

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JULHO DE MESQUITA FILHO”

Programa em Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Eduarda Sanches

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES MATERIAIS PARA MICROENCAPSULAÇÃO DE
ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA POR SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO**

Bauru

2023

EDUARDA SANCHES

AVALIAÇÃO DE DIFERENTES MATERIAIS PARA MICROENCAPSULAÇÃO DE
ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA POR SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO

Dissertação apresentada como requisito à Obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em Química, sob a orientação do Prof. Dr. Aroldo Geraldo Magdalena.

Bauru

2023

Ficha Catalográfica

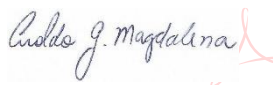
S211a	<p>Sanches, Eduarda</p> <p>Avaliação de diferentes materiais para microencapsulação de óleo essencial de laranja por secagem por atomização / Eduarda Sanches. -- Bauru, 2023</p> <p>55 p. : il., tabs.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru</p> <p>Orientador: Aroldo Geraldo Magdalena</p> <p>1. Microencapsulação. 2. Spray Dryer. 3. Óleo Essencial de Laranja. 4. Material de Parede. 5. Regulamentação de Rotulagem. I. Título.</p>
-------	---

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE EDUARDA SANCHES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 27 dias do mês de abril do ano de 2023, às 08:30 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de EDUARDA SANCHES, intitulada **AVALIAÇÃO DE DIFERENTES MATERIAIS PARA MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA POR SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. AROLDO GERALDO MAGDALENA (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru UNESP Bauru, Profa. Dra. ANGELA MITIE OTTA KINOSHITA (Participação Virtual) do(a) Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação / Universidade do Oeste Paulista, Prof. Dr. KLEPER DE OLIVEIRA ROCHA (Participação Virtual) do(a) Química / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru. Após a exposição pela mestranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: Aprovada. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.



Assinado de
forma digital por
Aroldo Geraldo
Magdalena:2771
4912812

Dados: 2023.05.02 15:57:17 -03'00'

Prof. Dr. AROLDO GERALDO MAGDALENA

Dedicatória

Dedico esse trabalho a minha família: minha filha Manuela e meus pais, João Carlos e Cristiane, que são a minha base, meu porto seguro.

Além disso, eles são responsáveis pela construção de pontes para o encontro com a minha melhor versão, são moradas para escutar além das palavras e alcançar a plenitude.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, que ilumina meus caminhos com discernimento e sabedoria para trilhar um caminho de paz, sucesso e alegria.

Aos meus pais, João Carlos e Cristiane, que me instruem, apoiam, me guiam com amor, e proporcionaram inúmeras oportunidades para que eu pudesse alcançar os meus objetivos.

À minha filha, Manuela, que com paciência sempre esteve presente, incentivando e me inspirando todos os dias a buscar ser melhor.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Aroldo Geraldo Magdalena, que com serenidade esteve me apoiando ao longo desse período, e me direcionou para obter as melhores possibilidades, enriquecendo essa pesquisa.

A Diretora Técnica da Symrise, Dra. Helena Carneiro, por ter permitido e compartilhado a problemática desenvolvida nesse trabalho.

À minha gestora, Cristiane Gomes, que proporcionou um ambiente e todos os recursos para desenvolvimento dessa pesquisa.

À minha coordenadora, Letícia Kuntz, por ter compartilhado seu conhecimento durante esse processo, orientando para resultados mais assertivos.

A minha parceira de trabalho, Samara Donaire, por ter contribuído tecnicamente, pelo suporte no laboratório durante esse período, pela presença leal e constante nos meus dias.

A todos os colaboradores do laboratório de amostras, produção, processos, pela colaboração e contribuição na execução dos testes.

À minha querida amiga, Ana Amélia, que com carinho sempre esteve presente nessa jornada, me fortalecendo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), a oportunidade e confiança concedida para realização desse projeto.

A minha banca, Profa. Dra. Angela Mitie Otta Kinoshita e Prof. Dr. Kleper de Oliveira Rocha por terem participado ativamente, compartilhando ideias, sugestões e oportunidades de melhorias.

E por fim, a todos presentes nessa trajetória, que contribuíram tecnicamente, emocionalmente, mentalmente, para a evolução e construção de um trabalho realizado, acima de tudo, com muito carinho.

Epigrafe

"Nossa mente, em virtude de uma certa capacidade limitada, não é de modo algum capaz de colocar uma pergunta à natureza que permite uma série contínua de respostas. As observações, os resultados individuais das medições, são as respostas da natureza para nosso questionamento descontínuo."

Erwin Schrodinger

“Os efeitos da observação entram no mundo real, querendo ou não. As escolhas feitas por um observador alteram, de maneira imprevisível, os eventos físicos reais. A consciência está profundamente e inextricavelmente envolvida neste quadro, não é um subproduto da materialidade.”

Fred Alan Wolf

SANCHES, E. Avaliação de diferentes materiais para microencapsulação de óleo essencial de laranja por secagem por atomização. 2023. 55f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru. 2023.

RESUMO

Diante da atual demanda por produtos naturais tanto na indústria alimentícia, quanto na indústria farmacêutica e cosmética, a necessidade na busca por alternativas e pesquisas por desenvolvimento de materiais ativos naturais tem aumentado. Existe ainda, a necessidade de reduzir a quantidade de açúcares adicionados nos alimentos, devido a nova regulamentação de rotulagem e com isso, é notável a importância dos avanços tecnológicos no âmbito de eficiência nos resultados, baixo custo e também no considerável tempo de vida útil para materiais bioativos, como é o caso do óleo essencial de laranja. Esse óleo é subproduto do suco de laranja, uma das frutas mais cultivadas no mundo, tendo o Brasil como um dos maiores produtores e, bastante utilizada na indústria, com desafios como: a instabilidade devido a oxidação por temperatura, umidade, contato com o meio externo, entre outros. Devido a essa problemática, esse estudo tem como principal objetivo preservar o óleo essencial de laranja utilizando a microencapsulação por secagem por atomização, ou *spray drying*, onde foi inserido um composto encapsulante por meio de uma emulsão, que passa por um processo de secagem instantâneo em temperatura constante, garantindo assim a estabilidade do bioativo. Nesse estudo foram usados o amido modificado, a maltodextrina, a pectina e o dióxido de silício, como materiais para encapsular o óleo essencial de laranja, a fim de reduzir a quantidade de açúcares adicionados no processo. A avaliação da eficiência e da estabilidade das micropartículas foram analisados por meio de medidas de umidade por infravermelho, viscosidade, tamanho de partícula por difração a laser, avaliação por proveta, cromatografia gasosa por espectrometria de massas. A morfologia das partículas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia na região do infravermelho foi usada para analisar a interação entre os agentes encapsulantes e o óleo essencial de laranja. Os resultados obtidos mostraram que o tempo de homogeneização da emulsão é determinante para reduzir o tamanho da partícula e consequentemente aumentar a eficiência de encapsulação no equipamento *spray dryer*. Além disso, a combinação de diferentes materiais de parede, os intitulados materiais encapsulantes, afetam o comportamento da estabilidade de emulsão, eficiência de encapsulação e as características sensoriais do pó. As imagens por microscopia eletrônica de varredura mostraram partículas com formato de poliedros e os espectros de infravermelho indicaram que o óleo essencial está presente para o sistema encapsulado com maltodextrina e amido modificado, corroborando com os demais resultados. Já os sistemas com dióxido de silício e pectina não alcançaram todos os parâmetros desejados para produção em escala industrial.

Palavras-chaves: Microencapsulação, *spray drying*, óleo essencial de laranja, material de parede.

SANCHES, E. Avaliação de diferentes materiais para microencapsulação de óleo essencial de laranja por secagem por atomização. 2023. 55f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru. 2023.

ABSTRACT

Given the current demand for natural products both in the food industry, the pharmaceutical and cosmetics industry, the necessity to looking for alternatives and research for the development of natural active materials has increased. There is also the need to reduce the amount of added sugars in foods, due to the new labeling regulation and with that, the importance of the technological advances of these materials in terms of efficiency in the results, low cost and also in the considerable useful life for bioactive materials, such as orange essential oil, is remarkable. This oil is a by-product of orange juice, one of the most cultivated fruits in the world, with Brazil as one of the largest producers and widely used in the industry, with challenges such as: instability due to oxidation by temperature, humidity, contact with the environment external, among others. Due to this problem, this study has as main objective to preserve the orange essential oil using microencapsulation by atomization drying, or spray drying, where an encapsulant is inserted through an emulsion, which undergoes an instant drying process at temperature constant, thus guaranteeing the stability of the bioactive. In this study, modified starch, maltodextrin, pectin and silicon dioxide were used as encapsulating materials, in order to reduce the amount of added sugars in the process. The evaluation of the efficiency and stability of the microparticles were analyzed through measurements of infrared moisture, viscosity, particle size by laser diffraction, evaluation by beaker, gas chromatography by mass spectrometry. Particle morphology was analyzed by scanning electron microscopy and infrared spectroscopy was used to analyze the interaction between encapsulating agents and orange essential oil. The results obtained showed that the emulsion homogenization time is crucial to reduce the particle size and consequently increase the encapsulation efficiency in the spray dryer equipment. Furthermore, the combination of different wall materials, called encapsulating materials, affect the behavior of emulsion stability, encapsulation efficiency and the sensory characteristics of the powder. Scanning electron microscopy images showed polyhedron-shaped particles and infrared spectra indicated that the essential oil is present for the encapsulated system with maltodextrin and modified starch, corroborating the other results. The systems with silicon dioxide and pectin did not reach all the desired parameters for production on an industrial scale.

Key-Words: Microencapsulation, *spray drying*, orange essential oil, wall material.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Modelos de Microcápsulas.....	15
Figura 2 – Funcionamento do <i>Spray Drying</i>	17
Figura 3 – Estrutura da Pectina	21
Figura 4 – Fotografia do equipamento <i>Spray Drying</i>	26
Figura 5 - Gráfico de Volume (%) de Partícula x Tamanho de Partícula (μm) para a fórmula 1: (a) amostra a emulsão e (b) após a emulsão passar pelo <i>Spray Drying</i>	29
Figura 6 – Estabilidade da Emulsão Antes e Depois de 24 h	31
Figura 7 – OEL encapsulado com Malto/Amido Mod. em duplicata (a) e avaliada pelo MEV (b)	32
Figura 8. Espectros de infravermelho, em diferentes intervalos de número de ondas, obtidos para maltodextrina (M), amido modificado (MA), óleo essencial de laranja (OOE) e do óleo de laranja incorporado na mistura da maltodextrina com o amido modificado (OOE/MA/M)	33
Figura 9 – Cromatograma do Óleo Essencial de Laranja com zoom (a) e sem zoom (b)	34
Figura 10 – Espectro da Amostra com o d-limoneno	35
Figura 11 - Gráfico de Volume (%) de Partícula x Tamanho de Partícula (μm) para a fórmula 1, teste 2: (a) amostra a emulsão e (b) após a emulsão passar pelo <i>Spray Drying</i>	36
Figura 12 – Estabilidade de Emulsão em Proveta 1 e 2 (Realizado em duplicata)	38
Figura 13 – Hidratação da Pectina	39
Figura 14 – Emulsão com Pectina	40
Figura 15 - Gráfico de Volume (%) de Partícula x Tamanho de Partícula (μm) para a fórmula 2: (a) amostra a emulsão e (b) após a emulsão passar pelo <i>Spray Drying</i>	41
Figura 16 – Óleo de Laranja Encapsulado com Pectina (a) e avaliado pelo MEV(b)	43
Figura 17 - Gráfico de Volume (%) de Partícula x Tamanho de Partícula (μm) para a fórmula 3: (a) amostra a emulsão e (b) após a emulsão passar pelo <i>Spray Drying</i>	44
Figura 18 – Óleo de Laranja Encapsulado com Pectina e Dióxido de Silício	46
Figura 19 - Gráfico de Volume (%) de Partícula x Tamanho de Partícula (μm) para a fórmula 4: (a) amostra a emulsão e (b) após a emulsão passar pelo <i>Spray Drying</i>	47
Figura 20 – Comparação dos OEL Encapsulado com Malto/Amido Mod. (a), Pectina (b), Pectina/Dióxido de Silício (c)	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição das Fórmulas	23
Tabela 2 – Média dos Resultados de Tamanho de Partícula para a amostra 1- emulsão	30
Tabela 3 – Média dos Resultados de Tamanho de Partícula do Pó	30
Tabela 4 – Média dos Resultados de Umidade por Infravermelho	32
Tabela 5 – Média dos Resultados de Tamanho de Partícula	36
Tabela 6 – Resultados de Tamanho de Partícula do Pó	37
Tabela 7 – Média dos Resultados de Umidade por Infravermelho	38
Tabela 8 – Média dos Resultados de Tamanho de Partícula	41
Tabela 9 – Média dos Resultados de Tamanho de Partícula do Pó	42
Tabela 10 – Média dos Resultados de Umidade por Infravermelho	42
Tabela 11 – Média dos Resultados de Tamanho de Partícula	44
Tabela 12 – Resultados de Tamanho de Partícula do Pó	45
Tabela 13 – Média dos Resultados de Umidade por Infravermelho	45
Tabela 14 – Média dos Resultados de Tamanho de Partícula	47
Tabela 15 – Média dos Resultados de Tamanho de Partícula do Pó	48
Tabela 16 – Média dos Resultados de Umidade por Infravermelho	48

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVO	13
3. REVISÃO DA LITERATURA	14
3.1 Óleo Essencial de Laranja	14
3.2 Microencapsulação por Spray Drying	15
3.3 Material de Parede	19
3.3.1 Maltodextrina e Amido Modificado.....	20
3.3.2 Pectina.....	21
3.3.3 Dióxido de Silício.....	22
3.4 Emulsão	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1. Materiais	24
4.2 Métodos	24
4.2.1 Avaliação do Óleo Essencial de Laranja por GCMS.....	24
4.2.2 Formação das Emulsões.....	25
4.2.3 Caracterização das Emulsões.....	26
4.2.4 Microencapsulação por <i>spray drying</i>	27
4.2.5 Caracterização do material microencapsulado.....	28
4.2.6 Avaliação Sensorial do Óleo Essencial de Laranja.....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1 Sistema OEL/Amido Modificado/Maltodextrina	30
5.2 Novo Teste do sistema OEL/Amido Modificado/Maltodextrina	36
5.3 Sistema Pectina/OEL	40
5.4 Sistema Pectina / Dióxido de Silício e OEL	44
5.5 Novo teste de Pectina / Dióxido de Silício e OEL	47
CONCLUSÃO	51
REFERÊNCIAS	53

1. INTRODUÇÃO

Existe atualmente uma procura crescente por alimentos saudáveis e ainda, tem aumentado o número de pessoas que buscam reduzir o contato com alimentos de origem animal ou geneticamente modificado, principalmente àqueles que são submetidos a processos químicos (PARK, KIM, 2020). Diante desse cenário, torna-se importante a pesquisa em busca de alternativas em produtos livres de componentes que possam ser prejudiciais aos seres humanos (CARNEIRO, 2011).

