



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Câmpus de São José do Rio Preto

JOÃO VITOR MUNARI BENETTI

**Emulsões estabilizadas por microgéis de isolado proteico de soja: reologia e produção de microcápsulas por *spray drying***

São José do Rio Preto

2018

JOÃO VITOR MUNARI BENETTI

**EMULSÕES ESTABILIZADAS POR MICROGÉIS DE ISOLADO PROTEICO  
DE SOJA: REOLOGIA E PRODUÇÃO DE MICROCÁPSULAS POR *SPRAY*  
*DRYING***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto (Área de concentração: Engenharia de Alimentos).

Financiadora: CNPq - Proc. 132640/2017-1

Orientadora: Profa. Dra. Vânia Regina Nicoletti

São José do Rio Preto

2018

Benetti, João Vitor Munari.

Emulsões estabilizadas por microgéis de isolado proteico de soja: reologia e produção de microcápsulas por *spray drying* / João Vitor Munari Benetti. -- São José do Rio Preto, 2018

60 f. : il., tabs.

Orientadora: Vânia Regina Nicoletti

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

1. Reologia. 2. Secagem em spray. 3. Microencapsulação. 4. Soja.  
I. Título.

CDU – 532.135

JOÃO VITOR MUNARI BENETTI

**EMULSÕES ESTABILIZADAS POR MICROGÉIS DE ISOLADO PROTEICO  
DE SOJA: REOLOGIA E PRODUÇÃO DE MICROCÁPSULAS POR *SPRAY*  
*DRYING***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto (Área de concentração: Engenharia de Alimentos).

Financiadora: CNPq - Proc. 132640/2017-1

COMISSÃO EXAMINADORA

Profa. Dra. Vânia Regina Nicoletti  
UNESP – São José do Rio Preto/SP  
Orientadora

Profa. Dra. Izabel Cristina Freitas Moraes  
USP – Pirassununga/SP

Dra. Poliana Moser  
UNESP – São José do Rio Preto/SP

São José do Rio Preto  
03 de Setembro de 2018

Este trabalho é dedicado, em especial, a minha família, cuja base  
foi fundamental para a finalização desta jornada.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por estar sempre me guardando e iluminando em todas as etapas de minha vida.

A minha família, agradeço pelo apoio incondicional em literalmente todos os momentos.

A Mariana, agradeço pela paciência em momentos determinantes. Peço desculpas pela minha ausência em alguns momentos.

A Profa. Dra. Vânia, agradeço por todo conhecimento transmitido, pela orientação e pelo respeito durante este período.

Aos colegas de laboratório, em especial a Mirian e Poliana, agradeço por toda ajuda, seja em momentos de análises, seja pela amizade, companheirismo e conhecimentos compartilhados.

A Profa. Dra. Marcia Perez dos Santos Cabrera, agradeço pela disponibilização do equipamento Zetasizer Nano ZS para as medidas de tamanho de partículas e potencial zeta.

Agradeço ao Luiz Roberto Falleiros Júnior, a Profa. Dra. Patrícia Simone Leite Villamaior e ao Prof. Dr. Sebastião Roberto Taboga pelo auxílio na realização da análise de microscopia confocal de varredura a laser das emulsões realizada no Laboratório de Microscopia e Microanálise do Departamento de Biologia do IBILCE.

Agradeço ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/DEMa/UFSCar) pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura realizadas com as microcápsulas.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo alicerce financeiro disponibilizado para este trabalho.

A Tovani Benzaquen Ingredientes, agradeço pela doação do Isolado Proteico de Soja.

Agradeço a todos os professores, colegas e funcionários do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA), que contribuíram de alguma forma para a realização deste projeto.

*“Faça o melhor que puder. Seja o melhor que puder. O resultado virá na medida do seu esforço.”*

*Mahatma Gandhi*

## RESUMO

Emulsões óleo em água (O/W) são sistemas formados por dois líquidos imiscíveis, envolvendo a presença de uma fase contínua (água), uma fase dispersa (óleo), um emulsificante e energia introduzida por meio de agitação ou cavitação. A energia transmitida é capaz de aumentar a área interfacial entre as fases dispersa e contínua, enquanto o emulsificante adsorve na interface, estabilizando o sistema. A emulsificação é uma etapa anterior e fundamental à microencapsulação de compostos lipofílicos por *spray drying*, em que gotas de emulsão são rapidamente desidratadas em uma câmara de secagem, possibilitando a microencapsulação da fase dispersa. Neste trabalho, objetivou-se produzir emulsões O/W utilizando microgéis de isolado proteico de soja (SPI) como estabilizantes, avaliar a estabilidade e o comportamento reológico das emulsões em diferentes concentrações de cloreto de sódio (NaCl) e, posteriormente, produzir microcápsulas por *spray drying*, avaliando o potencial dos microgéis de SPI como material de parede. Suspensões com 10% m/m de SPI foram preparadas em água deionizada e submetidas à desnaturação por aquecimento a 80 °C por 30 minutos, seguido de resfriamento a 4 °C por 12 h. Após a formação do gel, as suspensões foram diluídas para 6% m/m de SPI com água ou soluções de NaCl e homogeneizadas sob alta pressão ou sonicadas para produção dos microgéis, usados para estabilizar emulsões O/W com diferentes teores de óleo produzidas por homogeneização a alta pressão ou sonicção. As emulsões sonicadas foram submetidas à secagem em *spray dryer* para produção de micropartículas contendo óleo encapsulado. Os microgéis de SPI foram caracterizados quanto à distribuição de tamanhos de partícula e ao potencial zeta. As emulsões O/W foram avaliadas quanto ao comportamento reológico, estabilidade e morfologia. A adição de NaCl influenciou diretamente no tamanho das partículas de SPI e em seu potencial zeta, visto que a presença do sal diminuiu a repulsão eletrostática entre os microgéis e resultou na formação de aglomerados. A reologia das emulsões foi avaliada por cisalhamento em regime permanente, observando-se o aumento do índice de consistência dos fluidos pseudoplásticos com o aumento da concentração de NaCl ou da fase dispersa (óleo) nas emulsões. Todas as emulsões se apresentaram estáveis por, pelo menos, 21 dias a temperatura de 25 °C. O processo foi caracterizado quanto ao rendimento, e as microcápsulas de óleo foram caracterizadas quanto a retenção de óleo, umidade e morfologia. A secagem se mostrou mais eficiente para emulsões com teor de óleo mais baixo (5 a 7,5 %) e submetidas a secagem em temperaturas mais altas (160 a 170 °C). As microcápsulas apresentaram retenção de óleo acima de 80% e umidade adequada para produtos em pó (< 4%). As imagens das microcápsulas produzidas mostraram a formação de microesferas contendo óleo aprisionado na matriz proteica. Os microgéis de SPI se mostraram capazes de estabilizar emulsões com diferentes teores de óleo, além da possibilidade de serem utilizados como material de parede para microencapsular compostos lipofílicos por *spray drying*.

Palavras-chave: sistemas dispersos, reologia, encapsulação, *spray drying*, desnaturação.

## ABSTRACT

Oil-in-water (O/W) emulsions are systems formed by two immiscible liquids, involving a continuous phase (water), a dispersed phase (oil), an emulsifier and energy input by homogenization or cavitation. The transmitted energy is able to increase the interfacial area between the dispersed and continuous phases, while the emulsifier adsorbs at the interface, stabilizing the system. The emulsification is an earlier and fundamental step to microencapsulation of lipophilic compounds by spray drying, wherein emulsion droplets are rapidly dehydrated in a drying chamber, enabling the microencapsulation of the dispersed phase. The objective of this work was to produce emulsions using soybean protein isolate (SPI) microgels as O/W emulsion stabilizers, to evaluate the stability and rheological behavior of the emulsions at different concentrations of sodium chloride (NaCl), and to produce microcapsules by spray drying of the emulsions, evaluating the potential of SPI microgels as wall material. Suspensions with 10 wt% SPI were prepared in deionized water and subjected to gelation by heating at 80 °C for 30 minutes, followed by cooling at 4 °C for 12 h. After gel formation, the suspensions were diluted to 6 wt% SPI with water or NaCl solutions and homogenized under high pressure or sonication to produce the microgels, which were used to stabilize O/W emulsions with different oil contents produced by high-pressure or ultrasound homogenization. The emulsions were then submitted to drying in spray dryer for production of oil microcapsules. SPI microgels were characterized regarding their particle size distribution and zeta potential. O/W emulsions were evaluated regarding their rheological behavior, stability and morphology. The addition of NaCl directly influenced the size of the SPI particles and their zeta potential, since the presence of the salt decreased the electrostatic repulsion between the microgels and, consequently, the gel particles were approached, forming agglomerates. The rheological behavior of the emulsions was evaluated by means of steady shear tests, and an increase in the consistency index of the pseudoplastic fluids was observed with increasing NaCl or dispersed phase concentration in the emulsions. All the emulsions were stable for at least 21 days at 25 °C. The process was characterized regarding yield. and the oil microcapsules were characterized regarding oil retention, water content and morphology. The drying process showed to be more efficient to emulsions with lower oil content (5 a 7.5 wt%) and subjected to higher drying temperatures (160 a 170 °C). The microcapsules presented oil retention higher than 80% and water content suitable for powdered products (< 4%). The images of microcapsules showed the formation of microspheres containing oil droplets trapped in the protein matrix. The SPI microgels were able to stabilize emulsions with different oil contents, in addition to the possibility of being used as wall materials to microencapsulate lipophilic compounds by spray drying.

Keywords: dispersed systems, rheology, encapsulation, spray drying, denaturation.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação simplificada de uma cápsula de óleo. ....	16
<b>Figura 2.</b> Representação ilustrativa da microencapsulação por <i>spray drying</i> . ....	17
<b>Figura 3.</b> Interação eletrostática entre as gotas em função da força iônica. ....	20
<b>Figura 4.</b> Representação de uma emulsão estável e dos possíveis mecanismos de desestabilização. ....	21
<b>Figura 5.</b> Representação do ângulo de contato e posição correspondente das partículas na interface óleo-água. ....	23
<b>Figura 6.</b> Fluxograma do processo de produção de microgéis de SPI, emulsões e microcápsulas. ....	29
<b>Figura 7.</b> Distribuição de tamanho dos microgéis de SPI com diferentes concentrações de NaF na fase aquosa. ....	38
<b>Figura 8.</b> Emulsões elaboradas com ultrassom de potência, armazenadas a 25 °C por 7, 14 e 21, respectivamente. ....	40
<b>Figura 9.</b> Distribuição de tamanho das gotas de óleo nas emulsões em diferentes concentrações de NaCl na fase aquosa: a) 0% m/m; b) 0,2% m/m; c) 0,4% m/m. ....	41
<b>Figura 10.</b> Micrografias das emulsões de Pickering sob aumento de 40×. a) APE; b) APE+; c) APE++. A barra de escala representa 20 µm. ....	42
<b>Figura 11.</b> Viscosidades aparentes das emulsões submetidas a alta pressão em função de taxas de deformação descendentes e ascendentes. Símbolos fechados representam os resultados da rampa descendente de taxa de deformação, e os símbolos abertos representam os resultados para a rampa ascendente. ....	43
<b>Figura 12.</b> Gráficos de viscosidade aparente <i>versus</i> taxa de deformação de emulsões sonicadas. As emulsões foram analisadas imediatamente após a fabricação e com 7 dias de armazenamento a 25°C. a) USE10; b) USE15; c) USE20. ....	45
<b>Figura 13.</b> Curvas de níveis para rendimento do processo (a), umidade (b) e retenção de óleo (c). ....	48
<b>Figura 14.</b> Imagens das microesferas obtidas a partir de um microscópio óptico de varredura a 25 kV. a) 5% m/m óleo a 150°C; b) 10% m/m óleo a 150°C; c) 5% m/m óleo a 170°C; d) 10% m/m óleo a 170°C; e), f) e g) 7,5% m/m óleo a 160°C. ....	51

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Métodos de emulsificação e quantidades de energia transferidas ao sistema.	19
<b>Tabela 2.</b> Partículas utilizadas na estabilização das emulsões de Pickering.....	24
<b>Tabela 3.</b> Classificação dos fluidos quanto ao seu comportamento reológico. ....	27
<b>Tabela 4.</b> Composição das suspensões de microgéis de SPI e os tipos de processos utilizados para a sua obtenção. ....	30
<b>Tabela 5.</b> Composição das emulsões (base úmida) e mecanismos utilizados para a emulsificação do óleo de soja nas suspensões de microgéis de SPI.....	32
<b>Tabela 6.</b> Planejamento experimental para produção de microcápsulas por <i>spray drying</i> a partir de emulsões homogeneizadas por ultrassom.....	35
<b>Tabela 7.</b> Intensidade das cargas dos microgéis de SPI em diferentes concentrações de NaF na fase aquosa. ....	37
<b>Tabela 8.</b> Tamanhos médios dos microgéis de SPI, obtidos por alta pressão e por ultrassom, em diferentes concentrações de NaF.....	38
<b>Tabela 9.</b> Valores dos tamanhos médios, $D_{10}$ , $D_{50}$ , $D_{90}$ e <i>Span</i> .....	40
<b>Tabela 10.</b> Valores dos parâmetros reológicos das emulsões produzidas sob alta pressão após 7 dias de armazenamento. ....	43
<b>Tabela 11.</b> Valores dos parâmetros reológicos das emulsões produzidas por sonicação. A reologia foi analisada logo após a produção das emulsões e após 7 dias, armazenadas a 25°C. ....	44
<b>Tabela 12.</b> Resultados para rendimento, umidade e retenção de óleo. ....	47
<b>Tabela 13.</b> Coeficientes de regressão, falta de ajuste (F) e coeficientes de determinação ( $R^2$ ) para cada resposta do planejamento experimental. ....	47

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>14</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>15</b>
<b>3.1</b>	<b>Microencapsulação de compostos lipofílicos.....</b>	<b>15</b>
3.1.1	<i>Microencapsulação por spray drying.....</i>	16
<b>3.2</b>	<b>Emulsões: formação e estabilidade .....</b>	<b>18</b>
3.2.1	<i>Emulsões de Pickering.....</i>	22
3.2.2.1	Microgéis de SPI .....	24
3.2.2	<i>Reologia de emulsões .....</i>	25
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>29</b>
<b>4.1</b>	<b>Material .....</b>	<b>29</b>
<b>4.2</b>	<b>Métodos .....</b>	<b>29</b>
4.2.1	<i>Preparo dos microgéis de SPI.....</i>	30
4.2.2	<i>Caracterização dos microgéis de SPI .....</i>	30
4.2.2.1	Potencial zeta.....	31
4.2.2.2	Tamanho de partículas.....	31
4.2.3	<i>Produção das emulsões .....</i>	31
4.2.3.1	Emulsificação sob alta pressão .....	32
4.2.3.1	Homogeneização por ultrassom.....	32
4.2.4	<i>Caracterização das emulsões .....</i>	32
4.2.4.1	Estabilidade .....	33
4.2.4.2	Tamanho das gotas .....	33
4.2.4.3	Comportamento reológico .....	34
4.2.5	<i>Produção das microcápsulas.....</i>	34
4.2.6	<i>Caracterização das microcápsulas .....</i>	35
4.2.6.1	Rendimento.....	35
4.2.6.2	Umidade .....	35
4.2.6.3	Retenção de óleo.....	36

4.2.6.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	36
4.2.7	<i>Análise estatística</i> .....	36
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>37</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização dos microgéis de SPI</b> .....	<b>37</b>
5.1.2	<i>Potencial zeta</i> .....	37
5.1.1	<i>Tamanho</i> .....	38
<b>5.2</b>	<b>Caracterização das emulsões</b> .....	<b>39</b>
5.2.1	<i>Estabilidade</i> .....	39
5.2.2	<i>Tamanho de gotas</i> .....	40
5.2.3	<i>Comportamento reológico</i> .....	42
<b>5.3</b>	<b>Caracterização das microcápsulas</b> .....	<b>47</b>
5.3.1	<i>Rendimento</i> .....	49
5.3.2	<i>Umidade</i> .....	49
5.3.3	<i>Retenção de óleo</i> .....	50
5.3.4	<i>Morfologia</i> .....	50
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>53</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>54</b>
	<b>APÊNDICE A – Tabelas de análise de variância dos modelos das respostas do planejamento experimental</b> .....	<b>60</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As emulsões são formadas a partir da dispersão de um composto imiscível em uma solução (fase contínua), em que elementos surfactantes ou partículas sólidas podem ser adicionados com a finalidade de estabilizar o sistema emulsionado (KACI et al., 2016). O sistema mais comum é o óleo em água (O/W), em que a fase dispersa (óleo) está em menor quantidade em relação à fase contínua (água) (DIAZ-SALMERON et al., 2016).

