed using a gallic acid standard curve (30 – 500 µg/mL, $R^2=0.998$). The results were expressed as gallic acid equivalents (mg GAE/g).

2.5.5.2 Antioxidant activity

Antioxidant activity was assessed using the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) free radical scavenging method (Sigma-Aldrich, USA), as described by Jansen-Alves et al. (2019), with modifications. The extract obtained in section 2.5.5 was pipetted (1 mL) into glass tubes in triplicate, and 3.0 mL of ethanolic DPPH solution (0.3 mM) was added, followed by homogenization. After 1 h in the dark at room temperature ($25 \pm 2^\circ\text{C}$), the absorbance was measured at 517 nm using a UNICO 2800UV/VIS spectrophotometer (United Products & Instruments Inc., New Jersey, USA). Quantification was based on a calibration curve obtained using Trolox ($y = -0.0005x + 0.4564$, $R^2 = 0.9978$), and the results were expressed as µmol Trolox/g of dry sample weight.

2.5.6 Moisture content and water activity (a_w)

Moisture content was determined using an infrared halogen moisture analyzer (IV3100, Gehaka, Uberaba, Brazil), expressed as a percentage on a dry basis at 105°C, with an auto-dry rate of 0.10 %/min. Water activity (a_w) was measured using a dew point hygrometer (Aqualab 4TE - Decagon, Washington, USA) at $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

2.5.7 Encapsulation efficiency

Encapsulation efficiency (EE) was determined by evaluating the total phenolic content in the particles relative to the unencapsulated phenolics retained on the surface (Jansen-Alves et al., 2019b). To determine the unencapsulated total phenolic compounds, 0.5 g of microparticles was mixed with 20 mL of ethanol in a Falcon tube, vortexed for 1 min to wash off the unencapsulated phenolic compounds and then centrifuged at 3600 rpm for 10 min at 25 °C (Gomes Sá et al., 2023; Jansen-Alves et al., 2019). After separation, 2 mL of the supernatant was collected for total phenolic analysis as described in section 2.5.5. The remaining volume (18 mL) was subjected to heating for the extraction of the encapsulated phenolics, as described in section 2.5.5. The results were expressed as a percentage of total phenolic content and were calculated according to Eq. (3), where TPC represent the total phenolics compounds and SPC represents the surface phenolics compounds.

$$EE (\%) = \frac{(TPC-SPC)}{TPC} \times 100 \quad (3)$$

2.5.8 Stability evaluation during storage

To evaluate the stability of the encapsulation systems in protecting the phenolic compounds of propolis, the produced microparticles were stored in hermetically sealed glass jars and placed in a BOD incubator (Tecnal TE-371) at $25 \pm 2^\circ\text{C}$ for 90 days. The monitored parameters included antioxidant activity and total phenolic content.

2.5.8 Statistical analysis

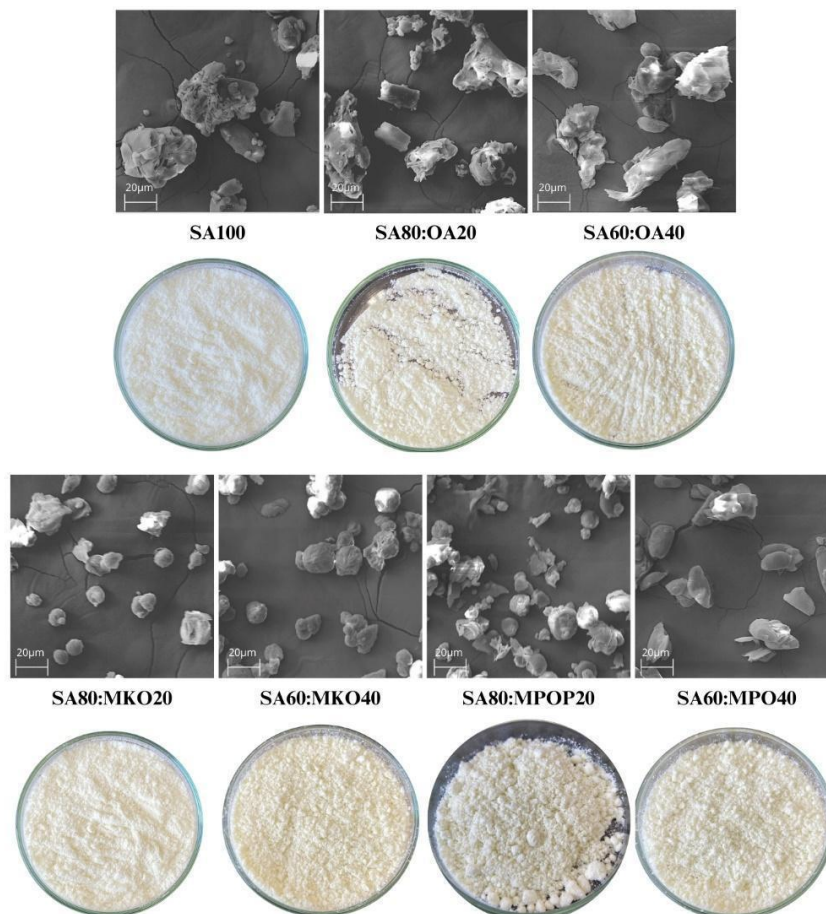
The data obtained were analyzed using analysis of variance (ANOVA) and the Tukey test at a 5% significance level, using free software SISVAR® 5.8 (Ferreira, 2011).

3 Results and Discussion

3.1 Surface morphology and particle size of the microparticles

The micrographs revealed the samples containing propolis exhibited both spherical and irregularly shaped particles (Fig 2). The same way, Nandy et al. (2020) also found non-uniform particles prepared by melt dispersion. The size and shape observed in particles surface morphology could be attributed to the processing conditions, such as stirring speed and time, cooling rate and surfactant concentration (Carvalho et al., 2021; Fanselow et al., 2016).

Figure 2: Micrographs of microparticles containing only stearic acid (SA) and the different combinations of stearic acid with macauba oils at 500x magnification, along with images showing the appearance of the obtained microparticles.



SA: stearic acid, OA: oleic acid, MKO: macauba kernel oil, MPO: macauba pulp oil.

The shear rate during stirring promotes droplet elongation and rupture, leading to smaller microparticles after cooling (Nandy et al., 2020). Rapid cooling of the material can

promote vitreous and disordered solidification precisely during this rupture process, which may have contributed to the irregular or elongated microparticles observed. Moreover, accelerated cooling and subsequent lipid solidification may encourage coalescence, preventing droplet breakup and favoring aggregate formation, as the droplets instead of rupturing (Fanselow et al., 2016). Another influencing factor is the addition of an emulsifier, which lowers droplet surface tension, promoting more uniform particle sizes. (Carvalho et al., 2021), reported significant aggregation when producing ascorbic acid particles with palmitic acid, stearic acid, oleic acid, and linoleic acid as carriers without surfactant, hindering proper dispersion. Therefore, further investigation into varying shear rates and surfactant concentrations may be necessary to optimize lipid dispersion in the aqueous phase.

The $D_{[4,3]}$, Span e D_{50} values are presented in Table 2, where it can be observed that different proportions of saturated and unsaturated lipids influence the characteristics of the particles

Table 2: Size properties, melting temperature (T_m), melting enthalpy (ΔH_m) and crystallinity index (CI) of the microparticles.

Amostra	$D_{[4,3]}$ (μm)	Span	D_{50}	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J/s)	CI (%)
SA100	71.00	2.72	51.40	61.85	25,52	58.15
SA80:OA20	54.30	4.88	27.80	57.32	12.55	46.15
SA60:OA40	68.90	2.32	55.00	52.20	10.46	28.91
SA80:MKO20	41.90	1.83	36.40	59.91	22,87	44.79
SA60:MKO40	99.40	1.68	86.40	55.56	14.48	28.88
SA80:MPO20	41.00	1.68	38.20	60.15	23.60	44.22
SA60:MPO40	139.00	3.35	87.70	55.74	7.64	30.98

SA: stearic acid, OA: oleic acid, MKO: macauba kernel oil, MPO: macauba pulp oil.

The particles produced with 20% macauba oil resulted in smaller particles with an average volume ($D_{[4,3]}$) of approximately 40,0 μm and D_{50} values, which represents the median particle diameter, were also comparatively lower. In contrast, formulation with 40% oil exhibited significantly higher D_{50} , corroborating the broader size distribution and higher ($D_{[4,3]}$). This shift in both median and volume-weighted diameters indicates that increasing the oil content not only promotes particle growth but also favors the formation of larger aggregates, likely due to delayed crystallization and coalescence phenomena. Macauba kernel oil has been

investigated as a structured lipid nanocarrier (SLN) for sunscreen, developed through high-pressure homogenization of the emulsion had an average size of 106–128 nm and a loading efficiency exceeding 80% (Procopio et al., 2018). Particle sizes ranging from 222.53 to 289.74 μm , was observed by (Gomes Sá et al., 2023) in red propolis particles obtained by spray chilling, where the larger sizes were unexpected and attributed to aggregation during laser diffraction measurements.

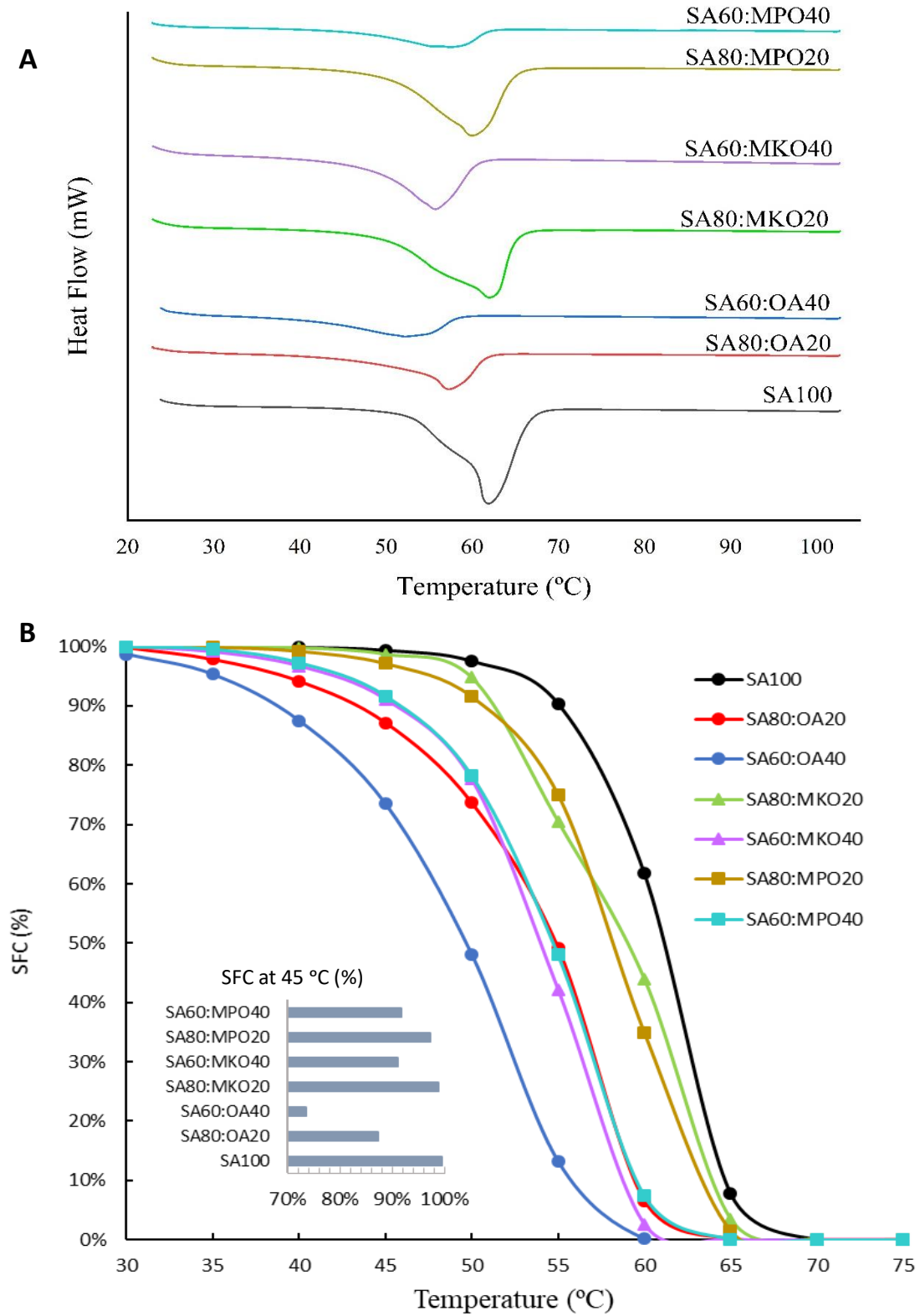
The higher oil content in the stearic acid matrix may slow down and hinder the recrystallization of particles, promoting their aggregation and coalescence, which results in larger and more heterogeneous particles (Sagiri et al., 2015). The presence of unsaturated fatty acids in lipid carriers produces imperfect crystals, improving lipid stability during storage (L. C. da Silva et al., 2022). Therefore, incorporating these macauba oils into a stearic acid matrix could lead to a less ordered crystalline arrangement, approaching an amorphous-like structure.

Another factor is that the polarity of the lipid, chain length, viscosity, and surfactant concentration influence the average particle size and its distribution (Lauterbach & Müller-Goymann, 2015). More polar lipids, due to the concentration of hydroxyl groups, make it difficult to stabilize the hydrophobic part of the surfactant. Additionally, lipids with lower melting points remain in a liquid state for longer during cooling, extending the surfactant's stabilization duration. As a result, the irregular accumulation of surfactants at the lipid interface promotes the coalescence and aggregation of some particles due to a shortage of surfactants at the interface or in the continuous phase (Helgason et al., 2008). Therefore, it is worthwhile to consider evaluating new variables to optimize the formation of lipid microparticles using macauba oils and stearic acid.

3.2 Thermal Analysis

The thermal properties of microparticles loaded with CPE are presented in Table 2 (represented by T_m and H_m values) and Fig. 3 (A) (melting thermograms), showing a single melting peak (T_m) from 50°C to 62°C for all the treatments. The pure stearic acid formulation (SA100) presented the highest melting temperature (61,85 °C) and enthalpy of fusion (25,52 J/s), indicating a more ordered crystalline structure that requires greater energy to transition into the molten phase. The incorporation of 20% oleic acid or macauba oils cause a slight decrease in melting temperature (ranging between 57,32 °C and 60,15 °C), while a more pronounced reduction observed for SA60:OA40 (52,20°C) due to its higher unsaturation level.

Figure 3: (A) Melting thermograms of the produced microparticles; (B) Solid fat content of microparticles with different concentrations of OA, MKO, and MPO.



SA: stearic acid, OA: oleic acid, MKO: macauba kernel oil, MPO: macauba pulp oil.

Increasing the oil proportion to 40% (SA60:MKO40 and SA60:MPO40) further decreased the melting temperature and led to broader melting endotherms, suggesting that higher content of unsaturated lipids disrupt the crystalline order and increased imperfections in the matrix (Oriani et al., 2016). These lattice defects lower the melting energy of the carriers, delaying the recrystallization of the solid lipid during the cooling process, which can lead to aggregation and larger particle sizes, as observed in this study (Wang et al., 2014).

This trend is further confirmed by the enthalpy of fusion (ΔH_m) values, which also decreased with higher proportions of unsaturated lipids, ranging from 12.55 J/s (SA80:OA20) to 23.60 J/s (SA80:MPO20) with 20% lipid incorporation, and decreasing further to 7.64 J/s in SA60:MPO40 when 40% of unsaturated lipids were used. Since ΔH_m is directly related to the balance between solid and liquid lipids, these findings align with the expected behavior of structured lipid systems, where increased unsaturation promotes a less structured crystalline matrix, ultimately leading to lower thermal stability (Figueiredo et al., 2023).

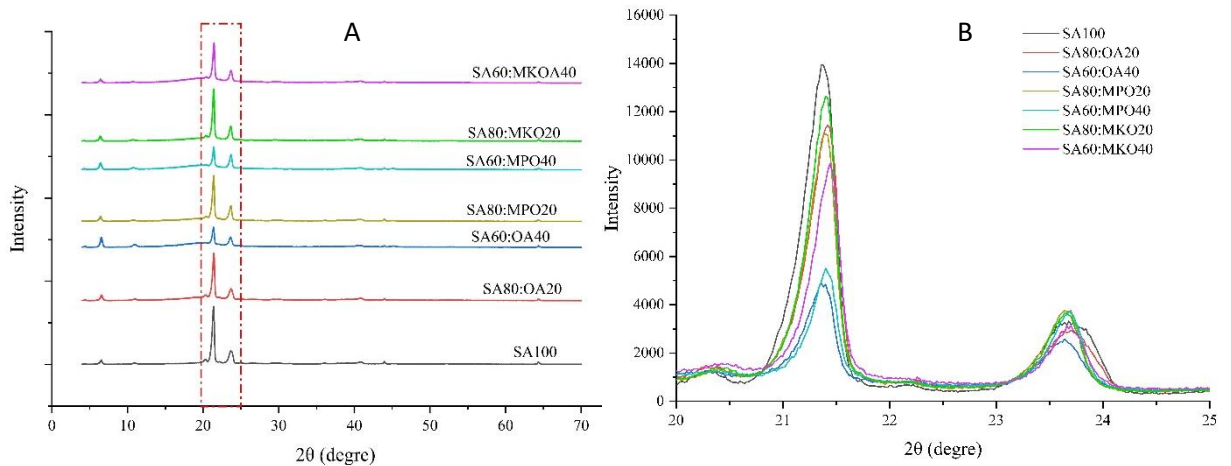
The solid fat content (SFC) provides a good indication of the overall behavior of a lipid and its mixtures by showing the percentage of fat present in solid form at a given temperature (Morselli Ribeiro et al., 2012). In Fig. 4 (B), it is observed that the SFC curves show a sharp decline between 55°C and 65°C, with complete melting at 70°C. At 45°C, the highest SFC was observed for SA100 (99%), followed by SA80:MKO20 (98,7%) and SA80:MPO20 (97,2%), while lowest values were recorded for SA60:OA40 (73,5%), which tend to melt more easily. These findings indicate that formulations containing higher proportions of solid (SA100 and SA80:MKO20) maintain a more structured crystalline matrix, suggesting more thermal stability for applications in food products that require moderate heat treatments, such as yogurt or similar emulsified matrices (Gruskiene et al., 2021; L. C. da Silva et al., 2022). Additionally, the melting profile observed is also suitable for supporting body temperature (36 – 37.5°C), for maintaining the physical structure after oral administration and effective transport of bioactive compounds (Fadini et al., 2021; M. P. Silva et al., 2019).

3.3 X ray diffraction (DRX)

The generated diffractograms are presented in Fig. 4, where all treatments showed similar diffraction patterns, with two main peaks around $2\theta = 21.4^\circ$ and $2\theta = 23.6^\circ$. These reflections indicate that the crystalline structure of SA was maintained (Kumar et al., 2020), aligns with characteristic peaks previously described by Alencar et al. (2023) and Dantas et al. (2018).

The distinct physical properties of each polymorphic form make understanding polymorphic behavior essential for applying these products in food systems (Lopes et al., 2015). According to Sagiri et al. (2015) the Bragg angles observed at $2\theta = 21.4^\circ$ and $2\theta = 23.6^\circ$ for SA correspond to average crystallite sizes of approximately 4.1Å and 3.7Å . Crystals characterized by two strong diffraction lines with lattice spacings of $4.0 - 3.7\text{Å}$ are classified as β' polymorphs (Sato, 2001). The β' polymorphic form is considered ideal for lipid carriers in food applications, as it provides balance between stability and functional performance, for being small and soft contributing to a more homogeneous texture without adversely affecting sensory properties (Fadini et al., 2021; Gomes et al., 2022; Paucar et al., 2016). This is consistent with the XRD diffractogram results for carnauba wax with olive oil (Su et al., 2022) and stearic acid with candelilla wax/peanut oil (Chaturvedi et al., 2023). Additionally, this crystalline structure corresponds to a geometric arrangement associated with the ease of incorporating active compounds due to numerous lattice defects (Procopio et al., 2018).

Figure 4: (A) X-ray diffraction patterns of the lipid microparticles and (B) Main peaks between 20° e 25° .



Legend: SA: stearic acid, OA: oleic acid, MKO: macauba kernel oil, MPO: macauba pulp oil.