Pesquisas relatam ainda, a valorização e o aumento do consumo de produtos que possuem o “*clean label*”, que pode ser entendido com três conceitos diferentes: relacionado ao cultivo e manejo do alimento, considerando os orgânicos; em como foi a produção do alimento em relação a conservantes, aditivos, aromas naturais ou artificiais e por último, os benefícios que o alimento traz, em termos de qualidade, consciência ambiental e se é saudável (ZAMBIANCO, 2020). A ficha nutricional pode ainda, ressaltar a quantidade de carboidrato adicionado, surgindo uma necessidade de redução desse componente.

É importante que haja a consciência dos fabricantes dessa tendência a fim de desenvolver novos produtos com direcionamento de mercado pensando na estrutura sócio cultural que o alimento está inserido. Pode-se considerar que no século passado houve a necessidade de otimizar os alimentos, por meio do ultraprocessamento deles com o intuito de aumentar tempo de prateleira, reduzir o desperdício e avaliar mais assertivamente os nutrientes, mas globalmente a sociedade está criando diferentes possibilidades de alimentação, visando a sustentabilidade, hábitos saudáveis e utilizando frequentemente o termo “*clean label*” (ASIOLI *et al*, 2017).

Além disso, o consumo de alimentos ricos em antioxidantes pode reduzir o desenvolvimento de doenças inflamatórias, cardiovasculares, hipertensão, diabetes e câncer, aumentando assim a demanda por compostos bioativos (CAMPO, 2018).

Com isso, o óleo essencial de laranja é um composto extremamente utilizado em diversos segmentos da indústria, devido ao benefício a saúde humana, tanto no âmbito alimentício, terapêutico, fármaco, quanto no âmbito estético. Porém, pode sofrer rápida oxidação com intempéries, exposição à luz, umidade, entre outros (BIZZO, HOVELL, REZENDE, 2009).

Portanto, por meio desse estudo, foi avaliado a aplicação da pectina como escolha do material de parede ou encapsulante, que pode trazer estabilidade ao óleo essencial de laranja por

meio da microencapsulação do bioativo, utilizando a técnica de secagem por atomização. Com a finalidade de proteger o composto de interesse e aumentar sua vida útil, além disso, é um componente que não é considerado um carboidrato e, portanto, reduziria significativamente esse item na ficha nutricional dos produtos finais.

Existem estudos que estão referenciados nesse trabalho e que comprovam a eficiência da microencapsulação por *spray dryer* utilizando a maltodextrina e amido modificado. Com isso, os resultados dos diferentes materiais de parede serão comparados com os já existentes, a fim de compreender as principais diferenças, benefícios e possíveis desvantagens.

É importante que o material de parede tenha propriedades emulsificantes, a fim de garantir a estabilidade da emulsão e conseqüentemente a estabilidade do óleo essencial de laranja durante o processo de secagem (HUBINGER, 2011).

Dessa forma, neste estudo foi possível analisar as principais características e materiais de parede que determinam a eficiência da microencapsulação do pó para o óleo de laranja, além de inserir a possibilidade de redução do carboidrato na ficha nutricional dos rótulos.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo geral a preservação do óleo essencial de laranja, por meio da microencapsulação por *spray drying*, utilizando diferentes combinações de materiais de parede.

Objetivos específicos:

- Determinar a composição do óleo essencial de laranja por meio da cromatografia a gás acoplada a espectrômetro de massa;
- Desenvolver e caracterizar as micropartículas das emulsões formadas pelo óleo essencial de laranja com diferentes materiais de parede;
- Avaliar as propriedades das emulsões formadas como a estabilidade, viscosidade e tamanho das partículas;
- Avaliar a influência dos diferentes materiais de parede na eficiência da microencapsulação;
- Avaliação sensorial do óleo essencial de laranja;

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Óleo Essencial de Laranja

O óleo essencial de laranja é extraído da fruta cítrica laranja, uma das frutas mais cultivadas no mundo, sendo o Brasil um dos principais produtores (BIZZO, HOVELL, REZENDE, 2009). O setor emprega diretamente aproximadamente 400 mil pessoas, englobando 322 diferentes municípios da cidade de São Paulo e 11 de Minas Gerais que gera US\$ 1,5 bilhão por ano, correspondendo 53% do suco de laranja produzido no mundo e 80% do suco concentrado do mercado internacional (ABECitrus, 2021).

Aproximadamente 70% da fruta cultivada é destinada para processamento e somente 30% para consumo. Dentro dos 70% de processamento, é incluído a extração do óleo essencial de laranja, um subproduto do suco e que pode ser utilizado na indústria alimentícia, fragrâncias, farmacêutica (BIZZO, HOVELL, REZENDE, 2009), substâncias para aplicação em indústrias de tintas, ração animal, entre outros, além da extração do limoneno, terpenos, líquidos aromáticos e farelo de polpa (ABECitrus, 2021).

O óleo essencial de laranja é constituído por compostos aromatizantes quimicamente instáveis e com isso, é facilmente oxidado por exposição ao ar, umidade, temperatura e luz (ASCHERI, MARQUEZ, MARTUCCI, 2003). Diante disso, surge a necessidade de tecnologias que protejam esses compostos ativos a fim de preservar e aumentar a disponibilidade de utilização por meio da estabilidade do composto, permitindo o aumento do tempo de vida útil durante o processamento e a estocagem (ABURTO, TAVARES, MARTUCCI, 1998).

Além disso, já foram identificados cerca de 220 compostos no óleo essencial de laranja, contendo principalmente hidrocarbonetos terpênicos como o d-Limoneno. Porém, esse subproduto ainda contém outros componentes em menor percentual, como o mirceno, valenceno, os aldeídos, octanal, decanal, álcoois, linalol, ésteres como acetatos de nerila e octila e aproximadamente 1% de compostos não voláteis como os carotenóides, tocoferóis, flavonóides, ácidos graxos e esteróis (CARMONA, 2011).

O componente majoritário, d-Limoneno é utilizado como carga aromática em alimentos para sabores artificiais. É conhecido quimicamente por ser um enantiômero, e também, pode ser referido como (+) limoneno ou d-limoneno, por desviar a luz polarizada no sentido horário, onde

d significa dextrógiro. O d-limoneno possui essa característica por apresentar um carbono quiral, e com isso ser constituído por isomeria óptica (MULLER, 2011).

Devido ao alto percentual desse composto no óleo essencial de laranja, é importante monitorar o seu processo de oxidação, que pode ser perceptível na qualidade do produto, na análise sensorial e instrumental (FILHO, 1999).

Por se tratar de um óleo essencial natural, existe grande variação em sua composição, conforme a qualidade da fruta e do método de obtenção dos subprodutos (CARMONA, 2011).

Os processos de extração mais comuns desse subproduto são: destilação por arraste a vapor e prensagem a frio. Sendo que a destilação é considerada arriscada devido a degradação das propriedades do óleo por meio da temperatura alta. Já o processo de prensagem é bastante utilizado, pois não oferece riscos para a qualidade do óleo. Esse método consiste em prensar a casca da laranja, centrifugando o subproduto para separação do óleo puro (MULLER, 2011).

Diante da aplicabilidade do óleo essencial de laranja, existem alguns estudos a fim de propor soluções e mecanismos que protejam esse material ativo da oxidação que as condições ambientais favorecem e, para a microencapsulação desse componente, diferentes variáveis podem influenciar na eficiência, tornando o estudo ainda mais atrativo e importante (ASCHERI, MARQUEZ, MARTUCCI, 2003).

3.2 Microencapsulação por Spray Drying

É possível identificar diferentes técnicas para a formação de micropartículas, além do *spray drying*, como por exemplo: *spray cooling*, coacervação, extrusão, extrusão centrífuga, recobrimento em leito fluidizado, lipossomas, complexação por inclusão, nanoprecipitação. No entanto, é importante considerar as características que se deseja obter, assim como aplicação das partículas (OLIVEIRA, 2015).

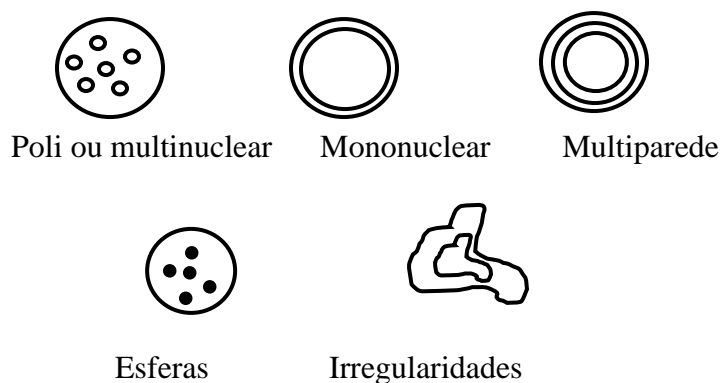
A microencapsulação por *spray drying* ou técnica de secagem por atomização surgiu em 1930, com o objetivo de encapsular aromas e substâncias bioativas. Essa técnica é considerada eficiente em muitos casos e com baixa despesa operacional, baixo consumo de energia e rápida secagem (ALVES, 2018), amplamente conhecida e aplicada em alimentos, apresenta capacidade de produção em grande escala, variedade de microencapsulados, baixo custo (BIAZOTTO, 2019) e alta reprodutibilidade (SILVA, *et al*, 2015).

Além disso, a utilização dessa técnica permite a redução nos requerimentos de estocagem e transporte, quando comparados a partículas líquidas ou em gel. O controle da formação de gotas, proporcionado pela atomização é considerado bastante importante nessa operação (TEODORO, 2016) e, os benefícios são: eficiência na retenção de voláteis, facilidade de manuseio, transporte, proteção do material ativo, estabilidade final do produto e utilização em formulações (JUSTUS, BENASSI, IDA, KUROZAWA, 2020).

As microcápsulas podem ser definidas como embalagens em microescala, compostas por um polímero chamado material de parede, revestimento ou encapsulante e o material ativo chamado de núcleo, fase interna ou recheio. O núcleo pode ser um aditivo alimentar ou um fármaco. As microcápsulas devem apresentar tamanho entre 0,2 e 500 μm , as nanocápsulas abaixo de 0,2 μm e as macrocápsulas acima de 500 μm (CALEFFI, 2014) e pode se desfazer com estímulos específicos (SILVA *et al*, 2015).

Embora o tamanho possa ter uma variação aceitável, o formato e modelo das microcápsulas podem ser influenciadas por tecnologias de processo, desencadeando em subdivisões de estrutura, como demonstra a Figura 1. É possível verificar que existem modelos com microesfera, simples ou mononuclear, irregular, multiparede e polinuclear (CALEFFI, 2014).

Figura 1 – Modelos de Microcápsulas



Fonte: Adaptado de CALEFFI, 2014

A aplicabilidade dessa técnica abrange as indústrias farmacêuticas, cosmética, agroquímica e alimentícia, utilizados como métodos físicos, químicos e físico-químicos e uma das vantagens da microencapsulação é a liberação controlada pelo mecanismo de difusão (PEREIRA *et al*, 2018).

Considerando a indústria de alimentos, a microencapsulação tem sido uma tecnologia bastante utilizada e estudada, pois possibilita melhor absorção de materiais hidrofílicos e lipofílicos, reduzindo a volatilidade, reatividade e higroscopicidade com o meio. Essas vantagens podem ainda, aumentar a estabilidade da partícula, reduzindo a perda sensorial e de valor nutricional do produto (AGIBERT, 2018) além de mascarar sabores, cores ou odores indesejáveis (PEREIRA *et al*, 2018).

A secagem por atomização consiste no revestimento de partículas sólidas, líquidas ou gasosas, por um material de parede, formando assim as microcápsulas que revestem o material ativo (ALVES, 2018).

A microencapsulação pode ser definida como uma tecnologia que incorpora um bioativo sensível em uma matriz sólida, conhecido como material de parede, ou até mesmo uma membrana que envolve partículas de sólido, gotículas de líquido ou de material gasoso. O objetivo é de proteger o bioativo das condições adversas do meio ambiente como luz, umidade, oxigênio e outros compostos (AGIBERT, 2018).