As emulsões de Pickering têm se mostrado eficientes na estabilização de sistemas emulsionados. Diferentemente de emulsões em que são adicionados surfactantes, as emulsões de Pickering são estabilizadas por partículas sólidas adsorvidas na interface óleo-água (HU et al., 2016), conferindo à emulsão uma forte estabilidade à coalescência e aglomeração das gotas (WANG et al., 2016). A utilização de partículas de proteína isolada de soja tem se mostrado uma opção interessante na estabilização de emulsões de Pickering (ZHU et al., 2018).

O isolado proteico de soja (SPI), quando submetido a hidratação e desnaturação, possui a propriedade de formar partículas sólidas capazes de estabilizar emulsões. As propriedades tensoativas do SPI corroboram sua capacidade de estabilizar emulsões, e isso vem causando aumento na demanda desse ingrediente pela indústria de alimentos (BI et al., 2016; LIU; TANG, 2013). Segundo Matsumyia e Murray (2016) o SPI aumenta a estabilidade das emulsões até mesmo frente a fatores ambientais adversos.

A reologia das emulsões tem sido muito explorada por pesquisadores devido às suas peculiaridades. O alto consumo de emulsões e a vasta gama de materiais que podem compor esses sistemas são peças-chave do interesse por parte das indústrias e cientistas (DERKACH, 2009). Apesar de possuir características similares às suspensões, há considerações importantes a serem feitas na reologia de emulsões, tais como a reologia interfacial (onde estão adsorvidos os emulsificantes), a viscosidade da fase dispersa e o tamanho das gotas formadas (TADROS, 2009).

A microencapsulação de componentes bioativos tem sido estudada com o intuito de proteger suas propriedades nutricionais. A técnica consiste em envolver o componente de interesse em uma ou mais camadas de material encapsulante (COMUNIAN; FAVARO-TRINDADE, 2016; CHANG, 2016), as quais serão responsáveis por proteger o núcleo da microcápsula contra fatores extrínsecos. O material encapsulado apresenta maior estabilidade frente à oxidação e têm sua *shelf life* aumentada consideravelmente (TIMILSENA et al., 2016). A emulsificação é uma etapa anterior imprescindível à técnica de microencapsulação de compostos lipídicos bioativos, e a estabilidade cinética das emulsões é muito importante para

que a encapsulação do composto de interesse seja efetiva. Portanto, o uso de emulsões O/W estabilizadas por partículas sólidas, que já foram atestadas pela sua forte estabilidade cinética por alguns autores (MATSUMIYA; MURRAY, 2016; ZHU et al., 2018, LIU; TANG, 2013), abre a possibilidade para a microencapsulação da fase dispersa destas emulsões.

A secagem por *spray drying* é uma técnica muito utilizada pelas indústrias para microencapsular compostos lipofílicos. O processo consiste em aspergir pequenas gotas de emulsão em uma câmara de secagem, em que o ar quente entra em contato com o fluido e evapora o solvente rapidamente. Além de ser um processo muito eficiente em comparação a outros, demanda menos energia, é de fácil dimensionamento e pode ser utilizado para microencapsular componentes termos sensíveis, visto que o tempo de contato do ar quente com o material é muito pequeno (ENCINA et al., 2016). Apesar de esta técnica ser amplamente estudada por pesquisadores das áreas alimentícia e farmacêutica, há um pequeno número de trabalhos publicados que reportem microencapsulação de compostos lipofílicos a partir de Emulsões de Pickering.

A microencapsulação de componentes lipofílicos utilizando SPI como material de parede traz relevância a este trabalho. A possibilidade de utilizar micropartículas de SPI na estabilização de emulsões com baixos teores de óleo e sua posterior secagem são assuntos ainda incipientes na literatura. Além disso, a utilização de um co-produto das indústrias de óleo de soja, que demanda menos recursos para ser produzido (se comparado a outras proteínas) se mostra vantajoso às indústrias, pois a redução de custos com matérias-primas é um dos pilares para aumentar a lucratividade e a produtividade.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho consiste em desenvolver emulsões estabilizadas por microgéis de SPI e determinar o potencial encapsulante desses microgéis a partir da secagem das emulsões em *spray dryer*.

### 2.1 Objetivos específicos

- Desenvolver suspensões de microgéis de SPI utilizando homogeneização a alta pressão ou por ultrassom, em diferentes concentrações de NaCl e caracterizar as partículas em suspensão quanto a distribuição de tamanho e intensidade de cargas.

- Produzir emulsões O/W estabilizadas pelos microgéis de SPI utilizando homogeneização a alta pressão ou ultrassom de potência, e avaliar seu comportamento reológico, estabilidade e morfologia em função do teor de óleo.

- Produzir microcápsulas de óleo pela secagem de emulsões estabilizadas pelos microgéis de SPI, avaliando o rendimento do processo em função do teor de óleo das emulsões e da temperatura de secagem.

- Caracterizar as microcápsulas produzidas quanto à retenção de óleo, umidade e morfologia das partículas.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

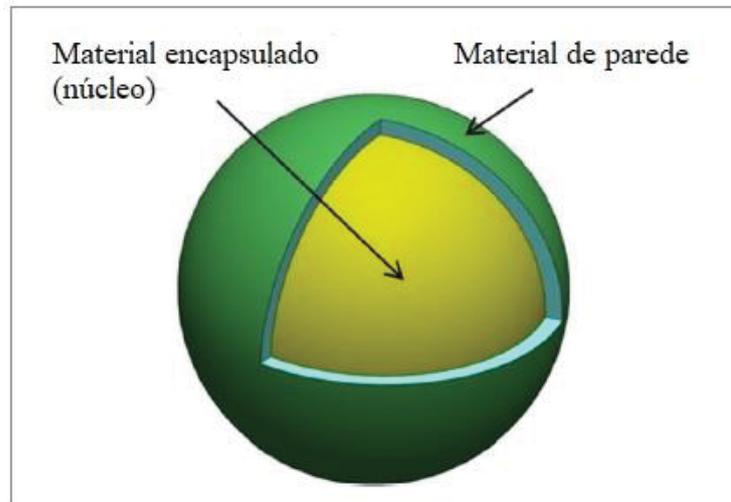
#### 3.1 Microencapsulação de compostos lipofílicos

A microencapsulação tem sido utilizada em larga escala na área da ciência e tecnologia de alimentos. A técnica consiste em criar cápsulas com tamanhos entre micrômetros e milímetros, em que um ou mais compostos de interesse serão envolvidos e protegidos por uma camada de polímeros ou lipídeos (COMUNIAN; FAVARO-TRINDADE, 2016; CHANG, 2016). O interesse das indústrias de alimentos na produção de microcápsulas é muito grande, pois objetiva-se, a partir desta técnica, mascarar aromas indesejáveis, retardar reações oxidativas, proporcionar uma taxa de liberação controlada do componente microencapsulado, aumentando sua vida de prateleira e/ou a do alimento no qual a microcápsula será incorporada (VILLENA et al., 2009; PARRA-HUERTAS, 2010; BURGAIN et al., 2011).

A microencapsulação de compostos lipofílicos tem sido muito utilizada para aumentar a *shelf life* de óleos essenciais, vegetais e marinhos. A susceptibilidade dos óleos à degradação por fatores ambientais (*e.g.* degradação oxidativa pela luz e oxigênio) tem despertado o interesse das indústrias de alimentos, química e farmacêutica na proteção de suas características. Além disso, o aumento da *shelf life* dos óleos e a possibilidade de produzi-los em pó podem proporcionar sua incorporação em produtos secos, o que, de outra forma, não seria uma alternativa viável (BAKRY et al., 2016).

Segundo Timilsena et al. (2016), a microencapsulação tem sido utilizada com o objetivo de proteger ácidos graxos essenciais da degradação oxidativa. A camada polimérica da microcápsula (Figura 1), formada normalmente por proteínas ou polissacarídeos, protege seu núcleo lipídico contra agentes extrínsecos que possam acelerar sua degradação, tais como oxigênio, calor e luz.

**Figura 1.** Representação simplificada de uma cápsula de óleo.



Fonte: Adaptado de BAKRY et al., 2016.

Há vários métodos físicos, químicos e físico-químicos já estudados que podem ser usados para microencapsular compostos bioativos. No âmbito dos métodos físicos, utilizam-se as técnicas de *spray drying*, *spray chilling*, *spray coating* e processos de encapsulação por fluidos supercríticos. A polimerização pode ser classificada como um método químico. Os métodos físico-químicos são coacervação complexa, micelas, lipossomas, processos com matrizes lipídicas nanoestruturadas, inclusão molecular e evaporação de solvente (COMUNIAN; FAVARO-TRINDADE, 2016). A microencapsulação de um composto lipofílico pode ser realizada, por exemplo, pela secagem do tipo *spray drying* (KAUSHIK et al., 2015), sendo este o método mais utilizado devido a quantidade de equipamentos disponíveis no mercado e por seu baixo custo de processamento (CHANG, 2016).

Os compostos lipofílicos devem ser previamente emulsionados para o uso da técnica de microencapsulação. De uma maneira geral, a emulsão é formada a partir da dispersão do composto de interesse em uma solução contendo um polímero, que será a camada externa da cápsula.

### 3.1.1 Microencapsulação por *spray drying*

A técnica de secagem por *spray drying* é comumente utilizada para microencapsular diversos tipos de componentes bioativos. O processo consiste em aspergir uma suspensão ou emulsão, por meio de um bico atomizador, dentro de uma câmara de secagem que, em contato com ar quente, seca quase que instantaneamente. Essa técnica é capaz de produzir



As vantagens da utilização da técnica de microencapsulação por *spray drying* são muitas e, por isso, ela é largamente utilizada pelas indústrias alimentícias e farmacêuticas na microencapsulação de óleos, aromas e componentes lipossolúveis. A economia de energia, a eficiência do processo, o fácil dimensionamento e a elaboração de produtos em pó de alta qualidade são alguns fatores que colaboram para a sua utilização em larga escala (KAUSHIK et al., 2015). Além das vantagens de processo, o material bioativo encapsulado fica em contato com o ar quente por poucos segundos, evitando transformações indesejáveis devido à sensibilidade térmica do material (ESTEVINHO et al., 2013).

Para a utilização da técnica de microencapsulação por *spray drying* são, geralmente, necessários agentes carreadores. Os agentes carreadores aumentam a temperatura de transição vítrea, minimizando problemas de pegajosidade e manipulação do produto em pó. Além disso, são responsáveis pelo aumento do rendimento do processo e a estabilidade do produto frente aos fatores extrínsecos, devido à criação de uma proteção externa na microcápsula (OLIVEIRA et al., 2013). Há vários carreadores no mercado, sendo que polissacarídeos (maltodextrina, goma arábica e quitosana), alguns amidos e proteínas (gelatina, proteína do soro de leite e proteína de soja) são os mais utilizados (COMUNIAN; FAVARO-TRINDADE, 2016).

### **3.2 Emulsões: formação e estabilidade**

As emulsões são formadas por dois líquidos imiscíveis, sendo que um deles se dispersa na forma de gotas dentro de outro líquido, chamado de fase contínua. Na área de alimentos há muitos produtos emulsionados, tais como sorvetes, maioneses e molhos para salada. De maneira geral, as emulsões são formadas e estabilizadas a partir de agentes tensoativos (surfactantes), ou por polímeros anfifílicos, que diminuem a tensão interfacial quando adsorvidos na interface óleo/água (KACI et al., 2016),

Para a elaboração de uma emulsão, é necessário óleo, água, energia e emulsificante (surfactantes, polímeros ou partículas). A energia é necessária para compensar o aumento da energia livre do sistema causado pelo aumento da área interfacial entre os compostos imiscíveis. O emulsificante é adsorvido na interface e previne a coalescência das novas gotas de óleo formadas, além de diminuir a tensão interfacial (WALSTRA, 2003).

O termo emulsificante é muito utilizado para descrever uma substância com capacidade tensoativa que, em uma emulsão, impede que as gotas se agreguem, mantendo o sistema cineticamente estável. Os emulsificantes mais utilizados nas indústrias de alimentos são surfactantes que se apresentam como moléculas pequenas, sendo que estes podem ser

classificados em iônicos (lecitina de soja, estearoil lactil lactato de sódio ou cálcio, sais de ácidos graxos) e não iônicos (monoglicerídeos, polietilenoglicol), biopolímeros anfifílicos e partículas com propriedades tensoativas (McCLEMENTS, 2005). Entretanto, nos últimos anos, a estabilização de emulsões por partículas coloidais, resultando nas denominadas emulsões de Pickering, tem despertado interesse no campo da ciência dos alimentos (MATSUMIYA; MURRAY, 2016).

O nome dado ao sistema emulsionado, sendo ele óleo em água (O/W) ou água em óleo (W/O), depende de quais são as fases dispersa e contínua presentes na emulsão. Para a produção de emulsões O/W de grau alimentício, são geralmente utilizados hidrocoloides ou proteínas que estabilizarão o sistema (DIAZ-SALMERON et al., 2016).

Existem alguns métodos de emulsificação e cada um deles transfere uma quantidade de energia ao sistema emulsionado, como pode ser visto na Tabela 1 (TADROS, 2009). A homogeneização, comumente empregada, pode ser dividida em homogeneização primária e secundária; os líquidos são previamente emulsionados na primeira homogeneização, utilizando um ultraturrax, e em seguida o tamanho das gotas é reduzido na segunda etapa de homogeneização (McCLEMENTS, 2005).

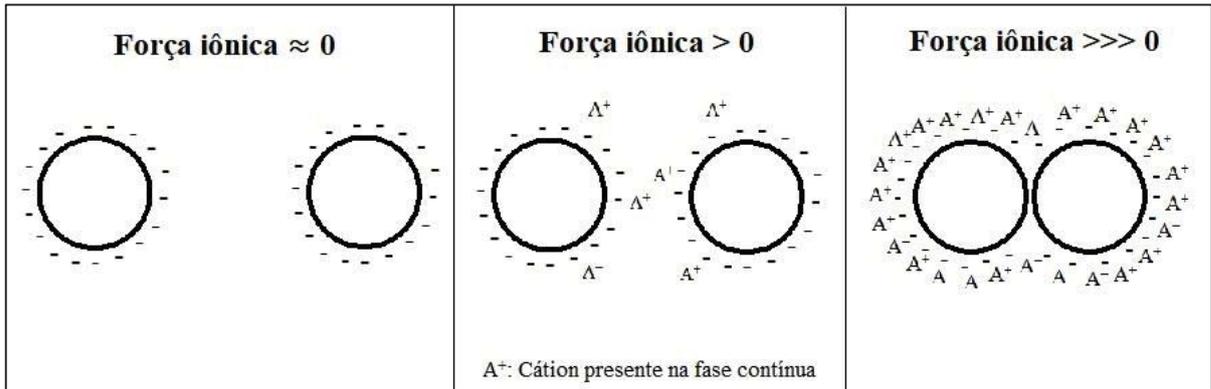
**Tabela 1.** Métodos de emulsificação e quantidades de energia transferidas ao sistema.

<b>Método</b>	<b>Quantidade de energia transferida</b>
Escoamento em tubos	Baixa
Homogeneizador com baixa velocidade	Baixa/Média
Homogeneizador com alta velocidade	Média
Ultrassom	Média/Alta
Homogeneizador a alta pressão	Alta

Fonte: TADROS, 2009.

As emulsões de grau alimentício, em sua maioria, são estabilizadas por emulsificantes eletricamente carregados que geram uma repulsão eletrostática entre as gotas, o que evita a floculação. Em caso de aumento da força iônica do sistema emulsionado, a repulsão eletrostática entre as gotas é diminuída; à medida que a força iônica aumenta, a repulsão eletrostática torna-se mais fraca, sendo insuficiente para evitar a floculação (Figura 3) (McCLEMENTS, 2005).

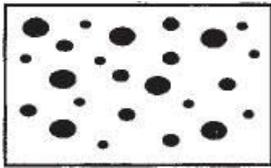
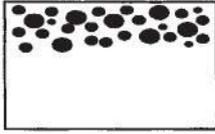
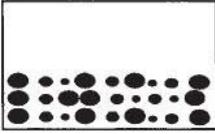
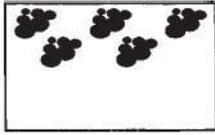
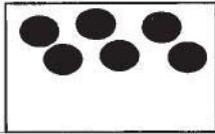
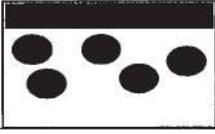
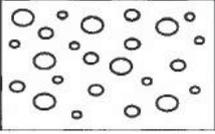
**Figura 3.** Interação eletrostática entre as gotas em função da força iônica.



Fonte: Autoria própria, 2018.