When analyzing the crystallinity index (CI) (Table 2) a higher concentration of unsaturated lipids leads to a decrease in peak intensity and CI values, as was observed to the treatments SA40:OA40 (28,91) and SA60:MKO40 (28,88) when compared to SA100 (58,15). This reduction suggests that these systems require less energy for phase transition, as observed by lower melting enthalpy (ΔH_m) in DSC results. The double bonds in unsaturated molecules, arranged in a cis configuration, create a bent conformation that disrupts the molecular

organization of SA during nucleation and crystal growth, results in a disordered structure, reducing peak intensity (Müller et al., 2002; Oriani et al., 2016; Sagiri et al., 2015). This structural disorder can enhance encapsulation efficiency of bioactive, as a less crystalline matrix reduces the bioactive rejection during the solidification process (Nahum & Domb, 2021).

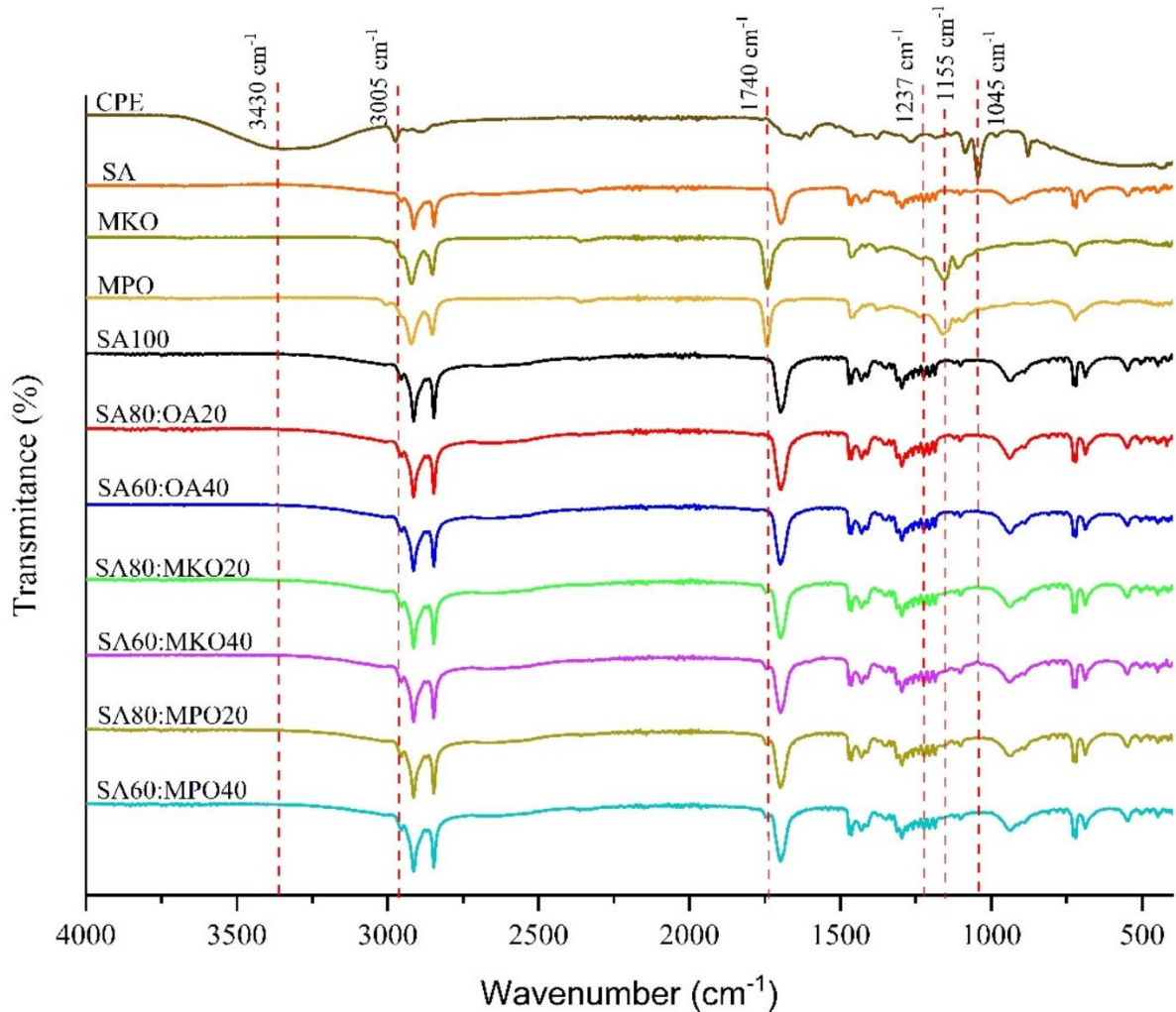
The findings align with previous studies, for example, Liu & Wu (2010) reported a similar decrease in crystallinity after adding corn oil to glyceryl palmitostearate for lutein encapsulation, while Pinho & Silva (2013) observed changes in the original crystalline arrangement upon incorporating 10% cupuaçu butter into SA matrices. A higher amount of liquid oil contributes to a more uniform and glossier surface, as well as a smoother texture, potentially improving the functional and sensory characteristics of the lipid-based microparticles (Figueiredo et al., 2023).

Overall, the XRD results indicate that the microparticles retained a stable β' polymorphic structure, even after incorporating unsaturated lipids. This polymorphic stability suggests that the particles will maintain their structural integrity over time, preventing undesired polymorphic transitions that could affect their functionality. However, formulations with lower CI values and increased lipid disorder (SA60:OA40 and SA60:MPO40) may be more prone to physical changes over prolonged storage or under certain thermal conditions. Further studies evaluating long-term stability and polymorphic transitions under different storage conditions could provide additional insights into the structural robustness of these microparticles.

3.4 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

The ATR-FTIR spectra of the samples are shown in Fig. 5. In general, the spectra are quite similar and exhibit characteristic peaks of functional groups common to stearic acid and macauba oils.

Figure 5: FTIR spectra of concentrated propolis extract (CPE), stearic acid (SA), macauba pulp oil (MPO) and kernel oil (MKO), and microparticles produced in different treatments.



Legend: CPE: concentrated propolis extract, SA: stearic acid, OA: oleic acid, MKO: macauba kernel oil, MPO: macauba pulp oil.

In the propolis spectrum, characteristic bands can be observed at 3430 cm^{-1} , which are related to the stretching vibrations of OH groups in alcohols and phenolic groups (Shahab-Navaei & Asoodeh, 2023). Encapsulation of different types of propolis were investigated by Andrade et al. (2018) by spray drying and found that the bands at 1515 cm^{-1} to 1683 cm^{-1} correspond to specific compounds in propolis extracts. The band at 1630 cm^{-1} , characteristic of C=O and C=C stretching in aromatic compounds, which correlates with some antioxidant compounds (probably flavonoids) (Andrade et al., 2018). The bands from 1084 to 1045 cm^{-1} correspond to ether, ester, alcohol, and carboxylic acid groups, which are related to the presence of polyphenols in propolis (Ligarda-Samanez et al., 2023). In the microcapsule spectra, the

polyphenol bands were less evident, possibly masked by the SA peaks, suggesting that the lipid carriers formed an external matrix surrounding the encapsulated propolis (Soleimanian et al., 2018).

In the macauba oil spectra, the band at 3005 cm^{-1} , which appears in the pulp oil but is less intensity in the kernel oil, can be attributed to CH stretching vibration typical of unsaturated fatty acids (Del Río et al., 2016). Another characteristic band appears at 1740 cm^{-1} , attributed to the presence of carboxylic acids in triglycerides, which was more evident in samples containing macauba oils (Figueiredo et al., 2022; Oriani et al., 2016). The peak around 1155 cm^{-1} and its band at 1237 cm^{-1} are fingerprints of single bond stretching of C-O in long-chain fatty acids (Zhang et al., 2013).

The FTIR spectra confirmed the structural integrity of the lipid carriers, with no evidence of new chemical bonds formed between the propolis extract and the lipid matrix, indicating a physical mixture rather than a chemical interaction. This same conclusion was found in the encapsulation of ginger oleoresin in a matrix of stearic acid and oleic acid (Oriani et al., 2016).

3.5 Encapsulation Efficiency, Total Phenolics and Antioxidant Activity

The encapsulation efficiency (EE) of the microparticle was calculated based on the surface and encapsulated polyphenol content (Table 3). The EE values ranged from 68,80% (SA60:MKO40) to 62,83% (SA100), with no significant differences observed among treatments, averaging 66.33%. Although the differences were not statistically significant, a slight trend was observed, where formulations containing unsaturated lipids contributed to enhance polyphenol retention when compared to those containing only stearic acid (SA100).

Table 3: Physicochemical properties of lipid microparticles by melt emulsification.

Sample	EE (%)	Antioxidant Activity ($\mu\text{mol Trolox/g}$)	Total Phenolics (mg AG/g)	Moisture (%)	Water activity (a_w)
SA100	62.83 ± 0.05^a	82.05 ± 0.02^b	7.10 ± 1.29^a	0.41 ± 0.05^a	$0.469 \pm 0.007^{a,b}$
SA80:OA20	68.00 ± 0.06^a	97.59 ± 0.03^a	$5.45 \pm 0.03^{b,c}$	0.55 ± 0.03^a	$0.448 \pm 0.005^{a,b}$
SA60:OA40	63.07 ± 0.04^a	101.20 ± 0.07^a	$6.35 \pm 0.07^{a,b}$	0.54 ± 0.09^a	0.587 ± 0.021^c

SA80:MKO20	68.16± 0.04 ^a	87.85 ± 0.03 ^b	5.23 ± 0.05 ^{b,c}	0.50 ± 0.16 ^a	0.436 ± 0.004 ^a
SA60:MKO40	68.80± 0.06 ^a	98.77 ± 0.02 ^a	6.14 ± 0.27 ^{a,b}	0.41 ± 0.02 ^a	0.433 ± 0.015 ^a
SA80:MPO20	68.08± 0.04 ^a	91.82 ± 0.03 ^b	4.25 ± 0.10 ^c	0.55 ± 0.01 ^a	0.480 ± 0.003 ^b
SA60:MPO40	65.42± 0.11 ^a	82.18 ± 0.06 ^b	5.12 ± 0.40 ^{b,c}	0.53 ± 0.13 ^a	0.618 ± 0.006 ^c

SA: stearic acid, OA: oleic acid, MKO: macauba kernel oil, MPO: macauba pulp oil. Means followed by the same letter do not differ significantly between themselves at a 5% probability level.

The presence of unsaturated lipids, particularly in SA60:MKO40 and SA80:OA20, may have increased molecular flexibility, allowing for better entrapment of polyphenols within the lipid matrix. However, this effect was not consistent across all treatments, indicating that encapsulation efficiency can be influenced by various factors, including lipid crystallinity, solubility of the active compounds, interactions between materials, the encapsulating agent, the liquid-to-solid lipid ratio, and the encapsulation method employed (Soleimanian et al., 2018).

The total phenolic content (TPC) and antioxidant activity (AA) were evaluated to assess the retention and functionality of bioactive compounds after encapsulation. TPC values ranged from 7.10 mg GAE/g (SA100) to 4.25 mg GAE/g (SA80:MPO20) (Table 3). These values are comparable to those found in the literature, where TPC values varied between 9 and 17 mg GAE/g for red propolis encapsulated by spray chilling (Gomes Sá et al., 2023) and between 1.76 and 6.13 mg GAE/g for peruvian propolis encapsulated by spray drying (Ligarda-Samanez et al., 2023).

The highest TPC observed in SA100, but the lowest EE%, which suggests that a significant portion of the polyphenols remained on the particle surface. This effect is consistent with its higher enthalpy, indicating a more crystalline and rigid structure that likely limited the diffusion and polyphenols retention. Variations in TPC depend not only on the propolis extract type but also on the encapsulation method and wall material used (Soleimanian et al., 2018).

According to Šuran et al. (2021), the presence of polyphenols with hydrophilic behavior (higher concentration of hydroxyl groups) or more lipophilic characteristics (fewer hydroxyl groups and longer alkyl chains) can affect the disposition of polyphenols at the oil phase interface and the hydrophilic portions of the surfactant (Pimentel-Moral et al., 2018). Polyphenols with greater solubility in the lipid medium may migrate to the still unsolidified outer layer during the cooling process (Kim et al., 2022). Therefore, since water is used as the dispersion medium in the melt emulsification encapsulation process, more hydrophilic phenolic

compounds may migrate to the aqueous phase, decreasing their concentration in the microparticles.

The AA varied between 82.05 $\mu\text{mol TE/g}$ (SA100) and 101.20 $\mu\text{mol TE/g}$ (SA60:OA40). Notably, SA60:OA40 exhibited the highest AA, despite not having the highest TPC. This indicates that the antioxidant capacity of the microparticles is not solely dependent on the total amount of phenolics retained but also on the chemical nature and bioavailability of the encapsulated compounds (Ligarda-Samanez et al., 2023). One possible explanation is that the greater proportion of liquid oil facilitated a more homogeneous distribution of polyphenols within the matrix, contributing to enhance their accessibility for radical scavenging and higher AA values (Šuran et al., 2021).

In summary, the relationship between TPC and AA suggests that the antioxidant potential of the microparticles is not solely dependent on the total amount of phenolics encapsulated but also on their structural organization within the lipid matrix. Future studies should focus on analyzing the diffusion dynamics of polyphenols during the solidification process and the role of lipid composition in enhancing encapsulation efficiency and antioxidant retention.

3.6 Moisture Content and Water Activity (a_w)

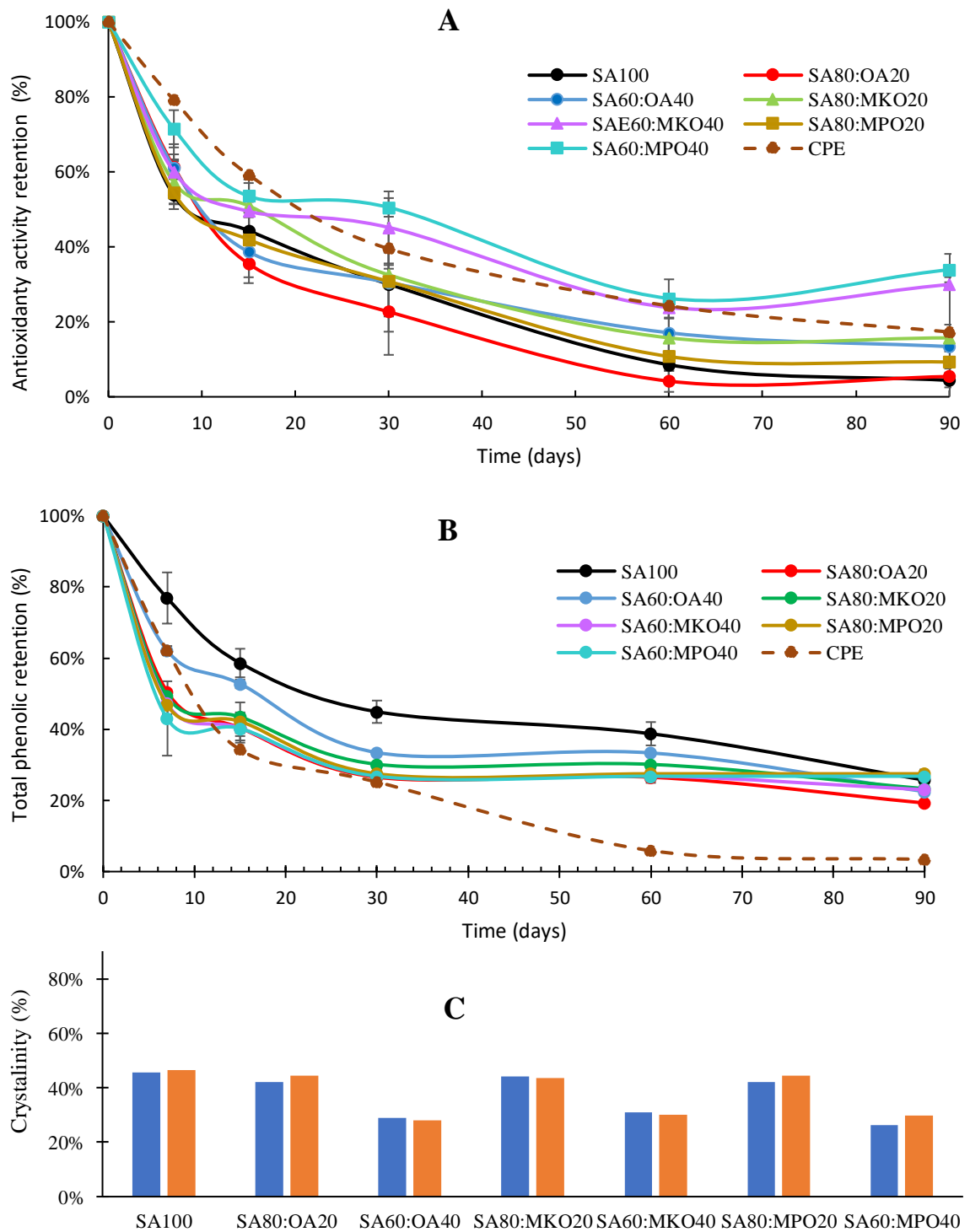
In this study, moisture content remained below 1%, while a_w ranged from 0.433 (SA60:MKO40) to 0.613 (SA60:MPO40) (Table 3). Even the sample with the highest a_w value (SA60:MPO40) can be considered safe, as bacteria and fungi typically require moisture content above 6% and a_w greater than 0.7 for growth (Tapía et al., 2020). Gomes de Sá et al. (2023) reported lower moisture content values (2.65-3.49) compared to a_w (0.446 – 0.470) in lipid particles, in contrast to particles obtained by spray drying, which was explained by the high hydrophobicity of the lipid which limits water retention in the microparticle. Mazzocato et al., (2019) evaluated the stability of solid lipid microparticles containing encapsulated and free vitamin B12, and despite the loss of active compound over 120 days, the encapsulated vitamin remained more stable under storage conditions at 25°C.

3.7 Evaluation of stability during storage

To consider the application of microparticles loaded with propolis extract in food and/or pharmaceutical products, it is important to ensure the functionality and stability of the bioactive compounds during storage. In this context, antioxidant activity and total phenolic content were

evaluated over 90 days of storage and used as stability indices for the powders, as shown in Fig. 6.

Figure 6: Variation in the retention of antioxidant activity (A), total phenolic content (B), and crystallinity index (C) of the microparticles during 90 days of storage at 25°C.



When assessing the stability of phenolic compounds (Fig. 6B) in propolis extract and the microparticles containing the extract under 25°C conditions, all samples effectively protected the propolis polyphenols compared to the pure extract. After 90 days, all treatments stabilized around 40% of total phenolics, while the extract (CPE) experienced a sharp decline, reaching nearly zero. The SA100 treatment showed better retention of total phenolics, which can be attributed to the oxidative behavior of unsaturated lipids and the presence of free water molecules of other treatments.

Formulations with higher proportions of unsaturated lipids (SA60:MKO40, SA60:MPO40 and SA60:OA40) exhibited significantly higher *aw* values, as discussed previously, because unsaturated lipids reduce the rigidity crystalline network, favoring free water molecules within the microparticles. Free water can facilitate oxidation reactions by providing a medium for free radicals to interact with unsaturated lipids, accelerating lipid autoxidation reactions and degradation of propolis phenolic compounds and reduce their presence in the matrix (Karel, 1980; Mazzocato et al., 2019; Musakhanian et al., 2022). Additionally, low encapsulation efficiency also influences the stability of the active compound, favoring its oxidation during storage due to the presence of unprotected material on the surface of the microparticles (L. S. Pinho et al., 2022; M. P. Silva et al., 2019).

Regarding antioxidant activity (AA), the samples with 40% MKO and MPO showed a trend of maintaining AA, but not necessarily the best retention of phenolics. According to (Wenhua et al., 2007), although unsaturated lipids are more prone to oxidation, they can act as secondary antioxidants, where the products generated may interact with other antioxidant compounds, such as phenolics, slowing down the decrease in AA. From a reaction mechanism perspective, the DPPH assay provides information about the reduction potentials of the compounds and may also involve reactions unrelated to phenolics, such as dimerization or polymerization (Kristinová et al., 2009).

(Gomes Sá et al., 2023) encapsulated red propolis using spray chilling and reported that total phenolics and antioxidant activity (ABTS and FRAP) in the microparticles remained constant over 60 and 105 days, respectively. Silva et al. (2013), observed that green propolis microparticles obtained by spray drying with a higher proportion of wall material provided better protection of the compounds over 180 days, which was related to high encapsulation efficiency and low propolis content on the surface.