Diante disso, quatro etapas cruciais devem ser consideradas: preparação de uma dispersão ou emulsão, homogeneização da dispersão, atomização da emulsão e desidratação das partículas atomizadas (TEODORO, 2016). Deve-se considerar a estabilidade da emulsão durante todo o processo de secagem, onde o objetivo do atomizador é produzir a maior superfície possível para transferir calor entre o ar quente e a emulsão, otimizando a transferência de massa e calor. Na câmara, onde ocorre a secagem das gotículas e a formação do pó, a água é transferida do produto para o ar devido à diferença da pressão de vapor. A taxa de difusão da água do núcleo até a superfície da partícula é constante e igual à taxa de evaporação na superfície (BIAZOTTO, 2019), como resultado da diferença entre as massas moleculares, essa redução é maior para substâncias voláteis (RODRIGUES *et al*, 2011).

O contato das partículas com o ar quente ocorre devido a atomização, em que a emulsão é alimentada na mesma direção da corrente de ar quente, ocorrendo instantaneamente a evaporação. Essas partículas são expostas a temperaturas consideradas moderadas e, portanto, limitando a possibilidade de degradação (MULLER, 2011).

Após esse processo, uma película seca é formada em volta da partícula e a secagem é finalizada quando o ar e a partícula alcançam a mesma temperatura (BIAZOTTO, 2019).

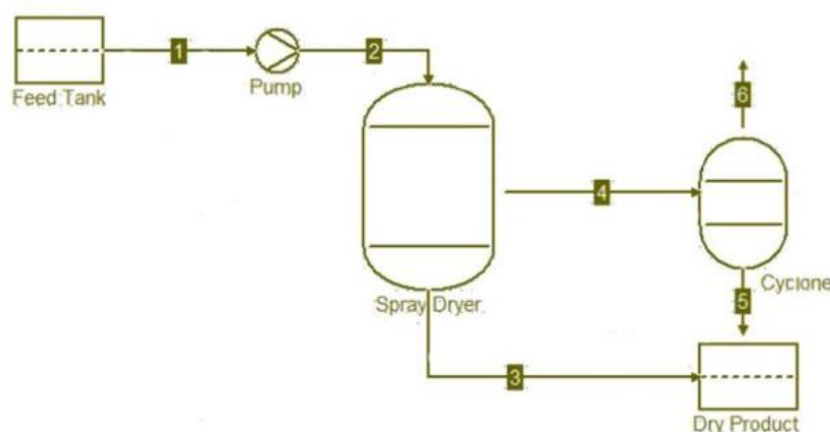
A qualidade do processo de microencapsulação está diretamente ligada aos parâmetros de secagem do processo, como temperatura do ar de entrada e saída, temperatura da alimentação, vazão do fluxo, umidade do ar, tamanho da partícula (TEODORO, 2016), tempo de permanência na câmara (PEREIRA *et al*, 2018) e sua geometria (RODRIGUES *et al*, 2011).

A viscosidade da emulsão, o teor de sólidos, a tensão superficial, o fluxo de alimentação são fatores que influenciam o tamanho de partícula e, portanto, devem ser avaliados durante o processo. Além disso, é importante considerar que o teor de sólidos deve ser o máximo possível, para melhor rendimento e aproveitamento do custo de operação, pois quando o teor de sólidos é baixo, existe o aumento da quantidade de água e conseqüente maior energia liberada para realizar a secagem do material (OLIVEIRA, PETROVICK, 2010).

Já a tensão superficial está relacionada com a energia liberada para formar as gotículas e, pode ser adicionado tensoativos para reduzir esse parâmetro, assim como a viscosidade alta também influencia no tamanho da formação de gotas (OLIVEIRA, PETROVICK, 2010).

Na figura 2 é possível verificar o esquema da secagem por atomização, que consiste em uma operação unitária, no qual um produto líquido é atomizado em uma corrente de gás quente, obtendo assim as micropartículas por secagem das gotas (ALVES, 2018).

Figura 2 – Funcionamento do *Spray Drying*



Fonte: Elaborado pela Autora, *software* COCO

A tecnologia de *Spray Dryer* ou secagem por atomização, é um método de microencapsulação conhecido por estabilizar materiais hidrossolúveis, óleos aditivos, aromas entre outros diversos materiais considerados voláteis, sensíveis ao calor (AGIBERT, 2018), o uso de emulsificantes ou encapsulantes com propriedades emulsificantes auxiliam nas propriedades de secagem, reduzindo as perdas e a rápida evaporação da água durante a secagem, geralmente em poucos segundos, faz com que o núcleo permaneça com temperatura menor de 100°C, aumentando a retenção dos voláteis e não alterando as características do bioativo (CARMONA, 2011).

No entanto, o fator que pode limitar a microencapsulação por *spray dryer* é o número baixo de materiais de parede disponíveis para a indústria de alimentos devido a necessidade de solubilidade em água em nível aceitável, e o fato de produzir um pó fino que precisa de rápido processamento para evitar que haja aglomeração. Além disso, a estabilidade oxidativa pode ser comprometida durante o processo de atomização pelas altas temperaturas (PEREIRA *et al*, 2018).

3.3 Material de Parede

A escolha do material de parede é decisiva para o sucesso da microencapsulação, basicamente precisa ser um biopolímero formador de filme, a partir da ampla variedade de materiais naturais ou sintéticos (JAFARI, ASSADPOOR, BHANDARI, 2008), o material deve ter propriedades emulsificantes, capacidade de formação do filme, baixa viscosidade, não ter sabor (RODRIGUES *et al*, 2011) e é avaliado por meio da eficiência de encapsulação, estabilidade durante o armazenamento, proteção do material ativo e características de superfície da micropartícula (CARNEIRO, 2011).

É desafiador encontrar um material de parede que atenda todos esses requisitos e por isso, na prática elas são utilizadas em combinação para apresentar todas as propriedades necessárias para obter um bom resultado (JAFARI, ASSADPOOR, BHANDARI, 2008).

A seleção desse material é por meio de análises e propriedades físico-químicas, além da capacidade de liberação do solvente ou outro material que possa ser utilizado durante a encapsulação, apresentando boa disponibilidade e baixo custo (CARNEIRO, 2011), a influência dos materiais de parede está relacionada com a estabilidade oxidativa, distribuição de tamanho de partícula, baixa atividade de água e fácil armazenamento (SANTOS *et al*, 2020).

Durante o processo de encapsulamento, a perda de voláteis e de alguns sabores é inevitável, além das propriedades do material de parede, o peso molecular e a pressão de vapor dos compostos também influenciam a retenção durante a secagem. O peso molecular é o fator determinante para a taxa de difusão, quanto maior o peso molecular, maior a taxa de difusão, as moléculas levarão mais tempo para chegar a superfície da gota durante a secagem (JAFARI, ASSADPOOR, BHANDARI, 2008).

A retenção de voláteis depende da polaridade do núcleo, da solubilidade em água pois a perda de volátil aumenta com a capacidade da fração da água para se difundir pela membrana seletiva, até mesmo no final do processo de secagem (JAFARI, ASSADPOOR, BHANDARI, 2008).

Os compostos bioativos podem variar em forma, estrutura química e função biológica, porém por apresentarem características naturais, podem fornecer benefícios a saúde humana, reduzir o risco de contrair doenças e ainda englobar grande parte do mercado devido ao alcance de consumidor (CAMPO, 2018).

Para isso, pode ser utilizado biopolímeros, compostos bioativos que são naturalmente sintetizados por organismos vivos e podem ser encontrados em diferentes formas na natureza, como vitaminas, minerais, polifenóis, ácidos graxos, entre outros (CAMPO, 2018). As três principais classes de materiais de parede disponível e adequado para essa aplicação são os carboidratos, incluindo amidos modificados e hidrolisados, derivados de celulose, gomas e dextrinas, proteínas do leite, incluindo soro, caseína e gelatina, e novos biopolímeros (JAFARI, ASSADPOOR, BHANDARI, 2008).

3.3.1 Maltodextrina e Amido Modificado

A maltodextrina é produto de degradação enzimática que forma por meio das ligações glicosídicas do amido e, são expressas pelo valor da dextrose equivalente (DE), além de ser considerada como agente carreador com alto peso molecular, é responsável pela redução da viscosidade dos materiais desidratados (SOARES, 2018)

Já é bastante utilizada na indústria pois, além do baixo custo, apresenta ainda baixa higroscopicidade, que ajuda na redução da aglomeração de partículas, com efeito antioxidante,

retenção de voláteis (ABURTO, TAVARES, MARTUCCI, 1998), não apresentam doçura e são considerados amidos hidrolisados por ação de ácidos ou enzimas (CARNEIRO, 2011).

O grau de proteção está diretamente relacionado com o valor da dextrose equivalente (DE) do amido hidrolisado, quanto maior a DE, menor é a permeabilidade do oxigênio aos sistemas, resultando no pó com maior eficiência de encapsulamento (JAFARI, ASSADPOOR, BHANDARI, 2008) e conseqüentemente, menor perdas dos voláteis.

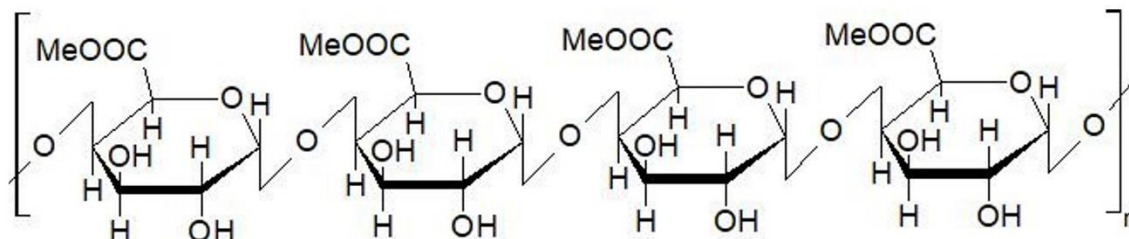
O amido modificado, é utilizado na indústria para substituir as gomas naturais e, é preparado por meio do tratamento do amido de milho com adição de grupos lipofílicos, que auxiliam na dissolução dos materiais com característica de pó, melhorando propriedades de retenção de água, resistência a altas temperaturas e espessamento. Esse material de parede foi desenvolvido especialmente para processos de encapsulamento, por ter baixa viscosidade em concentrações de sólidos e considerável formação de filme (SANTIAGO *et al*, 2016).

3.3.2 Pectina

A pectina é um polissacarídeo aniônico natural e ramificado, obtido da extração de frutas cítricas e da polpa da maçã, com o intuito de reforçar a estrutura da celulose das paredes celulares das planas (SAMPAIO, 2018), bastante utilizado na indústria alimentícia devido a boa solubilidade, baixo custo, disponibilidade de compra (COMUNIAN, 2017), sendo não tóxico, utilizado como espessante e estabilizante (SAMPAIO, 2018).

A pectina pode ser aplicada como material de parede em técnica de secagem por atomização e é considerada um bom material por ser degradável pela microbiota e por facilitar a liberação controlada dos compostos encapsulados (COMUNIAN, 2017).

No entanto, é importante avaliar a fonte de extração da pectina, que pode influenciar diretamente em propriedades específicas, como grau de metoxilas, peso molecular, propriedades protopectinas. Sua estrutura é composta por resíduos de ácido α -(1-4)-D-galacturônico, conectados de forma linear, conforme Figura 3 (SAMPAIO, 2018) e, contém quantidades de substituintes metil-éster a variar conforme a fonte de extração ou preparação (CAMILO, 2007).

Figura 3 – Estrutura da Pectina

Fonte: Elaborado pela Autora, *software* ACD/3D Viewer/CHEMSKET.

3.3.3 Dióxido de Silício

O dióxido de silício coloidal apresenta características de um pó branco, fino, hidrofílico e baixa densidade (SOARES, 2018), é bastante utilizado em secagem por *spray drying*, pois apresenta superfície com alto poder sorvente e, pode ser utilizado entre 10% e 20% de teor de sólidos, reduzindo significativamente a higroscopicidade e consequentemente a formação de aglomerados (OLIVEIRA, PETROVICK, 2010).

Foi avaliado ainda, que o Dióxido de Silício apresentou rendimentos acima de 80% para teor de sólidos de 30%, com melhores resultados em termos de características tecnológicas, estabilidade, menor tendência de aglomeração e atividade antioxidante (OLIVEIRA, PETROVICK, 2010).

3.4 Emulsão

Após a seleção do material de parede adequado, este deve ser hidratado e adicionado ao núcleo para formar uma emulsão, geralmente em alta velocidade ou com alto cisalhamento (JAFARI, ASSADPOOR, BHANDARI, 2008).

O processo de emulsificação consiste na formação de pequenas gotas por meio da dispersão do material do núcleo com a solução encapsulante utilizando um homogeneizador, com o intuito de melhorar a estabilidade das emulsões e prevenir a coalescência. Pode ou não ser adicionado agentes emulsificantes, a depender das propriedades de atividade interfacial do material de parede (CARMONA, 2011).

É importante pré-determinar o nível de sólidos para a composição e a estabilidade da gota que atua como papel importante na formação do óleo de superfície (PARAMITA, FURUTA, YOSHII, 2012).

Para a eficiência da estabilidade da emulsão, deve-se considerar a forte adsorção, a cobertura total da superfície, isso é, saturação completa da interface, a formação de uma camada espessa e a formação de uma camada carregada estabilizante. Sendo que, a estabilidade da emulsão é aquela que não tem alterações na distribuição das gotas e no seu estado de agregação em um tempo determinado de acompanhamento (CARMONA, 2011).

A instabilidade física é a alteração na distribuição das partículas ou na organização estrutural das moléculas, já a instabilidade química é a alteração das moléculas. Com isso, os fatores determinantes para manter a emulsão estável são: (i) agentes encapsulantes com boas propriedades emulsificantes, pois previnem a coalescência das gotas por meio da redução da tensão superficial, (ii) o tamanho das gotas da emulsão que está diretamente ligado a cor, aparência, textura e reologia (CARMONA, 2011).