Há vários processos de desestabilização que podem ocorrer nas emulsões, e cada um deles possui características particulares (Figura 4). Esses processos podem ocorrer de maneira simultânea ou até mesmo consecutiva, o que pode dificultar a análise do mecanismo de desestabilização (TADROS, 2009).

**Figura 4.** Representação de uma emulsão estável e dos possíveis mecanismos de desestabilização.

Emulsão estável	Mecanismo	Representação	O que ocorre
	Cremeação		As forças, gravitacional ou centrífuga, excedem o movimento térmico das gotas. Desta forma, cria-se um gradiente de concentração, e as gotas maiores se movem para o topo da emulsão (Cremeação) ou para o fundo (Sedimentação), dependendo da densidade entre as fases.
	Sedimentação		
	Floculação		Não há repulsão eletrostática suficiente para manter as gotas afastadas, o que resulta na formação de agregados.
	<i>Ostwald Ripening</i>		Devido a uma miscibilidade finita entre as fases líquidas (que as gotas menores apresentam), gotas pequenas desaparecem, difundindo no volume das maiores gotas. Com o tempo, há uma mudança da distribuição de tamanho de gotas para valores maiores.
	Coalescência		Há uma diluição e ruptura do filme que separa as gotas da fase contínua, que resulta na fusão de duas ou mais gotas. Em casos extremos, pode haver uma separação total da emulsão em duas fases distintas.
	Inversão de fases		Há uma inversão entre as fases dispersa e contínua da emulsão. Por exemplo, uma emulsão que antes era O/W torna-se W/O.

Fonte: Adaptado de TADROS, 2009

### 3.2.1 Emulsões de Pickering

Em um trabalho realizado por Pickering no ano de 1907, o autor percebeu que partículas de sulfato de cobre eram capazes de diminuir a energia interfacial entre dois líquidos imiscíveis, estabilizando cineticamente o sistema (FERREIRA, 2016). Apesar da pesquisa com estas emulsões possuir mais de um século de existência, trabalhos realizados com emulsões de Pickering têm recebido maior atenção nos dias atuais (MWANGI et al., 2016), principalmente no campo da ciência dos alimentos. A formação de camadas compostas por partículas sólidas na interface óleo/água cria uma barreira eficiente contra a coalescência e aglomeração das gotas (MATSUMIYA; MURRAY, 2016).

Segundo Hu et al. (2016), a aplicação das emulsões de Pickering em formulações de alimentos é recente. Contudo, o potencial dessas emulsões para modificar texturas, reduzir o valor energético de alimentos e proteger ingredientes funcionais da degradação as tornam um objeto de estudo interessante e aplicável às indústrias farmacêuticas e de alimentos.

As emulsões de Pickering, ao contrário de emulsões que são adicionadas de surfactantes ou polímeros, são estabilizadas por partículas sólidas. Os surfactantes criam uma interface entre os fluidos com grande coeficiente difusivo lateral na superfície, fazendo com que a adsorção e a dessorção ocorram de maneira simultânea. Nas emulsões de Pickering, a partícula sólida adsorve na interface óleo-água, fazendo com que a fixação do sólido na interface seja irreversível (HU et al., 2016).

Para muitos pesquisadores, o fator principal para se obter emulsões de Pickering estáveis é a molhabilidade das partículas, que pode ser caracterizada pelo ângulo de contato  $\theta$  (Figura 5). As partículas hidrofílicas com  $\theta$  menor que  $90^\circ$ , em sua maior parte, ficarão imersas na fase aquosa, formando emulsões O/W. Para a produção de emulsões W/O, partículas com  $\theta$  maior que  $90^\circ$  devem ser utilizadas. As partículas que fazem um ângulo igual a  $90^\circ$  com a interface óleo/água possuem energia máxima de dessorção (E), que pode ser calculada a partir da Equação 1 (WU; MA, 2016; XIAO; LI; HUANG, 2016).

$$\Delta E = \pi R^2 \gamma_{ow} (1 - |\cos\theta|)^2 \quad (1)$$

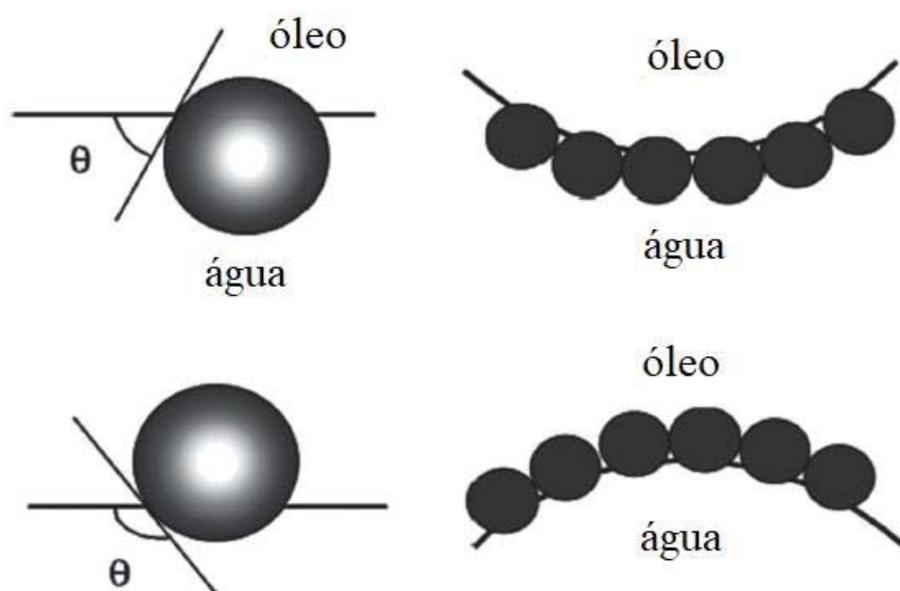
Em que:

$R$ : raio de uma única partícula;

$\gamma_{o/w}$ : tensão interfacial;

$\theta$ : ângulo de contato da partícula na interface O/W.

**Figura 5.** Representação do ângulo de contato e posição correspondente das partículas na interface óleo-água.



Fonte: Adaptado de WU; MA, 2016.

As emulsões de Pickering apresentam vantagens sobre as emulsões convencionais. Devido ao seu mecanismo de estabilização por partículas coloidais, a emulsão de Pickering apresenta baixa coalescência, boa elasticidade e uma forte estabilidade (WANG et al., 2016).

As partículas de grau alimentício utilizadas na estabilização de Pickering podem ser divididas, genericamente, em três categorias, como mostra a Tabela 2 (LIU; TANG, 2016). Os tamanhos das partículas afetam diretamente a estabilidade das emulsões de Pickering. Binks et al. (2001) utilizaram partículas hidrofóbicas de látex de diferentes tamanhos na preparação de emulsões. As emulsões preparadas com partículas maiores se apresentaram menos estáveis à sedimentação em relação àquelas preparadas com partículas menores.

Segundo Dickinson (2017), existem alguns métodos de preparação das partículas, cujos tamanhos e formatos podem variar de acordo com o material e método escolhidos:

- Separação direta da fonte natural escolhida (Dissolução, centrifugação, filtração);
- Fragmentação de partículas maiores em partículas menores (Homogeneização, hidrólise, moagem);

- Combinação ou construção (a partir de partículas menores) de partículas maiores (Agregação, reticulação, cristalização, precipitação).

Alguns trabalhos recentes têm estudado a eficácia das emulsões de Pickering. Wang et al. (2016) desenvolveram emulsões O/W com nanocristais de celulose extraídos do aspargo e óleo de palma. Os resultados apresentados mostraram que houve um aumento da estabilidade da emulsão de acordo com o aumento da concentração de nanocristais de celulose.

**Tabela 2.** Partículas utilizadas na estabilização das emulsões de Pickering.

<b>Categoria</b>	<b>Material da partícula</b>
Polissacarídeos	Celulose, quitina, nanocristais de amido e amidos hidrofobicamente modificados
Proteínas	Partículas de proteína de soja, zeína, nanopartículas de proteína de ervilha, nanopartículas ou microgéis da proteína do soro de leite ou de proteínas do ovo
Outros	Partículas lipídicas sólidas e flavonóides

Fonte: LIU; TANG, 2016.

### 3.2.2.1 Microgéis de SPI

As proteínas de soja são largamente utilizadas em formulações de alimentos devido ao seu alto valor nutricional. Por ser um vegetal, a soja demanda menos recursos energéticos para a sua produção, ao contrário de outros alimentos de origem animal que fornecem proteínas, tais como leite e ovos (MATSUMIYA; MURRAY, 2016).

Segundo Wang et al. (2016), as proteínas da soja possuem formato globular e são reativas, em comparação com proteínas de formato helicoidal ou planar. Sua cadeia proteica é composta por aminoácidos polares e reativos, tais como arginina, cisteína, histidina e lisina, que podem ser usados na reticulação e no melhoramento das propriedades elásticas e térmicas.

Subproduto das indústrias de óleo de soja, o isolado proteico de soja (SPI) é um derivado do grão de soja. Cerca de 90% de sua composição abrange as globulinas 11S (glicinina) e 7S ( $\beta$ -conglucina). Além do seu alto valor nutricional, a capacidade dessas proteínas de formar géis e estabilizar emulsões tem aumentado a demanda por esse ingrediente na indústria de alimentos (BI et al., 2016).

A desnaturação das proteínas pelo calor, além de diminuir sua solubilidade, resulta em mudanças nas suas propriedades funcionais, tornando-as capazes de formar géis e estabilizar

emulsões (PETRUCELLI; AÑÓN, 1995). No isolado proteico de soja, a glicina sofre desnaturação quando exposta a temperaturas na faixa de 80 a 90 °C por 5 minutos, enquanto a  $\beta$ -conglucina pode ser desnaturada se submetida a temperaturas entre 70 e 78 °C por 12 minutos (KEERATI-U-RAI; CORREDIG, 2009). Essas proteínas desnaturadas em suspensão aquosa, em concentrações adequadas, podem formar géis insolúveis em água (HU et al., 2017). Esse gel pode ser quebrado em partículas com escalas nano e/ou micro com a utilização de homogeneizadores a alta pressão ou ultrassons de potência, podendo ser utilizadas na estabilização de emulsões de Pickering.

O isolado proteico de soja tem se mostrado uma alternativa para estabilizar emulsões de Pickering. Apesar de sua natureza insolúvel, essas proteínas possuem propriedades de atividade superficial, o que lhes confere grande potencial para desenvolvimento de um estabilizador desse tipo de emulsões (LIU; TANG, 2013).

A produção de microgel a partir de SPI com a finalidade de estabilizar emulsões foi estudada por Matsumiya e Murray (2016). Os autores prepararam as suspensões de microgéis de SPI com concentrações fixas de sais mono e divalentes, e analisaram as suspensões obtidas sob homogeneização mecânica, homogeneização a alta pressão e sonicação. Os resultados apresentados reforçaram a viabilidade do uso de micropartículas de SPI para estabilizar emulsões O/W, o que abre a possibilidade do uso dos microgéis de SPI, em virtude da alta disponibilidade das proteínas da soja, principalmente no Brasil. Entretanto, não há trabalhos científicos publicados que tenham estudado o potencial dos microgéis de SPI em microencapsular compostos lipofílicos por *spray drying*.

### 3.2.2 Reologia de emulsões

A reologia é a ciência que estuda o escoamento de materiais quando lhes é aplicada uma tensão de cisalhamento ou deformação. Todos os materiais possuem propriedades reológicas, por isso a reologia se aplica a diversas áreas, tais como saúde, cosméticos, alimentos, entre outros (STEFFE, 1996).

Segundo Steffe (1996), de maneira geral, os fluidos podem ser classificados como sendo newtonianos e não newtonianos. Um dos modelos gerais utilizados para determinar o comportamento de diferentes fluidos é o modelo de Herschel-Bulkley, representado na Equação 2.

$$\sigma = K(\dot{\gamma})^n + \sigma_0 \dots \dots \dots (2)$$

Em que:

$\sigma$ : Tensão de cisalhamento (Pa);

$K$ : Índice de consistência (Pa.s<sup>n</sup>);

$\dot{\gamma}$ : Taxa de deformação (s<sup>-1</sup>);

$n$ : Índice de comportamento do fluido (adimensional);

$\sigma_0$ : Tensão inicial (Pa).

Para fluidos newtonianos e plásticos de Bingham, é comum considerar o índice de consistência,  $K$ , como sendo viscosidade ( $\mu$ ) e viscosidade plástica ( $\mu_{pl}$ ), respectivamente. Para fluidos pseudoplásticos, em que não há necessidade de uma tensão inicial para o escoamento, pode-se utilizar o modelo da lei da potência (Equação 3) para descrever seu escoamento, que pode ser obtido a partir da simplificação do modelo de Herschel-Bulkley.

$$\sigma = K(\dot{\gamma})^n \dots \dots \dots (3)$$

Segundo Steffe (1996) a viscosidade aparente ( $\eta_{ap}$ ) de fluidos newtonianos pode ser calculada a partir da Equação 4. Os conceitos de viscosidade aparente e viscosidade newtoniana são iguais. Já para fluidos que obedecem a lei da potência, a viscosidade aparente pode ser calculada a partir da Equação 5.

$$\eta_{ap} = f(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \dots \dots \dots (4)$$

$$\eta_{ap} = f(\dot{\gamma}) = \frac{K\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}} = K\dot{\gamma}^{(n-1)} \dots \dots \dots (5)$$

O comportamento reológico dos fluidos pode ser determinado por diagramas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação, ou simplesmente curvas de escoamento

(RAO, 1999). De acordo com as curvas de escoamento, a Equação 2 pode ser ajustada, e os fluidos podem ser classificados de acordo com o que se apresenta na Tabela 3.

**Tabela 3.** Classificação dos fluidos quanto ao seu comportamento reológico.

Fluido	K	n	$\sigma_0$	Exemplos
Herschel-Bulkley	$> 0$	$0 < n < \infty$	$> 0$	Pasta de uva passa, pasta de peixe moída
Newtoniano	$> 0$	1	0	Água, suco de frutas, leite, mel, óleo vegetal
Pseudoplástico	$> 0$	$0 < n < 1$	0	Purê de banana, suco de laranja concentrado
Dilatante	$> 0$	$1 < n < \infty$	0	Alguns méis, solução 40% de amido de milho
Bingham	$> 0$	1	$> 0$	Pasta de dente, pasta de tomate

Fonte: Adaptado de STEFFE, 1996.

Em relação à dependência do tempo, os fluidos podem ser classificados como sendo tixotrópicos ou reopéticos. Em curvas de escoamento em que se utiliza primeiramente ensaio ascendente de taxa de deformação, seguido de ensaio descendente, observa-se que a curva ascendente dos fluidos tixotrópicos fica acima da curva descendente, configurando em uma diminuição da resistência ao escoamento e conseqüente diminuição da viscosidade aparente. Nos fluidos reopéticos observa-se o oposto, em que a resistência ao escoamento aumenta, configurando em uma viscosidade aparente maior (RAO, 1999; STEFFE, 1996).

A reologia de emulsões tem sido um objeto de estudo explorado por muitos cientistas e engenheiros. A peculiaridade das propriedades reológicas das emulsões, observada em ensaios de escoamento, vem despertando o interesse de muitos pesquisadores e indústrias, visto que o consumo de emulsões de diferentes naturezas é muito grande. O comportamento das emulsões é muito variável, pois há uma vasta gama de materiais que podem compor um sistema emulsionado (DERKACH, 2009).

Algumas emulsões apresentam comportamento plástico, tais como manteiga, maionese, margarina e algumas pastas. Um material plástico possui propriedades elásticas abaixo de certa tensão de cisalhamento, chamada de tensão inicial, e escoar como um fluido quando a tensão inicial é excedida. Em contrapartida, outras emulsões apresentam características viscoelásticas, cujos comportamentos elástico e viscoso ocorrem de maneira simultânea (McCLEMENTS, 2005).