Pelissari et al. (2016) produced lycopene particles by spray chilling and found that storage conditions without oxygen and at low temperatures favored the stability of the

compounds. Additionally, they reported that increasing lycopene concentration negatively affected the protection of the compound over 90 days, indicating that many molecules may have remained unprotected on the surface of the particles, making them more susceptible to oxidation.

Regarding crystallinity, all samples showed little or no variation in crystalline percentage (<2.50%) over the 90 days of storage. The formation of lipid crystals begins with the nucleation process, where crystals are organized in an orderly manner and continue until the entire mass solidifies or encounters physical resistance (Sagiri et al., 2015). Therefore, the presence of other substances in the matrix can cause structural incompatibilities with the original crystallographic orientation, leading to the splitting and branching of growing crystals (Rogers et al., 2009).

The addition of extract or unsaturated lipids to the SA matrix effectively inhibited this nucleation process, contributing to the stability of the wall material and minimizing the expulsion of active compounds. This behavior is consistent with studies that reported the influence of unsaturated lipids, such as sesame oil and soybean oil in stearic acid, preserving the disordered structure of the crystals (Sagiri et al., 2015). Microparticles formulated with 100% hydrogenated fat and fish oil did not exhibit significant changes in crystalline habit during 120 days of storage, indicating the stability of β' crystals over time (Fadini et al., 2021). Overall, the use of stearic acid combined with macaúba oils demonstrated stability for phenolic compounds and antioxidant activity, particularly in the SA100 formulation. However, the reduction in encapsulation efficiency and the increase in unsaturated lipid content suggest the need to optimize the bioactive-to-wall material ratio and surfactant concentration to enhance long-term stability.

4 Conclusion

The melt emulsification (ME) technique proved an effective method for encapsulating the polyphenols of green propolis, offering a promising alternative for protection and improving its applicability in food applications. The incorporation of macauba oil introduced a notable innovation to the stearic acid system, resulting in spherical microparticles, with a single melting peak between 50-62°C, ensuring solid stability at room temperature. The higher crystallinity of SA100 difficult encapsulation efficiency with a significant portion of phenolics remained on the surface rather than being fully incorporated into the lipid matrix. The SA60:MPO40 and SA60:MKO40 treatments demonstrated greater retention of antioxidant activity during storage, but not necessarily the best retention of total phenolics content (TPC). The water activity suggest that liquid lipids increased free water mobility, and may have implications for oxidative stability. Given these findings, further research should evaluate long-term storage conditions, such as temperature and humidity, along with process variables, aiming to optimize encapsulation efficiency. Moreover, investigate bioavailability in real food matrices, and optimize lipid composition and processing conditions to improve bioactive retention. Overall, this study underscores the effectiveness of melt emulsification for green propolis polyphenol microencapsulation and sets the stage for future innovations in bioactive delivery systems. Refining these techniques could enhance the stability and efficacy of encapsulated compounds, expanding their applicability and impact.

Acknowledgments

This study was supported in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brazil (CAPES) – Finance Code 001. The authors thank the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Brasília, Brazil) for grants 406569/2021-5 and 150984/2024-3, and the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG, Belo Horizonte, Brazil) for financial support. The authors also thank the Center for Analysis and Chemical Prospecting at the Federal University of Lavras (CAPQ, Lavras, Brazil) for technical support in experiments involving thermal analysis, and Embrapa (Brasília – Distrito Federal) for donating macaúba oil.

References

- Alencar, S. M. de, Sartori, A. G. de O., Dag, D., Batista, P. S., Rosalen, P. L., Ikegaki, M., & Kong, F. (2023). Dynamic gastrointestinal digestion/intestinal permeability of encapsulated and nonencapsulated Brazilian red propolis: Active compounds stability and bioactivity. *Food Chemistry*, 411, 135469. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2023.135469>
- Andrade, J. K. S., Denadai, M., Andrade, G. R. S., da Cunha Nascimento, C., Barbosa, P. F., Jesus, M. S., & Narain, N. (2018). Development and characterization of microencapsules containing spray dried powder obtained from Brazilian brown, green and red propolis. *Food Research International*, 109, 278–287. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2018.04.048>
- Anjum, S. I., Ullah, A., Khan, K. A., Attaullah, M., Khan, H., Ali, H., Bashir, M. A., Tahir, M., Ansari, M. J., Ghramh, H. A., Adgaba, N., & Dash, C. K. (2019). Composition and functional properties of propolis (bee glue): A review. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 26(7), 1695–1703. <https://doi.org/10.1016/J.SJBS.2018.08.013>
- Antonio, J. P., Lago, A. M. T., Figueiredo, J. de A., Oliveira, N. L., Silva, V. F. da, Lopes, A. T., Carneiro, G., Costa, J. M. G. da, & Borges, S. V. (2021). Ultrasound-Assisted Water-in-Oil Emulsions for the Microencapsulation of Beet Extract (*Beta Vulgaris* L.) by Spray Chilling Technique. *SSRN Electronic Journal*. <https://doi.org/10.2139/SSRN.3936341>
- Boufadi, Y. M., Van Antwerpen, P., Chikh Alard, I., Nève, J., Djennas, N., Riazi, A., & Soubhye, J. (2018). Antioxidant effects and bioavailability evaluation of propolis extract and its content of pure polyphenols. *Journal of Food Biochemistry*, 42(1), e12434. <https://doi.org/10.1111/JFBC.12434>
- Carvalho, A. S. de, Rezende, S. C. de, Caleja, C., Pereira, E., Barros, L., Fernandes, I., Manrique, Y. A., Gonçalves, O. H., Ferreira, I. C. F. R., & Barreiro, M. F. (2021). β -Carotene colouring systems based on solid lipid particles produced by hot melt dispersion. *Food Control*, 129, 108262. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCONT.2021.108262>
- Cavalaro, R. I., Cruz, R. G. da, Dupont, S., de Moura Bell, J. M. L. N., & Vieira, T. M. F. de S. (2019). In vitro and in vivo antioxidant properties of bioactive compounds from green propolis obtained by ultrasound-assisted extraction. *Food Chemistry: X*, 4, 100054. <https://doi.org/10.1016/J.FOCHX.2019.100054>
- Chaturvedi, D., Bharti, D., Dhal, S., Sahu, D., Behera, H., Sahoo, M., Kim, D., Jarzębski, M., Anis, A., Mohanty, B., Sagiri, S. S., & Pal, K. (2023). Role of Stearic Acid as the Crystal Habit Modifier in Candelilla Wax-Groundnut Oil Oleogels. *ChemEngineering 2023*, Vol. 7, Page 96, 7(5), 96. <https://doi.org/10.3390/CHEMENGINEERING7050096>
- Coimbra, M. C., & Jorge, N. (2012). Fatty acids and bioactive compounds of the pulps and kernels of Brazilian palm species, guariroba (*Syagrus oleraces*), jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) and macaúba (*Acrocomia aculeata*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92(3), 679–684. <https://doi.org/10.1002/JSFA.4630>
- Colombo, C. A., Berton, L. H. C., Diaz, B. G., & Ferrari, R. A. (2018). Macauba: a promising tropical palm for the production of vegetable oil. *OCL*, 25(1), D108. <https://doi.org/10.1051/OCL/2017038>
- Cutrim, C. S., Alvim, I. D., & Cortez, M. A. S. (2019). Microencapsulation of green tea polyphenols by ionic gelation and spray chilling methods. *Journal of Food Science and Technology*, 56(8), 3561–3570. <https://doi.org/10.1007/S13197-019-03908-1/FIGURES/2>
- Da Silva, F. C., Da Fonseca, C. R., De Alencar, S. M., Thomazini, M., Balieiro, J. C. D. C., Pittia, P., & Favaro-Trindade, C. S. (2013). Assessment of production efficiency, physicochemical properties and storage stability of spray-dried propolis, a natural food additive, using gum Arabic and OSA starch-based carrier systems. *Food and Bioprocess Processing*, 91(1), 28–36. <https://doi.org/10.1016/J.FBP.2012.08.006>
- Dantas, I. L., Bastos, K. T. S., Machado, M., Galvão, J. G., Lima, A. D., Gonsalves, J. K. M. C., Almeida, E. D. P., Araújo, A. A. S., de Meneses, C. T., Sarmento, V. H. V., Nunes, R. S., & Lira, A. A. M. (2018). Influence of stearic acid and beeswax as solid lipid matrix of lipid nanoparticles containing

- tacrolimus. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 132(3), 1557–1566.
<https://doi.org/10.1007/S10973-018-7072-7/FIGURES/5>
- Del Río, J. C., Evaristo, A. B., Marques, G., Martín-Ramos, P., Martín-Gil, J., & Gutiérrez, A. (2016). Chemical composition and thermal behavior of the pulp and kernel oils from macauba palm (*Acrocomia aculeata*) fruit. *Industrial Crops and Products*, 84, 294–304.
<https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2016.02.018>
- Fadini, A. L., Alvim, I. D., Carazzato, C. A., Paganotti, K. B. de F., Miguel, A. M. R. de O., & Rodrigues, R. A. F. (2021). Microparticles loaded with fish oil: stability studies, food application and sensory evaluation. *Https://Doi-Org.Ez26.Periodicos.Capes.Gov.Br/10.1080/02652048.2021.1948622*, 38(6), 365–380. <https://doi.org/10.1080/02652048.2021.1948622>
- Fanselow, S., Emanjomeh, S. E., Wirth, K. E., Schmidt, J., & Peukert, W. (2016). Production of spherical wax and polyolefin microparticles by melt emulsification for additive manufacturing. *Chemical Engineering Science*, 141, 282–292. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2015.11.019>
- Ferreira, D. F. (2011). Sisvar: um sistema computacional de análise estatística. *Ciência e Agrotecnologia*, 35(6), 1039–1042. <https://doi.org/10.1590/S1413-70542011000600001>
- Figueiredo, J. de A., Norcino, L. B., do Carmo, E. L., Campelo, P. H., Botrel, D. A., Borges, S. V., de Souza, S. M., & de Oliveira, C. R. (2023). Microstructured lipid microparticles containing anthocyanins: Production, characterization, storage, and resistance to the gastrointestinal tract. *Food Research International*, 166, 112611. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2023.112611>
- Figueiredo, J. de A., Silva, C. R. de P., Souza Oliveira, M. F., Norcino, L. B., Campelo, P. H., Botrel, D. A., & Borges, S. V. (2022). Microencapsulation by spray chilling in the food industry: Opportunities, challenges, and innovations. *Trends in Food Science & Technology*, 120, 274–287. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2021.12.026>
- Franchin, M., Freires, I. A., Lazarini, J. G., Nani, B. D., da Cunha, M. G., Colón, D. F., de Alencar, S. M., & Rosalen, P. L. (2018). The use of Brazilian propolis for discovery and development of novel anti-inflammatory drugs. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 153, 49–55. <https://doi.org/10.1016/J.EJMECH.2017.06.050>
- Gomes, A. T. A., Pereira, R. R., Duarte Junior, A. P., da Cruz Rodrigues, A. M., Remédios, C. M. R., Brasil, D. do S. B., Morais, L. R. B., Silva-Júnior, J. O. C., & Ribeiro-Costa, R. M. (2022). Tucumã (*Astrocaryum vulgare*) fat: an Amazonian material as a pharmaceutical input for lipid nanoparticle production. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147(1), 355–365. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10352-3>
- Gomes Sá, S. H., Chalella Mazzocato, M., Saliba, A. S. M. C., Alencar, S. M., & Sílvia Favaro-Trindade, C. (2023). Evaluation of the release, stability and antioxidant activity of Brazilian red propolis extract encapsulated by spray-drying, spray-chilling and using the combination of both techniques. *Food Research International*, 164, 112423. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2022.112423>
- Gruskiene, R., Bockuviene, A., & Sereikaite, J. (2021). Microencapsulation of Bioactive Ingredients for Their Delivery into Fermented Milk Products: A Review. *Molecules* 2021, Vol. 26, Page 4601, 26(15), 4601. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES26154601>
- Helgason, T., Awad, T. S., Kristbergsson, K., McClements, D. J., & Weiss, J. (2008). Influence of polymorphic transformations on gelation of tripalmitin solid lipid nanoparticle suspensions. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85(6), 501–511. <https://doi.org/10.1007/S11746-008-1219-9/METRICS>
- Irigoití, Y., Navarro, A., Yamul, D., Libonatti, C., Tabera, A., & Basualdo, M. (2021). The use of propolis as a functional food ingredient: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 115, 297–306. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2021.06.041>
- Jansen-Alves, C., Krumreich, F. D., Zandoná, G. P., Gularte, M. A., Borges, C. D., & Zambiazzi, R. C. (2019). Production of Propolis Extract Microparticles with Concentrated Pea Protein for Application

- in Food. *Food and Bioprocess Technology*, 12(5), 729–740. <https://doi.org/10.1007/S11947-019-2246-2/TABLES/7>
- Karel, M. (1980). Lipid Oxidation, Secondary Reactions, and Water Activity of Foods. In *Autoxidation in Food and Biological Systems* (pp. 191–206). Springer. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9351-2_12
- Kim, E., Ban, C., Kim, S. O., Lim, S., & Choi, Y. J. (2022). Applications and perspectives of polyphenol-loaded solid lipid nanoparticles and nanostructured lipid carriers for foods. *Food Science and Biotechnology* 2022 31:8, 31(8), 1009–1026. <https://doi.org/10.1007/S10068-022-01093-0>
- Kristinová, V., Mozuraityte, R., Storrø, I., & Rustad, T. (2009). Antioxidant activity of phenolic acids in lipid oxidation catalyzed by different prooxidants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(21), 10377–10385. https://doi.org/10.1021/JF901072T/ASSET/IMAGES/LARGE/JF-2009-01072T_0007.JPEG
- Kumar, A., Anushree, Kumar, J., & Bhaskar, T. (2020). Utilization of lignin: A sustainable and eco-friendly approach. *Journal of the Energy Institute*, 93(1), 235–271. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.03.005>
- Lauterbach, A., & Müller-Goymann, C. C. (2015). Design of lipid microparticle dispersions based on the physicochemical properties of the lipid and aqueous phase. *International Journal of Pharmaceutics*, 494(1), 445–452. <https://doi.org/10.1016/J.IJPHARM.2015.08.059>
- Lieb, V. M., Schex, R., Esquivel, P., Jiménez, V. M., Schmarr, H. G., Carle, R., & Steingass, C. B. (2019). Fatty acids and triacylglycerols in the mesocarp and kernel oils of maturing Costa Rican *Acrocomia aculeata* fruits. *NFS Journal*, 14–15, 6–13. <https://doi.org/10.1016/J.NFS.2019.02.002>
- Ligarda-Samanez, C. A., Choque-Quispe, D., Moscoso-Moscoso, E., Huamán-Carrión, M. L., Ramos-Pacheco, B. S., De la Cruz, G., Arévalo-Quijano, J. C., Muñoz-Saenz, J. C., Muñoz-Melgarejo, M., Quispe-Quezada, U. R., Gutiérrez-Gómez, E., Luciano-Alipio, R., Zamalloa-Puma, M. M., Álvarez-López, G. J., & Sucari-León, R. (2023). Microencapsulation of Propolis and Honey Using Mixtures of Maltodextrin/Tara Gum and Modified Native Potato Starch/Tara Gum. *Foods* 2023, Vol. 12, Page 1873, 12(9), 1873. <https://doi.org/10.3390/FOODS12091873>
- Lindner, M., Bäuml, M., & Stäbler, A. (2018). Inter-Correlation among the Hydrophilic–Lipophilic Balance, Surfactant System, Viscosity, Particle Size, and Stability of Candelilla Wax-Based Dispersions. *Coatings* 2018, Vol. 8, Page 469, 8(12), 469. <https://doi.org/10.3390/COATINGS8120469>
- Liu, C. H., & Wu, C. T. (2010). Optimization of nanostructured lipid carriers for lutein delivery. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 353(2–3), 149–156. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2009.11.006>
- Lessa, V.L., Harumi Omura, M., Pacheco, S., Basílio de Oliveira, E., & Ribeiro de Barros, F. A. (2022). Obtention and evaluation of physico-chemical and techno-functional properties of macauba (*Acrocomia aculeata*) kernel protein isolate. *Food Research International*, 161, 111848. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2022.111848>
- Madureira, A. R., Campos, D. A., Fonte, P., Nunes, S., Reis, F., Gomes, A. M., Sarmiento, B., & Pintado, M. M. (2015). Characterization of solid lipid nanoparticles produced with carnauba wax for rosmarinic acid oral delivery. *RSC Advances*, 5(29), 22665–22673. <https://doi.org/10.1039/C4RA15802D>
- Magalhães, K. T., de Sousa Tavares, T., & Nunes, C. A. (2020). The chemical, thermal and textural characterization of fractions from Macauba kernel oil. *Food Research International*, 130, 108925. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2019.108925>
- Magnavacca, A., Sangiovanni, E., Racagni, G., & Dell’Agli, M. (2022). The antiviral and immunomodulatory activities of propolis: An update and future perspectives for respiratory diseases. *Medicinal Research Reviews*, 42(2), 897–945. <https://doi.org/10.1002/MED.21866>

- Mazzocato, M. C., Thomazini, M., & Favaro-Trindade, C. S. (2019). Improving stability of vitamin B12 (Cyanocobalamin) using microencapsulation by spray chilling technique. *Food Research International*, *126*, 108663. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2019.108663>
- Mendez-Pfeiffer, P., Juarez, J., Hernandez, J., Taboada, P., Virués, C., Valencia, D., & Velazquez, C. (2021). Nanocarriers as drug delivery systems for propolis: A therapeutic approach. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, *65*, 102762. <https://doi.org/10.1016/J.JDDST.2021.102762>
- Morselli Ribeiro, M. D. M., Barrera Arellano, D., & Ferreira Grosso, C. R. (2012). The effect of adding oleic acid in the production of stearic acid lipid microparticles with a hydrophilic core by a spray-cooling process. *Food Research International*, *47*(1), 38–44. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2012.01.007>
- Müller, R. H., Radtke, M., & Wissing, S. A. (2002). Nanostructured lipid matrices for improved microencapsulation of drugs. *International Journal of Pharmaceutics*, *242*(1–2), 121–128. [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(02\)00180-1](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(02)00180-1)
- Musakhanian, J., Rodier, J. D., & Dave, M. (2022). Oxidative Stability in Lipid Formulations: a Review of the Mechanisms, Drivers, and Inhibitors of Oxidation. *AAPS PharmSciTech* *23*:5, *23*(5), 1–30. <https://doi.org/10.1208/S12249-022-02282-0>
- Nahum, V., & Domb, A. J. (2021). Recent Developments in Solid Lipid Microparticles for Food Ingredients Delivery. *Foods* *2021*, Vol. 10, Page 400, *10*(2), 400. <https://doi.org/10.3390/FOODS10020400>
- Nandy, A., Lee, E., Mandal, A., Saremi, R., & Sharma, S. (2020). Microencapsulation of retinyl palmitate by melt dispersion for cosmetic application. *Https://Doi-Org.Ez26.Periodicos.Capes.Gov.Br/10.1080/02652048.2020.1720029*, *37*(3), 205–219. <https://doi.org/10.1080/02652048.2020.1720029>
- Okuro, P. K., Junior, F. E. M., & Trindade, C. S. F. (2013, March 29). Technological challenges for spray chilling encapsulation of functional food ingredients. *Food Technology and Biotechnology*, 171. <https://hrcak.srce.hr/file/153908>;
- Oliveira, M. F. S., Figueiredo, J. de A., Norcino, L. B., Botrel, D. A., & Borges, S. V. (2023). Potential use of red hibiscus flower extract for the production of spray-chilled microparticles: Characterization, stability, and bioaccessibility in vitro of anthocyanins. *Food Research International*, *174*, 113570. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2023.113570>
- Oriani, V. B., Alvim, I. D., Consoli, L., Molina, G., Pastore, G. M., & Hubinger, M. D. (2016). Solid lipid microparticles produced by spray chilling technique to deliver ginger oleoresin: Structure and compound retention. *Food Research International*, *80*, 41–49. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2015.12.015>
- Paucar, O. C., Tulini, F. L., Thomazini, M., Balieiro, J. C. C., Pallone, E. M. J. A., & Favaro-Trindade, C. S. (2016). Production by spray chilling and characterization of solid lipid microparticles loaded with vitamin D3. *Food and Bioproducts Processing*, *100*, 344–350. <https://doi.org/10.1016/J.FBP.2016.08.006>
- Pelissari, J. R., Souza, V. B., Pigoso, A. A., Tulini, F. L., Thomazini, M., Rodrigues, C. E. C., Urbano, A., & Favaro-Trindade, C. S. (2016). Production of solid lipid microparticles loaded with lycopene by spray chilling: Structural characteristics of particles and lycopene stability. *Food and Bioproducts Processing*, *98*, 86–94. <https://doi.org/10.1016/J.FBP.2015.12.006>
- Pellati, F., Prencipe, F. P., Bertelli, D., & Benvenuti, S. (2013). An efficient chemical analysis of phenolic acids and flavonoids in raw propolis by microwave-assisted extraction combined with high-performance liquid chromatography using the fused-core technology. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, *81*–82, 126–132. <https://doi.org/10.1016/J.JPBA.2013.04.003>
- Pereira P. R., E., Silva da Graça, J., Manfrinato Ferreira, B., Fasura Balthazar, C., Xavier-Santos, D., França Bezerril, F., Magnani, M., & Sant’Ana, A. S. (2024). What are the main obstacles to turning foods healthier through probiotics incorporation? a review of functionalization of foods by probiotics and