Para verificar a estabilidade da emulsão, pode ser avaliado as característica físico-químicas, como viscosidade, tamanho de partícula e separação da fase (AGIBERT, 2018).

O cálculo da separação de fase da emulsão pode ser realizado pela equação (1), caso haja a separação (TONON, PEDRO, GROSSO, HUBINGER, 2012):

$$\% \text{ Separação} = \frac{H_1}{H_0} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

H1= altura da separação final

H0 = altura inicial

A emulsão ideal tem alta estabilidade em termos de floculação, coalescência ou separação de fases, pequenos tamanhos de partículas, alto teor de sólidos (aproximadamente 35%), baixa viscosidade e proporção de sólidos e fase oleosa adequada (AGIBERT, 2018).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Para este trabalho foram utilizados os seguintes compostos: Pectina (CP Kelco); Maltodextrina (Cargil); Amido Modificado (Ingredion); Dióxido de silício (Junker); óleo essencial de laranja (Sucocitrico Cultrale LTDA); Acetona PA (Synth); água ultra pura.

4.2 Métodos

A tabela 1 mostra as formulações com as composições e suas respectivas proporções.

Primeiramente foi pesado a água em um béquer, adicionando os materiais de parede para hidratação. Após esse processo, o óleo essencial de laranja foi adicionado lentamente em um homogeneizador, até que fosse todo incorporado.

Tabela 1 – Composição das Fórmulas

Fórmulas	Materiais de Parede (g)	Água (g)	OEL (g)
1	Amido Mod.: Maltodextrina - 100:300	500	100
2	Pectina - 6	894	100
3	Pectina:Dióxido de Silício – 5:190	705	100
4	Pectina:Dióxido de Silício – 24:124	758	94

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

4.2.1 Avaliação do Óleo Essencial de Laranja por GCMS

O óleo essencial de laranja foi avaliado por cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas, que é uma técnica que consiste na separação de compostos químicos voláteis além de permitir a quantificação dos analitos em limites de detecção precisos, devido a sensibilidade do equipamento. O processo de separação ocorre a uma determinada temperatura e

condição, que possam ser vaporizadas e encaminhadas por uma fase móvel ou gás de arraste, ao longo de uma coluna específica, chamada de fase estacionária, passando por um detector conectado na saída, o qual emite um sinal elétrico que é registrado na forma de picos cromatográficos (PENTEADO, MAGALHÃES, MASINI, 2008).

A cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas consiste na volatilização da amostra operado em condições de alto vácuo, seguido pela ionização, que ocorre por impacto de elétrons, dos compostos e na separação dos íons baseados na relação massa/carga (m/z) por meio de um campo elétrico que posteriormente passará por um detector de íons, gerando o espectro de fragmentação das moléculas (SILVA, 2018).

O GCMS utilizado é do fabricante Agilent Technologies (CG modelo 7890B - CN17463232 acoplado a um MS 5977B (US1743M025). O equipamento tem um amostrador PAL RSI 85 (CTC) (CH00422900) e utiliza o gás hélio como gás de arraste, já no detector FID, utilizam-se os gases hidrogênio para acender a chama, ar sintético e nitrogênio para *make up*. O sistema de espectrômetro de massa é dividido em fontes de íons por impacto de elétrons, quadrupolo e detector (eletromultiplicadora), que estão sob condições de vácuo. A coluna utilizada foi a DBWAX (30 m x 250 μm x 0,25 μm), com volume de 1 μL de amostra injetado, diluído com cinco gotas em etil éter para avaliação qualitativa de cada pico e da correspondente área por centro dos componentes do óleo.

O tempo de corrida foi de 80 minutos, com temperatura inicial do forno de 60°C, com rampa de 3°C por minuto até alcançar 240°C, no modo split (40:1) e fluxo de 1,5 mLmin^{-1} , sendo o Hélio utilizado como gás de arraste e o modo aquisição sendo o SCAN.

Além disso, foi analisado o índice de refração do óleo de laranja que foi importante para a análise de tamanho de partícula realizado no equipamento Beckman Coulter.

4.2.2 Formação das Emulsões

A partir da preparação do material de parede hidratado, foi adicionado o óleo essencial de laranja gradualmente, marcando 5 minutos após a completa adição, com o propósito de formar a emulsão com o auxílio de um misturador de alto cisalhamento atuando a 8400 rpm.

A formulação foi obtida com a seguinte composição: 10% do óleo essencial de laranja, 10% de amido modificado, 30% de maltodextrina e 50% de água destilada para a Fórmula 1, mostrada na tabela 1.

As demais formulações foram obtidas com a composição de 10% de óleo essencial de laranja e os demais materiais na proporção estabelecida na Tabela 1.

A mistura ocorreu em temperatura ambiente, como o auxílio de um homogeneizador com velocidade de 2500 rpm durante 5 minutos.

Para o cálculo do *load*, utiliza-se a equação (2):

$$Load (\%) = \frac{\text{Quantidade de óleo adicionado}}{\text{Quantidade total de sólidos}} \quad \text{Equação (2)}$$

Para o cálculo de sólidos, utiliza-se a equação (3):

$$\text{Teor de Sólidos (\%)} = \frac{\text{Quantidade de sólidos}}{\text{Quantidade de sólidos} + \text{Quantidade de Água}} \quad \text{Equação (3)}$$

4.2.3 Caracterização das Emulsões

As emulsões foram avaliadas por meio da estabilidade, viscosidade e análise de distribuição de partícula por difração a laser.

Para a análise de partícula, é necessário inserir os dados de índice de refração do meio de dispersão, que nesse caso é a água e também, inserir o índice de refração da fase oleosa da emulsão, o óleo de laranja. Para esse parâmetro, foi utilizado o refratômetro Abbemat do fabricante Anton Paar, no qual foi encontrado o valor de 1,3332 para a água e 1,4515 para o óleo de laranja.

Esses valores de índice de refração foram inseridos na metodologia do equipamento Beckman Coulter, responsável pela análise do tamanho de partícula por difração a laser das emulsões.

Esta técnica de difração a laser consiste no espalhamento da luz incidente sobre a amostra dispersa em um meio em movimento, correlacionando o tamanho da partícula utilizando da interação da difração, refração, reflexão e absorção da luz no material. O índice de refração do meio em que o material será disperso é um dado importante no cálculo matemático final e, isso

ocorre devido aos detectores que medem a intensidade e o ângulo da luz, convertendo o sinal nos resultados de tamanho de partícula (PAPINI, 2003).

Por isso, para análise do tamanho de partícula da emulsão, foi utilizado o método de Mie no equipamento.

A viscosidade foi analisada por meio do viscosímetro Brookfield, em temperatura ambiente, utilizando o spindle L2 e a estabilidade foi avaliada numa proveta, em temperatura ambiente, por 24 horas. Essas amostras foram analisadas por inspeção visual para avaliação da alteração de cor, formação de anéis e sedimentação.

Todas as análises foram avaliadas em triplicatas.

4.2.4 Microencapsulação por *spray drying*

As microencapsulações das emulsões foram realizadas por meio do equipamento *spray dryer* do fabricante GEA, que tem como princípio a secagem por atomização, conforme mostrado na figura 4. O equipamento piloto tem capacidade para 1Kg de emulsão por batelada, tem uma bomba de alta pressão do fabricante Lewa que trabalha entre 50 e 100bar de pressão, temperatura de entrada de 180°C e de saída de 80°C, com bico pulverizador.

Figura 4 – Fotografia do equipamento *Spray Drying*



Fonte: Equipamento *Spray Drying* piloto da empresa Symrise Aromas e Fragrâncias (2023).

4.2.5 Caracterização do material microencapsulado

A análise de eficiência de encapsulação foi avaliada em uma coluna cromatográfica DBWAX (30 m x 250 μm x 0,25 μm) com fase estacionária de polietilenoglicol, em metodologia *HeadSpace*, sendo a temperatura de encubação de 80°C, e taxa de injeção de fluxo de 100mL min⁻¹ com tempo de corrida de 35 minutos.

A temperatura inicial do forno foi de 40°C, com rampa de 3°C por minuto até alcançar 240°C, sendo o Hélio utilizado como gás de arraste e o modo aquisição sendo o SCAN.

A eficiência foi avaliada por meio do resultado encontrado do óleo de laranja no encapsulado com o valor teórico adicionado na formulação, conforme equação (4):

$$Eficiência (\%) = \frac{Valor\ encontrado \times 100}{Valor\ teórico} \quad \text{Equação (4)}$$

A amostra encapsulada foi submetida a análise de umidade por balança infravermelho, tamanho de partícula por difração a laser, em conjunto com os dados da eficiência de microencapsulação calculado por GCMS.

A análise de tamanho de partícula foi realizada pelo equipamento Beckman Coulter, e quando o tamanho da partícula for maior que o comprimento da luz, é recomendado o método de Fraunhofer, que utiliza difração como fundamento para o cálculo, ou seja, o ângulo de espalhamento é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula, tornando mais assertivo para partículas maiores que 1 μm (PAPINI, 2003).

Já a umidade por infravermelho tem o mesmo princípio da termogravimetria, que estabelece a relação da perda de massa conforme temperatura determinada (COMUNIAN, 2017), porém ajustando a intensidade da radiação infravermelho para controle de temperatura durante a análise até a perda de peso ser constante e, realiza-se o cálculo em percentual (GARCIA-AMOEDO, ALMEIDA-MURADIAN, 2002).

E a análise de espectroscopia por infravermelho foi utilizada para avaliar a formação das ligações químicas em função dos grupos funcionais presentes (SILVERSTEIN, BASSLER, MORRILL, 1994). Os espectrômetros da região do infravermelho médio foram obtidos por meio de um espectrômetro Vortex 70 (Bruker Instruments) com método de refletância total atenuada e uma faixa de varredura entre 4000-400 cm^{-1} usando cristal de diamante.

4.2.6 Avaliação Sensorial do Óleo Essencial de Laranja

A avaliação sensorial utilizada foi a descritiva e realizada por três analistas especializados em avaliações sensoriais, com a avaliação dos principais parâmetros característicos ou notas sensoriais, apresentadas no material, além de identificação de possíveis modificações das características típicas do óleo de laranja, em termos de aspectos, cor, sabor e odor.

O lote de amido modificado e maltodextrina foram considerados como padrão para a avaliação das demais combinações no quesito sabor e odor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

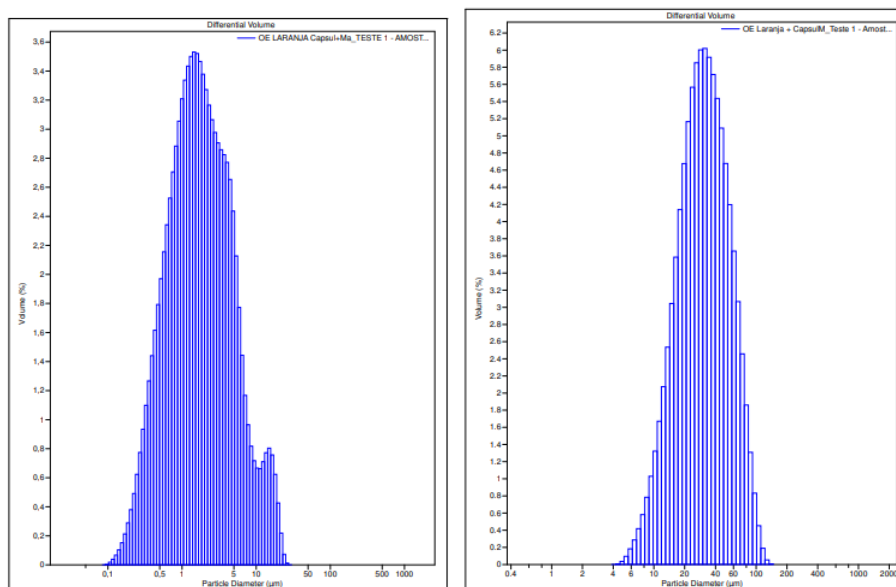
5.1 Sistema OEL/Amido Modificado/Maltodextrina

A amostra 1 foi preparada de acordo com a tabela 1 gerando um *load* de 20% e sólidos totais de 50%, conforme cálculo descrito no item 4.2.2. Os resultados foram coletados para as amostras de emulsão e para a amostra em pó, após a emulsão ser transformada em pó pelo *Spray Drying*.

Para realizar a análise de tamanho de partícula da emulsão, foram inseridos os dados dos índices de refração do meio de dispersão e fase oleosa, conforme item 4.2.3. A análise de tamanho de partículas por difração a laser para a emulsão e para o pó são mostradas na figura 5 e tabelas 2 e 3.

Figura 5 - Gráfico de Volume (%) de Partícula x Tamanho de Partícula (μm) para a fórmula 1:

(a) amostra a emulsão e (b) após a emulsão passar pelo *Spray Drying*.



(a)

(b)

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Tabela 2 – Média dos Resultados de Tamanho de Partícula para a amostra 1- emulsão

	D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)	D95(μm)	Desvio Padrão(μm)
OEL Emulsão					
Amido Mod. + Malto	0,471	1,750	5,872	9,071	3,253

Legenda: D10, D50, D90 e D95 são os diâmetros que contém 10%, 50%, 90% e 95% do volume total, respectivamente.

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Percebe-se que há um aumento no tamanho do diâmetro da partícula do pó em relação a emulsão, que já é esperado devido o processo de tratamento térmico de secagem em que a emulsão é submetida. No pó o óleo de laranja já está microencapsulado pelo material de parede e, portanto, o volume irá aumentar considerando o diâmetro do óleo somado ao diâmetro do encapsulante. Essa característica pode ser avaliada tanto pelos dados numéricos das tabelas, quanto pela grandeza nos gráficos da Figura 5.