Em um sólido idealmente elástico, toda a energia mecânica aplicada é armazenada em suas ligações, que retorna em forma de energia mecânica quando a força é removida, não havendo, desta forma, perda de energia. Por outro lado, em um líquido ideal, a energia mecânica aplicada a ele é dissipada em forma de atrito, transformando-se em calor. Já em materiais viscoelásticos, parte da energia mecânica aplicada fica armazenada com o material, e a outra parte é dissipada em forma de calor; por esta razão, quando uma força é aplicada a um material viscoelástico, ele não toma sua nova forma imediatamente, tampouco retorna a sua forma inicial quando a força é removida, podendo ficar permanentemente deformado (McCLEMENTS, 2005).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Material

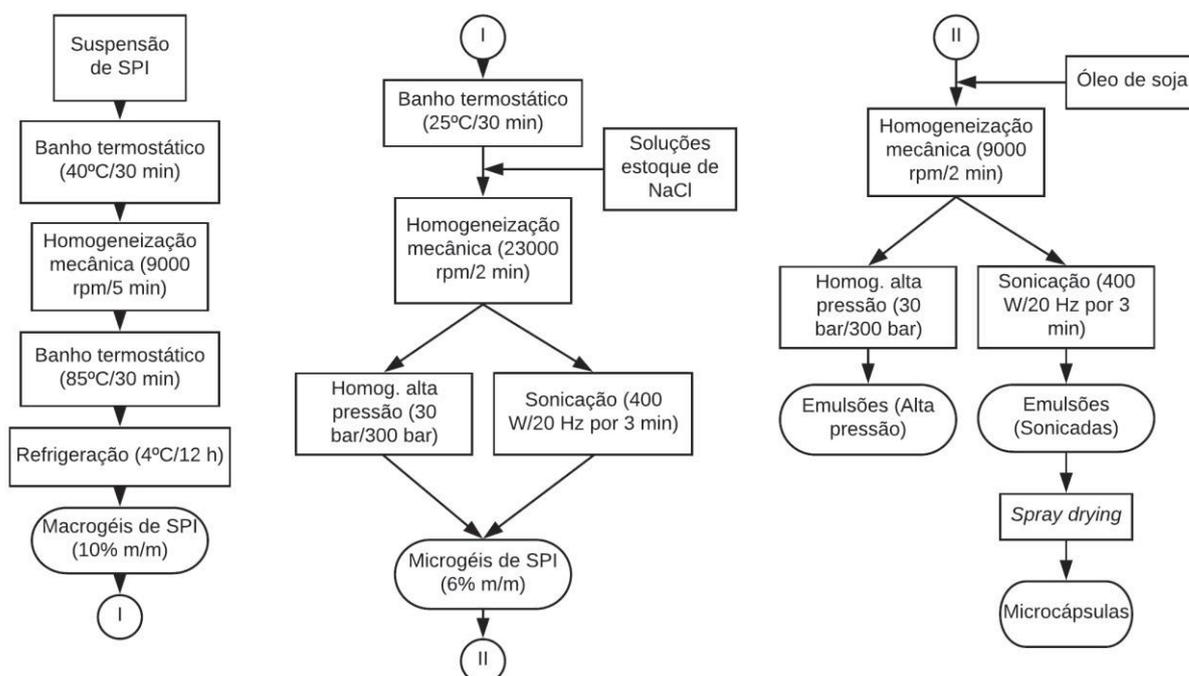
As matérias-primas utilizadas no desenvolvimento das emulsões foram o isolado proteico de soja (SPI) (Tovani Benzaquen Ingredientes), óleo de soja (Cargill) e água deionizada.

Para a preparação das suspensões de SPI, foram utilizadas azida de sódio (Dinâmica) com finalidade bacteriostática, soluções estoque de NaCl (Dinâmica) e NaF (Synth) a 0,5 e 1,0% m/m para diluir as suspensões de SPI e solução 1 N de NaOH (Dinâmica) para o ajuste do pH das suspensões.

### 4.2 Métodos

O processo utilizado para o desenvolvimento das emulsões O/W e microcápsulas está ilustrado na Figura 6. As etapas anteriores à adição do óleo constituem o processo de preparação dos géis de SPI microparticulados (microgéis).

**Figura 6.** Fluxograma do processo de produção de microgéis de SPI, emulsões e microcápsulas.



#### 4.2.1 Preparo dos microgéis de SPI

O microgel de SPI foi produzido de acordo com Matsumiya e Murray (2016), porém com algumas modificações. Primeiramente, suspensões de 10% m/m de SPI foram preparadas em água deionizada, as quais foram submetidas a um banho termostático sem agitação a 40 °C por 30 minutos. Em seguida, azida de sódio foi adicionada às suspensões (0,04% m/m) a fim de inibir o crescimento microbiano, seguida por agitação mecânica em homogeneizador ultraturrax (IKA, modelo T-25) a 9000 rpm por 5 minutos. Posteriormente, as suspensões de SPI foram aquecidas em banho termostático a 85 °C por 30 minutos e, em seguida, resfriadas a 4 °C por 12 h para a formação dos macrogéis. Após a formação, os macrogéis de SPI foram submetidos a um banho termostático sem agitação a 25 °C por 30 minutos, e então foram diluídos para 6% m/m de SPI com soluções estoque de NaCl. As concentrações finais de NaCl nas fases aquosas foram de 0% m/m, 0,2% m/m e 0,4% m/m. Posteriormente, o pH dos macrogéis foi ajustado para 7,0 (se necessário), seguido de homogeneização via ultraturrax a 23000 rpm por 2 minutos. Por fim, os macrogéis foram homogeneizados sob alta pressão (Homolab 2000, APV) utilizando pressões de 30 bar no primeiro estágio e 300 bar no segundo estágio, resultando em microgéis de SPI. Em outra preparação, as suspensões contendo os macrogéis de SPI sem adição de NaCl foram submetidas a sonicação em ultrassom de potência (Omni International, Sonic Rupter 4000) a 400 W e a uma frequência de 20 kHz por 3 minutos. A Tabela 4 mostra a composição das suspensões de microgéis de SPI e o método utilizado para a sua produção.

**Tabela 4.** Composição das suspensões de microgéis de SPI e os tipos de processos utilizados para a sua obtenção.

Código da amostra <sup>1</sup>	Tipo de homogeneização	Microgéis de SPI (% m/m)	NaCl/NaF (% m/m)
APMG	Alta pressão	6	0
APMG+	Alta pressão	6	0,2
APMG++	Alta pressão	6	0,4
USMG	Ultrassom	6	0

<sup>1</sup>AP: alta pressão; US: ultrassom; MG: microgéis de SPI. “+” e “++” se referem às suspensões com 0,2% m/m e 0,4% m/m de NaCl, respectivamente.

#### 4.2.2 Caracterização dos microgéis de SPI

Foram produzidas quatro suspensões de microgéis de SPI (6% m/m), sendo que três foram submetidas à homogeneização a alta pressão e uma foi produzida utilizando um

ultrassom de potência. As concentrações de NaCl nas suspensões de microgéis produzidas por homogeneização a alta pressão foram de 0% m/m, 0,2% m/m e 0,4% m/m. A força iônica da suspensão de microgéis de SPI produzido por ultrassom não foi alterada (0% m/m NaCl). Os microgéis foram submetidos a análises de intensidade de cargas e tamanho de partículas.

#### 4.2.2.1 Potencial zeta

A magnitude das cargas superficiais dos microgéis de SPI, obtidos por alta pressão e com concentrações variadas de sal em suspensão, foi determinada, em triplicata, pelo método de espalhamento de luz eletroforético utilizando o equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Especificamente para essa análise, o NaCl foi substituído por fluoreto de sódio (NaF), visto que os eletrodos de ouro da cubeta poderiam ser degradados pelo NaCl. As suspensões foram diluídas 1000x em água deionizada, em que foi mantida a concentração do sal monovalente apresentada na Tabela 4.

#### 4.2.2.2 Tamanho de partículas

Os tamanhos de partícula dos microgéis de SPI foram determinados, em duplicata, pelo método de espalhamento de luz dinâmico utilizando o equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Para esta análise, o NaCl foi substituído por fluoreto de sódio (NaF), que é um sal dissociável em meio aquoso e monovalente, da mesma forma que o NaCl. As amostras foram diluídas 1000x em água deionizada, em que foi mantida a concentração do sal monovalente apresentada na Tabela 4. Os índices de refração utilizados para a água (fase dispersante) e microgéis de SPI foram de 1,333 e 1,450, respectivamente.

#### *4.2.3 Produção das emulsões*

As emulsões do tipo O/W foram desenvolvidas de acordo com a Tabela 5. A fim de reduzir o tamanho das gotas de óleo, as emulsões foram submetidas a homogeneizações secundárias por alta pressão (Homolab 2000, APV) ou ultrassom de potência (Omni International, Sonic Rupter 4000).

**Tabela 5.** Composição das emulsões (base úmida) e mecanismos utilizados para a emulsificação do óleo de soja nas suspensões de microgéis de SPI.

Código da amostra <sup>1</sup>	Método de homogeneização	Microgéis de SPI (%m/m)	Óleo de soja (%m/m)	NaCl/NaF (%m/m)
APE	Alta pressão	4,8	20	0
APE+	Alta pressão	4,8	20	0,16
APE++	Alta pressão	4,8	20	0,32
USE10	Ultrassom	5,4	10	0
USE15	Ultrassom	5,0	15	0
USE20	Ultrassom	4,8	20	0

<sup>1</sup>AP: alta pressão; US: ultrassom; E: emulsão. “+” e “++” referem-se a emulsões com 0,16% m/m e 0,32% m/m de NaCl/NaF, respectivamente.

#### 4.2.3.1 Emulsificação sob alta pressão

As três suspensões contendo os microgéis de SPI em diferentes condições de força iônica foram utilizadas para produzir emulsões O/W com teores iguais de óleo (20% m/m). As emulsões foram homogeneizadas em ultraturrax a 9000 rpm por 2 minutos, e re-homogeneizadas sob alta pressão (30 bar no primeiro estágio e 300 bar no segundo estágio).

#### 4.2.3.1 Homogeneização por ultrassom

O óleo de soja foi emulsificado utilizando a suspensão de microgéis de SPI preparada em ultrassom de potência. Foram preparadas três emulsões com diferentes teores de óleo (10% m/m, 15% m/m e 20% m/m). Primeiramente, foi realizada uma homogeneização primária por ultraturrax (9000 rpm por 2 minutos) e, por fim, o ultrassom de potência foi empregado a 400 W e 20 kHz por 3 minutos.

#### *4.2.4 Caracterização das emulsões*

As emulsões foram produzidas a partir das suspensões de microgéis de SPI, e foram avaliadas quanto a sua estabilidade, tamanhos das gotas, comportamento reológico e morfologia.

#### 4.2.4.1 Estabilidade

A estabilidade das emulsões foi avaliada através do índice de cremeação (IC). As emulsões foram armazenadas em tubos de ensaio fechados, a 25 °C, e foram avaliadas ao longo de 21 dias. Em caso de desestabilização do sistema emulsionado, ocorre separação de fases nas emulsões dispostas nos tubos. Desta forma, o cálculo do índice de cremeação poderia ser realizado levando em consideração a altura da fase separada (H) em relação à altura inicial da emulsão no tubo ( $H_0$ ), conforme a Equação 6 (PERRECHIL; CUNHA, 2013).

$$IC = \frac{H}{H_0} \times 100 \quad (6)$$

#### 4.2.4.2 Tamanho das gotas

Com o intuito de avaliar a influência de um sal monovalente na distribuição de tamanho das gotas nas emulsões, a análise foi conduzida segundo metodologia proposta por Freitas (2018). As imagens das emulsões, feitas após 7 dias de sua preparação, foram obtidas em microscópio óptico (Olympus, CX31), com lente objetiva de aumento de 40× e câmera digital (Olympus, SC30) acoplada. Os diâmetros de 300 gotas de óleo foram medidos a partir das imagens, aleatoriamente, com o auxílio do software Image-Pro Plus 6.0. Para determinar o tamanho médio das gotas ( $D_{médio}$ ), foi utilizada uma equação de média aritmética (Equação 7), relacionando o somatório dos diâmetros das gotas ( $\sum D_{gotas}$ ) com a quantidade total de gotas ( $n$ ). Foi utilizado, também, o cálculo do *span* para determinar a amplitude da distribuição do tamanho, sendo definido pela Equação 8.

$$D_{médio} = \frac{\sum_{n=1}^{300} D_{gotas}}{n} \quad (7)$$

$$Span = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (8)$$

Em que:

$D_{90}$ : diâmetro médio de 90% das gotas a partir do início da curva normal ( $\mu\text{m}$ );

$D_{10}$ : diâmetro médio de 10% das gotas a partir do início da curva normal ( $\mu\text{m}$ );

$D_{50}$ : diâmetro médio de 50% das gotas a partir do início da curva normal ( $\mu\text{m}$ ).

#### 4.2.4.3 Comportamento reológico

O comportamento reológico das emulsões foi determinado em reômetro AR-2000EX (TA Instruments, Delaware, USA), utilizando placas paralelas serrilhadas de 40 mm de diâmetro, a temperatura de 25°C. Para determinar a distância entre as placas (*gap*), observou-se o tamanho da maior gota encontrada em todas as emulsões, cujo valor foi de 14  $\mu\text{m}$ . Desta forma, segundo Steffe (1996), o valor do *gap* deve ser, ao menos, dez vezes o tamanho da maior gota, evitando seu esmagamento e consequente desestabilização do sistema emulsionado. Portanto, o *gap* escolhido para a realização dos ensaios em regime estacionário foi de 200  $\mu\text{m}$ . Foram realizados ensaios de cisalhamento em regime permanente, em que se obtiveram curvas de escoamento.

As emulsões produzidas sob alta pressão foram analisadas após 7 dias de armazenamento, enquanto as emulsões sonicadas foram analisadas logo após a sua preparação e após 7 dias de armazenamento. Ensaios reológicos em regime permanente foram realizados seguindo rampas descendentes (100 a 0,1  $\text{s}^{-1}$ ) e ascendentes (0,1 a 100  $\text{s}^{-1}$ ) de taxa de deformação. A utilização de rampas descendentes e ascendentes de escoamento foi necessária para a classificação das emulsões em relação ao tempo de escoamento; neste caso, as emulsões poderiam apresentar tixotropia, reopeticidade ou nenhuma dependência em função do tempo de cisalhamento. Desta forma, foram construídas curvas de viscosidade aparente em função da taxa de deformação, e o ajuste dos modelos reológicos aos dados experimentais determinou o comportamento das emulsões. Os modelos de Herschel-Bulkey e lei da potência (Equações 2 e 3, respectivamente) foram ajustados aos dados experimentais.

#### *4.2.5 Produção das microcápsulas*

Para a produção das microcápsulas, foi definido um planejamento experimental mostrado na Tabela 6. Emulsões com diferentes teores de óleo, produzidas com ultrassom de potência, foram submetidas a secagem em um mini *spray dryer* (B-290, Buchi, Suíça) a diferentes temperaturas de ar de secagem. Durante a secagem, as amostras ficaram sob agitação magnética a 1000 rpm com a finalidade de manter o sistema homogêneo durante todo o processo. As seguintes condições de secagem foram mantidas constantes: taxa de alimentação = 3 mL/min; taxa de aspiração = 90%; fluxo do ar de atomização = 742 L/h.

**Tabela 6.** Planejamento experimental para produção de microcápsulas por *spray drying* a partir de emulsões homogeneizadas por ultrassom.

Amostra <sup>1</sup>	Conteúdo de óleo (% m/m)	Temperatura do ar de secagem (°C)
O05T150	5	150
O10T150	10	150
O05T170	5	170
O10T170	10	170
O7,5T160(PC)	7,5	160
O7,5T160(PC)	7,5	160
O7,5T160(PC)	7,5	160

<sup>1</sup>O: óleo; T: temperatura; PC: ponto central.

#### 4.2.6 Caracterização das microcápsulas

As microcápsulas de óleo de soja produzidas utilizando diferentes variáveis de processo, e foram caracterizadas quanto a umidade, retenção de óleo e morfologia. O rendimento do processo de secagem também foi avaliado.

##### 4.2.6.1 Rendimento

O rendimento do processo de microencapsulação foi calculado de acordo com a Equação 9, em que  $m_P$  é a massa de microcápsulas obtida ao final do processo de microencapsulação e  $m_S$  é a massa de sólidos totais presentes na emulsão que foi submetida a secagem. Para o cálculo do rendimento, foram consideradas somente as microcápsulas que passaram através do ciclone acoplado ao *spray dryer*, alcançando o pote coletor.

$$R = \left( \frac{m_P}{m_S} \right) \times 100 \dots \dots \dots (9)$$

##### 4.2.6.2 Umidade

O conteúdo de água presente nas microcápsulas foi determinado, em duplicata, de acordo com a metodologia proposta pela AOAC (1997). As amostras foram secas a 70 °C em estufa a vácuo, e a quantidade de água foi determinada gravimetricamente.