- bioactive metabolites. *Food Research International*, 176, 113785.
<https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2023.113785>
- Pimentel-Moral, S., Teixeira, M. C., Fernandes, A. R., Arráez-Román, D., Martínez-Férez, A., Segura-Carretero, A., & Souto, E. B. (2018). Lipid nanocarriers for the loading of polyphenols – A comprehensive review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 260, 85–94.
<https://doi.org/10.1016/J.CIS.2018.08.007>
- Pinho, L. S., de Lima, P. M., de Sá, S. H. G., Chen, D., Campanella, O. H., da Costa Rodrigues, C. E., & Favaro-Trindade, C. S. (2022). Encapsulation of Rich-Carotenoids Extract from Guaraná (*Paullinia cupana*) Byproduct by a Combination of Spray Drying and Spray Chilling. *Foods* 2022, Vol. 11, Page 2557, 11(17), 2557. <https://doi.org/10.3390/FOODS11172557>
- Pinho, S. C., & Silva, J. C. da. (2013). Viability of the microencapsulation of a casein hydrolysate in lipid microparticles of cupuacu butter and stearic acid. *International Journal of Food Studies*, 2(1), 48–59.
<https://doi.org/10.7455/ijfs/2.1.2013.a4>
- Prates-Valério, P., Celayeta, J. M. F., & Cren, E. C. (2019). Quality Parameters of Mechanically Extracted Edible Macauba Oils (*Acrocomia aculeata*) for Potential Food and Alternative Industrial Feedstock Application. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 121(5), 1800329.
<https://doi.org/10.1002/EJLT.201800329>
- Procopio, F. R., Oriani, V. B., Paulino, B. N., do Prado-Silva, L., Pastore, G. M., Sant’Ana, A. S., & Hubinger, M. D. (2018). Solid lipid microparticles loaded with cinnamon oleoresin: Characterization, stability and antimicrobial activity. *Food Research International*, 113, 351–361.
<https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2018.07.026>
- Ramli, N. A., Ali, N., Hamzah, S., & Yatim, N. I. (2021). Physicochemical characteristics of liposome encapsulation of stingless bees’ propolis. *Heliyon*, 7(4), e06649.
<https://doi.org/10.1016/J.HELİYON.2021.E06649>
- Rogers, M. A., Wright, A. J., & Marangoni, A. G. (2009). Nanostructuring fiber morphology and solvent inclusions in 12-hydroxystearic acid / canola oil organogels. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 14(1), 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2008.02.004>
- Sagiri, S. S., Singh, V. K., Pal, K., Banerjee, I., & Basak, P. (2015). Stearic acid based oleogels: A study on the molecular, thermal and mechanical properties. *Materials Science and Engineering C*, 48, 688–699.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.018>
- Sato, K. (2001). Crystallization behaviour of fats and lipids — a review. *Chemical Engineering Science*, 56(7), 2255–2265. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00458-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00458-9)
- Shahab-Navaei, F., & Asoodeh, A. (2023). Synthesis of optimized propolis solid lipid nanoparticles with desirable antimicrobial, antioxidant, and anti-cancer properties. *Scientific Reports* 2023 13:1, 13(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-45768-y>
- Silva, L. C. da, Castelo, R. M., Magalhães, H. C. R., Furtado, R. F., Cheng, H. N., Biswas, A., & Alves, C. R. (2022). Characterization and controlled release of pequi oil microcapsules for yogurt application. *LWT*, 157, 113105. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2022.113105>
- Silva, M. P., Thomazini, M., Holkem, A. T., Pinho, L. S., Genovese, M. I., & Fávoro-Trindade, C. S. (2019). Production and characterization of solid lipid microparticles loaded with guaraná (*Paullinia cupana*) seed extract. *Food Research International*, 123, 144–152.
<https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2019.04.055>
- Soleimanian, Y., Goli, S. A. H., Varshosaz, J., & Sahafi, S. M. (2018). Formulation and characterization of novel nanostructured lipid carriers made from beeswax, propolis wax and pomegranate seed oil. *Food Chemistry*, 244, 83–92. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2017.10.010>
- Sorita, G. D., Santamaria-Echart, A., Gozzo, A. M., Gonçalves, O. H., Leimann, F. V., Bona, E., Manrique, Y., Fernandes, I. P. M., Ferreira, I. C. F. R., & Barreiro, M. F. (2021). Lipid composition optimization

- in spray congealing technique and testing with curcumin-loaded microparticles. *Advanced Powder Technology*, 32(5), 1710–1722. <https://doi.org/10.1016/J.APT.2021.03.028>
- Su, C., Li, Y., Zhu, J., Gao, Y., Li, Q., Du, S., & Yu, X. (2022). Effect of flaxseed gum on the brittleness of oleogels based on candelilla wax. *RSC Advances*, 12(47), 30734–30741. <https://doi.org/10.1039/D2RA04341F>
- Šuran, J., Capanec, I., Mašek, T., Radić, B., Radić, S., Gajger, I. T., & Vlainić, J. (2021). Propolis Extract and Its Bioactive Compounds—From Traditional to Modern Extraction Technologies. *Molecules* 2021, Vol. 26, Page 2930, 26(10), 2930. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES26102930>
- Tamjidi, F., Shahedi, M., Varshosaz, J., & Nasirpour, A. (2014). Design and characterization of astaxanthin-loaded nanostructured lipid carriers. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 26, 366–374. <https://doi.org/10.1016/J.IFSET.2014.06.012>
- Tapía, M. S., Alzamora, S. M., & Chirife, J. (2020). Effects of Water Activity (a_w) on Microbial Stability as a Hurdle in Food Preservation. *Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications*, 323–355. <https://doi.org/10.1002/9781118765982.CH14>
- Wang, J. L., Dong, X. Y., Wei, F., Zhong, J., Liu, B., Yao, M. H., Yang, M., Zheng, C., Quek, S. Y., & Chen, H. (2014). Preparation and Characterization of Novel Lipid Carriers Containing Microalgae Oil for Food Applications. *Journal of Food Science*, 79(2), E169–E177. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.12334>
- Wenhua, Jeff. Z., Bi, S., & SHI. (2007). A Theoretical Study on Autoxidation of Unsaturated Fatty Acids and Antioxidant Activity of Phenolic Compounds. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 102(03), 99–105. <https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/2332/1721>
- Zhang, B. T., Zheng, X., Li, H. F., & Lin, J. M. (2013). Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: A review. *Analytica Chimica Acta*, 784, 1–17. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2013.03.054>

ARTIGO 2 - APLICAÇÃO DE ÓLEOS DE MACAÚBA COMO MATRIZ LIPÍDICA NO PROCESSO DE ENCAPSULAÇÃO DE EXTRATO DE PRÓPOLIS VERDE POR SPRAY CHILLING

Artigo formatado de acordo com a NBR 6022 (ABNT, 2018)

RESUMO

O extrato de própolis é reconhecido por suas propriedades antioxidantes e imunomoduladoras benéficas ao organismo, porém seu odor e sabor dificultam sua aplicação. Logo, a microencapsulação tem-se mostrado uma estratégia promissora para proteção e liberação controlada de compostos bioativos. Neste estudo, avaliou-se a encapsulação do extrato de própolis verde utilizando ácido esteárico (AE) com óleos da polpa e amêndoa da macaúba como matriz pela técnica de *spray chilling*. O AE demonstrou eficácia como material de parede, enquanto a adição dos óleos de macaúba manteve a eficiência de encapsulação em torno de 65%, sem formação de novas ligações químicas. As análises térmicas indicaram que a adição de óleos insaturados reduziu a temperatura de fusão dos lipídios, mas permanecendo estável a temperatura ambiente. Os ensaios de liberação *in vitro*, mostraram que a presença de 40% de óleo de macaúba diminuiu a organização cristalina do AE e favoreceu uma maior entrega dos ativos no intestino. Em termos de estabilidade, as micropartículas contendo óleos de macaúba mantiveram entre 39% e 49% da atividade antioxidante e teor de fenólicos após 90 dias, ao passo que o extrato puro (não encapsulado) reteve apenas 5,25% dos fenólicos. Portanto, a presença de óleos da macaúba demonstraram eficácia na entrega dos compostos bioativos no organismo e maior estabilidade e retenção dos fenólicos durante o armazenamento. Esses resultados destacam o potencial na utilização de lipídios não convencionais na encapsulação como estratégia para preservar a funcionalidade dos compostos da própolis, apontando aplicações promissoras em alimentos e produtos farmacêuticos.

Palavras-chave: encapsulação; própolis verde; óleo de macaúba; *spray chilling*.

1 INTRODUÇÃO

O extrato de própolis verde é reconhecido mundialmente por suas propriedades antimicrobianas, antioxidantes e anti-inflamatórias, conferindo-lhe amplo potencial de aplicação nas indústrias farmacêuticas, cosmética e alimentícia (Cutrim *et al.*, 2019). Além disso, sua composição é rica em flavonoides, ácidos fenólicos e terpenos, que demonstram um potencial significativo na mitigação de respostas inflamatórias e na proteção contra o estresse oxidativo do organismo (Necip *et al.*, 2024; Ripari *et al.*, 2021; Scorza *et al.*, 2020). No entanto, seu sabor amargo e aroma intenso, além da suscetibilidade à degradação que reduz sua biodisponibilidade, limitam a aplicação do extrato na indústria alimentícia (Alencar *et al.*, 2023; Jansen-Alves *et al.*, 2023). Dito isto, se faz necessário o desenvolvimento de novas estratégias que protejam a própolis durante o processo de digestão, assegurando a manutenção de suas atividades funcionais (Cea-Pavez *et al.*, 2024; Conte *et al.*, 2022; Vieira *et al.*, 2023).

Nos últimos anos, o interesse na microencapsulação de compostos bioativos, como polifenóis, tem crescido significativamente devido ao crescente interesse em produtos funcionais e suplementos nutracêuticos (Cutrim *et al.*, 2019; Spanidi *et al.*, 2021). Diversas técnicas de encapsulação já foram citadas na literatura, destacando-se o spray chilling, que envolve o aprisionamento do composto ativo em matriz lipídica. O uso de material lipídico tem se mostrado promissor devido à biocompatibilidade e à capacidade de modular a cinética de liberação (Cutrim *et al.*, 2019). Além disso, essa técnica também pode ser facilmente escalonada industrialmente, apresentando boa eficiência de encapsulamento e alta produtividade (Figueiredo *et al.*, 2022).

O princípio da técnica se baseia na solidificação do lipídio fundido, ou de suas misturas, por meio da pulverização em uma câmara de resfriamento, e consequentemente aprisionamento do ativo na matriz (Figueiredo *et al.*, 2022). Portanto, parâmetros como a temperatura de fusão do material de parede (ideal entre 45 – 75 °C), taxa de resfriamento e a composição da matriz lipídica são fundamentais para assegurar a formação de partículas sólidas estáveis, baixa taxa de adesão, boa fluidez e alta eficiência (Consoli *et al.*, 2016). Lipídios com alto ponto de fusão (>70 °C) podem levar ao entupimento do bico atomizador, além da degradação térmica dos ingredientes ativos na etapa de fusão do lipídio (Figueiredo *et al.*, 2022).

O ácido esteárico (AE), por exemplo, é um ácido graxo saturado de cadeia longa, cujo ponto de fusão é próximo de 65 °C-67 °C e compatível com diversos compostos bioativos o torna amplamente empregado na encapsulação (Pudney *et al.*, 2009). Contudo, a presença de apenas um lipídio constituído por moléculas semelhantes favorece a transição polimórfica dos

cristais para um sistema cada vez mais ordenado, diminuindo a disponibilidade de espaço vazio, e consequente expulsão do material ativo (Morselli Ribeiro *et al.*, 2012; Tamjidi *et al.*, 2014). Logo, uma estratégia é a incorporação de lipídios com menor ponto de fusão para diminuir o índice de cristalinidade e retardar as transições polimórficas ao longo do armazenamento, e ainda aumentar a eficiência e estabilidade das partículas (Sartori *et al.*, 2015).

Dito isto, a mistura de lipídeos não convencionais, podem produzir sistemas de interesse relevante, como por exemplo os óleos da macaúba (*Acrocomia aculeata*), extraídos de uma palmeira nativa da América Central e do Sul. A macaúba apresenta alta produtividade em biomas mais secos, como o cerrado, que ocupa 23% do território brasileiro, e pode produzir dez vezes mais óleo por hectare do que a soja (principal fonte de óleo comestível e biocombustível) (Nunes *et al.*, 2015). Os óleos da polpa (OMP) e da amêndoa (OMA) de macaúba apresentam características diferentes: a polpa apresenta coloração amarelada e ácidos graxos monoinsaturados, particularmente ácido oleico (C₁₈H₃₄O₂ - 70-80%), semelhante a composição do azeite (ácido oleico - 55-83%) (Costa *et al.*, 2020; Lescano *et al.*, 2015). O óleo da amêndoa (OMA) apresenta coloração esbranquiçada e é rico em ácidos graxos saturados de cadeia média, principalmente ácido láurico (C₁₂H₂₄O₂ - 50-60%), semelhante ao óleo de coco (45-50%) e uma fonte valiosa para uso farmacêutico e cosmético (Ampese *et al.*, 2021).

Em vista dos argumentos apresentados, o presente estudo teve como objetivo investigar a utilização do AE e sua mistura com OMP e OMA como matrizes lipídicas para encapsular os polifenóis da própolis verde, utilizando a técnica de *spray chilling*. As micropartículas foram caracterizadas quanto a morfologia, propriedades físico-químicas e térmicas, eficiência de encapsulamento dos polifenóis, liberação gastrointestinal *in vitro*, atividade antioxidante e estabilidade ao longo do armazenamento. Assim, o trabalho contribui para desenvolver novos sistemas carreadores alternativos para entrega de bioativos, como a própolis verde, por exemplo, ao mesmo tempo em que se agrega valor a uma fonte lipídica regional de grande potencial de aplicação em diferentes setores.

2 MATERIAL E MÉTODO

A resina de própolis verde obtida na região de São João del Re (Minas Gerais, Brasil), colhida em 2023, foi utilizada para obtenção do extrato hidroalcoólico (30% m/v). Óleo da polpa (MPO) e amêndoa da macaúba (MKO), fornecidos pela Embrapa Agroenergia (Brasília, DF; registro SISGEN nº AC3A7C5). Ácido esteárico (Êxodo Científica, Brasil) e emulsificante poliglicerol poliricinoleato (Grinsted® PGPR Super, HLB ~ 3,0, Danisco Brasil Ltda, Cotia, SP), foram utilizados na formulação das partículas lipídicas encapsulantes.

2.1 Desenho experimental

O estudo foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado (DIC) e dividido em duas fases. Em testes preliminares, verificou-se que concentrações de óleo de macaúba, na formulação dos sistemas lipídicos, acima de 50% não permitiu obter partículas sólidas e estáveis a temperatura ambiente (~25 °C) pela técnica do spray chilling. Portanto, a concentração de óleos utilizada não ultrapassou 40%, e cada tratamento foi conduzido conforme descrito na Tabela 1. Todos os tratamentos tiveram a concentração de própolis e emulsificante fixas em 15% (v/v) e 2% (m/v), respectivamente.

Tabela 1 - Formulações das micropartículas com ácido esteárico (SA), óleo da polpa da macaúba (MPO) e óleo da amêndoa da macaúba (MKO) na proporção massa/massa.

Tratamento	SA (% m/m)	MPO (% m/m)	MKO (% m/m)
SA100	100	0	0
SA80:MPO20	80	20	0
SA80:MKO20	80	0	20
SA60:MPO40	60	40	0
SA60:MKO40	60	0	40

Legenda: SA: ácido esteárico; MPO: óleo da polpa de macaúba; MKO: óleo da amêndoa de macaúba.

Fonte: Da autora (2025)

2.2 Preparo do extrato de própolis verde

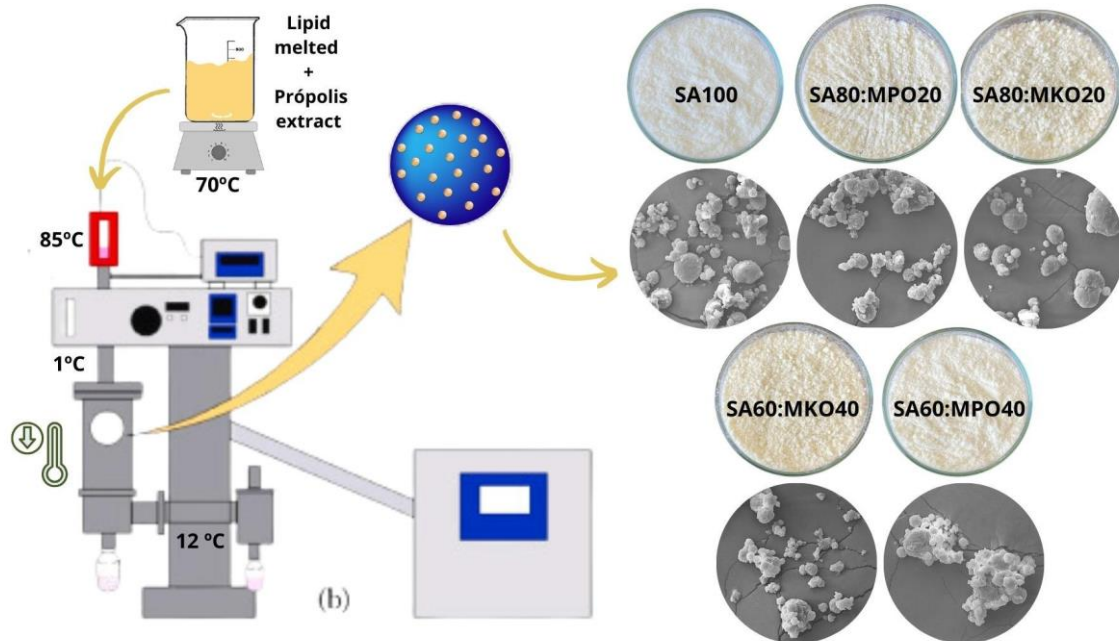
A extração da própolis foi feita conforme metodologia descrita por Cavalaro *et al.* (2019) e Gomes Sá *et al.* (2023) com algumas modificações. A resina de própolis congelada (-

18 °C) foi triturada em liquidificador para redução do tamanho e aumento da superfície de contato com o solvente. Em seguida, o pó (30 g) foi misturado com 100 mL de solução de etanol 80% v/v. O sistema foi mantido em agitação magnética por 24 h a 25 ± 2 °C e protegido da luz. Após a extração dos compostos, a solução foi centrifugada à 3600 rpm por 15 min e o sobrenadante foi recolhido para posterior concentração em estufa (Tecnal – TE 395, Piracicaba, SP) a vácuo a 65 °C por 4 h, obtendo 60% do volume inicial. Finalizado o processo, o extrato de própolis concentrado (EPC) foi armazenado na geladeira em vidro âmbar e ao abrigo da luz, para posterior utilização.