Tabela 3 – Média dos Resultados de Tamanho de Partícula do Pó

	D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)	Desvio Padrão(μm)
OEL Pó				
Amido Mod. + Malto	13,64	32,255	74,077	26,27

Legenda: D10, D50 e D90 são os diâmetros que contém 10%, 50% e 90% do volume total, respectivamente.

Fonte: Elaborado pela Autora (2022).

A figura 6 mostra a estabilidade da emulsão realizada por medidas de viscosidade. Nesta figura pode-se observar que a viscosidade da emulsão foi de 155 centopoise (cP). O resultado obtido está dentro do esperado para uma emulsão em *Spray Dryer*, que deve ser controlado conforme capacidade da bomba em conduzir a emulsão a câmara de secagem.

É importante que a emulsão se mantenha estável durante o período que esteja no processo de microencapsulação no equipamento, para que não haja separação de fase e consequentemente, um material pó heterogêneo.

Figura 6 – Estabilidade da Emulsão Antes e Depois de 24 h.

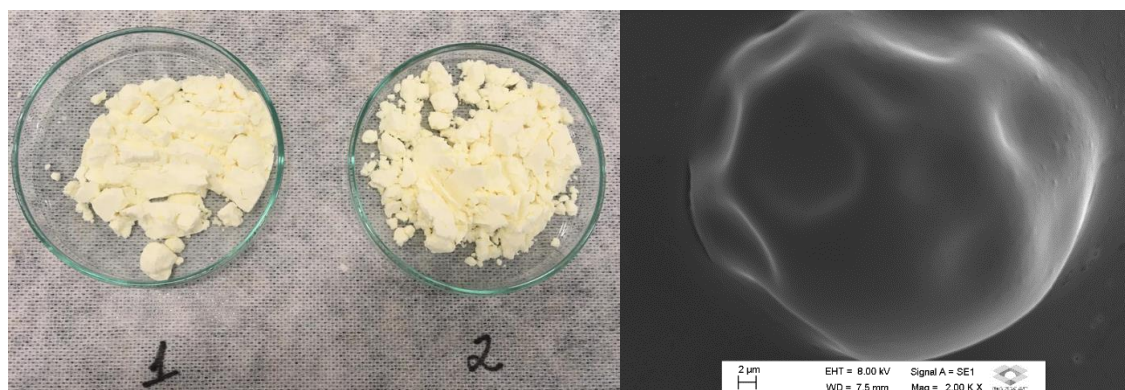


Legenda: rotação 100 rpm.

Fonte: Tirado pela Autora (2023).

Parte desta emulsão da amostra 1 foi para a secagem no *Spray Drying*, que é mostrado na figura 7a, no qual foi realizado em duplicata e, na Figura 7b mostra a partícula encapsulada e avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). É possível perceber que a partícula encapsulada tem formato de uma esfera e, portanto, sugere que o óleo foi encapsulado. Medidas de umidade de infravermelho são mostradas na tabela 4.

Figura 7 – OEL encapsulado com Malto/Amido Mod. em duplicata (a) e avaliada pelo MEV (b)



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Para a análise de umidade espera-se valores abaixo de 7%, condição desejada pela indústria para posterior aplicação do aroma no produto final e, percebe-se que a média dos resultados estão conforme expectativa.

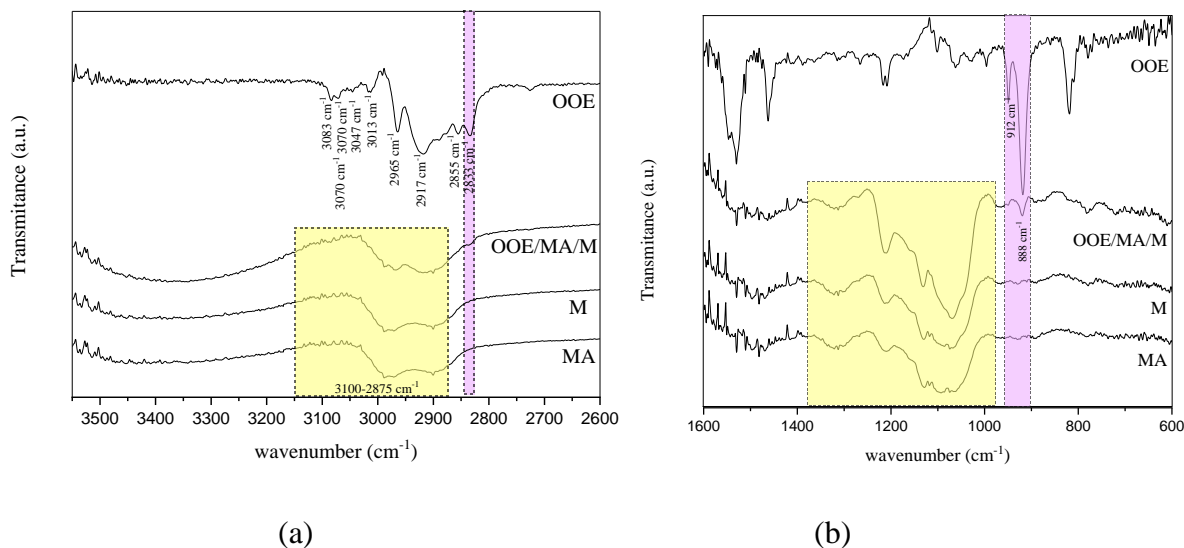
Tabela 4 – Média dos Resultados de Umidade por Infravermelho

	Umidade (%)
OEL Pó Amido	
Mod. + Malto	3,77

Fonte: Elaborado pela Autora (2022).

Os espectros de infravermelho foram obtidos para a maltodextrina (M), amido modificado (MA), óleo essencial de laranja (OOE) e do óleo essencial de laranja incorporado na mistura da maltodextrina com o amido modificado (OOE/MA/M) que pode ser visto na Figura 8. Para melhor visualização os espectros foram separados em dois gráficos em diferentes intervalos do número de onda: Figura 8-a de 3550 a 2600 cm^{-1} e Figura 8-b de 1600 a 600 cm^{-1} .

Figura 8. Espectros de infravermelho, em diferentes intervalos de número de ondas, obtidos para maltodextrina (M), amido modificado (MA), óleo essencial de laranja (OOE) e do óleo de laranja incorporado na mistura da maltodextrina com o amido modificado (OOE/MA/M).



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

Os espectros de óleo essencial de laranja/amido modificado/maltodextrina nestes gráficos foram similares aos precursores maltodextrina e amido modificado com o surgimento das bandas 2833, 912 e 888 cm^{-1} características do OEL. Estas bandas estão relacionadas com o estiramento C-H, com a vibração das ligações =C-H, =CH₂ e com a vibração da ligação =CH₂ (para fora do plano vibracional) (ZAPATA, VILLA, CORREA, WILLIAMS, 2009), respectivamente. Estes resultados sugerem que o óleo de laranja foi encapsulado na matriz maltodextrina e amido modificado.

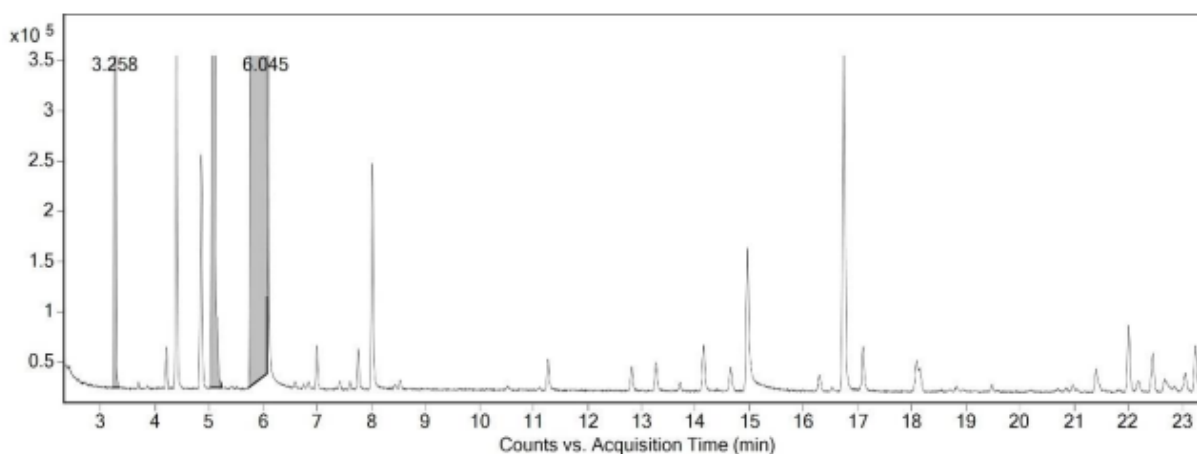
Eficiência de encapsulação

A eficiência de encapsulação das amostras em pó foi realizada conforme metodologia de RISCH, S. J., REINECCIUS, G. A., 1988, por cromatografia gasosa com espectrofotometria de massas, sendo o cromatograma representado pela Figura 9.

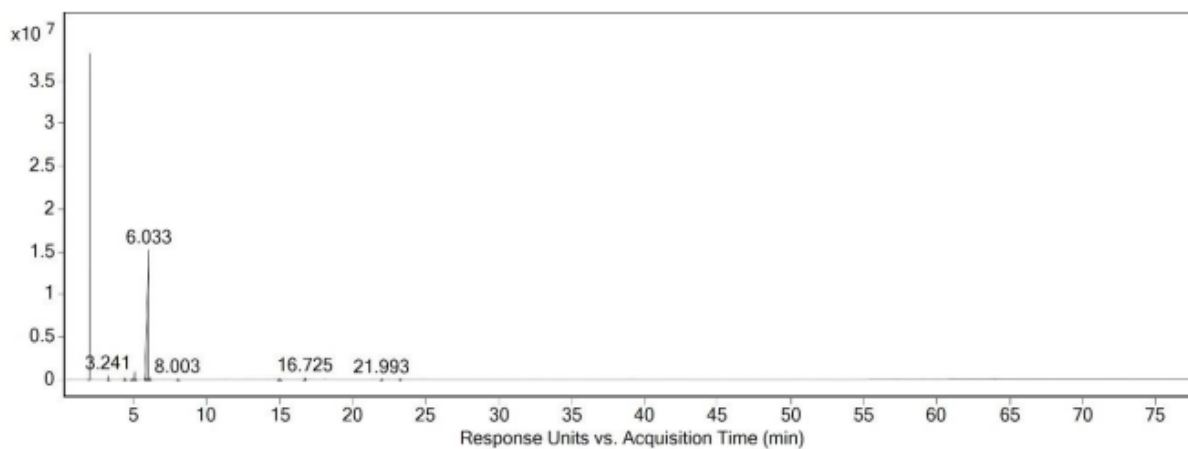
Pode-se observar que o componente de maior concentração é o d-Limoneno, que representa cerca de 95% da área e tem tempo de retenção de aproximadamente 6 minutos.

Para essa avaliação foi utilizado o padrão interno 2-Nonanol (CAS 628-99-9), com tempo de retenção de aproximadamente 15,7 minutos, com o intuito de relacionar a área absoluta do padrão interno com concentração conhecida e a área absoluta do analito de interesse a fim de quantificar a eficiência do encapsulamento.

Figura 9 – Cromatograma do Óleo Essencial de Laranja com zoom (a) e sem zoom (b)



(a)

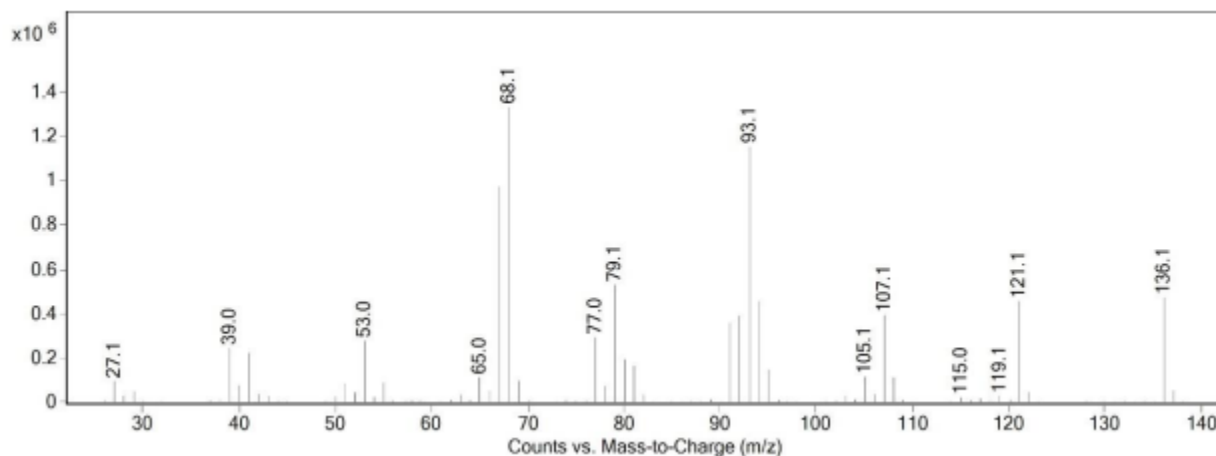


(b)

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Na Figura 10 é possível comparar os espectros da amostra com o do d-limoneno, em que os fragmentos majoritários são o 68 e 93, respectivas relações massa/carga características do d-limoneno.

Figura 10 – Espectro da Amostra com o d-limoneno



Fonte: Elaborado pela Autora (2023)

Baseado nos valores adicionados de Óleo de Laranja e nos resultados de área em % encontrados no GCMS, foram comparados o valor esperado e o encontrado e como resultado foi obtido em média 81% de eficiência de encapsulação.