#### 4.2.6.3 Retenção de óleo

A quantidade de óleo total retida pelas microcápsulas ao final do processo foi determinada de acordo com Tonon, Grosso & Hubinger (2011) com modificações. Amostras de  $\pm 100$  mg de microcápsulas foram colocadas em um tubo de ensaio juntamente com 10 mL de clorofórmio. A mistura foi agitada em vórtex (Phoenix Lufenco, AP56) por 30 segundos com o objetivo de extrair todo o óleo presente na matriz encapsulante. A mistura foi filtrada em papel filtro e transferida para uma placa de Petri, a qual ficou armazenada em estufa a  $60^{\circ}\text{C}$  por 5 h a fim de que o solvente evaporasse totalmente. A retenção de óleo (RO) nas microcápsulas foi calculada de acordo com a Equação 10, em que  $O_T$  é a massa de óleo presente na placa de Petri (g),  $m_P$  é a massa de microcápsulas utilizada para a análise (g) e  $O_I$  é a fração de óleo inicial presente nas emulsões em base seca ( $\text{g óleo} \cdot \text{g}^{-1}$  matéria seca).

$$RO = \frac{(O_T/m_P)}{O_I} \times 100 \dots\dots\dots(10)$$

#### 4.2.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Imagens das microcápsulas foram obtidas por MEV em microscópio eletrônico de varredura (FEI, Inspect F50) a 25 kV. As amostras foram previamente metalizadas com ouro e fixadas em um porta amostras antes da serem submetidas a leitura pelo microscópio.

#### *4.2.7 Análise estatística*

Os resultados das análises realizadas com os microgéis de SPI e com as emulsões O/W foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Os resultados do planejamento experimental usado na produção microcápsulas, foram submetidos a ANOVA, teste para a falta de ajuste (F) e determinação dos coeficientes de regressão linear ( $\beta$ ). A Equação 11 foi utilizada para ser ajustada aos dados obtidos, em que  $\beta_0$ ,  $\beta_1$  e  $\beta_2$  são os coeficientes da regressão linear e  $x_1$  e  $x_2$  são as variáveis independentes do processo (conteúdo de óleo e temperatura, respectivamente).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 \dots\dots\dots(11)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos microgéis de SPI

#### 5.1.2 Potencial zeta

As intensidades das cargas superficiais dos microgéis de SPI, produzidos por alta pressão e em diferentes concentrações de NaF, estão apresentadas na Tabela 7. A intensidade das cargas diminuiu, em módulo, com o aumento da concentração de NaF na fase aquosa. Isso pode ser explicado devido ao NaF ser um sal dissociável, fazendo com que o seu cátion  $\text{Na}^+$ , em solução, neutralize as cargas negativas dos microgéis de SPI, diminuindo sua intensidade.

**Tabela 7.** Intensidade das cargas dos microgéis de SPI em diferentes concentrações de NaF na fase aquosa.

Código da amostra <sup>1</sup>	Concentração de NaF (%m/m)	Potencial zeta (mV) <sup>2</sup>
APMG	0	$-40,3 \pm 0,1^a$
APMG+	0,2	$-17,2 \pm 1,7^b$
APMG++	0,4	$-10,7 \pm 0,1^c$

<sup>1</sup>AP: alta pressão; MG: microgéis de SPI. “+” e “++” se referem às suspensões com 0,2% m/m e 0,4% m/m de NaCl, respectivamente.

<sup>2</sup>Valores médios com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) de acordo com o teste de médias de Tukey.

A partir dos dados da Tabela 7, observa-se que há diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ) entre os ensaios com diferentes concentrações de NaF nas suspensões de microgéis de SPI. Os valores corroboram com o trabalho de Zhu et al. (2018), que produziram partículas de SPI em  $\text{pH}=7,0$ , variando a força iônica das suspensões das micropartículas de SPI com NaCl (0 a 500 mM). Os valores de potencial zeta apresentados pelos autores variaram entre -40 mV e -5 mV, levando em consideração as suspensões com 0 e 500 mM de NaCl, respectivamente.

Yang et al. (2018) produziram nanocristais de amido de milho, em diferentes concentrações de NaCl, com a finalidade de estabilizar emulsões. A suspensão de nanocristais de amido com 400 mM de NaCl apresentou valor de potencial zeta próximo de zero, enquanto a suspensão sem NaCl reportou valores em torno de -8,5 mV.

### 5.1.1 Tamanho

A Tabela 8 mostra os tamanhos médios dos microgéis de SPI e respectivos desvios-padrão. A distribuição de tamanho dos microgéis de SPI, produzidos por alta pressão e por ultrassom e em diferentes concentrações de NaF, é mostrada na Figura 7.

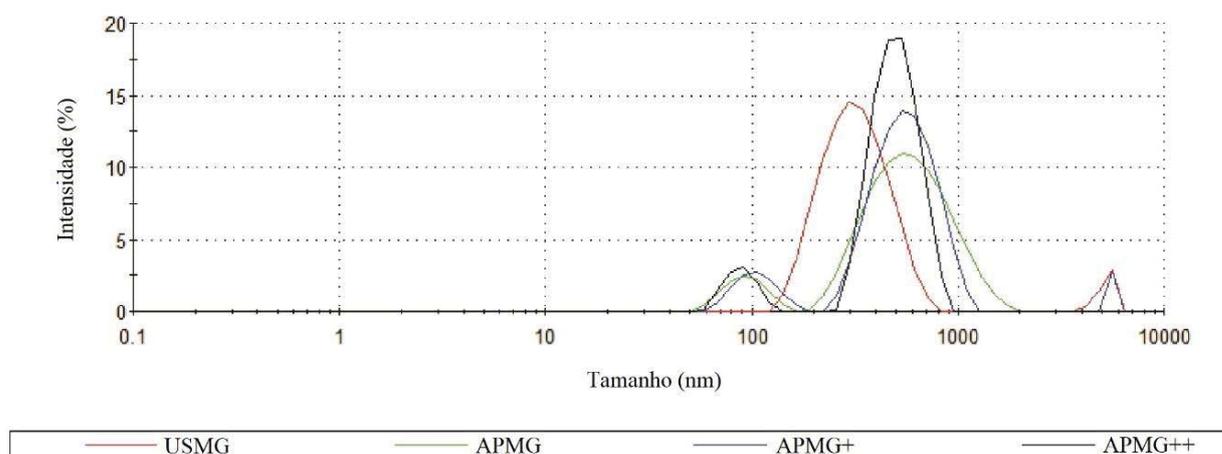
**Tabela 8.** Tamanhos médios dos microgéis de SPI, obtidos por alta pressão e por ultrassom, em diferentes concentrações de NaF.

Código da amostra <sup>1</sup>	Concentração de NaF (%m/m)	Tamanho médio (nm) <sup>2</sup>
USMG	0	321,0 ± 0,4 <sup>a</sup>
APMG	0	394,8 ± 6,7 <sup>b</sup>
APMG+	0,2	608,2 ± 5,0 <sup>c</sup>
APMG++	0,4	610,1 ± 14,1 <sup>c</sup>

<sup>1</sup>AP: alta pressão; US: ultrassom; MG: microgéis de SPI. “+” e “++” se referem às suspensões com 0,2% m/m e 0,4% m/m de NaCl, respectivamente.

<sup>2</sup>Valores médios com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) de acordo com o teste de médias de Tukey.

**Figura 7.** Distribuição de tamanho dos microgéis de SPI com diferentes concentrações de NaF na fase aquosa.



Observando a Tabela 8, nota-se que há diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) de tamanho entre os microgéis de SPI que foram preparados com ultrassom de potência em relação àqueles que foram submetidos a alta pressão. O ultrassom de potência, nas condições utilizadas neste trabalho, se mostrou mais eficiente na diminuição de tamanho dos géis microparticulados de SPI em relação ao homogeneizador a alta pressão. Qin, Luo & Peng (2018) usaram um ultrassom de potência para produzir partículas de isolado proteico de quinoa. Os resultados mostraram uma diminuição considerável entre as partículas que foram submetidas ao ultrassom

de potência frente àquelas que não passaram pelo processo, com tamanhos médios de 220 nm e 400 nm, respectivamente. Os autores atribuíram a diminuição do tamanho das partículas à cavitação e turbulência causadas pela transmissão de ondas do equipamento.

Os microgéis de SPI preparados com a adição de um sal monovalente à suspensão também apresentaram diferenças em relação àquelas em que não foi adicionado sal. Devido à adição de sais monovalentes às suspensões e ao conseqüente aumento da força iônica, a repulsão eletrostática entre os microgéis diminuiu, o que contribuiu para a formação de agregados de microgéis de SPI (McCLEMENTS, 2005), o que explica o aumento do tamanho médio das partículas com o aumento da concentração de íons na suspensão. Zhu et al. (2018) reportaram um aumento significativo no diâmetro médio dos microgéis de SPI quando um sal monovalente estava adicionado ao sistema; as partículas em suspensão sem a adição de NaCl apresentaram tamanhos médios de 84 nm, enquanto a suspensão com 300 mM de NaCl apresentou partículas com 105 nm. Os autores atribuíram o fenômeno ao aumento das interações entre as micropartículas devido ao cátion  $\text{Na}^+$ .

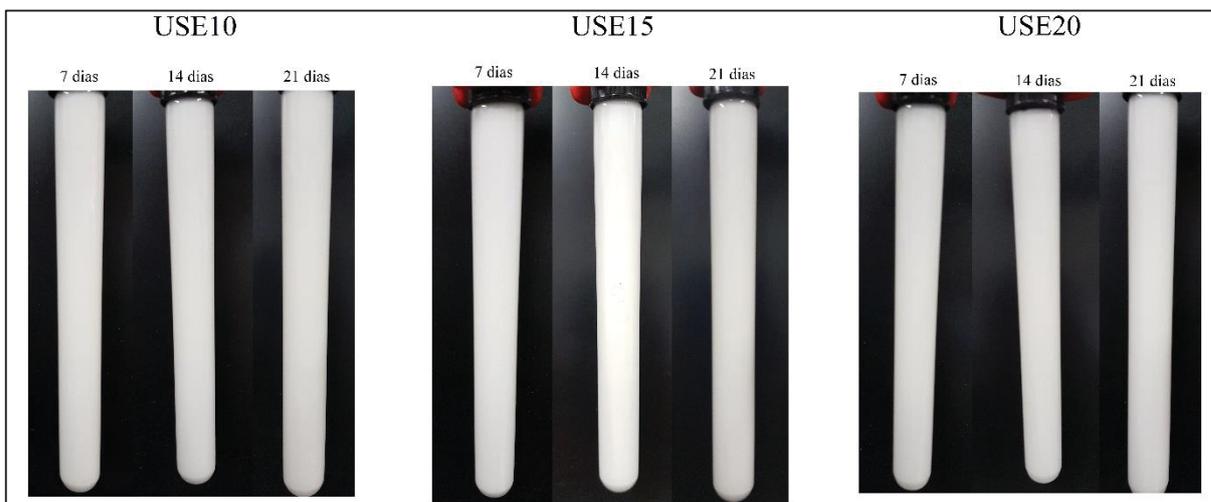
Analisando a Figura 7, observa-se uma distribuição normal de tamanho das partículas, com pequenos desvios da curva normal tanto para a esquerda quanto para a direita dos gráficos. Estes desvios poderiam ser minimizados caso os parâmetros de processo (tempo de sonicação e pressão de homogeneização) fossem otimizados a fim de aumentar a homogeneidade de tamanhos dos microgéis. Os autores Lu et al. (2018) produziram partículas de Pickering a partir da moagem de amido de milho em diferentes concentrações de amilose e amilopectina. Os resultados mostraram que o tempo de moagem foi determinante para a obtenção de partículas menores, em que as partículas de amido de milho submetidas a 25 h apresentaram tamanhos médios entre 500 e 1000 nm, enquanto aquelas que ficaram por 5 h sob moagem apresentaram tamanhos médios de até 1500 nm.

## **5.2 Caracterização das emulsões**

### *5.2.1 Estabilidade*

A fim de padronizar o tempo de armazenamento para avaliar a estabilidade das emulsões produzidas por alta pressão e por sonicação, o período de armazenamento escolhido foi de 21 dias a 25 °C. Neste período, não houve formação de fase creme. Portanto, todas as emulsões foram consideradas cineticamente estáveis por 21 dias após a elaboração (Figura 8).

**Figura 8.** Emulsões elaboradas com ultrassom de potência, com 5%, 10% e 20% m/m de óleo de soja, armazenadas a 25 °C por 7, 14 e 21, respectivamente.



Matsumiya e Murray (2016) analisaram emulsões estabilizadas com suspensões de microgéis de SPI, e conseguiram manter estáveis, por até 28 dias, emulsões com 5% m/m de microgéis de SPI e 20% m/m de óleo de soja. Considerando que neste trabalho foram preparadas emulsões com valores em torno e muito próximos a 5% m/m, os resultados de estabilidade corroboram o que foi apresentado pelos autores.

### 5.2.2 Tamanho de gotas

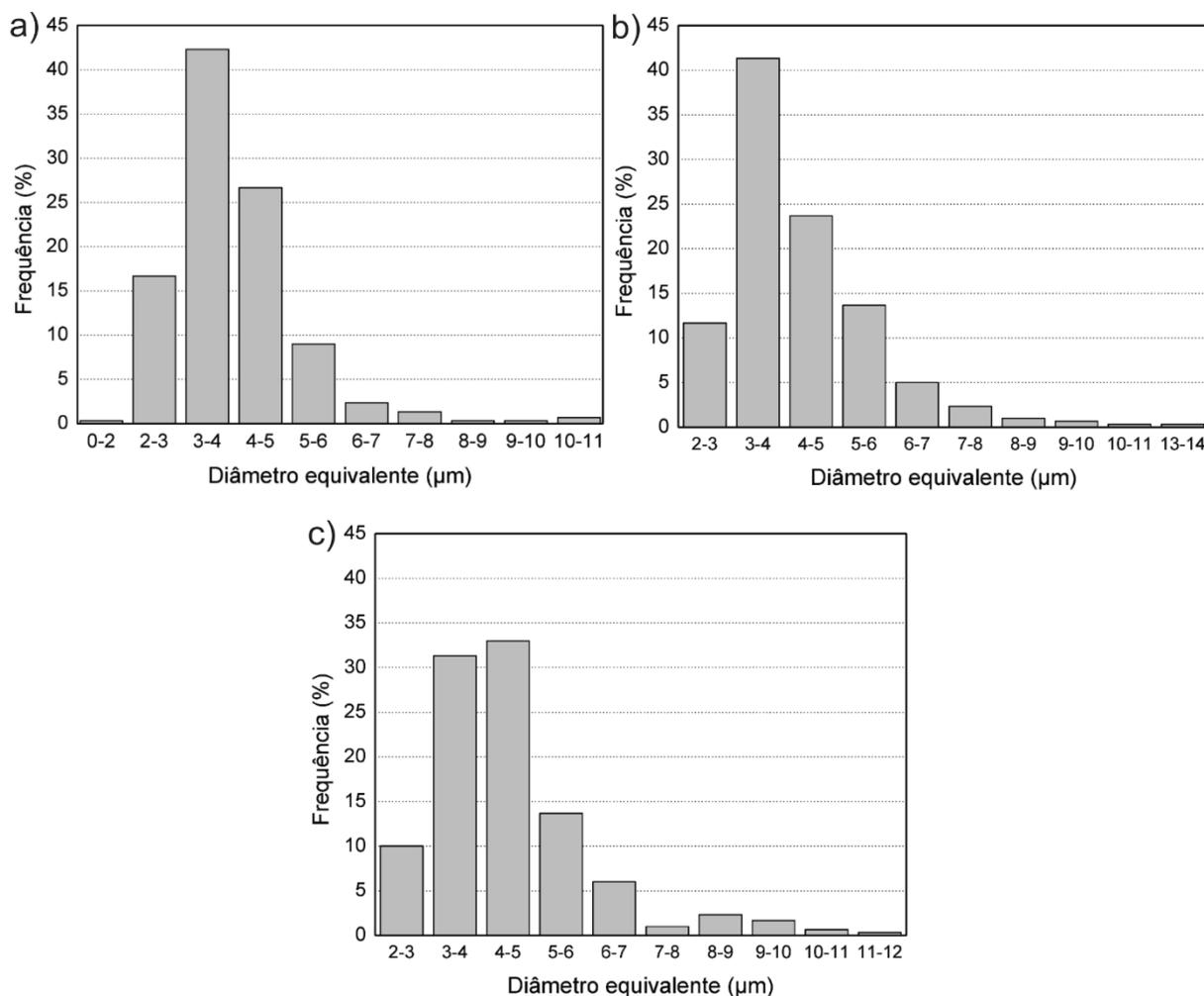
Os valores dos tamanhos médios das gotas,  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$  e  $Span$  em emulsões produzidas por alta pressão e com diferentes concentrações de NaCl podem ser vistos na Tabela 9. A distribuição de tamanho das gotas nas emulsões está ilustrada, em histogramas, na Figura 9.