2.3 Preparação das micropartículas por *spray chilling*

As diferentes formulações dos lipídeos foram pesadas (100 g) e aquecidas a 70 °C, para garantir a fusão completa, e em seguida adicionado emulsificante PGPR (0,5% m/m). Em seguida, foi adicionado 15 mL do EPC na mistura lipídica fundida, sob agitação magnética constante (5 min) para mistura dos compostos. As micropartículas foram obtidas usando *spray chilling* (MDS 1.0, Labmaq do Brasil, Riberão Preto, SP), onde a emulsão foi colocada em um alimentador por gravidade aquecido a 85 °C (Figura 1) e atomizada sob condições de operação de: vazão do ar (35 L/min) e temperatura do ar de entrada e saída de 1 °C e 12 °C, respectivamente (Figueiredo *et al.*, 2023). Ao final de cada batelada, o pó resultante foi acondicionado em frascos plásticos e mantido congelado ($-18 \pm 2^\circ$) até a realização das análises (Jansen-Alves *et al.*, 2019).

Figura 1 - Resumo esquemático da produção de micropartículas lipídicas com extrato de própolis e ácido esteárico e óleos da polpa e amêndoa da macaúba.



Fonte: Da autora (2025)

2.4 Caracterização das micropartículas em pó

2.4.1 Propriedades físicas

2.4.1.1 Morfologia das micropartículas

A morfologia das micropartículas foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (LEO EVO40 XVP, Carl Zeiss). Uma pequena quantidade da amostra em pó foi espalhada sob uma fita de carbono dupla face e aderida em stub de alumínio. Posteriormente, todas as amostras receberam banho de ouro para melhorar a condutividade das amostras e examinadas sob voltagem de aceleração de 15 kV e ampliação de 500x, 1000x e 2000x.

2.4.1.2 Teor de umidade e atividade de água (aw)

O teor de umidade foi determinado usando um analisador de umidade de halogênio infravermelho (IV3100, Gehaka, Uberaba, Brasil), expresso como uma porcentagem em base seca a 105°C, com uma taxa de secagem automática de 0,10%/min. A atividade de água (aw)

foi medida usando um higrômetro de ponto de orvalho (Aqualab 4TE - Decagon, Washington, EUA) a $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

2.4.1.3 Diâmetro médio e índice de polidispersividade (span)

O diâmetro médio de Brouckere ($D_{[4,3]}$) e índice de polidispersidade (Span) das partículas em pó foram determinados pela técnica de dispersão de luz laser (Mastersizer 3000E, Malvern Instruments, Worcestershire, UK). As partículas foram previamente dispersas em 60 mL de solução aquosa contendo Tween 80 (0,5% m/v), sob agitação magnética (450 rpm) por 10 minutos. Em seguida, cada amostra foi homogeneizada em ultrassom (Ultrasound Digital Sonifier, Modelo 450 – Branson Ultrasonic Corporation, Brookfield, EUA) por 1 minuto com amplitude de 40% a 200W. As dispersões foram medidas por diluição em água da célula de medição, taxa de obscuração de 10% e os parâmetros de tamanho foram calculados através da aproximação de Fraunhofer, obtendo valores de diâmetro médio das partículas foi expresso pelo diâmetro de volume subdimensionado em 50% (D_{50}), diâmetro médio volumétrico ($D_{[4,3]}$) e distribuição de tamanho das partículas pelo Span.

$$D_{[4,3]} = \frac{\sum(d_i^4 \cdot n_i)}{\sum(d_i^3 \cdot n_i)} \quad (1)$$

$$Span = \frac{(D_{90} - D_{10})}{D_{50}} \quad (2)$$

2.4.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos para o extrato de própolis concentrado, os materiais lipídicos puros e as partículas formadas. As análises foram feitas em espectrômetro (Jasco 4100, Tóquio, Japão), comprimento de onda de 400 a 4000 cm^{-1} (resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras) com acessório de refletância total atenuada (ATR) a 45° com cristal de seleneto de zinco (Figueiredo *et al.*, 2023; Sorita *et al.*, 2021).

2.4.3 Difração de Raio X (DRX)

O extrato de própolis liofilizado e as micropartículas produzidas foram analisados em difratômetro de raios X (PW 1710, Holanda) para observação da estrutura cristalina dos compostos. A análise de DRX foi realizada usando cristal grafite como monocromador com radiação em fonte de cobre ($\text{Cu-K}\alpha$) a 40Kv e 35mA, com dados coletados a temperatura

ambiente e sob o ângulo de 2θ de 1 a 90°, com intervalos de 0,02° a cada 1 min (Jansen-Alves *et al.*, 2019; Sorita *et al.*, 2021).

2.4.4 Análise térmica DSC

O comportamento térmico dos constituintes e das amostras foi determinado por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) utilizando analisador térmico modulado DSC 2920 (TA Instruments, New Castle, Delaware, EUA). As amostras foram pesadas (~10 mg) em recipientes de alumínio hermeticamente fechados e submetido a um aquecimento de 25 à 80°C e mantido por 10 min, seguido do resfriamento a 25°C e mantido por 30 min, e então seguida de um novo aquecimento até 80 °C e finalmente mantido por 10 min, com taxa de aquecimento de 10°C/min em todas as varreduras (Figueiredo *et al.*, 2023; Sorita *et al.*, 2021). Os gráficos foram gerados no software Origin, sendo possível avaliar a temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), como também a temperatura de cristalização (T_c) e entalpia de cristalização (ΔH_c) (Madureira *et al.*, 2015).

2.4.5 Extração dos compostos encapsulados

O teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante das micropartículas contendo extrato de própolis foram avaliados após extração das micropartículas por meio da metodologia proposta por Gomes de Sá *et al.* (2023), com modificações. Inicialmente, as micropartículas (0,5 g) foram misturadas com 20 mL de etanol (80% v/v) e colocado em banho-maria (70 °C/10 min) para fusão completa dos lipídeos. Após aquecimento, a mistura foi resfriada em congelador (1 h) para precipitação do material lipídico e posteriormente centrifugada (6600 G/15 min), o sobrenadante foi coletado e a gordura sedimentada descartada.

2.4.5.1 Determinação dos compostos fenólicos totais nas micropartículas

O sobrenadante obtido no item 2.4.3 foi utilizado para avaliação do teor de fenólicos totais pelo método de Folin-Ciocalteu (Singleton *et al.*, 1999). O sobrenadante diluído (1:10 v/v) foi pipetado (0,5 mL) em tubo de vidro, seguido de 2,5 mL do reagente Folin (1:10). Após 5 minutos, foi adicionado 2 mL de carbonato de sódio (4% m/v) e deixado em repouso por 1 h ao abrigo da luz (Gomes de Sá *et al.*, 2023; Jansen-Alves *et al.*, 2019). As leituras foram realizadas em espectrofotômetro UNICO 2800UV/VIS (United Products & Instruments Inc.,

New Jersey, EUA) a 740 nm, e a concentração foi calculada a partir das curvas de calibração de ácido gálico. A solução etanólica (80%) foi utilizada como branco (Escriche; Juan-Borrás, 2018).

2.4.5.2 Atividade Antioxidante pelo método de DPPH

A capacidade antioxidante foi determinada usando o método de captura de radicais livres DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil). Inicialmente, 1 mL do extrato obtido no item 2.4.3 foi pipetado em tubos de ensaio, seguido de 3 mL da solução etanólica de DPPH (0,3 mM) e homogeneizadas. A mistura foi deixada em repouso por 1 h no escuro e temperatura controlada (25 ± 2 °C), e a absorbância foi lida a 517 nm em espectrofotômetro Uv-vis (Shrotriya *et al.*, 2017). O controle foi feito com etanol 80% v/v (Andrade *et al.*, 2018). Esse procedimento também foi aplicado para avaliar a atividade antioxidante do EPC diluído (1:100 v/v). Os resultados foram expressos em μmol trolox/g matéria seca.

$$EE (\%) = \frac{(PCE-PCS)}{PCE} \times 100 \quad (3)$$

2.4.6 Eficiência de encapsulação

A eficiência de encapsulação (EE) foi determinada avaliando o teor total de compostos fenólicos nas partículas em relação aos fenólicos não encapsulados retidos na superfície (Jansen-Alves *et al.*, 2019). Para determinar os compostos fenólicos totais não encapsulados, 0,5 g de micropartículas foi misturado com 20 mL de etanol em um tubo Falcon, vortexado por 1 minuto para remover os compostos fenólicos não encapsulados e, em seguida, centrifugado a 3600 rpm por 10 minutos a 25 °C (Gomes Sá *et al.*, 2023; Jansen-Alves *et al.*, 2019). Após a separação, 2 mL do sobrenadante foi coletado para análise dos compostos fenólicos totais, conforme descrito na seção 2.5.5. O volume restante (18 mL) foi submetido a aquecimento para a extração dos fenólicos encapsulados, conforme descrito na seção 2.5.5. Os resultados foram expressos como uma porcentagem do teor total de compostos fenólicos e calculados de acordo com a Eq. (3), onde PCE representa os compostos fenólicos encapsulados e PCS representa os compostos fenólicos na superfície.

2.4.7 Liberação controlada em digestão simulada em modelo *in vitro* estático

A capacidade das partículas em proteger os polifenóis da própolis no sistema digestivo

do organismo foi medida conforme o tópico 2.4.5 As análises *in vitro* da digestão gastrointestinal foram realizadas seguindo o protocolo INFOGEST (Brodkorb *et al.*, 2019). As amostras (1,0 g) foram pesadas em tubos de centrífuga de 50 mL e incubadas a 37 °C em banho sob agitação (100 rpm) As amostras foram digeridas sequencialmente da seguinte forma: boca – adição de 4 mL de fluido salivar simulado (SSF), agitação por 5 min e pH ajustado para 7,0 com HCl; estômago – adição de 8mL de suco gástrico simulado (SGF), agitação 2 horas e pH ajustado para 3,0 com HCl; intestino – adição de 8 mL de fluido intestinal simulado (SIF) contendo pancreatina e sais biliares, pH ajustado para 7,0 com NaOH 1M. Foram preparados tubos separados para cada ponto, ao final de cada etapa foram centrifugadas a 3600 rpm a 5°C por 10 min e o sobrenadante foi separado para quantificação do conteúdo de fenólicos totais, conforme o item 2.4.5.1.

2.4.8 Avaliação da estabilidade ao longo do armazenamento

Para avaliar a estabilidade dos ativos nas micropartículas, determinou-se a porcentagem de retenção dos compostos fenólicos (2.4.5.1) e atividade antioxidante (2.4.5.2) das partículas, ao longo do armazenamento. As partículas foram condicionadas em potes de vidro fechado em ambiente climatizado ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) por 15, 30, 60 e 90 dias. O DRX foi realizado no tempo zero e ao final dos 90 dias, para avaliar a porcentagem cristalina dos lipídios (Okuro *et al.*, 2013).

2.4.9 Análise estatística

Os dados obtidos foram analisados estatisticamente ao nível de 5% de significância em triplicata, por análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey usando a versão SISVAR (Ferreira, 2011).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Análise morfológica das micropartículas

As micrografias das micropartículas obtidas são mostradas na Figura 2, apresentando os detalhes da morfologia e microestrutura das MPs. No geral, todas as amostras exibiram características típicas de partículas produzidas por spray chilling: formato esférico, superfície levemente rugosa, ausência de poros e heterogeneidade de tamanho (Figueiredo *et al.*, 2023; Gomes Sá *et al.*, 2023; Mazzocato *et al.*, 2019). Além disso, em todos os tratamentos, observou-se a formação de aglomerados de partículas inteiras e adesão de partículas menores na superfície das maiores.

A ocorrência de aglomerados é relatada em diversos estudos com spray chilling (Carvalho *et al.*, 2019; Consoli *et al.*, 2016; Figueiredo *et al.*, 2022). Segundo os autores, pode ocorrer aglomeração das micropartículas que ainda não estão completamente solidificadas que, ao atingirem o fundo da câmara de resfriamento, entram em contato com outras e geram aglomerados.

No presente estudo, todos os tratamentos apresentam uma superfície homogênea sem poros, rachaduras ou cristais. diferente de Gomes de Sá *et al.* (2023), que observaram uma esfera com alguns buracos e irregularidades, justificada pela composição heterogênea do lipídeo escolhido. Segundo Pinho *et al.* (2022) furos na superfície das micropartículas podem aumentar a exposição do ativo ao oxigênio, reduzindo a proteção do ativo pela matriz lipídica e conseqüentemente a funcionalidade do pó em termos de propriedades nutricionais.

Figura 2 - Micrografias das micropartículas obtidas por *spray chilling*, com diferentes concentrações de ácido esteárico, óleo da polpa e amêndoa da macaúba e extrato de própolis verde no aumento de 1000x.



Legenda: SA: ácido esteárico; MPO: óleo da polpa de macaúba; MKO: óleo da amêndoa de macaúba;
Fonte: Da autora (2025)

3.2 Umidade e atividade de água

A umidade e atividade de água (A_w) são parâmetro fundamentais para alimentos, onde a umidade refere-se à quantidade total de água presente na amostra, enquanto A_w reflete a fração de água disponível termodinamicamente para participar de reações químicas ou biológicas (Fadini *et al.*, 2021). No presente estudo, os valores de umidade variaram de 0,17 - 0,65%, enquanto A_w oscilaram entre 0,522 a 0,803 (Tabela 2), evidenciando a influência da composição lipídica na retenção das moléculas de água.

Tabela 2 - Propriedades de tamanho e comportamento térmico das micropartículas lipídicas microestruturadas.

Amostra	$D_{[4,3]}$ (μm)	Span	D_{50}	Umidade	Atividade de água
SA100	30,10	2,29	21,60	$0,17 \pm 0,01^c$	$0,522 \pm 0,029^c$
SA80:MKO20	30,70	2,05	23,30	$0,45 \pm 0,05^b$	$0,665 \pm 0,02^b$
SA80:MPO20	34,30	2,08	27,10	$0,18 \pm 0,03^c$	$0,753 \pm 0,020^{b,a}$
SA60:MKO40	40,10	2,21	32,10	$0,65 \pm 0,06^a$	$0,669 \pm 0,023^b$
SA60:MPO40	75,00	3,24	41,80	$0,54 \pm 0,03^{b,a}$	$0,803 \pm 0,046^a$

Legenda: SA: ácido esteárico; MPO: óleo da polpa de macaúba; MKO: óleo da amêndoa de macaúba;
Médias seguidas por letras iguais não diferem significativamente entre si ao nível de 5%.

Fonte: Da autora (2025)

Por exemplo, a amostra SA80:MPO20 apresentou umidade significativamente menor em comparação com SA80:MKO20. Este comportamento pode ser explicado pela composição de ácidos graxos em cada óleo. O MPO contém uma maior proporção de ácidos oleico (C18:1), um ácido graxo monoinsaturado, que gera uma matriz mais flexível e menos coesa, permitindo uma maior quantidade de água livre. A tendência se manteve nas amostras contendo 40% de MPO, com aumento tanto nos valores de umidade quanto A_w . Esse cenário pode ser atribuído à hidrofobicidade dos lipídios, que contribui para que a maior parte da água nas partículas permaneça na forma livre (Gomes Sá *et al.*, 2023).

Os valores de A_w observados nesse estudo (0,522 - 0,803), ficaram próximos aos relatados por Matos-Jr *et al.* (2017), que encontrou uma variação de 0,631 a 0,969 na encapsulação de ácido ascórbico, e Pinho *et al.* (2022) que reportou A_w entre 0,80 a 0,95, para micropartículas lipídicas carregadas com extrato de guaraná, também produzidas por spray chilling. No entanto, valores de A_w superiores a 0,70 podem favorecer a oxidação lipídica, especialmente em sistemas ricos em ácidos graxos insaturados, que são mais suscetíveis a oxidação devido a formação de radicais livres (Mazzocato *et al.*, 2019).

3.3 Distribuição do diâmetro médio e tamanho das microcápsulas

Os valores do diâmetro médio (D_{50}), diâmetro médio ponderado por volume ($D_{[4,3]}$) e índice de polidispersão (span), estão apresentados na Tabela 2. Os valores de $D_{[4,3]}$ ficaram na faixa de 30 a 75 μm , com maior valor na amostra SA60:MPO40, que também apresentou uma distribuição de partícula mais heterogênea (span= 3,24). Segundo Okuro *et al.* (2013), partículas obtidas por spray chilling geralmente variam de 20 a 200 μm . Gomes Sá *et al.* (2023) observaram diâmetros maiores de 222,53 a 286,74 μm na encapsulação de própolis vermelha, enquanto Oliveira *et al.* (2023) encontraram valores de 12,35 a 18,34 μm na encapsulação de extrato de hibisco, ambos utilizaram gordura de palma hidrogenada (FHPO) como material de parede na técnica de spray chilling.

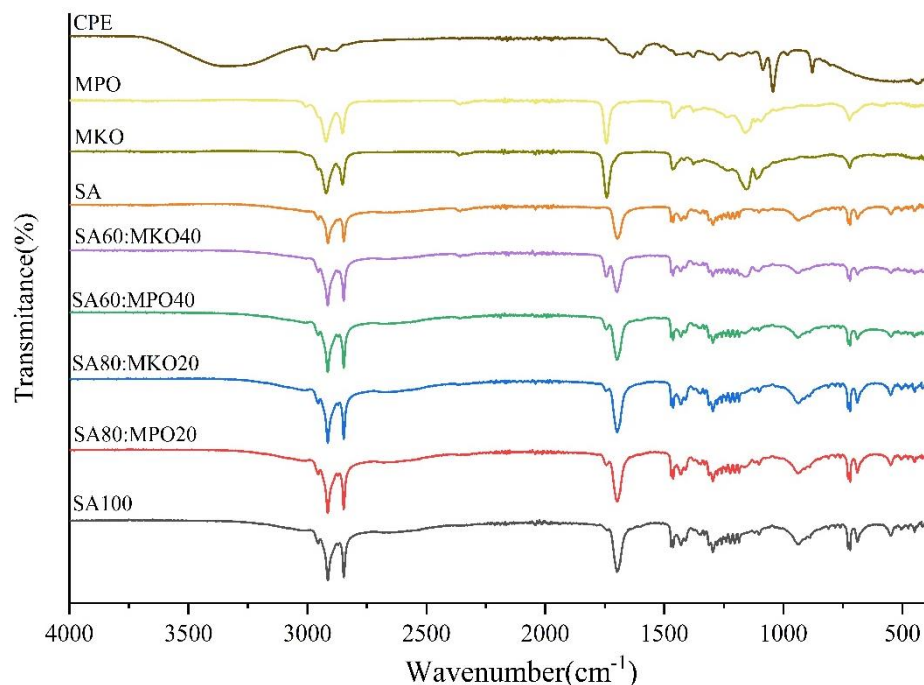
O aumento na quantidade de lipídios insaturados tende a gerar partículas de maior diâmetro, o que pode estar relacionado a diminuição do ponto de fusão e viscosidade, resultando em uma cristalização mais lenta e menos organizada, e consequente formação de partículas maiores e possível aglomeração. Além disso, há vários fatores que podem influenciar no tamanho das micropartículas lipídicas, principalmente as variáveis de processo como pressão, temperatura ou vazão, material carreador, proporção de ativo, condições de armazenamento e outros (Figueiredo *et al.*, 2022).

O tamanho de partícula é uma característica importante para sua aplicação em alimentos, podendo influenciar na textura e possível rejeição do produto pelo consumidor (Consoli *et al.*, 2016). Paucar *et al.* (2016), sugerem que o tamanho das micropartículas deve ser menor que 100 μm para não prejudicar o aspecto sensorial dos alimentos. Logo, as partículas obtidas nesse estudo estão em uma faixa considerada recomendável para aplicação em alimentos sem depreciar as características sensoriais do produto.

3.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR é uma ferramenta analítica rápida e importante para controle e avaliação da qualidade de óleos e gorduras e seus produtos (Li *et al.*, 2019). Os dados de ATR-FTIR referente aos tratamentos estão representados na Figura 3, onde observa-se similaridade entre os espectros, marcada pela presença de picos que indicam grupos funcionais típicos do ácido esteárico e dos óleos da macaúba.

Figura 3 - Espectro de FTIR do extrato concentrado de própolis (EPC), ácido esteárico (AE), óleo da polpa de macaúba (OMP) e amêndoa (OMA), e micropartículas produzidas nos diferentes tratamentos.



Fonte: Da autora (2025).

No espectro do extrato de própolis, observa-se bandas características em 3430 cm^{-1} associadas as vibrações de estiramento de grupamentos OH presentes em compostos fenólicos e álcoois (Shahab-Navaei; Asoodeh, 2023). As bandas em 1515 cm^{-1} a 1683 cm^{-1} foram associadas a compostos específicos de diferentes tipos de própolis, onde a banda em 1630 cm^{-1} foi associada ao estiramento de C=O de ácidos carboxílicos e C=C de compostos fenólicos, as quais foram correlacionadas com a atividade antioxidante da própolis (Andrade *et al.*, 2018).