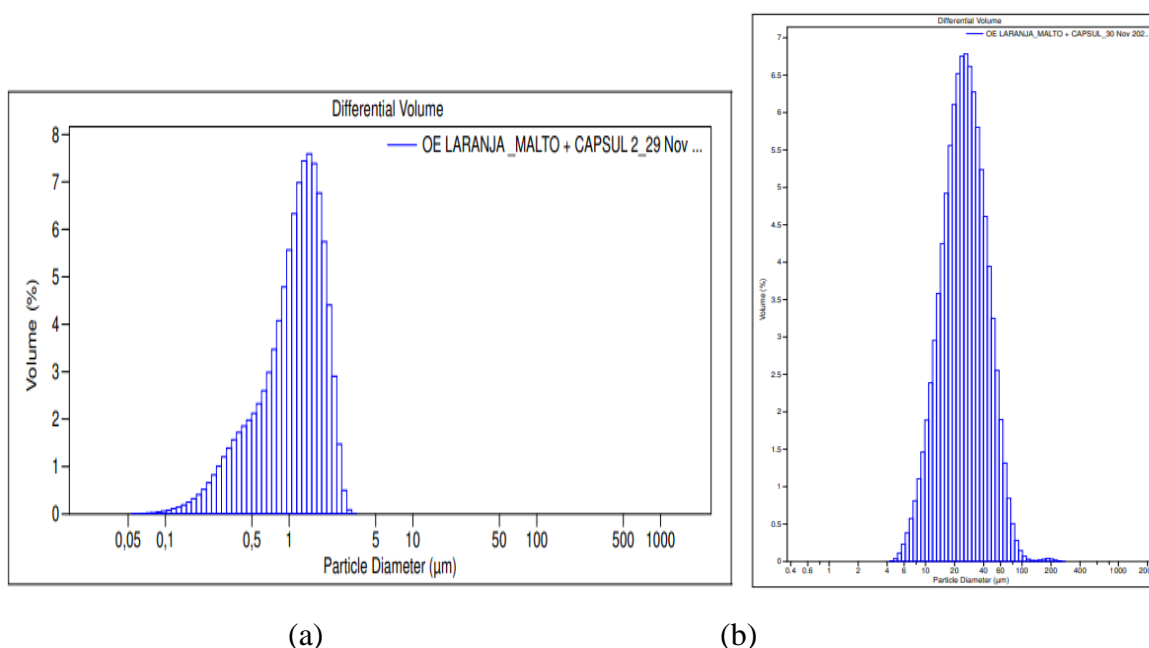
Com o intuito de aumentar a eficiência de encapsulação para acima de 90%, os mesmos testes foram repetidos conforme proporção da Tabela 1, aumentando o tempo de homogeneização para 10 minutos após dissolução completa do óleo de laranja para redução do tamanho de partícula da emulsão. Os resultados deste novo teste são mostrados abaixo.

5.2 Novo Teste do sistema OEL/Amido Modificado/Maltodextrina

Os resultados do tamanho de partícula para o novo teste são mostrados na tabela 5 e tabela 6, assim como os gráficos podem ser avaliados na Figura 11. Os resultados mostraram que o tamanho de partícula reduziu significativamente em relação aos resultados mostrados na figura 5-a e na tabela 2.

Os diâmetros a 90 e 95% foram reduzidos de 5,872 e 9,071 μm (Tabela 3) para 2,124 e 2,453 μm (Tabela 5), respectivamente, contribuindo para a redução do desvio padrão e consequentemente, para uma emulsão mais estável durante o processo de secagem.

Figura 11 - Gráfico de Volume (%) de Partícula x Tamanho de Partícula (μm) para a fórmula 1, teste 2: (a) amostra a emulsão e (b) após a emulsão passar pelo *Spray Drying*.



Fonte: Elaborado pela Autora (2023)

Tabela 5 – Média dos Resultados de Tamanho de Partícula

	D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)	D95(μm)	Desvio Padrão(μm)
OEL Emulsão					
Amido Mod. + Malto	0,410	1,200	2,124	2,453	0,731

Legenda: D10, D50, D90 e D95 são os diâmetros que contém 10%, 50%, 90% e 95% do volume total, respectivamente.

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

De forma análoga foram realizadas medidas de tamanho de partículas para o pó para o novo teste. Os resultados são mostrados na figura 11-b e na tabela 6.

Assim como houve redução de tamanho de partícula da emulsão, é possível perceber que houve redução de tamanho de partícula do pó comparando os resultados da Tabela 3 e Tabela 6. Isso ocorre pois consequentemente a partícula do OEL foi reduzida e por isso foi necessária uma microcápsula menor para envolvê-la.

Tabela 6 – Resultados de Tamanho de Partícula do Pó

	D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)	Desvio Padrão(μm)
OEL Pó				
Amido Mod. + Malto	12,017	25,342	53,055	18,11

Legenda: D10, D50 e D90 são os diâmetros que contém 10%. 50% e 90% do volume total, respectivamente.

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

O valor da viscosidade para este novo teste de 153 cP não obtendo diferenças significativas entre o primeiro teste. Já a estabilidade de emulsão foi avaliada em proveta, em temperatura ambiente e acompanhada por 24 horas, para verificação de formação de anel ou sedimentação. Conforme pode ser visto pela Figura 12, não houve alteração na estrutura da emulsão, após o intervalo de tempo estudado, mostrando que a emulsão é estável no intervalo de tempo e temperatura determinado, para ambos os testes, realizados em duplicata (Proveta 1 e Proveta 2).

Figura 12 – Estabilidade de Emulsão em Proveta 1 e 2 (Realizado em duplicata)



Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Na Tabela 7 é possível verificar a média dos resultados de umidade para esse novo teste, que se mantém abaixo de 7%. Se comparado com a Tabela 4, percebe-se que não há diferenças significativas e os valores podem ser considerados similares, sem interferências para o produto final.

Tabela 7 – Média dos Resultados de Umidade por Infravermelho

	Umidade (%)
OEL Pó Amido	3,01
Mod. + Malto	

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Comparando os testes 1 e 2 para a fórmula 1, é possível observar que o tempo de homogeneização da emulsão é um fator decisivo para aumento da eficiência, contribuindo para redução do tamanho de partícula da emulsão e do tamanho de partícula do pó.

A análise de eficiência de encapsulação foi realizada em duplicata por GCMS, comparando o esperado e o encontrado e, obtendo a média de 90,23%, conforme valor atribuído para esse segundo teste.

Dessa forma, conclui-se que o tamanho de partícula da emulsão interfere diretamente na eficiência de encapsulação do pó.

O rendimento final, considerando o pó seco, foi de 35% de produto, ou seja, 350g de material encapsulado, considerando a produção de 1Kg explicado na Tabela 1.

5.3 Sistema Pectina/OEL

Para a produção da formulação 2, percebeu-se que durante a hidratação da pectina (Figura 13), a viscosidade era consideravelmente diferente e poderia causar entupimento da bomba do equipamento *Spray Dryer*, responsável por conduzir a emulsão até o bico dispersor de secagem. Portanto o teor de sólidos foi reduzido drasticamente para 10,6%, conforme visto na Tabela 1.

Figura 13 – Hidratação da Pectina



Fonte: Elaborado pela Autora (2022).

Houve dificuldade durante a incorporação do óleo de laranja na Pectina, e o tempo de homogeneização contribuiu para o aumento da temperatura da mistura. Por esse motivo, o tempo da homogeneização foi de 5 minutos.

Na Figura 14 é possível ver a emulsão com a pectina, que obteve 114 cP de viscosidade final, considerado dentro dos valores ideais para secagem em *spray dryer*.

Figura 14 – Emulsão com Pectina

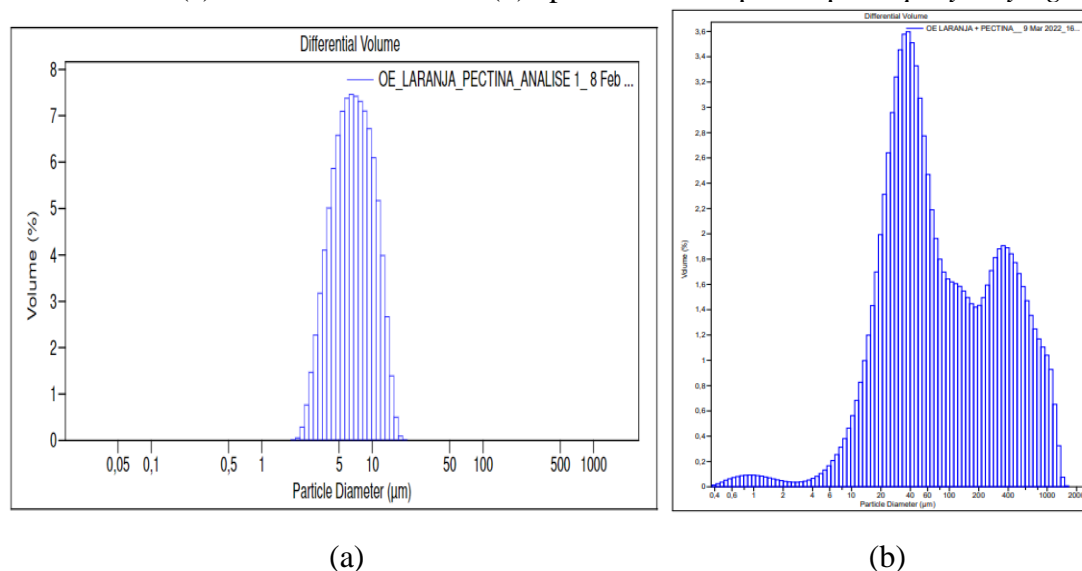


Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

O resultado do tamanho de partícula pode ser avaliado pela distribuição granulométrica da Figura 15 e por meio dos resultados dos respectivos diâmetros da Tabela 8, onde percebe-se que o tempo de homogeneização interferiu diretamente no tamanho de partícula, além da dificuldade de incorporação do óleo de laranja na pectina.

A incorporação do OEL na Pectina foi um processo dificultado pela quantidade de pectina adicionada, é possível constatar que o teor de sólidos reduzido contribuiu para a desproporcionalidade em quantidade adicionada do óleo e conseqüentemente de envolvê-lo no material de parede.

Figura 15 - Gráfico de Volume (%) de Partícula x Tamanho de Partícula (μm) para a fórmula 2: (a) amostra a emulsão e (b) após a emulsão passar pelo *Spray Drying*.



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

Tabela 8 – Média dos Resultados de Tamanho de Partícula

	D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)	D95(μm)	Desvio Padrão(μm)
OEL Emulsão					
Pectina	3,668	6,619	11,540	12,875	3,013

Legenda: D10, D50, D90 e D95 são os diâmetros que contém 10%, 50%, 90% e 95% do volume total, respectivamente.

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

O tamanho de partícula do material encapsulado pode ser avaliado por meio da distribuição de partículas da Figura 15b e dos dados dos respectivos diâmetros na Tabela 9. Pelo gráfico, é possível perceber uma grande variação nos resultados, com tendência para ser bimodal, devido as diferenças no tamanho de partícula do diâmetro que contém 10% do volume total, com os valores de 90% do volume total.

Além disso, os resultados de tamanho de partícula da Tabela 9 estão relativamente maiores, se comparado com a Tabela 2, sistema considerado como comparação para esse teste.

Tabela 9 – Média dos Resultados de Tamanho de Partícula do Pó

	D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)	Desvio Padrão(μm)
OEL Pó Pectina	17,435	63,165	573,75	263,05

Legenda: D10, D50 e D90 são os diâmetros que contém 10%, 50% e 90% do volume total, respectivamente.

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

A estabilidade de emulsão foi avaliada em proveta e não houve formação de anel ou sedimentação durante as primeiras 24h.

Após a encapsulação, foi realizada a análise de umidade por infravermelho, com a média dos resultados obtidos na Tabela 10 e a amostra do pó encapsulado está representado na Figura 16a, assim como a partícula avaliada pelo MEV na Figura 16b.

Tabela 10 – Média dos Resultados de Umidade por Infravermelho

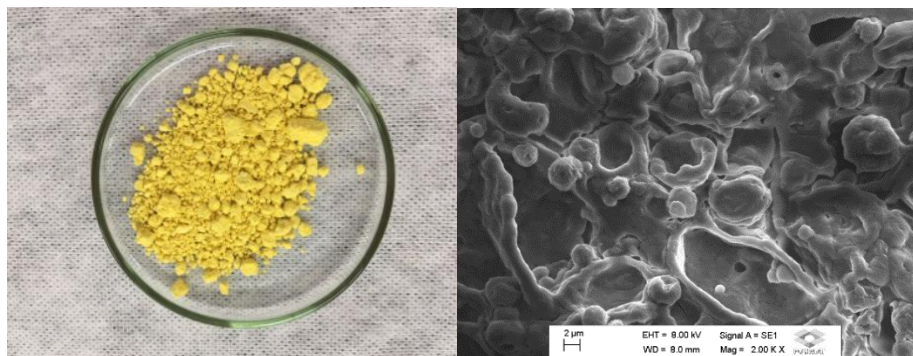
	Umidade (%)
OEL Pectina	2,97

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Os resultados de umidade foram similares aos resultados da fórmula 1 e dentro do esperado para a aplicação do produto final.

No entanto, a característica do pó, quando comparada com a Figura 7a, está com um tom de amarelo mais forte, devido a proporção de teor de sólidos reduzida. Já a formação da partícula avaliada pelo MEV, pode-se perceber que houve uma formação da cápsula, no entanto de maneira não uniforme e não homogênea.

Figura 16 – Óleo de Laranja Encapsulado com Pectina (a) e avaliado pelo MEV(b)



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

A eficiência de encapsulação foi analisada em GCMS, com resultado de 73,12%.