**Tabela 9.** Valores dos tamanhos médios,  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$  e  $Span$ .

Amostra <sup>1</sup>	NaCl (% m/m)	Tamanho médio ( $\mu\text{m}$ )	$D_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	$Span$
APE	0	3,99	2,47	3,18	3,73	0,40
APE+	0,2	4,30	2,69	3,30	3,95	0,38
APE++	0,4	4,50	2,74	3,47	4,11	0,39

<sup>1</sup>AP: alta pressão; E: emulsão. “+” e “++” se referem às emulsões com 0,16% m/m e 0,32% m/m de NaCl, respectivamente.

**Figura 9.** Distribuição de tamanho das gotas de óleo nas emulsões em diferentes concentrações de NaCl na fase aquosa: a) 0% m/m; b) 0,2% m/m; c) 0,4% m/m.



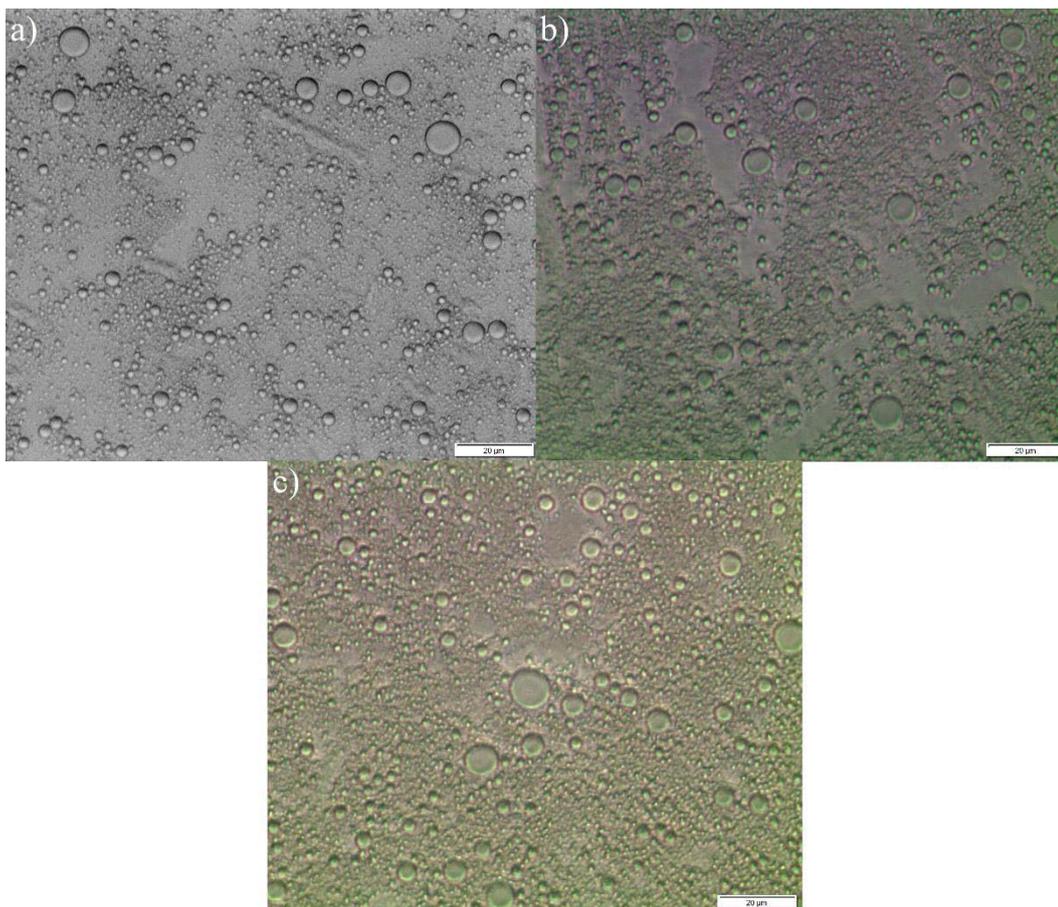
Analisando a Tabela 9, pode-se notar que a diferença entre o tamanho médio das gotas em emulsões com diferentes concentrações de NaCl é mínima. Os valores corroboram com resultados encontrados por Zhu et al. (2018) que, a partir de micrografias ópticas, também notou tamanhos similares das gotas de óleo, mesmo com variação da concentração de NaCl nas emulsões.

Os histogramas representados na Figura 9 mostram uma distribuição do tamanho de gotas bem similar em todos os ensaios. Apesar da diferença de tamanho nas partículas de microgéis causada pela presença do NaCl, não há indícios da formação de gotas maiores.

A Figura 10 mostra as micrografias das emulsões produzidas sob alta pressão com diferentes concentrações de NaCl. É possível observar aglomerados de gotas de óleo nas Figuras 10b e 10c, mostrando que há um indício de floculação das emulsões. Possivelmente, a intensidade de cargas menor dos microgéis de SPI utilizados para a estabilização destas

emulsões foi responsável pela aproximação das gotas de óleo, visto que a Figura 10a – micrografia da emulsão produzida com microgéis de SPI com maior intensidade de cargas – mostra gotas de óleo mais afastadas umas das outras.

**Figura 10.** Micrografias das emulsões sob aumento de 40x. a) APE; b) APE+; c) APE++. A barra de escala representa 20  $\mu\text{m}$ .



### 5.2.3 Comportamento reológico

A Equação 3 foi escolhida para ser ajustada às curvas de escoamento. O ajuste do modelo matemático aos pontos experimentais apresentou coeficientes de determinação ( $R^2$ ) considerados satisfatórios ( $>0,9$ ). Os valores dos parâmetros reológicos, calculados a partir da lei da potência, das emulsões produzidas a alta pressão e por sonicação estão apresentados na Tabelas 10 e 11, respectivamente. A partir da tensão de cisalhamento e da taxa de deformação, foram calculadas as viscosidades aparentes a partir da Equação 5 e, com os dados obtidos, foram construídos diagramas de viscosidade aparente *versus* taxa de deformação, ilustrados nas Figuras 11 e 12.

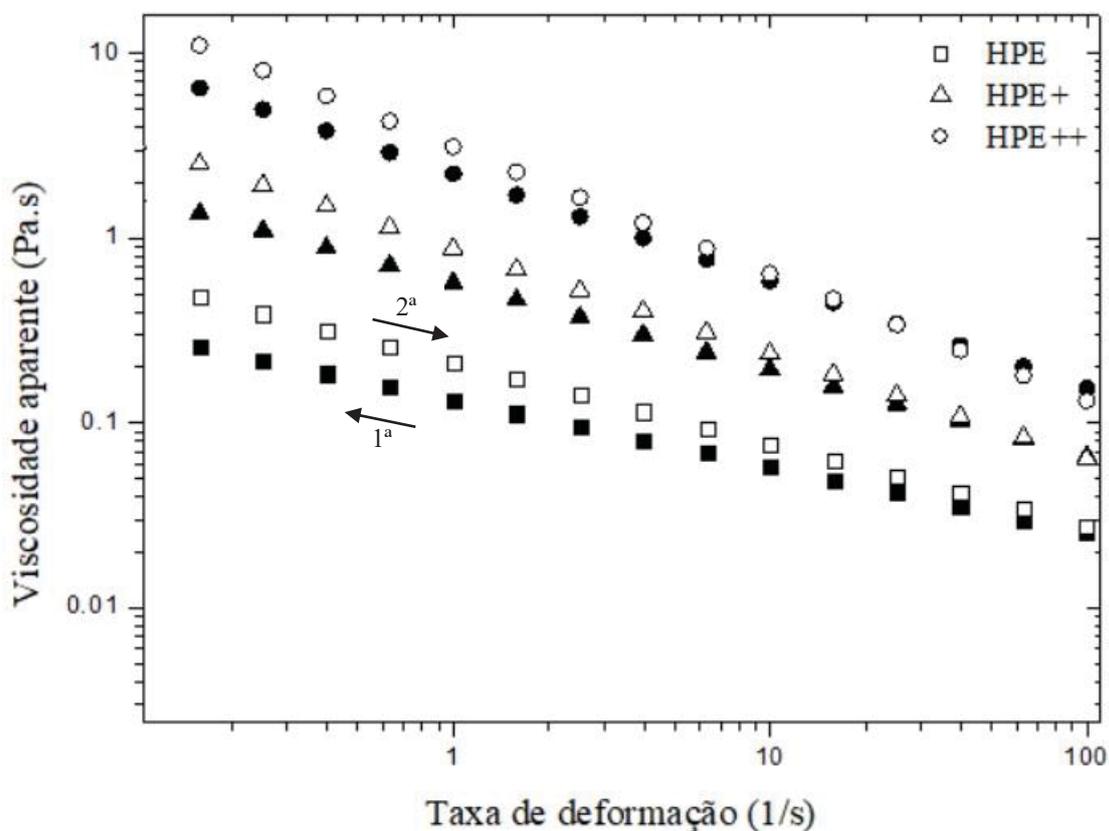
Todas as emulsões foram classificadas como fluidos pseudoplásticos, pois o índice de comportamento ( $n$ ) das emulsões ficou entre 0,31 e 0,82 (STEFFE, 1996).

**Tabela 10.** Valores dos parâmetros reológicos das emulsões produzidas sob alta pressão após 7 dias de armazenamento.

Amostra <sup>1</sup>	Rampa descendente			Rampa ascendente		
	K (Pa.s <sup>n</sup> )	n	R <sup>2</sup>	K (Pa.s <sup>n</sup> )	n	R <sup>2</sup>
APE	0,13	0,64	0,99	0,21	0,56	0,99
APE+	0,57	0,53	0,98	0,88	0,43	0,99
APE++	2,23	0,42	0,98	3,12	0,31	0,99

<sup>1</sup>AP: alta pressão; E: emulsão. “+” e “++” se referem às emulsões com 0,16% m/m e 0,32% m/m de NaCl, respectivamente.

**Figura 11.** Viscosidades aparentes das emulsões submetidas a alta pressão em função de taxas de deformação descendentes e ascendentes. Símbolos fechados representam os resultados da rampa descendente de taxa de deformação, e os símbolos abertos representam os resultados para a rampa ascendente.



Como pode ser visto na Tabela 10, a medida que a força iônica das emulsões foi aumentada, os valores de  $K$  aumentaram e os valores de  $n$  diminuíram, aumentando o

comportamento pseudoplástico das emulsões. Isso pode ser explicado pela formação de agregados maiores de gotas de óleo, sendo diretamente responsável pela alteração nos valores destes parâmetros.

A Figura 11 mostra as viscosidades aparentes em função de taxas de deformação (descendentes e ascendentes) de emulsões, produzidas sob alta pressão, e que tiveram sal adicionado às formulações. É notório que as emulsões tiveram suas viscosidades aparentes afetadas consideravelmente a medida que a taxa de deformação foi aumentada. Devido a diminuição da repulsão eletrostática causada pelo sal, há uma tendência de que essas emulsões sofram floculação, Portanto, com o aumento da taxa de deformação, os flocos formados tendem ao rompimento, impactando diretamente nos valores de viscosidade aparente (ZHU et al., 2018).

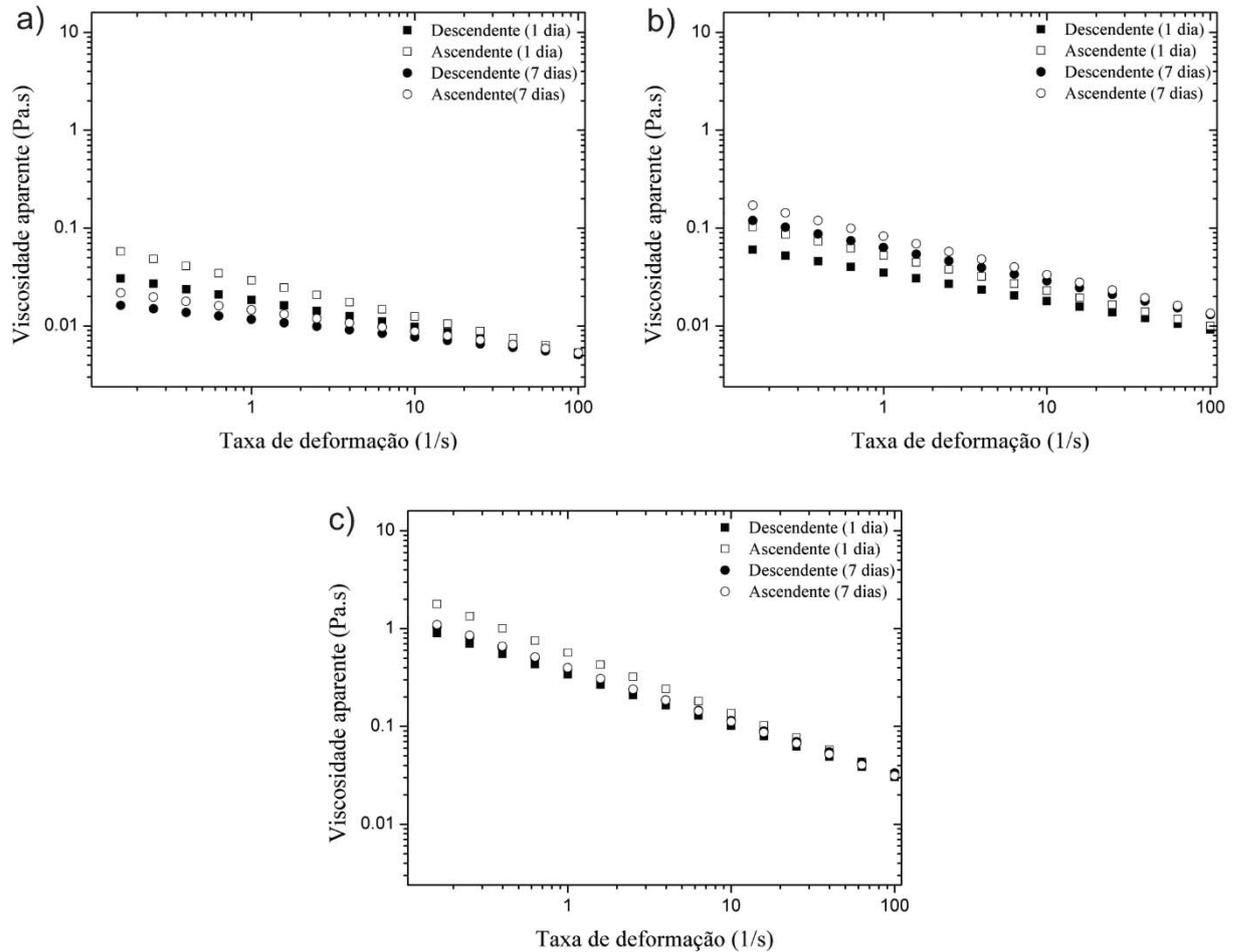
As emulsões HPE e HPE+ apresentaram comportamento reopético, em que houve um pequeno aumento na viscosidade aparente (em relação a rampa descendente) durante a aplicação da taxa de deformação ascendente. Já o sistema HPE++ apresentou comportamento misto, sendo considerada tixotrópica a partir da aplicação de altas taxas de deformação. De acordo com Rao (1999), a aplicação de uma deformação nas emulsões pode provocar a desestruturação do sistema, provocando, desta forma, uma facilitação no escoamento.

**Tabela 11.** Valores dos parâmetros reológicos das emulsões produzidas por sonicação. A reologia foi analisada logo após a produção das emulsões e após 7 dias, armazenadas a 25°C.

Amostra <sup>1</sup>	Rampa descendente						Rampa ascendente					
	1 dia			7 dias			1 dia			7 dias		
	K(Pa.s <sup>n</sup> )	n	R <sup>2</sup>	K(Pa.s <sup>n</sup> )	n	R <sup>2</sup>	K(Pa.s <sup>n</sup> )	n	R <sup>2</sup>	K(Pa.s <sup>n</sup> )	n	R <sup>2</sup>
USE10	0,018	0,72	0,99	0,012	0,82	0,99	0,029	0,63	0,99	0,015	0,78	0,99
USE15	0,035	0,71	0,99	0,063	0,66	0,99	0,052	0,64	0,99	0,083	0,61	0,99
USE20	0,34	0,48	0,99	0,39	0,47	0,99	0,57	0,38	0,99	0,40	0,45	0,99

<sup>1</sup>US: alta pressão; E: emulsão. Os números 10, 15 e 20 referem-se ao conteúdo de óleo, em massa, nas emulsões (base úmida).

**Figura 12.** Viscosidade aparente *versus* taxa de deformação de emulsões sonicadas. As emulsões foram analisadas imediatamente após a produção e com 7 dias de armazenamento a 25 °C. a) USE10; b) USE15; c) USE20.