Além disso, bandas na faixa de 1084 a 1045 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C-O típicos de álcoois, éteres e ésteres, sugerindo a presença de polifenóis, terpenoides e outros compostos vegetais secundários presentes no extrato de própolis (Ligarda-Samanez *et al.*, 2023). No entanto, é provável que essas bandas tenham sido absorvidas ou sobrepostas pelos picos do AE, sugerindo a predominância de lipídios na camada externa (Soleimanian *et al.*, 2018).

O óleo da amêndoa tem maior concentração de ácidos graxos saturados em comparação ao óleo da polpa, rica em ácidos graxos insaturados (Sant' Ana *et al.*, 2023). Logo, segundo Del Río *et al.* (2016), os espectros dos óleos da polpa e da amêndoa da macaúba podem apresentar bandas mais proeminentes ou exclusivas em um material em comparação ao outro. Nesse caso, as bandas estiramento C-H (3005 cm^{-1}) são mais proeminentes no óleo da polpa em comparação ao óleo da amêndoa, característica de ácidos graxos insaturados (Del Río *et al.*, 2016).

Em particular, a banda de 1700 a 1740 cm^{-1} (estiramento C=O) é uma faixa importante para análise de lipídios, pois está relacionada a presença de ésteres e ácidos carboxílicos presentes nos triglicerídeos (Figueiredo *et al.*, 2022; Oriani *et al.*, 2016). Observa-se que a banda, nos óleos da macaúba, mostrou-se mais deslocada à esquerda, (1735 - 1740 cm^{-1}), indicativo da presença de ésteres, enquanto, no ácido esteárico, essa banda se mostrou mais à direita (1700 - 1710 cm^{-1}), indicativo da presença de ácidos carboxílicos, característico desse lipídio (De La Caba *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2019). Além disso, quanto maior a concentração do óleo da macaúba, maior foi a percepção de seu pico no espectro (SA60:MPO40 e SA60:MKO40).

O ácido esteárico apresentou várias bandas características do material, como em 2950 cm^{-1} (estiramento assimétrico) e 2850 cm^{-1} (estiramento simétrico) dos grupos C-H específicos de átomos de hidrogênio ligados a cadeias de carbono alifática. Os picos duplos em 720 cm^{-1} e 690 cm^{-1} é característico de moléculas com longas cadeias alifáticas, considerada uma assinatura de cadeias saturadas, como as encontradas no ácido esteárico (Pudney *et al.*, 2009).

Portanto, de forma geral, os espectros são consistentes com os componentes usados e não evidenciaram alterações significativas nos picos típicos dos materiais de parede ou novas interações químicas. Logo, os dados sugerem que a mistura do extrato de própolis com a matriz lipídica é uma mistura física. Essa mesma conclusão foi encontrada na encapsulação de oleorresina de gengibre em matriz de ácido esteárico e ácido oleico (Oriani *et al.*, 2016).

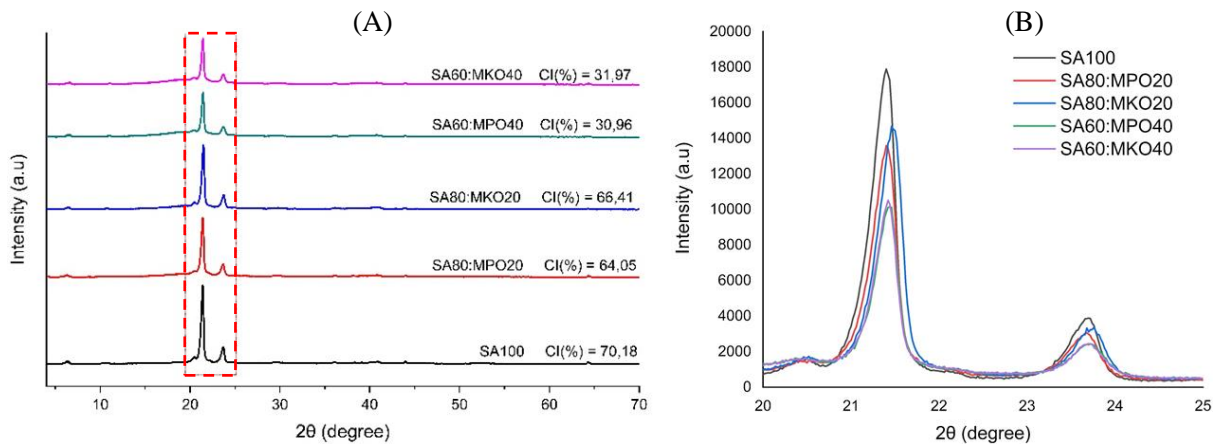
3.5 Difração de raio X

A difração de raio X (DRX) é uma ferramenta amplamente usada na indústria de alimentos para avaliar a estrutura cristalina de gorduras. Esses polimorfos produzem picos distintos no padrão de DRX, como mostrado na Figura 4A, onde são identificados dois picos principais em $2\theta = 21,4^\circ$ e $2\theta = 23,6^\circ$, característicos do ácido esteárico (Severino *et al.*, 2011). Esses valores de pico correspondem a distâncias interplanares próximo de próximo de $4,1\text{Å}$ e $3,7\text{Å}$, características de polimorfismo β' (Sagiri *et al.*, 2015).

Em geral, a largura do pico reflete a orientação das cadeias poliméricas em um plano específico, enquanto a altura ou intensidade representa a densidade de cristalitos (Chaturvedi *et al.*, 2023). Os difratogramas obtidos foram semelhantes para todos os tratamentos, indicando que a adição de OMP ou OMA não mudou a forma polimórfica do AE, mas levou à desordem da sua estrutura, diminuindo a intensidade dos picos e a porcentagem de cristalinidade do material (Figura 4A). Esse comportamento condiz com outros estudos de carreadores lipídicos, como (Gomes *et al.*, 2013) que observaram a diminuição na cristalinidade do ácido esteárico por meio da adição de óleo de girassol. A presença de ácidos graxos insaturados promove uma desordem das cadeias, levando a recristalização incompleta e gerando maior fração amorfa nas micropartículas.

As estruturas polimórficas mais comuns são α , β' e β em ordem crescente de estabilidade, onde os cristais β' são menores e mais macios que a forma β , sendo a forma ideal para produção de carreadores lipídicos e aplicação em alimentos sem alterar as propriedades sensoriais (Gomes *et al.*, 2013; Paucar *et al.*, 2016). Além disso, a existência de defeitos na rede tende a facilitar a incorporação de ativos (Procopio *et al.*, 2018).

Figura 4 - DRX das microcápsulas produzidas com ácido esteárico, óleo de macaúba e própolis pela técnica de spray chilling (A), DRX com os picos principais em $2\theta = 21,4^\circ$ e $2\theta = 23,6^\circ$.



Fonte: Da autora (2025).

3.6 Análise térmica DSC

As propriedades térmicas das micropartículas estão apresentadas na Figura 5, por meio dos gráficos que mostram os valores de temperatura de fusão e cristalização (T_f e T_c) determinadas como o efeito térmico máximo, e a entalpia de fusão e cristalização (ΔH_f e ΔH_c), medidas pela área sob a curva conforme descrito por Figueiredo *et al.* (2023).

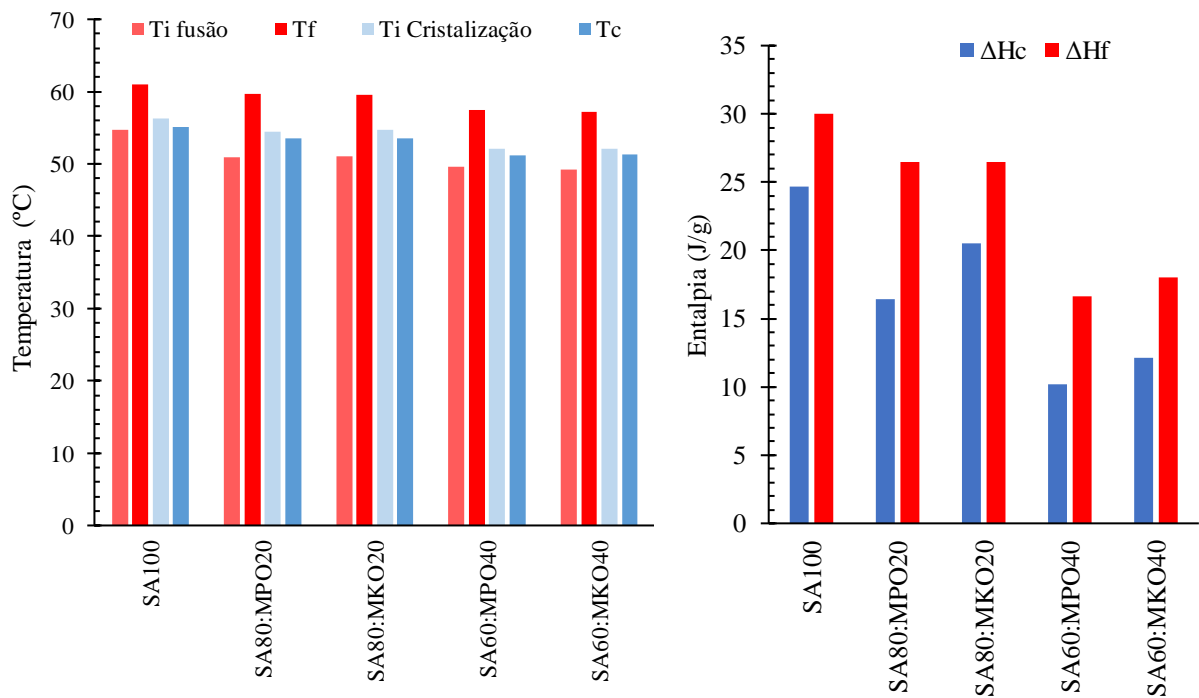
A amostra composta por 100% de ácido esteárico (SA100), apresentou pico de fusão de $61,04^\circ\text{C}$. A adição de 20% ou 40% de óleo de macaúba (amêndoa e polpa) reduziu progressivamente esses valores para aproximadamente $59,50^\circ\text{C}$ e $57,30^\circ\text{C}$, respectivamente. Esse comportamento já foi observado em outros estudos que com adição de lipídios insaturados, como Sorita *et al.* (2021) ao adicionar migliol em cera de abelha para encapsular curcumina, Oriani *et al.* (2016) ao adicionar ácido oleico em ácido palmítico ou (Ribeiro *et al.*, 2012) ao investigar diferentes proporções de ácido oleico e ácido esteárico. A adição de OMP e OMA também reduziu os valores de ΔH_f de $30,02\text{ J/g}$ (SA100) para $26,46$ a $16,61\text{ J/g}$, evidencia o comprometimento da capacidade de empacotamento dos ácidos graxos saturados, resultando em uma estrutura cristalina menos ordenada. Uma estrutura cristalina menos ordenada reflete na estabilidade térmica, necessitando de menor energia absorvida para romper e quebrar a estrutura para fusão dos lipídios.

Esse comportamento também é observado nas curvas de cristalização, onde observou-se um deslocamento dos picos de cristalização para esquerda, mostrando uma redução de T_c em quase 2° a cada 20% de óleo de macaúba. (Pinho *et al.*, 2022) relatam que menores valores

de T_c e ΔH_c , podem indicar uma dificuldade de nucleação dos cristais retardando a solidificação durante o resfriamento. Além disso, entalpia de cristalização variou conforme a composição das amostras, onde a energia dissipada para cristalização de SA80:MKO20 (20,48 J/g) foi maior que a de SA80:MPO20 (16,39 J/g), confirmando que a maior concentração de ácido graxo insaturados no óleo da polpa do que na amêndoa da macaúba, influenciou na quantidade de material cristalino formado. Esses resultados confirmam a influência dos diferentes perfis de ácidos graxos sobre as propriedades térmicas das micropartículas.

Segundo (Procopio *et al.*, 2018) a utilização de materiais de parede com temperatura de fusão acima de 45 °C leva a formação de micropartículas estáveis, garantindo baixa adesão das partículas ao equipamento e consequentemente maior rendimento. No presente estudo, todos os tratamentos apresentaram T_f acima de 50 °C, sugerindo uma estrutura cristalina estável em temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$).

Figura 5 - Propriedades térmicas das micropartículas lipídicas preparadas com ácido esteárico com óleo de polpa (OMP) e amêndoa (OMA) da macaúba para encapsular o extrato de própolis verde.



Legenda: Temperaturas de início da fusão (Ti fusão); pico de fusão (Tf); Temperatura de início da cristalização (Ti cristalização); Temperatura de pico da cristalização (Tc), Entalpias de cristalização (ΔH_c) e Entalpia de fusão (ΔH_f).

Fonte: Da autora (2025).

3.7 Eficiência de encapsulação

Os dados de caracterização do material estão disponíveis na Tabela 3, onde a eficiência de encapsulação (EE%) se refere a quantidade de polifenóis efetivamente encapsulado, ou seja, foi calculada a diferença entre o conteúdo total de polifenóis e o conteúdo na superfície das partículas (Matos-Jr *et al.*, 2017). Todos os tratamentos apresentaram EE próximo de 65%, tendo maior eficiência para o tratamento SA100 (68,97%). As micropartículas produzidas por spray chilling são densas e os ativos são distribuídos de forma homogênea por todo o volume das partículas, inclusive na área superficial, o que influencia nos resultados de eficiência (Matos-Jr *et al.*, 2015).

Tabela 3 - Caracterização físico-química das microcápsulas em base seca obtidas por *spray chilling*.

Amostra	E.E (%)	Fenólicos Totais (mg GA/ g)	Atividade Antioxidante (μmol TE/g)
SA100	68,97 ± 0,64 ^a	9.93 ± 1,61 ^{a,b}	148,87±4,72 ^a
SA80:MKO20	64,66 ± 0,99 ^{a,b}	10.19 ± 0,58 ^a	151,69±3,09 ^a
SA80:MPO20	63,74± 2,72 ^{a,b}	9.28 ± 0,46 ^b	151,05±2,02 ^a
SA60:MKO40	64,89 ± 1,95 ^{a,b}	9.64 ± 0,46 ^b	153,49±2,23 ^a
SA60:MPO40	61,21 ± 3,26 ^b	10.07 ± 4,03 ^a	152,46±1,44 ^a

Legenda: SA: ácido esteárico; MPO: óleo da polpa de macauba; MKO: óleo da amêndoa de macauba; AG: ácido gálico; TE: trolox. Médias seguidas por letras iguais não diferem significativamente entre si ao nível de 5%.

Fonte: Da autora (2025)

Partindo da consideração de que a técnica de spray chilling produz micropartículas e não microcápsulas (ativo é completamente empacotado dentro da matriz), já é esperado que parte do ativo pudesse se encontrar na superfície (Okuro *et al.*, 2013). Dito isto, a eficiência de encapsulação ainda encontra uma falta de consenso em sua definição, sendo comum encontrar estudos que relacionam a eficiência de encapsulamento determinada pelo cálculo da diferença entre a quantidade teórica de ativo inicial e a quantidade de ativo presente na micropartícula.

Estudos que avaliaram a eficiência de encapsulação usando metodologia semelhante, apresentaram valores próximos ou superiores daqueles obtidos nesse trabalho. Consoli *et al.* (2016) que encapsularam ácido gálico com eficiência acima de 54,14%, onde observaram que mistura de lipídios com diferentes pontos de fusão pode resultar na migração do lipídio líquido para superfície das partículas no processo de resfriamento. Isso ocorre porque a estrutura

cristalina do lipídio de maior ponto de fusão não é capaz de acomodar as moléculas de óleo líquido durante o resfriamento, fazendo com que o óleo assente na parte externa. Nesse sistema, os polifenóis da própolis se acumulam na fase oleosa o que favorece sua migração para superfície, influenciando na eficiência de encapsulação.

Mazzocato *et al.* (2019) observaram maior eficiência de encapsulação para formulações com maior concentração de vitamina B12, enquanto Matos-Jr *et al.* (2015) relata uma relação inversamente proporcional entre a concentração de ativo e o diâmetro da partícula, influenciando na eficiência de encapsulamento. Quanto menor o tamanho, maior a área superficial e maior possibilidade de encontrar material ativo na superfície (Mazzocato *et al.*, 2019). Logo, os resultados preliminares apresentados nesse estudo fornecem informações necessárias para ajustes no processo, como variação da proporção de ativo/carreador, condições de atomização ou das técnicas de homogeneização, visando promover maior eficiência e proteção do ativo.

No presente estudo, adição de óleos de macaúba não contribuiu para uma maior eficiência de encapsulação quando comparado ao AE puro. Vale ressaltar que apesar de diferentes estudos relatar que a adição de óleos favorece a formação de polimorfos mais estáveis, a eficiência de encapsulação depende de outros fatores, como por exemplo, a interação entre os materiais lipídicos, compostos ativos e/ou parâmetros de processo (Figueiredo *et al.*, 2023). Portanto, com base nos dados apresentados, o tratamento SA100 poderia ser considerado mais eficiente, indicando que o AE puro atua como um bom material de parede. Entretanto, para avaliar a eficácia de um tratamento, deve-se levar em conta outros fatores como liberação *in vitro* e proteção dos compostos ao longo do tempo, discutidos adiante.

3.8 Atividade antioxidante e fenólicos totais

Os valores de fenóis totais (9,28 – 10,19 mg AG/g) mostraram uma pequena variação entre os tratamentos, indicando que a composição lipídica tem pouca influência na quantidade de polifenóis na partícula, podendo ser relacionados a taxa de solidificação discutido anteriormente, como também a uma baixa interação entre o OMP e o AE (Dantas *et al.*, 2018; Ribeiro *et al.*, 2012). Gomes Sá *et al.* (2023) encontraram valores de fenólicos de 201,21 mg GA/g matéria seca, ao encapsular extrato de própolis vermelha em matriz lipídica com óleo de palma hidrogenado por *spray chilling*. Busch *et al.* (2017) encontraram valores de 1,67 mg GA/g ao encapsular própolis melífera em matriz de Maltodextrina por *spray drying*. Enquanto Andrade *et al.* (2018) obtiveram 47,95 mg GA/g de polifenóis ao encapsular extrato de própolis

verde com o mesmo material e técnica de encapsulação, porém com adição de goma arábica. A própolis é uma substância complexa e a concentração de polifenóis no extrato pode ter muitas variações a depender da sua origem, método de extração, condições de armazenamento e preparo, o que pode explicar parcialmente os diferentes valores descritos na literatura (Cunha *et al.*, 2015; Tavares *et al.*, 2022).

No que diz respeito a atividade antioxidante das micropartículas, os valores de 148,87 a 153,49 $\mu\text{mol TE/g}$ sugerem que todas as formulações mantiveram desempenho estatisticamente semelhante ($p > 0,05$) na capacidade de eliminação de radicais livres. Esse achado é coerente com o fato de a concentração de extrato ter sido fixa em todos os tratamentos, o que sugere uma capacidade antioxidante consistente entre as formulações. A atividade de eliminação de radicais livres dos extratos de própolis é atribuída principalmente a presença de ácidos fenólicos, flavonoides e outros polifenóis (Oliveira *et al.*, 2023). Assim, mesmo que a amostra SA60:MPO40 tenha apresentado menor eficiência de encapsulamento, essa ainda exibiu atividade antioxidante próxima as demais, reforçando a hipótese de que a presença de lipídios líquidos favorece a presença de fenólicos livres ou facilmente acessíveis dentro das imperfeições da rede.

Logo, embora haja diferença na organização cristalina e perfis de encapsulação, a técnica do *spray chilling* manteve os teores de fenólicos e atividade antioxidante uniformes entre as formulações, demonstrando ser uma abordagem viável para preservar o potencial bioativo da própolis. Contudo, é importante considerar que as variações de umidade e atividade de água discutidas anteriormente podem exercer influência no longo prazo, suscetíveis a acelerar o processo oxidativo e comprometer a estabilidade final desses compostos.