Devido ao aumento da viscosidade causada pela Pectina, e conseqüentemente a redução no teor de sólidos, o rendimento do encapsulado final também caiu significativamente para 3,4%, ou seja, 3,40g de encapsulado, ou seja, 10% do valor obtido na Fórmula 1.

Embora o resultado de 73,12% não tenha atingido a expectativa de eficiência de 90% desejado pela indústria, pode ser considerado um valor interessante sob a perspectiva de desenvolvimento para outros produtos na área de *spray dryer*. No entanto, o rendimento foi significativamente baixo e não é interessante em termos de custo para produção em larga escala.

5.4 Sistema Pectina / Dióxido de Silício e OEL

Na Fórmula 3 foi adicionado o Dióxido de Silício como possível material de parede, com o intuito de aumentar o rendimento utilizando a pectina em conjunto. Porém, não foi possível equalizar a quantidade de teor de sólidos, se comparado com a Fórmula 1, pois o dióxido de silício é agente secante, reduzindo a quantidade de água e aumentando a viscosidade final.

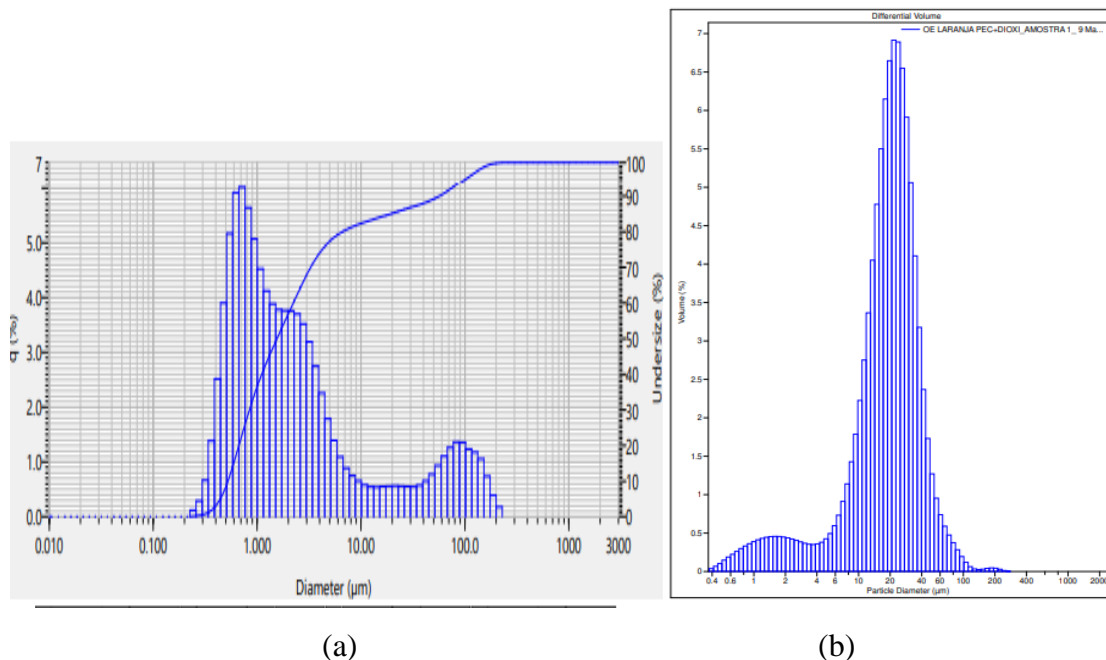
O teor de sólidos para essa formulação foi de 29,5%.

Além disso, o tempo de homogeneização foi de 5 minutos, devido a temperatura da emulsão ter subido para 35°C durante a agitação.

Portanto, o tamanho de partícula da emulsão da Fórmula 3 foi avaliada, a distribuição granulométrica e os resultados dos diâmetros estão na Figura 17 a e b.

É possível verificar que o tempo de homogeneização não foi suficiente para manter os parâmetros da Fórmula 1.

Figura 17 - Gráfico de Volume (%) de Partícula x Tamanho de Partícula (μm) para a fórmula 3: (a) amostra a emulsão e (b) após a emulsão passar pelo *Spray Drying*.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Na figura 17-a é possível verificar a tendência para gráfico bimodal e isso ocorreu pois existem diferenças significativas entre o diâmetro a 10% e 90% do volume total, valores que demonstram a heterogeneidade da emulsão em termos de tamanho de partícula.

Tabela 11 – Média dos Resultados de Tamanho de Partícula

	D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)	D95(μm)	Desvio Padrão(μm)
OEL Emulsão	0,542	1,58	55,695	95,845	32,71
Pectina/DioSi					

Legenda: D10, D50, D90 e D95 são os diâmetros que contém 10%, 50%, 90% e 95% do volume total, respectivamente.

Fonte: Elaborado pela Autora (2023)

Consequentemente, o gráfico bimodal persistiu na Figura 17-b, pois as diferenças entre o diâmetro a 10% e 90% do volume total são altas, como visto na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados de Tamanho de Partícula do Pó

	D10(µm)	D50(µm)	D90(µm)	Desvio Padrão(µm)
OEL Pó	5,353	19,815	38,945	17,18
Pectina/DioSi				

Legenda: D10, D50 e D90 são os diâmetros que contém 10%, 50% e 90% do volume total, respectivamente.

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

A viscosidade foi medida a 100 rpm e o resultado obtido foi de 120,6 cP, dentro do valor necessário para secagem sem travamento da bomba, a estabilidade de emulsão foi avaliada em proveta e não houve formação de anel ou sedimentação durante as primeiras 24h.

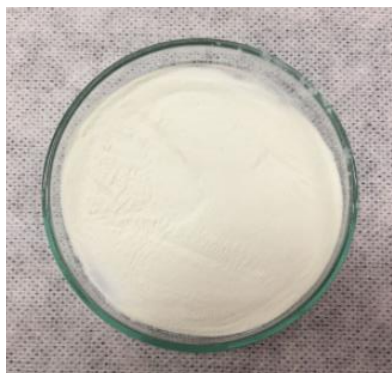
Os resultados da umidade do pó estão descritos na Tabela 13 e o material encapsulado pode ser visto na Figura 18. Pode-se observar que houve uma diferença significativa no aspecto, a cor do material final é a predominância da característica do dióxido de silício quando comparado com a Figura 7 e, que o teor de umidade está maior quando comparado com as outras formulações, porém ainda está dentro do desejado de 7%.

Tabela 13 – Média dos Resultados de Umidade por Infravermelho

	Umidade (%)
OEL	4,89
Pectina/DioSi	

Fonte: Elaborado pela Autora (2023)

Figura 18 – Óleo de Laranja Encapsulado com Pectina e Dióxido de Silício



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A eficiência de encapsulação foi avaliada por GCMS e, os resultados obtidos em média foi de 14,78%, ou seja, um valor bem abaixo do esperado, que pode ser comparado com a Figura 16 conter características próximas ao dióxido de silício e não do óleo de laranja, que provavelmente foi perdido ao longo do processo por meio do lavador de gases.

Além disso, embora o teor de sólidos teórico corresponda a 29,5% do total da formulação, o rendimento foi de 45g, ou seja 4,5% somente de encapsulado. Isso pode ter ocorrido pelo dióxido de silício ser um pó leve, com baixa densidade e, que foi perdido ao durante a homogeneização e secagem.

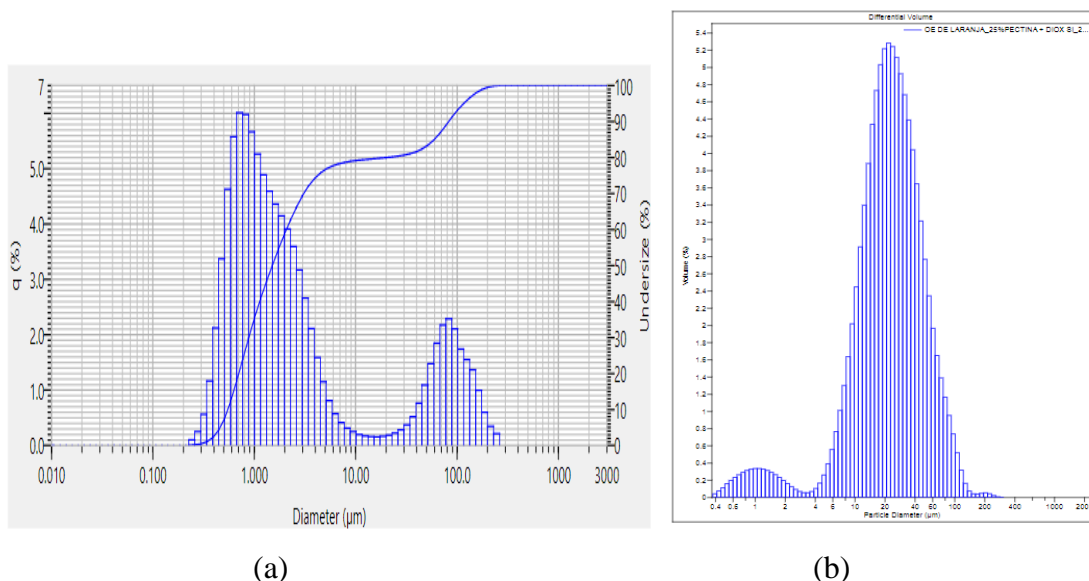
5.5 Novo teste de Pectina / Dióxido de Silício e OEL

Com o objetivo de aumentar a eficiência utilizando o dióxido de silício, a Fórmula 4 foi calculada com o percentual de Pectina maior, como pode ser avaliada na Tabela 1, resultado em um teor de sólidos de 24,2%.

No entanto, com o aumento do percentual de Pectina, houve aumento no tamanho de partícula da emulsão, formando um gráfico bimodal, conforme Figura 19, ou seja, uma parte da emulsão contém partículas maiores que 100 μm , conforme dados da Tabela 14.

Quando comparado com a Fórmula 3, nas Tabela 11, é possível verificar que houve aumento no tamanho de partícula para diâmetro 90 e 95% do volume total.

Figura 19 - Gráfico de Volume (%) de Partícula x Tamanho de Partícula (μm) para a fórmula 4: (a) amostra a emulsão e (b) após a emulsão passar pelo *Spray Drying*.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Tabela 14 – Média dos Resultados de Tamanho de Partícula

	D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)	D95(μm)	Desvio Padrão(μm)
OEL Emulsão Pectina/DioSi	0,571	1,50	86,935	121,26	42,64

Legenda: D10, D50, D90 e D95 são os diâmetros que contém 10%, 50%, 90% e 95% do volume total, respectivamente.

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Consequentemente, o tamanho de partícula do pó aumentou e gerou um gráfico bimodal na Figura 19-b, com partículas com diâmetro a 10% do volume total menores e com diferenças significativas quando comparado com o diâmetro a 90% do volume total. Essa avaliação pode ser vista na moda com característica com base alargada na Figura 19-b e os resultados disponíveis na Tabela 15.

Tabela 15 – Média dos Resultados de Tamanho de Partícula do Pó

	D10(µm)	D50(µm)	D90(µm)	Desvio Padrão(µm)
OEL Pó Pectina/DioSi	8,440	22,490	55,775	22,305

Legenda: D10, D50 e D90 são os diâmetros que contém 10%, 50% e 90% do volume total, respectivamente.

Fonte: Elaborado pela Autora (2023)

A viscosidade encontrada foi de 152 cP, a estabilidade de emulsão foi avaliada em proveta e não houve formação de anel ou sedimentação durante as primeiras 24h.

Com o aumento do percentual adicionado de pectina, percebeu-se que a umidade do encapsulado foi reduzida, conforme a Tabela 16 e que se mantém dentro do esperado de 7%.

Pode-se concluir que a quantidade de dióxido de silício na fórmula é diretamente proporcional com os valores de teor de umidade, porém não determinante para reprovação do material para esse parâmetro.

Tabela 16 – Média dos Resultados de Umidade por Infravermelho

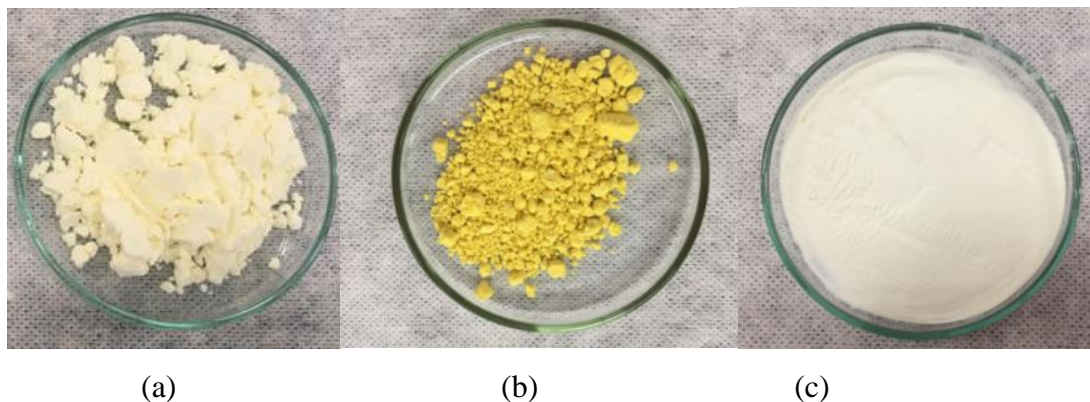
	Umidade (%)
OEL Pectina/DioSi	3,88

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Não houve alterações significativas na eficiência de encapsulação, com resultado encontrado de 15,98%, isso porque o tamanho de partícula da emulsão foi maior em comparação com as outras fórmulas. Já o rendimento calculado e teórico de 24,16% não foi atingido, foi obtido somente 25g de produto pó, que corresponde a 2,5% de teor de sólidos.