A Figura 12 mostra a viscosidade aparente *versus* taxa de deformação para as emulsões, produzidas por ultrassom de potência, que foram submetidas ao ensaio reológico após a sua fabricação e com 7 dias de armazenamento a 25 °C. A emulsão USE20 praticamente não foi afetada pelo tempo de aplicação da taxa de deformação, enquanto todas as outras emulsões apresentaram uma pequena diferença. Possivelmente, a microestrutura da emulsão sonicada com 20% m/m de óleo se manteve íntegra, mesmo após ter sido submetida às rampas descendente e ascendente de taxa de deformação.

Analisando a Tabela 11, nota-se que houve pouca diferença nos valores do índice de comportamento do fluido ( $n$ ) entre as emulsões USE10 e USE15, o que pode indicar que as emulsões com 15% representam um limite entre sistemas semidiluídos e concentrados, com base na fração mássica da fase dispersa. Segundo Derkach (2010), as interações mútuas, criadas pelos campos hidrodinâmicos devido ao movimento de gotas de líquido da emulsão, faz com que o comportamento reológico de emulsões semidiluídas seja diferente do comportamento newtoniano apresentado pelas emulsões diluídas. Em sistemas semi-diluídos, o comportamento não newtoniano pode aparecer devido a deformação, orientação e desorientação das gotas de líquido.

Observou-se um aumento no índice de consistência na amostra USE20 em relação à amostra USE15. Como mostra a Figura 12, as viscosidades aparentes das amostras USE10 e USE15 variaram entre 5 e 200 mPa.s no intervalo de taxa de deformação de 0,1 a 100 s<sup>-1</sup>, que são valores 5 e 200 vezes maiores que o valor da viscosidade da água a 25 °C. Por outro lado, a viscosidade aparente da amostra USE20 variou de 30 a 1400 mPa.s no mesmo intervalo de taxa de deformação, mostrando um aumento significativo em relação à viscosidade aparente das emulsões com menor conteúdo de óleo. De acordo com Derkach (2010), quando a concentração da fase dispersa das emulsões é aumentada, a viscosidade torna-se mais dependente da taxa de deformação e, conseqüentemente, há um aumento do seu comportamento não-newtoniano. Carmona et al. (2018) produziram emulsões utilizando goma arábica e carotenóides extraídos de fibra de palma utilizando diferentes concentrações de goma arábica (20-40% m/m) e mantendo a fase dispersa constante. As emulsões apresentaram comportamento newtoniano, mostrando que a fase dispersa é a variável principal para a mudança de comportamento reológico de uma emulsão.

Analisando os ensaios reológicos realizados nos tempos 0 e 7 dias, é possível observar que houveram pequenas diferenças entre os parâmetros reológicos. Provalmente, ocorreram mudanças na microestrutura das emulsões, levando a perfis de escoamentos diferentes. Apesar disso, nota-se que as viscosidades aparentes sofreram pequenas mudanças, reforçando a forte estabilidade apresentada pelas emulsões na seção 5.2.1.

É importante ressaltar que emulsões com 10% (m/m) de óleo, que apresentaram baixas viscosidades aparentes, não apresentaram separação de fase após 21 dias de armazenamento. Isto mostra o potencial dos microgéis de SPI para estabilizar emulsões com baixo conteúdo de óleo.

### 5.3 Caracterização das microcápsulas

Com o intuito de estudar a viabilidade de microencapsular compostos lipofílicos por *spray drying* a partir de Emulsões de Pickering, microcápsulas de óleo de soja foram produzidas a partir de emulsões submetidas a sonicação, contendo de 5 a 10% (m/m) de óleo e sem a adição de agentes carreadores. Os resultados de rendimento, umidade e retenção de óleo das microcápsulas de óleo de soja são mostrados na Tabela 12. Os coeficientes de regressão ( $\beta$ ), falta de ajuste (F) e coeficientes de determinação ( $R^2$ ) são mostrados na Tabela 13. enquanto os parâmetros obtidos a partir da ANOVA dos modelos propostos estão tabelados no Apêndice A.

**Tabela 12.** Resultados para rendimento, umidade e retenção de óleo.

Amostras <sup>1</sup>	Rendimento (%)	Umidade (% base úmida)	Retenção de óleo (%)
O05T150	23,13	2,26 ± 0,04	84,01 ± 0,65
O10T150	16,81	1,49 ± 0,05	89,55 ± 2,24
O05T170	27,70	2,09 ± 0,12	80,96 ± 0,98
O10T170	21,65	1,42 ± 0,03	87,78 ± 0,97
O7,5T160(PC)	23,03	1,63 ± 0,03	87,05 ± 1,62
O7,5T160(PC)	21,85	1,69 ± 0,06	86,61 ± 1,23
O7,5T160(PC)	19,02	1,67 ± 0,06	86,21 ± 0,41

<sup>1</sup>O: óleo; T: temperatura; PC: ponto central.

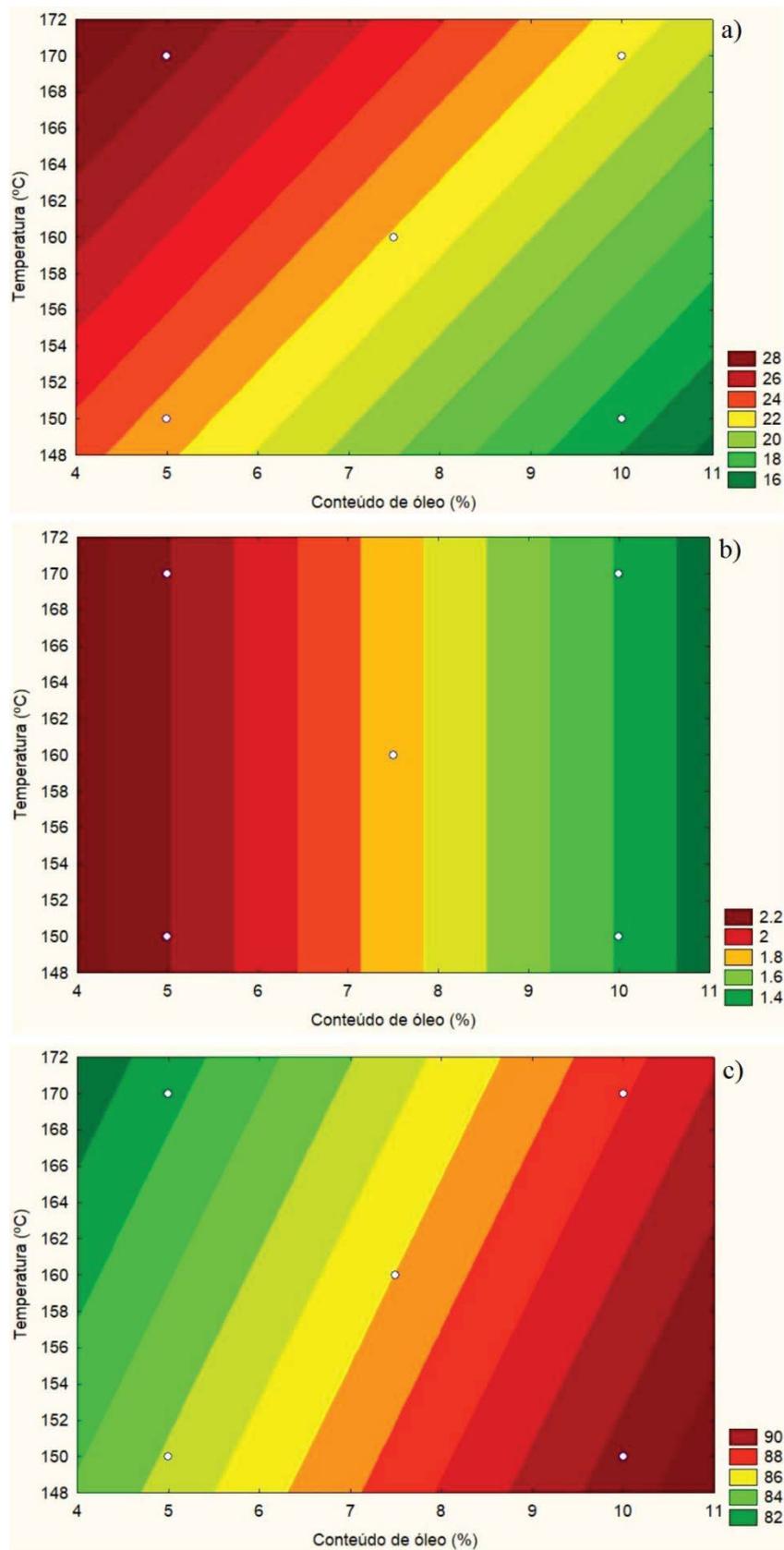
**Tabela 13.** Coeficientes de regressão, falta de ajuste (F) e coeficientes de determinação ( $R^2$ ) para cada resposta do planejamento experimental.

Coeficientes	Rendimento (%)	Umidade (%)	Retenção de óleo (%)
$\beta_0$	21,88	1,75	86,02
$\beta_1$	-3,09	-0,36	3,09
$\beta_2$	2,35	NS <sup>1</sup>	-1,21
F	11,72	46,26	33,51
$R^2$	85,42	90,24	94,37

<sup>1</sup>NS: Não significativo ( $p > 0,05$ ).

As curvas de níveis para todas as respostas do planejamento experimental estão ilustradas na Figura 13.

**Figura 13.** Curvas de níveis para rendimento do processo (a), umidade (b) e retenção de óleo (c).



### 5.3.1 Rendimento

A massa de microcápsulas obtida pela microencapsulação por *spray drying* mostrou-se dependente das duas variáveis de processo escolhidas no planejamento experimental. De acordo com Tonon, Brabet e Hubinger (2008), a escolha de temperaturas mais altas para a secagem aumenta as taxas de transferência de calor e de massa, aumentando a transferência de vapor de água das gotas de emulsão para o ar de secagem, o que aumenta a eficiência mássica do processo de microencapsulação.

O conteúdo de óleo também impactou diretamente no rendimento do processo, corroborado por Whitby, Scarborough e Ngothai (2017). Os autores produziram microcápsulas por *spray drying* utilizando sílica como material de parede, e também reportaram rendimentos mais baixos quando emulsões com maior conteúdo de óleo foram submetidas a secagem. Segundo os autores, o material seco e que possui maior concentração de óleo tem um potencial maior para aderir nas paredes da câmara de secagem ou do ciclone, implicando em menores rendimentos.

O maior rendimento do processo atingiu valor igual a 27,70%, correspondendo ao ensaio em quem foi empregada temperatura mais alta e a emulsão foi preparada com menor conteúdo de óleo. É importante ressaltar que as secagens foram conduzidas em um mini *spray dryer*, além de não terem sido utilizados agentes carreadores para auxiliar na secagem. Em um estudo realizado por Fernandes et al. (2016), foi realizada a microencapsulação de óleo de gengibre por *spray drying* utilizando diferentes materiais de parede. O maior rendimento encontrado pelos autores foi com goma arábica como matriz encapsulante (26,60%), a qual possui boas propriedades secantes e é amplamente utilizada como agente carreador. Em equipamentos em escala de laboratório o baixo rendimento não é um resultado que deva ser considerado como restritivo ao emprego do processo de *spray drying*, uma vez que o projeto de equipamentos em escala industrial oferece maiores possibilidades de ajustes para otimizar o processo e permitir a recuperação quase que total do pó produzido.

### 5.3.2 Umidade

A umidade de um produto em pó é determinante para assegurar sua *shelf life* e, para isso, é necessário que o produto tenha no máximo 4% de água em sua composição final (WANG, 2018). As microcápsulas produzidas apresentaram valores de umidade entre 1,63% e 2,23%, sendo aceitáveis de acordo com a literatura. Chang, Varankovich e Nickerson (2016)

produziram microcápsulas por *spray drying* utilizando matrizes compostas por isolado proteico de lentilha, maltodextrina e alginato de sódio. Os autores reportaram valor de umidade igual 3,50% nas microcápsulas, sendo que foi usada maltodextrina como agente carreador. Segundo Porras-Saavedra et al. (2018), a presença de grupos químicos hidrofílicos nas estruturas de agentes carreadores levam à produção de pós com maiores teores de umidade.

O conteúdo de óleo nas emulsões se mostrou significativo nos resultados de umidade das microcápsulas. As emulsões com menor conteúdo de óleo, quando submetidas a secagem, resultaram em microcápsulas com maiores valores de umidade. Possivelmente, o fato da razão entre a fase dispersa (óleo) e a fase dispersante (água) ser menor pode explicar tal fenômeno.

### 5.3.3 Retenção de óleo

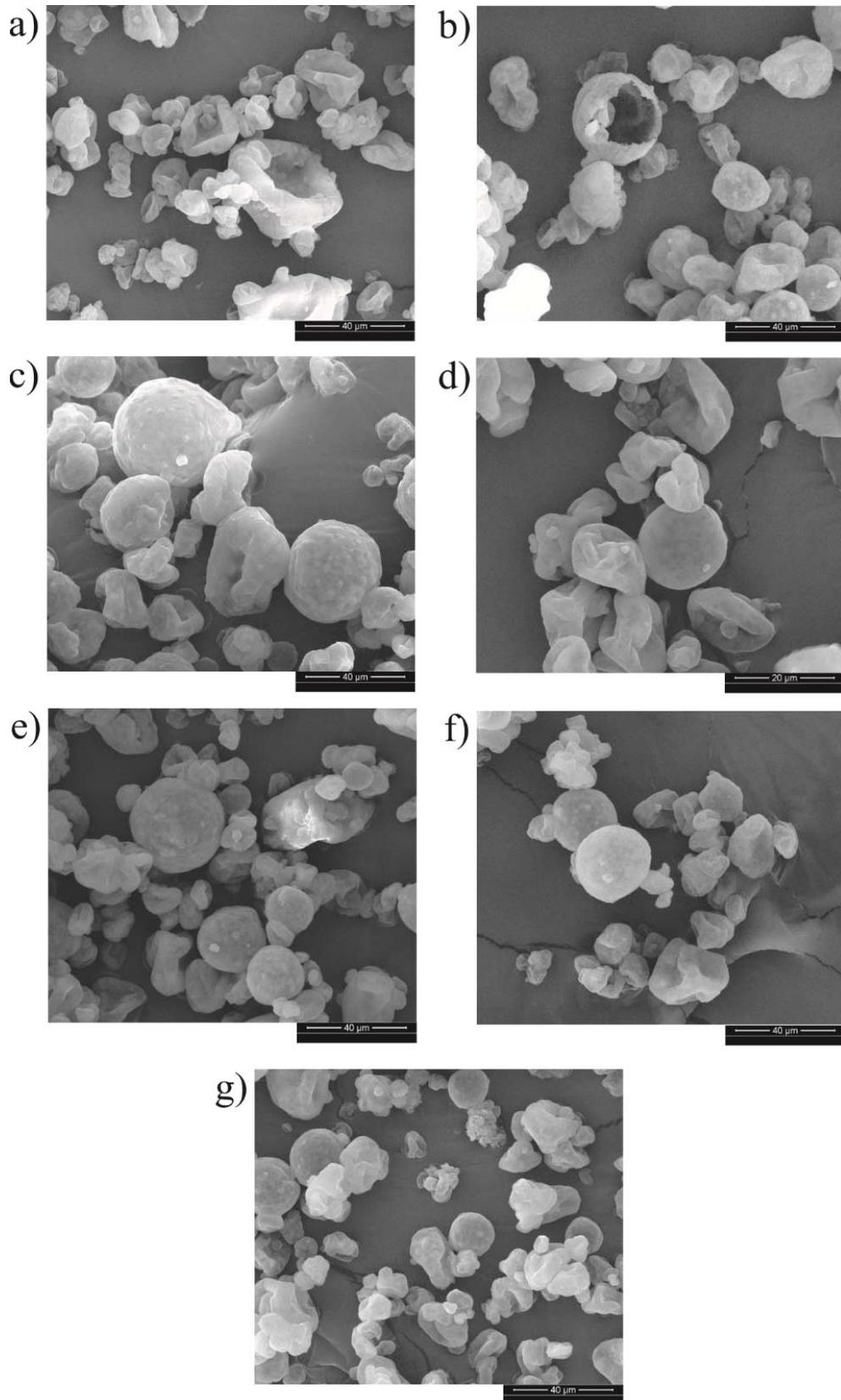
As microcápsulas analisadas apresentaram valores de retenção de óleo variando entre 80,96% e 89,55%, em que as variáveis conteúdo de óleo nas emulsões e temperatura do ar de secagem se mostraram significativas. Böger, Georgetti e Kurozawa (2018) estudaram a microencapsulação de óleo de semente da uva. Os autores reportaram valores de retenção de óleo ligeiramente maiores (92% utilizando goma arábica como material de parede e 90,5% utilizando o par goma arábica + maltodextrina).