3.9 Liberação gástrica

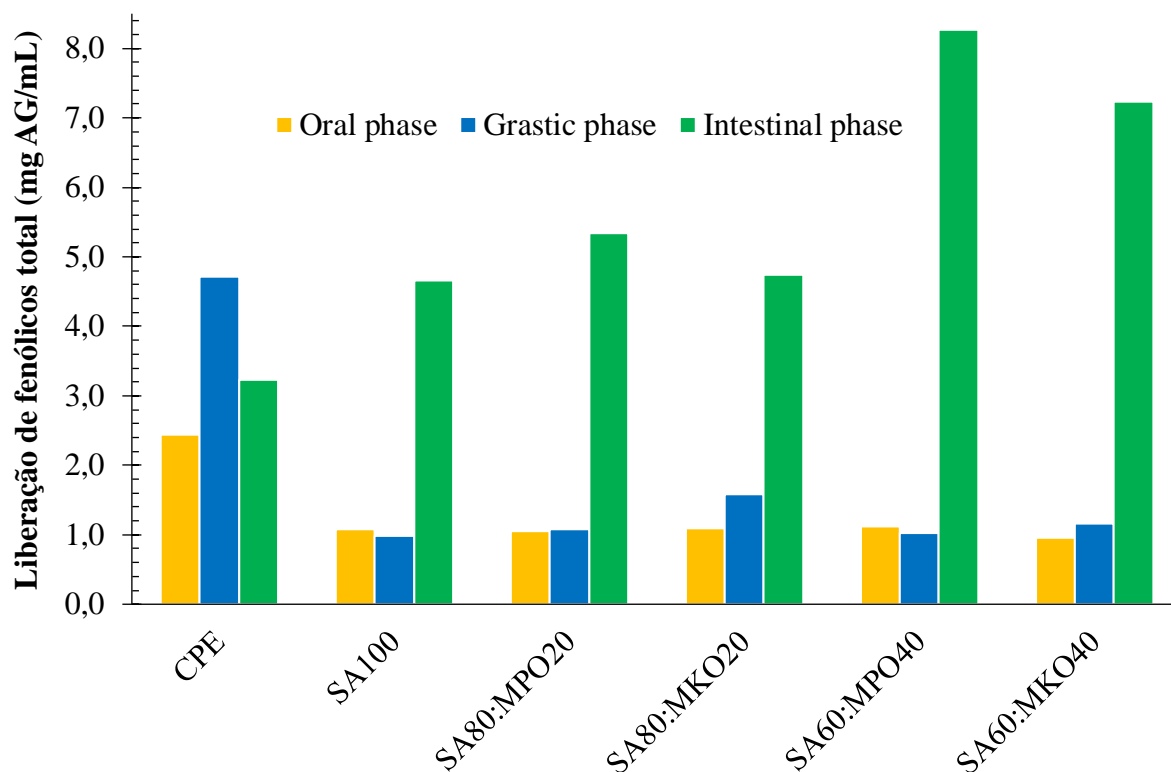
Os resultados de liberação gastrointestinal dos bioativos da própolis em condições simulada *in vitro* reproduzindo as fases oral, gástrica e intestinal, apresentados na Figura 6. Os resultados de polifenóis totais foram expressos em mg GA/g amostra. Segundo Kim *et al.* (2022), a influência da fase oral é mínima devido ao curto tempo de residência do alimento na boca, porém a liberação inicial observada em todos os tratamentos pode estar relacionada a lixiviação de compostos adsorvidos na superfície das partículas. Como esperado, o extrato puro apresentou altas concentrações de fenóis nas amostras salivares, seguida do estômago, com queda significativa no intestino, indicando possível degradação dos fenólicos durante a passagem pelo estômago, em função da exposição direta ao pH ácido e à ação enzimática,

conforme também relatado por Cea-Pavez *et al.* (2024).

As micropartículas produzidas demonstraram eficientes na proteção dos polifenóis contra o pH ácido do estômago, com liberação inferior ao meio do intestino. Silva *et al.* (2019) também relataram menor liberação de polifenóis do extrato de guaraná ao longo da digestibilidade, enquanto as micropartículas lipídicas tiveram um aumento na liberação atingindo maior valor na fase intestinal. A capacidade da matriz lipídica sólida (ácido esteárico e óleos da macaúba) em resistir ao pH ácido do estômago evita a degradação precoce dos compostos, diferindo de matrizes hidrofílicas como maltodextrina ou goma arábica, utilizadas em spray drying, que tendem a se desintegrar rapidamente no início da digestão (Gomes de Sá *et al.*, 2023).

As formulações com 40% de óleos da macaúba (MKO40 e MPO40) apresentaram os maiores valores de liberação na fase intestinal, indicando maior susceptibilidade à ação das lipases intestinais, do que os tratamentos com 20% de óleo (MKO20 e MPO20). Segundo Figueiredo *et al.* (2023), a liberação em sistemas lipídicas pode ocorrer por difusão ativa ou erosão da matriz causada pela degradação lipídica, onde a alta liberação de polifenóis na presença de lipase na simulação do fluido intestinal é provavelmente devido ao processo de lipólise. A presença de lipídios insaturados favorece ação das lipases na interface da micropartícula, seguida pela lipólise e liberação do ativo no intestino (Kim *et al.*, 2022). Esse processo é especialmente desejável em estratégias de liberação controlada, quando o objetivo é maximizar a bioacessibilidade dos polifenóis da própolis no organismo.

Figura 6 - Liberação in vitro do extrato de própolis concentrado (EPC) e das micropartículas lipídicas com diferentes proporções de OMP e OMA para AE.



Fonte: Da autora (2025)

A liberação mais expressiva dos polifenóis na fase intestinal (Figura 6) reforça a ação sinérgica das lipases e dos sais biliares na digestão da matriz lipídica, promovendo o rompimento das partículas e disponibilização dos ativos (Gomes Sá *et al.*, 2023; Figueiredo *et al.*, 2023; Oliveira *et al.*, 2023). Trata-se de uma das principais vantagens do uso de carreadores lipídicos sólidos em relação às matrizes poliméricas solúveis empregadas em técnicas como o spray drying (Gomes de Sá *et al.*, 2023). Assim, a encapsulação do extrato de própolis com ácido esteárico combinado aos óleos de macaúba se mostrou uma estratégia eficiente para proteger os compostos nas fases iniciais da digestão e promovê-los de forma mais eficaz na região intestinal, potencializando sua biodisponibilidade.

No entanto, é importante destacar que diversos fatores podem influenciar os resultados de liberação, incluindo características do material carreador (polimorfismo, solubilidade, afinidade com o núcleo), o grau de homogeneização da amostra, eficiência na interrupção das enzimas digestivas e técnicas de purificação das alíquotas, como também apontado por Gomes de Sá *et al.* (2023).

3.10 Avaliação da estabilidade ao longo do armazenamento

Para aplicação destes ingredientes em produtos alimentícios e/ou farmacêuticos, é necessário que essas micropartículas carregadas com polifenóis da própolis mantenham a funcionalidade de seus compostos durante o período de armazenamento (Oliveira *et al.*, 2023). Portanto, a porcentagem de retenção dos fenólicos e atividade antioxidante das partículas foram acompanhados por 90 dias em ambiente controlado, mostrado na Figura 7.

Os resultados mostraram que nos primeiros 15 dias, a retenção da atividade antioxidante variou entre os tratamentos e o extrato puro. O tratamento SA100, sem adição de lipídios insaturados, manteve aproximadamente 85% da atividade inicial, enquanto os demais tratamentos ficaram entre 83% a 88%. No entanto, ao final do período de 90 dias, a atividade antioxidante de SA100 sofreu redução com o tempo, chegando a 32%, enquanto os demais com óleos de macaúba mantiveram os valores entre 39% a 43%, indicando que a adição tanto do óleo da polpa quanto da amêndoa proporcionou uma proteção mais eficaz dos compostos antioxidantes da própolis.

Em relação a retenção dos fenólicos totais, o processo de microencapsulação manteve a concentração próxima de 43 – 49% ao final dos 90 dias, demonstrando maior estabilidade em comparação ao extrato puro (CPE) que mostrou uma perda de quase 100% dos fenólicos ao longo do armazenamento. Esses dados evidenciam que as micropartículas oferecem uma barreira protetora contra a degradação dos compostos, quando comparado ao extrato puro. Além disso, os tratamentos com óleos da polpa e amêndoa de macaúba nas duas concentrações avaliadas, permaneceram estáveis, enquanto o tratamento SA100 mostrou-se menos eficiente ao longo do tempo, possivelmente devido a sua maior cristalização e consequente expulsão dos ativos.

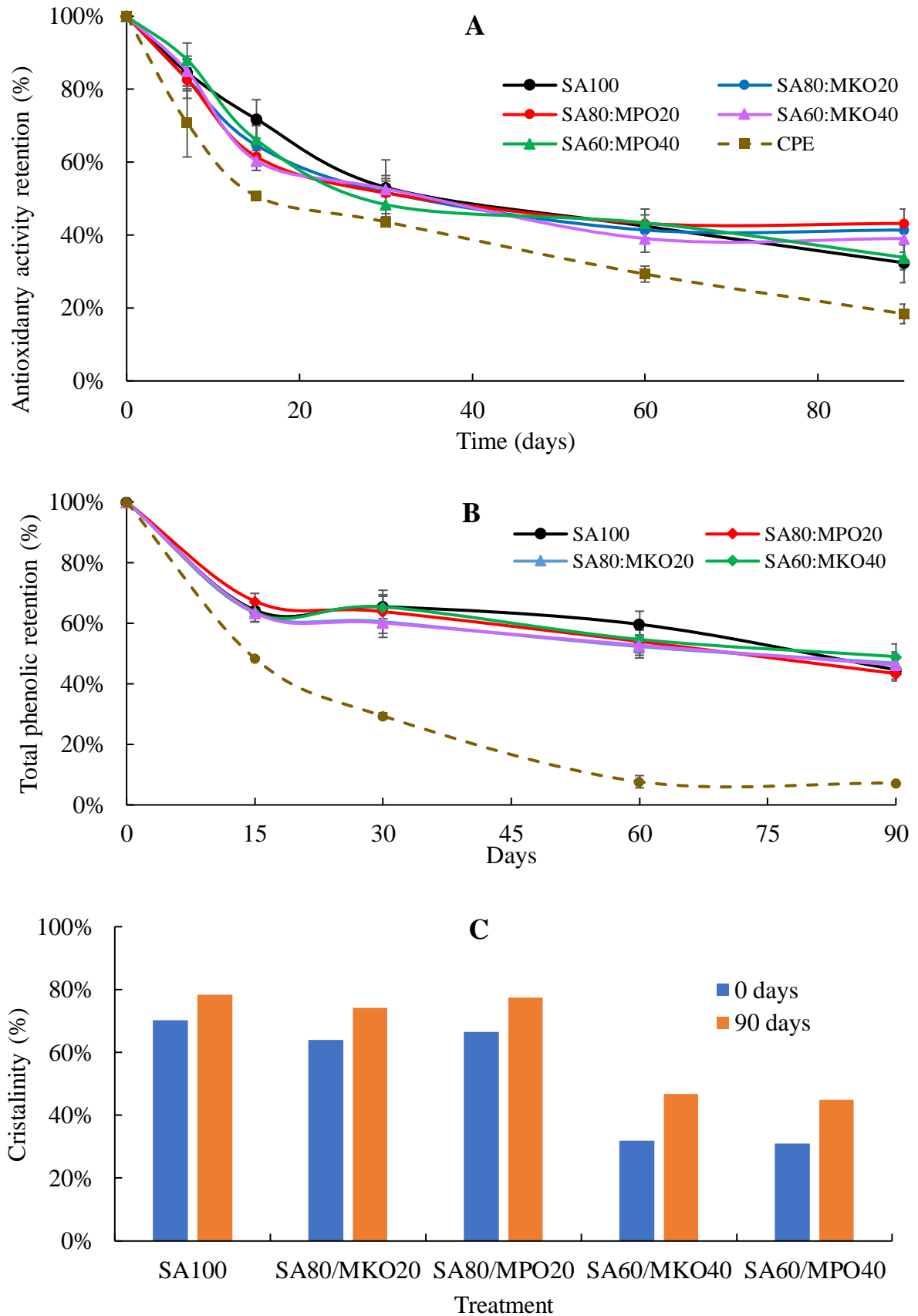
Esses achados corroboram com estudos prévios, como Pinho *et al.* (2022) que observaram a perda de carotenoides ao longo do armazenamento, mesmo que o encapsulamento tenha proporcionado proteção aos carotenoides quando comparado aos extratos livres. Procopio *et al.* (2018) observaram que a microencapsulação do extrato de canela por spray chilling, favoreceu a proteção dos compostos em comparação ao extrato livre durante armazenamento de 28 dias. (Pelissari *et al.*, 2016) avaliaram a estabilidade de licopeno em diferentes condições de armazenamento, onde concluíram que condições de armazenamento em baixas temperaturas e livre de oxigênio favorecem a estabilidade das partículas.

Muitos estudos na literatura associam a atividade antioxidante da própolis a concentração de compostos fenólicos e não fenólicos (Elkhateeb *et al.*, 2022). Contudo, os

compostos fenólicos abrangem um grande grupo de substâncias, as quais podem degradar-se e/ou polimerizar, o que resultaria em novos compostos fenólicos com menor atividade antioxidante (Gomes Sá *et al.*, 2023). Além disso, compostos fenólicos podem se ligar a outras macromoléculas durante o processo de armazenamento diminuindo sua atividade como antioxidante, o que significa que embora os fenólicos ainda estejam presentes e detectáveis, eles podem não estar livres para agir como antioxidante (Alu'Datt *et al.*, 2014; Moran *et al.*, 1997; Stasiuk; Kozubek, 2010).

O comportamento de difração de raios X das micropartículas não mostrou eventos de transição que poderiam ocorrer naturalmente devido a mudanças polimórficas durante o armazenamento (Oliveira *et al.*, 2023). As MPs produzidas apenas com AE apresentaram alteração cristalina de 2%, sendo menor do que as amostras com 20% de OMA (4%) e OMP (6%), enquanto as amostras com 40% de ambos os óleos mantiveram seu grau de cristalinidade ao longo de 90 dias. A diluição de óleos e gorduras induz a formação de polimorfos mais estáveis, dificultando o rearranjo dos cristais para uma forma mais organizada ou energeticamente favorável (Cutrim *et al.*, 2019; Figueiredo *et al.*, 2023; Gomes Sá *et al.*, 2023; Oliveira *et al.*, 2023). Essa reorganização pode resultar na expulsão do ativo ao longo do armazenamento, podendo ser considerado um problema para técnicas de encapsulamento usando lipídios como carreadores (Mazzocato *et al.*, 2019).

Figura 7 - Estabilidade das micropartículas na retenção da atividade antioxidante (A) e fenólicos totais (B) e valores de cristalinidade do material (C) ao longo de 90 dias.



Fonte: Da autora (2025).

4 CONCLUSÃO

O estudo demonstrou a viabilidade do ácido esteárico (AE) em combinação com os óleos da polpa (OMP) e amêndoa (OMA) da macaúba como materiais lipídicos não convencionais para encapsulação dos polifenóis da própolis verde por spray chilling. As micropartículas lipídicas obtidas apresentaram morfologia e propriedades físicas e químicas adequadas, apesar da adição de óleos da macaúba não ter aumentado significativamente a eficiência de encapsulação, provavelmente devido à migração dos lipídios líquidos para superfície durante o resfriamento, arrastando os polifenóis para fora da matriz.

Os espectros de FTIR não indicaram a formação de novas interações químicas, sugerindo que as interações entre AE e os óleos foram puramente físicas, o que pode explicar por que a adição de 40% de óleo de macaúba não impediu a reorganização dos cristais de ácido esteárico ao longo do armazenamento. Logo, a expulsão do material para superfície e consequentemente perda de atividade antioxidante e fenóis totais.

A simulação gastrointestinal *in vitro* mostrou que as micropartículas aumentaram a bioacessibilidade dos polifenóis da própolis e permitiram maior entrega no intestino. As amostras com 40% de óleo de macaúba (MPO e MKO) tiveram maior bioacessibilidade em relação a SA100, indicando que o material de parede tem influência significativa no objetivo de aplicação das partículas.

Em conclusão, embora as micropartículas tenham demonstrado eficácia na encapsulação e proteção do extrato de própolis, ainda permanece o desafio de encontrar combinações lipídicas ideais e condições de armazenamento que promovam maior estabilidade e funcionalidades desejadas para os polifenóis da própolis verde. Ademais, todos os resultados encontrados, somados a outras vantagens da encapsulação, como maior facilidade de manuseio, transporte e incorporação em formulações, justificam sua aplicação com ingrediente em formulações farmacêuticas, cosméticas e alimentares.

REFERÊNCIAS

- ALENCAR, S. M. *et al.* Dynamic gastrointestinal digestion/intestinal permeability of encapsulated and nonencapsulated Brazilian red propolis: Active compounds stability and bioactivity. **Food Chemistry**, Barking, v. 411, 135469. June 2023. DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2023.135469. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814623000857?via%3Dihub>. Acesso em: 17 Jan. 2024.
- ALU'DATT, M. H. *et al.* Investigation of natural lipid-phenolic interactions on biological properties of virgin olive oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 62, n. 49, p. 11967–11975, Nov. 2014. DOI: 10.1021/JF504557K. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf504557k>. Acesso em: 08 fev. 2025.
- AMPESE, L. C. *et al.* Macaúba's world scenario: a bibliometric analysis. **Biomass Conversion and Biorefinery**, Heidelberg, v. 13, n. 4, p. 3329–3347, Mar. 2021. DOI: 10.1007/S13399-021-01376-2. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-021-01376-2>. Acesso em: 24 mar. 2023.
- ANDRADE, J. K. S. *et al.* Development and characterization of microencapsules containing spray dried powder obtained from Brazilian brown, green and red propolis. **Food Research International**, Barking, v. 109, p. 278–287, July 2018. DOI: 10.1016/J.FOODRES.2018.04.048. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0963996918303326?via%3Dihub>. Acesso em: 12 jan. 2025.
- BRODKORB, A. *et al.* INFOGEST static in vitro simulation of gastrointestinal food digestion. **Nature Protocols**, London, v. 14, n. 4, p. 991–1014, Mar. 2019. DOI: 10.1038/s41596-018-0119-1. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41596-018-0119-1>. Acesso em: 09 fev. 2024.
- BUSCH, V. M. *et al.* Propolis encapsulation by spray drying: Characterization and stability. **LWT**, Barking, v. 75, p. 227–235, Jan. 2017. DOI: 10.1016/J.LWT.2016.08.055. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0023643816305527?via%3Dihub>. Acesso em: 20 jan. 2025.
- CARVALHO, J. D. DOS S. *et al.* Characterization of ascorbic acid microencapsulated by the spray chilling technique using palm oil and fully hydrogenated palm oil. **LWT**, Barking, v. 101, p. 306–314, Mar. 2019. DOI: 10.1016/j.lwt.2018.11.043. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643818309940?via%3Dihub>. Acesso em: 28 mar. 2023.
- CAVALARO, R. I. *et al.* In vitro and in vivo antioxidant properties of bioactive compounds from green propolis obtained by ultrasound-assisted extraction. **Food Chemistry**, Barking, v. 4, 100054, Dec. 2019. DOI: 10.1016/J.FOCHX.2019.100054. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590157519300562?via%3Dihub>. Acesso em: 07 mar. 2023.

CEA-PAVEZ, I. *et al.* Influence of the encapsulating agent on the bioaccessibility of phenolic compounds from microencapsulated propolis extract during in vitro gastrointestinal digestion. **Foods**, Basel, v. 13, n. 3, p. 425, Jan. 2024. DOI: 10.3390/FOODS13030425. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2304-8158/13/3/425>. Acesso em: 12 jan. 2024.

CHATURVEDI, D. *et al.* Role of stearic acid as the crystal habit modifier in candelilla wax-groundnut oil oleogels. **ChemEngineering**, Basel, v. 7, n. 5, p. 96, Oct. 2023. DOI: 10.3390/chemengineering7050096. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2305-7084/7/5/96>. Acesso em: 26 jan. 2024.

CONSOLI, L. *et al.* Gallic acid microparticles produced by spray chilling technique: Production and characterization. **LWT - Food Science and Technology**, Barking, v. 65, p. 79–87, Jan. 2016. DOI: 10.1016/J.LWT.2015.07.052. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643815300694?via%3Dihub>. Acesso em: 03 mar. 2025.

CONTE, F. L. *et al.* Exploring the antioxidant, anti-inflammatory and antiallergic potential of Brazilian propolis in monocytes. **Phytomedicine Plus**, Amsterdam, v. 2, n. 2, 100231, May 2022. DOI: 10.1016/J.PHYPLU.2022.100231. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667031322000173?via%3Dihub>. . Acesso em: 18 fev. 2024.