Conclui-se que o Dióxido de Silício como material de parede para encapsulação de aromas não é eficiente, e não contribui para o rendimento compatível com produção em escala industrial.

Figura 20 – Comparação dos OEL Encapsulado com Malto/Amido Mod. (a), Pectina (b), Pectina/Dióxido de Silício (c)



Fonte: Elaborador pela Autora (2023).

Embora os dados tenham mostrado que algumas formulações não são efetivas, os materiais encapsulados foram submetidos a testes sensoriais de cor, odor e sabor, realizado por teste triangular e, foi concluído por unanimidade dos analistas que, o óleo de laranja encapsulado com dióxido de silício contém notas oxidativas, com menos impacto e frescor, com nota metálica acentuada e não característica de laranja.

Para identificar a nota olfativa, é realizado uma associação de componentes do óleo essencial de laranja, comparando por exemplo, o odor do limoneno, componente majoritário do óleo essencial que confere odor de fruta cítrica nova, com a nota oxidativa que confere odor de degradação do perfil cítrico, perdendo a característica de fruta fresca.

É possível verificar pela Figura 20-c que a cor com o dióxido de silício como material de parede está branca, obtendo mais um fator de que o óleo de laranja não está retido e essa avaliação é corroborada pelo resultado baixo da eficiência de encapsulamento.

Já a Figura 20-b mostra que a quantidade de OEL foi alta para o teor de sólidos e, concluiu-se que contém notas acentuadas de laranja quando comparado com a Figura 20-a., ou seja, ambas as formulações foram reprovadas no aspecto sensorial.

CONCLUSÃO

Inicialmente, foi realizado o teste com a maltodextrina e a amido modificado, que são materiais já bastante utilizados na indústria, e no primeiro teste, a eficiência de encapsulação obtida foi de aproximadamente 81% sendo o esperado acima de 90%. Para aumentar a eficiência, a literatura recomenda reduzir o tamanho de partícula da emulsão, portanto, o mesmo teste foi repetido, aumentando o tempo de homogeneização com adição lenta do óleo de laranja na fase aquosa.

Pode-se observar que com a redução do tamanho do diâmetro médio da partícula, houve o aumento na eficiência de encapsulação para aproximadamente 90%, conforme o esperado.

Com isso, foram realizados testes sequenciais com a Pectina, e a combinação da Pectina com o Dióxido de Silício. Um fator agravante para esses testes foi o controle da viscosidade que pode interferir diretamente na sucção da bomba que leva a emulsão para a secagem e, a pectina tem uma viscosidade maior que a maltodextrina e o amido modificado.

Embora o resultado de eficiência de encapsulação na fórmula 2, contendo somente Pectina, tenha sido significativo, o rendimento da secagem do pó foi consideravelmente baixo. Isso ocorreu, pois para manter a viscosidade conforme o padrão, foi necessário reduzir o teor de sólidos, inviabilizando o processo industrial, que demandaria um excessivo uso de água, impactando em custo e na sustentabilidade.

Já nas fórmulas 3 e 4 tanto a eficiência de encapsulação, quanto o rendimento foram baixos e completamente descaracterizados na avaliação sensorial. Foi verificado que embora o teor de sólidos tenha aumentado com a incorporação do dióxido de silício e a viscosidade tenha se mantido, o rendimento obtido foi pequeno, devido as perdas do pó, que tem baixa densidade, durante a realização da emulsão.

Além disso, o dióxido de silício mostrou-se insuficiente para manter o aroma do óleo de laranja característico em microcápsulas de pó e com impacto no aumento de teor de umidade, ainda que não o suficientemente significativo para reprovação nesse parâmetro.

Embora tenha sido identificado diferentes resultados no produto pó, as emulsões das formulações se mantiveram estáveis durante 24 horas, sem separação de fase, formação de anéis ou sedimentação. Essa característica é relevante para garantir que haja estabilidade durante o processo de secagem e uniformidade no produto seco.

Foi possível verificar, por meio dos resultados obtidos que, a composição do óleo de laranja foi determinada e as emulsões foram caracterizadas em termos de estabilidade, viscosidade e tamanho de partícula. Porém, somente a combinação de maltodextrina e amido modificado atenderam todos os parâmetros necessários e de preservação do óleo essencial de laranja.

Esse estudo demonstrou que existem diferentes possibilidades para aplicação de materiais de parede em secagem por *spray drying*, mas que é desafiador encontrar um material que se encaixe em todos os requisitos da indústria, como eficiência, rendimento, custo, sustentabilidade além dos requisitos físico-químicos e sensoriais do produto final.

No entanto, é de extrema importância encontrar alternativas para essa atividade, visto que pode haver intercorrências no mercado, como falta de matérias-primas devido o cenário pandêmico que presenciamos recentemente e que se estende aos dias atuais, além de diversificar as possibilidades que garantem a qualidade do material encapsulado, aumento de vida útil e propriedades do óleo essencial de laranja.

REFERÊNCIAS

ABECITRUS. **Subprodutos de laranja**. Associação Brasileira de Exportadores de Citricos. Acesso em 17 de abril de 2021.

ABURTO, L. C., TAVARES, D. Q., MARTUCCI, E. T. Microencapsulação de óleo essencial de laranja. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 1, 1998.

AGIBERT, S. A. C. **Adição de Óleo de Amendoim Alto Oleico Encapsulado em Chocolate Amargo**. 2018. Tese (Doutorado em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

ALVES, C. J. **Microencapsulação de própolis utilizando matrizes proteicas para aplicação como ingrediente funcional em alimentos**. 2018. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

ASCHERI, D. P. R., MARQUEZ, M. O. M., MARTUCCI, E. T. Microencapsulação de óleo essencial de laranja: seleção de material de parede. **Food Science and Technology**, v. 23, p. 1-6, 2003.

ASIOLI, D., ASCHEMANN-WITZEL, J., CAPUTO, V., VECCHIO, R., ANNUNZIATA, A., NAES, T., VARELA, P. Making sense of the “clean label” trends: A review of consumer food choice behavior and discussion of industry implications. **Food Research International**, v. 99, p. 58–71, 2017.

BIAZOTTO, A. D. M. **Desenvolvimento de partículas contendo óleos essenciais de eucalipto para o controle de *Rhizopus Stolonifer* em morango (*Fragaria sp*)**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2019.

BIZZO, H. R., HOVELL, A. M., REZENDE, C. M. Óleos Essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**. v. 32, n. 3, p. 588-594, 2009.

CALEFFI, T. S. L. **Microencapsulação de Polpa de Amora-Preta por Coacervação e Spray Drying**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

CAMILO, K. F. B. **Complexo pectina/caseína: Aspectos Básicos e Aplicados**. 2007. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas). Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.

CAMPO, C. **Nanoencapsulamento de óleo de chia e zeaxantina utilizando mucilagens como material estruturante: desenvolvimento, caracterização e aplicação**. 2018. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Instituto de Ciências e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

CARMONA, P. A. O. **Secagem por atomização e microencapsulação de óleo de laranja: estudo das propriedades da emulsão e do tipo de material de parede sobre as características do pó e a estabilidade de d-Limoneno**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2011.

CARNEIRO, H. C. F. **Microencapsulação de Óleo de Linhaça por Spray Drying: Influência da utilização de diferentes combinações de materiais de parede.** 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

COCO SIMULATOR. Disponível em < <https://www.cocosimulator.org/> >. Acesso em 23 de março de 2023.

COMUNIAN, T. A. **Simultaneous encapsulation of echium seed oil (*Echium Plantagineum L.*), Phytosterols and Phenolic Compounds: Characterization and Application of Microcapsules.** 2017. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2017.

FILHO, L. P. **Fracionamento de óleo de casca de laranja por dissolução em dióxido de carbono supercrítico e adsorção em sílica gel.** 1999. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

GARCIA-AMOEDO, L. H.; ALMEIDA-MURADIAN, L. B. Comparação de metodologias para a determinação de umidade em geléia real. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 676-679, 2002.

JAFARI, S. M., ASSADPOOR, E., BHANDARI, Y. H. B. Encapsulation Efficiency of Food Flavours and Oils during Spray Drying. **Drying Technology**, v. 26, n. 7, p. 816-835, 2008.

JUSTUS, A.; BENASSI, M. D. T.; IDA, E. L.; KUROZAWA, L. E. Physical and chemical stability of microencapsulated okara protein hydrolysate by spray drying. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 23, e2019135, 2020.

MULLER, P. S. **Microencapsulação de Óleo Essencial de Laranja.** 2011. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

OLIVEIRA, F. S. **Microencapsulação dos Extratos Naturais Ricos em Flavonoides Visando o Desenvolvimento de Alimentos Funcionais com Propriedades Quimiopreventivas.** 2015. Dissertação (Mestrado em Qualidade e Segurança Alimentar) - Escola Superior Agrárias, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2015.

OLIVEIRA, O. W.; PETROVICK, P. R. Secagem por aspersão (spray drying) de extratos vegetais: bases e aplicações. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 20, n. 4, p. 641-650, 2010.

PAPINI, C. J. **Estudo Comparativo de Métodos de Determinação do Tamanho de Partícula.** 2003. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

PARAMITA, V. FURUTA, T., YOSHII, H. High-Oil-Load Encapsulation of Medium-Chain Triglycerides and D-Limonene Mixture in Modified Starch by Spray Drying. **Journal of Food Science**, v. 77, n. 2, p. E38-44 2012.

PARK, S., KIM, YR. Clean label starch: production, physicochemical characteristics, and industrial applications. **Food Science Biotechnology**, v. 30, p. 1–17, 2021.

PENTEADO, J. C., MAGALHÃES, D., MASINI, J. Experimento didático sobre cromatografia gasosa: Uma abordagem analítica e ambiental. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2190-2193, 2008.

PEREIRA, K. C., FERREIRA, D. C. M., ALVARENGA, G. F., PEREIRA, M. S. S., BARCELOS, M. C. S., COSTA, J. M. G. Microencapsulação e liberação controlada por difusão de ingredientes

alimentícios produzidos através da secagem por atomização: revisão. **Brazil Journal Food Technology**, v. 21, e2017083, 2018.

RISCH, S. J., REINECCIUS, G. A. Spray-Dried Orange Oil - Effect of Emulsion Size on Flavor Retention and Shelf Stability. In: RISCH, S. J., REINECCIUS, G. A. **Flavor Encapsulation**. ACS Symposium Series. Cap. 8, p. 67-77, 1988.

RODRIGUES, R. A. F., RODRIGUES, M. V. N., OLIVEIRA, T. I. V., BUENO, C. Z., SOUZA, I. M. O., SARTORATTO, A., FOGGIO, M. A. Docosaheptaenoic acid ethyl ester (DHAEE) microcapsule production by spray-drying: optimization by experimental design. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n. 3, p. 589-596, 2011.

SAMPAIO, G. L. A. **Encapsulação por Gelificação Iônica e Spray Drying de um Concentrado Rico em Licopeno Obtido a Partir da Melância**. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

SANTIAGO, M. C. P. de A., NOGUEIRA, R. I., PAIM, D. R. S. F., GOUVÊA, A. C. M. S., GODOY, R. L. de O., PEIXOTO, F. M.; PACHETO, S; FREITAS, S. P. Effects of encapsulating agents on anthocyanin retention in pomegranate powder obtained by the spray drying process. **LWT- Food Science and Technology**, v. 73, p. 551-556, 2016.

SANTOS, F. H., SILVEIRA, B. M. P., SOUZA, L. L., DUARTE, A. K. C., RIBEIRO, M. C., PEREIRA, K. C., COSTA, J. M. G. Influence of wall materials on the microencapsulation of pequi oil by spray drying. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 23, e2019132, 2020.

SILVA, P. I. **Espectrometria de Massas Ambiente: Novas Abordagens para Análise de Pesticidas em Alimentos**. 2018. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 2018.

SILVA, P. T., FRIES, L. L. M., MENEZES, C. R., SILVA, C. B., SORIANI, H. H., BASTOS, J. O., MOTTA, M. H., RIBEIRO, R. F. Microencapsulação de Probióticos por Spray Drying: Avaliação da Sobrevivência sob condições gastrointestinais simuladas e da viabilidade sob diferentes temperaturas de armazenamento. **Revista do Centro de Ciência Rural**, v. 45, n. 7, p. 1342-1347, 2015.

SILVERSTEIN, E. M.; BASSLER, G. G.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 5ed. Rio de Janeiro; LTC, 1994.

SOARES, A. C.; PEREIRA, N. R.; Secagem da Polpa de Jambolão (*Syzygium Cumini*) em Secador de Leito de Jorro: Efeito da Clara de Ovo como Agente Carreador de Secagem na Qualidade do Produto. **Brazilian Journal of food Technology**, v. 23, 22019075, 2020.

TEODORO, R. A. R. **Microencapsulação do óleo essencial de cravo-da-índia por secagem por atomização**. 2016. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

TONON, R. V., PEDRO, R. B., GROSSO, C. R. F. HUBINGER, M. D. Microencapsulation of Flaxseed Oil by Spray Drying: Effect of Oil Load and Type of Wall Material. **Drying Technology Journal**, v. 30, p. 1491-1501, 2012.

ZAMBIANCO, J. S. P. **Microencapsulação do óleo essencial de alecrim pimenta (*Lippia sidoides*): atividade antifúngica in vitro e sua influência sobre a vida útil de fatias de pão sem**

glúten. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2020.

ZAPATA, R. B.; VILLA, A. L.; CORREA, C. M.; WILLIAMS, C. T. In situ Fourier transform infrared spectroscopic studies of limonene epoxidation over PW-Amberlite. **Applied Cataçysis A: General**, v. 365, p. 42-47, 2009.