As amostras com maior conteúdo de óleo nas emulsões (10% m/m) se apresentaram mais atrativas em relação à retenção de óleo, porém reportaram rendimentos de processo mais baixos. Sabe-se que, para a indústria de alimentos, é importante otimizar o processo a fim de manter um equilíbrio entre o rendimento e as características desejadas para o produto final. Portanto, emulsões com conteúdo de óleo reduzido (entre 5% m/m e 7,5% m/m) seriam mais atrativas do ponto de vista industrial, pois apresentaram retenções de óleo entre 80,96% e 87,05% e seus processos reportaram rendimentos mais altos.

### 5.3.4 Morfologia

A Figura 14 mostra as imagens das microcápsulas de óleo de soja em microgéis de SPI, obtidas a partir de MEV.

**Figura 14.** Imagens das microcápsulas obtidas a partir de uma MEV. a) 5% m/m óleo a 150 °C; b) 10% m/m óleo a 150 °C; c) 5% m/m óleo a 170 °C; d) 10% m/m óleo a 170 °C; e), f) e g) 7,5% m/m óleo a 160 °C.



A secagem das emulsões de Pickering, estabilizadas pelos microgéis de SPI, se mostrou possível sem a adição de um agente carreador às emulsões. A morfologia externa das microcápsulas também se mostrou diferente de microcápsulas obtidas com o auxílio de agentes secantes, em que há a formação de redes de micropartículas (MOSER et al., 2016; RAMAKRISHNAN et al., 2018). As imagens mostraram microcápsulas colapsadas e enrugadas, que são características comumente encontradas em microcápsulas produzidas por *spray drying* (US-MEDINA et al., 2018), embora as microcápsulas produzidas sob temperatura do ar de secagem mais baixa (Figura 14a e 14b) tenham apresentado um acentuamento destas características. Segundo Tonon et al. (2008), quando o processo de microencapsulação é conduzido sob temperaturas mais altas, há uma tendência na formação de matrizes mais lisas e firmes. As microcápsulas de óleo produzidas a partir de emulsões com 7,5% (m/m) de óleo de soja, e que foram submetidas a temperatura do ar de secagem de 160 °C, se mostraram mais esféricas e com menor incidência de microcápsulas murchas (Figuras 14e, 14f e 14g), em comparação com as outras formulações. Portanto, pode-se notar que o balanceamento das variáveis temperatura do ar de secagem e conteúdo de óleo nas emulsões é importante para a obtenção de microcápsulas com melhores características morfológicas.

Dependendo do processo de microencapsulação, pode-se obter microcápsulas com diversas morfologias. De maneira geral, as microcápsulas produzidas por *spray drying* são chamadas de microesferas, em que várias pequenas gotas de óleo estão aprisionadas em uma matriz encapsulante (BAKRY et al., 2016). A Figura 14 mostra a formação de microcápsulas polinucleadas (várias gotas de óleo) encapsuladas em uma matriz, o que configura a formação de microesferas.

Apesar de não haverem trabalhos que reportem microencapsulação de emulsões de Pickering por *spray drying* utilizando microgéis de SPI como material de parede, é possível notar que as emulsões foram capazes de resistir ao alto cisalhamento provocado pelo ar de atomização utilizado, reafirmando a ótima estabilidade apresentada pelo sistema.

## 6 CONCLUSÃO

Foram produzidos microgéis de SPI por sonicação e por homogeneização a alta pressão e, neste último método, foram testadas diferentes concentrações de cloreto de sódio ou fluoreto de sódio. Dentre estes, os microgéis de SPI produzidos por sonicação apresentaram tamanhos médios significativamente menores que os microgéis obtidos por alta pressão, o que torna a sua utilização mais interessante segundo a teoria das emulsões de Pickering. Além disso, quando o sal estava presente nas suspensões, houve um notório decréscimo na repulsão eletrostática dos microgéis que, quando foram utilizados na estabilização de emulsões, produziram emulsões com maiores tamanhos de gotas e maior viscosidade aparente.

A microencapsulação por atomização a partir de emulsões de Pickering estabilizadas por microgéis de SPI sonicados se mostrou viável sem a adição prévia de um agente carreador. As melhores micropartículas formadas, levando em consideração todos os resultados deste trabalho, foram oriundas de emulsões produzidas com 7,5% m/m de óleo de soja, submetidas a temperatura de secagem igual a 160 °C. Isto mostra que o binômio conteúdo de óleo das emulsões *versus* temperatura do ar de secagem é fundamental para a obtenção de microcápsulas com características mais atrativas do ponto de vista industrial.

Diante dos resultados, os géis microparticulados de SPI mostraram ser capazes de estabilizar emulsões por um longo período, além de possuírem propriedades ponteciais que possibilitam a sua utilização como material de parede em microcápsulas produzidas por *spray drying*.

## REFERÊNCIAS

- BAKRY, A. M.; ABBAS, S.; ALI, B.; MAJEED, H.; ABOUELWAFI, M. Y.; MOUSA, A.; LIANG, L. Microencapsulation of Oils: A Comprehensive Review of Benefits, Techniques, and Applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, p. 143-182, 2016.
- BI, C.; LI, D.; WANG, L.; ADHIKARI, B. Effect of LBG on the gel properties of acid-induced SPI gels. **LWT - Food Science and Technology**, v. 75, p. 1-8, 2017.
- BINKS, B. P.; LUMSDON, S. O. Pickering Emulsions Stabilized by Monodisperse Latex Particles: Effects of Particle Size. **Langmuir**, v. 17, p. 4540-4547, 2001.
- BURGAIN, J.; GAIANI, C.; LINDER, M.; SCHER, J. Encapsulation of probiotic living cells: From laboratory scale to industrial applications. **Journal of Food Engineering**, v. 104, p. 467-483, 2011.
- CARMONA, P. A. O.; GARCIA, L. C.; RIBEIRO, J. A. DE A.; VALADARES, L. F.; MARÇAL, A. DE F.; FRANÇA, L. F. DE; MENDONÇA, S. Effect of Solids Content and Spray-Drying Operating Conditions on the Carotenoids Microencapsulation from Pressed Palm Fiber Oil Extracted with Supercritical CO<sub>2</sub>. **Food and Bioprocess Technology**, v. 11, p. 1703-1718, 2018.
- CHANG, C.; VARANKOVICH, N.; NICKERSON, M. T. Microencapsulation of canola oil by lentil protein isolate-based wall materials. **Food Chemistry**, v. 212, p. 164-273, 2016.
- CHANG, C.; NICKERSON, M. T. Encapsulation of omega 3-6-9 fatty acids-rich oils using protein-based emulsions with spray drying. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55(8), p. 2850-2861, 2018.
- COMUNIAN, T. A.; FAVARO-TRINDADE, C. S. Microencapsulation using biopolymers as an alternative to produce food enhanced with phytosterols and omega-3 fatty acids: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 442-457, 2016.

DERKACH, S. R. Rheology of emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 151, p. 1-23, 2009.

DERKACH, S. R. Rheology on the way from dilute to concentrated emulsions. **International Review of Chemical Engineering**, 2(3), 465-472, 2010.

DIAZ-SALMERON, R.; CHAAB, I.; CARN, F.; DJABOUROV, M.; BOUCHEMAL, K. Pickering emulsions with  $\alpha$ -cyclodextrin inclusions: Structure and thermal stability. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 482, p. 48-57, 2016.

DICKINSON, E. Biopolymer-based particles as stabilizing agents for emulsions and foams. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 219-231, 2017.

ENCINA, C.; VERGARA, C.; GIMENEZ, B.; OYARZÚN-AMPUERO, F.; ROBERT, P. Conventional spray-drying and future trends for the microencapsulation of fish oil. **Trends in Food Science & Technology**, v. 56, p. 46-60, 2016.

ESTEVINHO, B. N.; ROCHA, F.; SANTOS, L.; ALVES, A. Microencapsulation with chitosan by spray drying for industry applications - A review. **Trends in Food Science & Technology**. v. 31, p. 138-155, 2013.

FERREIRA, S. C. S. **Novos biomateriais poliméricos para implantes ósseos**. Aveiro/Portugal. Universidade de Aveiro, 2016. (Dissertação de mestrado).

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

FREITAS, M. L. F. **Preparo e caracterização de emulsões e microcápsulas de óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*) utilizando isolado proteico de soja e pectina de alta metoxilação como estabilizantes**. São José do Rio Preto: UNESP, 2018. (Tese de doutorado).

HU, Y.; YIN, S.; ZHU, J.; QI, J.; GUO, J.; WU, L.; TANG, C.; YANG, X. Fabrication and characterization of novel Pickering emulsions and Pickering high internal emulsions stabilized by gliadin colloidal particles. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 300-310, 2016.

HU, B.; CHEN, Q; CAI, Q.; FAN, Y.; PETER J. WILDE, P. J.; RONG, Z.; ZENG, X. Gelation of soybean protein and polysaccharides delays digestion. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1598-1605, 2017.

KAUSHIK, P.; DOWLING, K.; BARROW, C. J.; ADHIKARI, B. Microencapsulation of omega-3 fatty acids: A review of microencapsulation and characterization methods. **Journal of Functional Foods**, v. 19, p. 868-881, 2015.

KACI, M.; ARAB-TEHRANY, E.; DESJARDINS, I.; BANON-DESOBRY, S.; DESOBRY, S. Emulsifier free emulsion: Comparative study between a new high frequency ultrasound process and standard emulsification processes. **Journal of Food Engineering**, v. 196, p. 109-118, 2017.

KEERATI-U-RAI, M; CORREDIG, M. Effect of dynamic high pressure homogenization on the aggregation state of soy protein. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 3556-3562, 2009.

LIU, F.; TANG, C. Soy Protein nanoparticle aggregates as Pickering stabilizers for oil-in-water emulsions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p. 8888-8898, 2013.

LIU, F.; TANG, C. Soy glycinin as food-grade Pickering stabilizers: Part. II. Improvement of emulsification and interfacial adsorption by electrostatic screening. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 620-630, 2016.

LU, X.; WANG, Y.; LI, Y.; HUANG, Q. Assembly of Pickering emulsions using milled starch particles with different amylose/amylopectin ratios. **Food Hydrocolloids**, v. 84, p. 47-57, 2018.

MATSUMIYA, K.; MURRAY, B. S. Soybean protein isolate gel particles as foaming and emulsifying agents. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 206-215, 2016.

McCLEMENTS, D. J. **Food emulsions: principles, practice and techniques**. CRC Press, USA, 633 p. 2005.

MOSER, P., SOUZA, R. T. De; TELIS, V. R. N. (2017). Spray Drying of Grape Juice From Hybrid CV. BRS Violeta: Microencapsulation of Anthocyanins Using Protein/Maltodextrin Blends as Drying Aids. **Journal of Food Processing and Preservation**, 41(1), 2016.

MWANGI, W. W.; HO, K.; TEY, B.; CHAN, E. Effects of environmental factors on the physical stability of Pickering emulsions stabilized by chitosan particles. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 543-550, 2016.

OLIVEIRA, M. I. S.; TONON, R.V.; NOGUEIRA, R. I.; CABRAL, L. M. C. Stability of spray-dried strawberry pulp produced with different carrier agents. **Brazilian Journal of Food Technology**. v. 16 (n. 4), p. 310-318, 2013.

PARRA-HUERTAS, R. A. Revisión: Microencapsulación de alimentos. **Revista Facultad Nacional de Agronomía**, v. 63(2), p. 5669-5684, 2010.

PERRECHIL, F. A.; CUNHA, R. L. Stabilization of multilayered emulsions by sodium caseinate and  $\kappa$ -carrageenan. **Food Hydrocolloids**, v. 30, p. 606-613, 2013.

PETRUCCELLI, S.; AÑÓN, M. C. Thermal aggregation of soy protein isolates. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 43, p. 3035-3041, 1995.

PORRAS-SAAVEDRA, J. et al. Chemical components distribution and morphology of microcapsules of paprika oleoresin by microscopy and spectroscopy. **Food Hydrocolloids**, v. 81, p. 6–14, 2018.

QIN, X.; LUO, Z.; PENG, X. Fabrication and Characterization of Quinoa Protein Nanoparticle-Stabilized Food-Grade Pickering Emulsions with Ultrasound Treatment: Interfacial Adsorption/Arrangement Properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, p. 4449-4457, 2018.

RAMAKRISHNAN, Y.; ADZAHAN, N. M.; YUSOF, Y. A.; & MUHAMMAD, K. Effect of wall materials on the spray drying efficiency, powder properties and stability of bioactive compounds in tamarillo juice microencapsulation. **Powder Technology**, 328, 406–414, 2018.

RAO, M. A. **Rheology of fluid and semisolid foods: principles and applications**. Aspen Publishers Inc., USA, 452 p. 1999.

TADROS, T. F. **Emulsion Science and Technology**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 326 p. 2009.

TIMILSENA, Y. P.; ADHIKARI, R.; BARROW, C. J.; ADHIKARI, B. Microencapsulation of chia seed oil using chia seed protein isolate-chia seed gum complex coacervates. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 91, p. 347-357, 2016.

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

US-MEDINA, U.; JULIO, L. M.; SEGURA-CAMPOS, M. R.; IXTAINA, V. Y.; TOMÁS, M. C. Development and characterization of spray-dried chia oil microcapsules using by-products from chia as wall material. **Powder Technology**, v. 334, p. 1-8, 2018.

VILLENA, M. J. M. et al. Técnicas de microencapsulación: Una propuesta para microencapsular probióticos. **ARS Pharmaceutica**, v. 50(1), p. 43-50, 2009.

WALSTRA, P. **Physical Chemistry of Foods**. Marcel Dekker Inc., New York, 2003.

WANG, W.; LI, J.; YAN, L.; HUANG, G.; DONG, Z. Effect of oxidization and chitosan on the surface activity of soy protein isolate. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 700-706, 2016.

WANG, S.; SHI, Y.; HAN, L. Development and evaluation of microencapsulated peony seed oil prepared by spray drying: Oxidative stability and its release behavior during in-vitro digestion. **Journal of Food Engineering**, v. 231, p. 1–9, 2018.

WHITBY, C. P.; SCARBOROUGH, H.; NGOTHAI, Y. Drying oil-in-water Pickering emulsions to make redispersible powders. **Advanced Powder Technology**, v. 28, p. 2940-2946, 2017.

WU, J.; MA, G. Recent studies of Pickering emulsions: particles make the difference. **Small**, v. 12, p. 4633-4648, 2016.

XIAO, J.; LI, Y.; HUANG, Q. Recent advances on food-grade particles stabilized Pickering emulsions: Fabrication, characterization and research trends. **Trends in Food Science & Technology**, v. 55, p. 48-60, 2016.

YANG, T.; ZHENG, J.; ZHENG, B; LIU, F.; WANG, S.; TANG, C. High internal phase emulsions stabilized by starch nanocrystals. **Food Hydrocolloids**, v. 82, 230-238, 2018.

ZHU, X.; ZHENG, J.; LIU, F.; QIU, C.; LIN, W.; TANG, C. Freeze-thaw stability of Pickering emulsions stabilized by soy protein nanoparticles. Influence of ionic strength before or after emulsification. **Food Hydrocolloids**, v. 74, p. 37-45, 2018.

**APÊNDICE A – Tabelas de análise de variância dos modelos das respostas do planejamento experimental**

**Tabela A1.** ANOVA do modelo para rendimento.

<b>Fonte de variação</b>	<b>Soma dos quadrados</b>	<b>Graus de liberdade</b>	<b>Quadrado médio</b>	<b>F<sub>cal</sub></b>	<b>F<sub>tab</sub></b>
Regressão	60,39	2	30,20	11,72	6,94
Resíduos	10,30	4	2,58		
Falta de ajuste	1,81	2	0,91	0,21	19
Erro puro	8,49	2	4,25		
Total	70,70	6			

**Tabela A2.** ANOVA do modelo para umidade.

<b>Fonte de variação</b>	<b>Soma dos quadrados</b>	<b>Graus de liberdade</b>	<b>Quadrado médio</b>	<b>F<sub>cal</sub></b>	<b>F<sub>tab</sub></b>
Regressão	0,51	1	0,51	46,26	6,61
Resíduos	0,055	5	0,011		
Falta de ajuste	0,053	3	0,018	19,07	19,16
Erro puro	0,0017	2	0,00093		
Total	0,57	6			

**Tabela A3.** ANOVA do modelo para retenção de óleo.

<b>Fonte de variação</b>	<b>Soma dos quadrados</b>	<b>Graus de liberdade</b>	<b>Quadrado médio</b>	<b>F<sub>cal</sub></b>	<b>F<sub>tab</sub></b>
Regressão	44,00	2	22,00	33,51	6,94
Resíduos	2,63	4	0,66		
Falta de ajuste	2,28	2	1,14	6,62	19
Erro puro	0,34	2	0,17		
Total	46,63	6			