COSTA, G. L. A. *et al.* Phytochemical profile, anti-inflammatory, antimutagenic and antioxidant properties of *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. pulp oil. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 40, n. 4, p. 963–971, Oct./Dec. 2020. DOI: 10.1590/FST.25319. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cta/a/DrqZPKrTGsJSjYDy3YLMKMc/?lang=en>. Acesso em: 07 jan. 2023.

CUNHA, I. B. DA S. *et al.* Effect of the maceration time on chemical composition of extracts of Brazilian propolis. **Journal of Apicultural Research**, Londres, v. 45, n. 3, p. 137–144, Mar. 2015. DOI: 10.1080/00218839.2006.11101332. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00218839.2006.11101332>. Acesso em: 06 mar. 2024.

CUTRIM, C. S.; ALVIM, I. D.; CORTEZ, M. A. S. Microencapsulation of green tea polyphenols by ionic gelation and spray chilling methods. **Journal of Food Science and Technology**, New Delhi, v. 56, n. 8, p. 3561–3570, Sept. 2019. DOI: 10.1007/S13197-019-03908-1. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13197-019-03908-1>. Acesso em: 01 fev. 2025.

DANTAS, I. L. *et al.* Influence of stearic acid and beeswax as solid lipid matrix of lipid nanoparticles containing tacrolimus. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 132, n. 3, p. 1557–1566, Feb. 2018. DOI: 10.1007/S10973-018-7072-7. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-018-7072-7>. Acesso em: 28 jan. 2024.

DE LA CABA, K. *et al.* Characterization of soybean protein concentrate—stearic acid/palmitic acid blend edible films. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 124, n. 3, p. 1796–1807, Oct. 2012. DOI: 10.1002/APP.35188. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.35188>. Acesso em: 12 jan. 2023.

DEL RÍO, J. C. *et al.* Chemical composition and thermal behavior of the pulp and kernel oils from macauba palm (*Acrocomia aculeata*) fruit. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 84, p. 294–304, June. 2016. DOI: 10.1016/J.INDCROP.2016.02.018.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669016300863?via%3Dihub>.

Acesso em: 15 mar. 2025.

GOMES, G. V. *et al.* Characterization and shelf life of β -carotene loaded solid lipid microparticles produced with stearic acid and sunflower oil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 56, n. 4, p. 663–671, Aug. 2013. DOI: 10.1590/S1516-89132013000400017. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/babt/a/F6ksvvLSRS594n4TcYLhHVq/?lang=en>. Acesso em: 19 jan. 2024.

ELKHATEEB, O. M. *et al.* Comparative evaluation of propolis nanostructured lipid carriers and its crude extract for antioxidants, antimicrobial activity, and skin regeneration potential. **BMC Complementary Medicine and Therapies**, London, v. 22, n. 1, p. 256, Oct. 2022.

DOI: 10.1186/S12906-022-03737-4. Disponível em:

<https://bmccomplementmedtherapies.biomedcentral.com/articles/10.1186/s12906-022-03737-4>. Acesso em: 15 fev. 2024.

ESCRICHE, I.; JUAN-BORRÁS, M. Standardizing the analysis of phenolic profile in propolis. **Food Research International**, Barking, v. 106, p. 834–841, Apr. 2018. DOI: 10.1016/J.FOODRES.2018.01.055. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0963996918300632?via%3Dihub>.

Acesso em: 02 mar. 2023.

FADINI, A. L. *et al.* Microparticles loaded with fish oil: Stability studies, food application and sensory evaluation. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, Abingdon, v. 38, n. 6, p. 365–380, July 2021. DOI: 10.1080/02652048.2021.1948622. Disponível em:

<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02652048.2021.1948622>. Acesso em: 27 jan. 2025.

FERREIRA, D. F. Sisvar: um sistema computacional de análise estatística. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 6, p. 1039–1042, Dec. 2011. DOI: 10.1590/S1413-70542011000600001. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/cagro/a/yjKLJXN9KysfmX6rvL93TSh/?lang=en>. Acesso em: 10 jan. 2024.

FIGUEIREDO, J. DE A. *et al.* Microencapsulation by spray chilling in the food industry: Opportunities, challenges, and innovations. **Trends in Food Science & Technology**,

Barking, v. 120, p. 274–287, Feb. 2022. DOI: 10.1016/J.TIFS.2021.12.026. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092422442100683X?via%3Dihub>. Acesso em: 24 mar. 2023.

FIGUEIREDO, J. DE A. *et al.* Microstructured lipid microparticles containing anthocyanins: Production, characterization, storage, and resistance to the gastrointestinal tract. **Food Research International**, Barking, v. 166, 112611, Apr. 2023. DOI: 10.1016/J.FOODRES.2023.112611. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996923001564?via%3Dihub> Acesso em: 03 fev. 2024.

GOMES SÁ, S. H. *et al.* Evaluation of the release, stability and antioxidant activity of Brazilian red propolis extract encapsulated by spray-drying, spray-chilling and using the combination of both techniques. **Food Research International**, Barking, v. 164, 112423, Feb. 2023. DOI: 10.1016/J.FOODRES.2022.112423. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0963996922014818?via%3Dihub>. Acesso em: 21 jan. 2024.

JANSEN-ALVES, C. *et al.* Production of propolis extract microparticles with concentrated pea protein for application in food. **Food and Bioprocess Technology**, New York, v. 12, n. 5, p. 729–740, Feb. 2019. DOI: 10.1007/S11947-019-2246-2. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11947-019-2246-2>. Acesso em: 07 fev. 2025.

JANSEN-ALVES, C. *et al.* Applications of propolis encapsulation in food products. **Journal of Microencapsulation**, Abingdon, v. 40, n. 8, p. 567–586, Oct. 2023. DOI: 10.1080/02652048.2023.2274059. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02652048.2023.2274059>. Acesso em: 02 mar. 2024.

KIM, E. *et al.* Applications and perspectives of polyphenol-loaded solid lipid nanoparticles and nanostructured lipid carriers for foods. **Food Science and Biotechnology**, Dordrecht, v. 31, n. 8, p. 1009–1026, May 2022. DOI: 10.1007/S10068-022-01093-0. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10068-022-01093-0>. Acesso em: 12 jan. 2025.

LESCANO, C. H. *et al.* Nutrients content, characterization and oil extraction from *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. fruits. **African Journal of Food Science**, Nairobi, v. 9, n. 3, p. 113–119, Mar. 2015. DOI: 10.5897/AJFS2014.1212. DOI: 10.5897/AJFS2024.2334. Disponível em: <https://academicjournals.org/journal/AJFS/article-full-text-pdf/3279BE850808>. Acesso em: 03 mar. 2023.

LI, Q. *et al.* Application of Fourier transform infrared spectroscopy for the quality and safety analysis of fats and oils: A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Philadelphia, v. 59, n. 22, p. 3597–3611, Dec. 2019. DOI: 10.1080/10408398.2018.1500441. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10408398.2018.1500441>. Acesso em: 09 jan. 2023.

LIGARDA-SAMANEZ, C. A. *et al.* Microencapsulation of propolis and honey using mixtures of maltodextrin/tara gum and modified native potato starch/tara gum. **Foods**, Basel, v. 12, n. 9, p. 1873, Apr. 2023. DOI: 10.3390/FOODS12091873. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2304-8158/12/9/1873>. Acesso em: 17 mar. 2025.

- MADUREIRA, A. R. *et al.* Characterization of solid lipid nanoparticles produced with carnauba wax for rosmarinic acid oral delivery. **RSC Advances**, Cambridge, v. 5, n. 29, p. 22665–22673, Feb. 2015. DOI: 10.1039/C4RA15802D. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c4ra15802d> Acesso em: 25 jan. 2024.
- MATOS-JR, F. E. *et al.* Development and characterization of solid lipid microparticles loaded with ascorbic acid and produced by spray congealing. **Food Research International**, Barking, v. 67, p. 52–59, Jan. 2015. DOI: 10.1016/J.FOODRES.2014.11.002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0963996914006917?via%3Dihub>. Acesso em: 03 mar. 2023.
- MAZZOCATO, M. C.; THOMAZINI, M.; FAVARO-TRINDADE, C. S. Improving stability of vitamin B12 (cyanocobalamin) using microencapsulation by spray chilling technique. **Food Research International**, Barking, v. 126, 108663, Dec. 2019. DOI: 10.1016/J.FOODRES.2019.108663. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0963996919305496?via%3Dihub>. Acesso em: 14 fev. 2024.
- MORAN, J. F. *et al.* Complexes of iron with phenolic compounds from soybean nodules and other legume tissues: Prooxidant and antioxidant properties. **Free Radical Biology and Medicine**, New York, v. 22, n. 5, p. 861–870, Mar. 1997. DOI: 10.1016/S0891-5849(96)00426-1. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0891584996004261?via%3Dihub>. Acesso em: 05 jan. 2024.
- MORSELLI RIBEIRO, M. D. M. *et al.* The effect of adding oleic acid in the production of stearic acid lipid microparticles with a hydrophilic core by a spray-cooling process. **Food Research International**, Barking, v. 47, n. 1, p. 38–44, June 2012. DOI: 10.1016/J.FOODRES.2012.01.007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0963996912000415?via%3Dihub>. Acesso em: 14 fev. 2023.
- NECIP, A. *et al.* Isolation of phenolic compounds from eco-friendly white bee propolis: Antioxidant, wound-healing, and anti-Alzheimer effects. **Food Science & Nutrition**, Hoboken, v. 12, n. 3, p. 1928–1939, Dec. 2024. DOI: DOI: 10.1002/FSN3.3888. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/fsn3.3888>. Acesso em: 09 mar. 2025.
- NUNES, A. A.; FAVARO, S. P.; GALVANI, F.; MIRANDA, C. H. B. Good practices of harvest and processing provide high quality macauba pulp oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 117, n. 12, p. 2036–2043, Mar. 2015. DOI: 10.1002/EJLT.201400577. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejlt.201400577>. Acesso em: 06 jan. 2024.
- OKURO, P. K.; JUNIOR, F. E. M.; TRINDADE, C. S. F. Technological challenges for spray chilling encapsulation of functional food ingredients. **Food Technology and Biotechnology**, Zagreb, v. 51, n. 2, p. 171–181, Mar. 2013. Disponível em: <https://hrcak.srce.hr/file/153908>. Acesso em: 27 fev. 2024.

OLIVEIRA, M. F. S. *et al.* Potential use of red hibiscus flower extract for the production of spray-chilled microparticles: Characterization, stability, and bioaccessibility in vitro of anthocyanins. **Food Research International**, Barking, v. 174, 113570, Dec. 2023. DOI: 10.1016/J.FOODRES.2023.113570. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996923011183?via%3Dihub>. Acesso em: 03 jan. 2025.

ORIANI, V. B. *et al.* Solid lipid microparticles produced by spray chilling technique to deliver ginger oleoresin: Structure and compound retention. **Food Research International**, Barking, v. 80, p. 41–49, Feb. 2016. DOI: 10.1016/J.FOODRES.2015.12.015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996915302866?via%3Dihub>. Acesso em: 12 mar. 2023.

PAUCAR, O. C. *et al.* Production by spray chilling and characterization of solid lipid microparticles loaded with vitamin D3. **Food and Bioproducts Processing**, Kidlington, v. 100, p. 344–350, Oct. 2016. DOI: 10.1016/J.FBP.2016.08.006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960308516300943?via%3Dihub>. Acesso em: 25 jan. 2025.

PELISSARI, J. R. *et al.* Production of solid lipid microparticles loaded with lycopene by spray chilling: Structural characteristics of particles and lycopene stability. **Food and Bioproducts Processing**, Kidlington, v. 98, p. 86–94, Apr. 2016. DOI: 10.1016/J.FBP.2015.12.006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960308515001455?via%3Dihub>. Acesso em: 10 mar. 2023.

PINHO, L. S. *et al.* Encapsulation of rich-carotenoids extract from guaraná (*Paullinia cupana*) byproduct by a combination of spray drying and spray chilling. **Foods**, Basel, v. 11, n. 17, p. 2557, Aug. 2022. DOI: 10.3390/FOODS11172557. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2304-8158/11/17/2557>. Acesso em: 14 fev. 2024.

PROCOPIO, F. R. *et al.* Solid lipid microparticles loaded with cinnamon oleoresin: Characterization, stability and antimicrobial activity. **Food Research International**, Barking, v. 113, p. 351–361, Nov. 2018. DOI: 10.1016/J.FOODRES.2018.07.026. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0963996918305647?via%3Dihub>. Acesso em: 08 jan. 2023.

PUDNEY, P. D. A.; MUTCH, K. J.; ZHU, S. Characterising the phase behaviour of stearic acid and its triethanolamine soap and acid-soap by infrared spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 11, n. 25, p. 5010–5018, Apr. 2009. DOI: 10.1039/b819582j. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2009/cp/b819582j>. Acesso em: 03 mar. 2024.

RIBEIRO, M. M.; ARELLANO, D. B.; GROSSO, C. R. F. The effect of adding oleic acid in the production of stearic acid lipid microparticles with a hydrophilic core by a spray-cooling process. **Food Research International**, Barking, v. 47, n. 1, p. 38–44, June 2012. DOI: 10.1016/J.FOODRES.2012.01.007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0963996912000415?via%3Dihub>. Acesso em: 07 mar. 2024.

RIPARI, N. *et al.* Propolis antiviral and immunomodulatory activity: A review and perspectives for COVID-19 treatment. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, Oxford, v. 73, n. 3, p. 281–299, Mar. 2021. DOI: 10.1093/JPP/RGAA067. Disponível em: <https://academic.oup.com/jpp/article/73/3/281/6131336>. Acesso em: 19 fev. 2023.

SAGIRI, S. S. *et al.* Stearic acid based oleogels: A study on the molecular, thermal and mechanical properties. **Materials Science and Engineering C**, Amsterdam, v. 48, p. 688–699, Mar. 2015. DOI: 10.1016/j.msec.2014.12.018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493114008169?via%3Dihub> Acesso em: 12 jan. 2024.

SANT'ANA, C. T. *et al.* Macauba (*Acrocomia aculeata*): Promising source of nutrients and association with health benefits, a review. **Research, Society and Development**, Vargem Grande Paulista, v. 12, n. 2, e13912239223, Jan. 2023. DOI: 10.33448/rsd-v12i2.39223. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/39223>. Acesso em: 22 jan. 2025.

SARTORI, T. *et al.* Ascorbic acid microencapsulation by spray chilling: Production and characterization. **LWT - Food Science and Technology**, Barking, v. 63, n. 1, p. 353–360, Sept. 2015. DOI:10.1016/J.LWT.2015.03.112. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0023643815002662?via%3Dihub>. Acesso em: 15 fev. 2023.

SCORZA, C. A. *et al.* Propolis and coronavirus disease 2019 (COVID-19): Lessons from nature. **Complementary Therapies in Clinical Practice**, Amsterdam, v. 41, 101227, Nov. 2020. DOI: 10.1016/J.CTCP.2020.101227. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1744388120311026?via%3Dihub>. Acesso em: 28 jan. 2024.

SEVERINO, P. *et al.* Polymorphism, crystallinity and hydrophilic–lipophilic balance of stearic acid and stearic acid–capric/caprylic triglyceride matrices for production of stable nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, Amsterdam, v. 86, n. 1, p. 125–130, Aug. 2011. DOI:10.1016/J.COLSURFB.2011.03.029. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927776511001743?via%3Dihub>. Acesso em: 28 jan. 2024.

SHAHAB-NAVAEI, F.; ASOODEH, A. Synthesis of optimized propolis solid lipid nanoparticles with desirable antimicrobial, antioxidant, and anti-cancer properties. **Scientific Reports**, London, v. 13, n. 1, p. 1–14, Oct. 2023. DOI: 10.1038/s41598-023-45768-y. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-023-45768-y>. Acesso em: 18 fev. 2025.

SHROTRIYA, S. *et al.* Skin targeting of curcumin solid lipid nanoparticles-engrossed topical gel for the treatment of pigmentation and irritant contact dermatitis. **Drug Delivery and Translational Research**, Philadelphia, v. 46, n. 7, p. 1471–1482, Sept. 2017. DOI: 10.1080/21691401.2017.1373659. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/21691401.2017.1373659>. Acesso em: 06 mar. 2023.

SILVA, M. P. *et al.* Production and characterization of solid lipid microparticles loaded with guaraná (*Paullinia cupana*) seed extract. **Food Research International**, Barking, v. 123, p. 144–152, Sept. 2019. DOI: 10.1016/J.FOODRES.2019.04.055. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096399691930287X?via%3Dihub>. Acesso em: 17 jan. 2024.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. **Methods in Enzymology**, Cambridge, v. 299, p. 152–178, Jan. 1999. DOI: 10.1016/S0076-6879(99)99017-1. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0076687999990171?via%3Dihub>. Acesso em: 10 mar. 2023.

SOLEIMANIAN, Y. *et al.* Formulation and characterization of novel nanostructured lipid carriers made from beeswax, propolis wax and pomegranate seed oil. **Food Chemistry**, Barking, v. 244, p. 83–92, Apr. 2018. DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2017.10.010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814617316394?via%3Dihub>. Acesso em: 02 fev. 2025.

SORITA, G. D. *et al.* Lipid composition optimization in spray congealing technique and testing with curcumin-loaded microparticles. **Advanced Powder Technology**, Amsterdam, v. 32, n. 5, p. 1710–1722, May 2021. DOI: 10.1016/J.APT.2021.03.028. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921883121001618?via%3Dihub>. Acesso em: 19 jan. 2024.

SPANIDI, E. *et al.* A new controlled release system for propolis polyphenols and its biochemical activity for skin applications. **Plants**, Basel, v. 10, n. 2, p. 420, Feb. 2021. DOI: 10.3390/PLANTS10020420. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2223-7747/10/2/420>. Acesso em: 03 mar. 2025.

STASIUK, M.; KOZUBEK, A. Biological activity of phenolic lipids. **Cellular and Molecular Life Sciences**, Basel, v. 67, n. 6, p. 841–860, Nov. 2010. DOI: 10.1007/S00018-009-0193-1. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00018-009-0193-1>. Acesso em: 24 fev. 2023.

TAMJIDI, F. *et al.* Design and characterization of astaxanthin-loaded nanostructured lipid carriers. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, Amsterdam, v. 26, p. 366–374, Dec. 2014. DOI: 10.1016/J.IFSET.2014.06.012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1466856414001076?via%3Dihub>. Acesso em: 05 jan. 2025.

TAVARES, L. *et al.* Propolis: Encapsulation and application in the food and pharmaceutical industries. **Trends in Food Science & Technology**, Amsterdam, Sept. 2022. DOI: 10.1016/J.TIFS.2022.06.003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924224422001960?via%3Dihub>. Acesso em: 16 mar. 2023.

VIEIRA, A. L. S. *et al.* Evaluation of the chemical profile and antioxidant capacity of green, brown, and dark propolis. **Plants**, Basel, v. 12, n. 18, p. 3204, Sept. 2023. DOI: 10.3390/PLANTS12183204. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2223-7747/12/18/3204>. Acesso em: 01 fev. 2024.

3 CONCLUSÃO GERAL

Este trabalho demonstrou a eficácia do uso de matrizes lipídicas à base de ácido esteárico (SA) combinado com óleos da macaúba - tanto da polpa (MPO) quanto da amêndoa (MKO) -na microencapsulação de extrato de própolis verde, utilizando as técnicas de emulsificação por fusão e spray chilling. Ambas as metodologias apresentaram viabilidade, conforme o objetivo tecnológico e funcional da aplicação final.

A técnica de emulsificação por fusão, é considerada um processo de menor complexidade, porém formou partículas menos uniformes e com menor eficiência de encapsulação do que o spray chilling. A técnica de spray chilling se destacou por produzir partículas mais homogêneas, com menor variação de tamanho e maior eficiência de encapsulação.

A análise térmica (DSC), o perfil de cristalização (DRX) e os testes de retenção e liberação de compostos fenólicos revelaram que a composição da matriz influencia diretamente o comportamento funcional das micropartículas. Os tratamentos com óleos em maiores proporções promoveram maior bioacessibilidade dos compostos encapsulados, ainda que com ligeira perda de atividade antioxidante em comparação ao controle.

Portanto, considerando a eficiência de encapsulação e estabilidade, o tratamento SA60:MPO40, obtido por spray chilling, foi considerado o mais promissor para aplicações que visam a liberação de compostos bioativos.

Além dos avanços científicos, este estudo também contribui para a valorização da biodiversidade brasileira ao explorar óleos de macaúba como insumos lipídicos sustentáveis, reforçando o potencial de sua aplicação em sistemas de liberação em alimentos funcionais, cosméticos e produtos farmacêuticos.