



REGIANE VICTÓRIA DE BARROS FERNANDES

**MICROENCAPSULAMENTO DE ÓLEO
ESSENCIAL DE ALECRIM
(*Rosmarinus officinalis* L.) ATRAVÉS DE
SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO**

LAVRAS - MG

2013

REGIANE VICTÓRIA DE BARROS FERNANDES

**MICROENCAPSULAMENTO DE ÓLEO ESSENCIAL DE ALECRIM
(*Rosmarinus officinalis* L.) ATRAVÉS DE SECAGEM POR
ATOMIZAÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Dra. Soraia Vilela Borges

Coorientadora

Dra. Fabiana Queiroz

LAVRAS - MG

2013

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Fernandes, Regiane Victória de Barros.

Microencapsulamento de óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis L.*) através de secagem por atomização / Regiane Victória de Barros Fernandes. – Lavras : UFLA, 2013.

133 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Soraia Vilela Borges.

Bibliografia.

1. Inulina. 2. Goma arábica. 3. Voláteis. 4. Propriedades físicas.
5. Saborizante. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 664.52

REGIANE VICTÓRIA DE BARROS FERNANDES

**MICROENCAPSULAMENTO DE ÓLEO ESSENCIAL DE ALECRIM
(*Rosmarinus officinalis* L.) ATRAVÉS DE SECAGEM POR
ATOMIZAÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 19 de abril de 2013.

Dra. Fabiana Queiroz

UFLA

Dra. Gaby Patrícia Terán Ortiz

IFMG

Dra. Soraia Vilela Borges
Orientadora

LAVRAS – MG

2013

A Deus,
ao meu amor, Diego,
aos meus amados pais, Regina e Roberto,
à minha irmã, Roberta,

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser o grande responsável por essa conquista. Agradeço ao Senhor por toda a força, determinação e coragem que encheu meu coração de esperança e alegria para realizar esse grande sonho;

Ao meu marido, Diego, por toda dedicação, amor, paciência, companheirismo e ensinamentos. Minha sincera gratidão.

Aos meus pais e irmã que apesar de toda distância fazem com que eu sinta o conforto, amor e alegria de ter uma linda família,

Às orientadoras, Profa. Soraia Vilela Borges, pela orientação, amizade, palavras, conselhos e confiança e Profa. Fabiana Queiroz, pelos ensinamentos, dedicação e paciência;

À Universidade Federal de Lavras e aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Ciência dos Alimentos, pelos ensinamentos e contribuições;

Aos professores, Marcos Aurélio de Souza e Luiz Fernando Barca e demais funcionários da Universidade Federal de Itajubá, pelo auxílio na realização da análise de tamanho de partícula;

Às minhas grandes amigas, Vitangela e Vívian, pelo apoio, incentivo, paciência e por sempre acreditarem em mim, e à Thainá, por tornar minhas vindas a Lavras mais alegres;

À equipe de secagem, Eric, Gerson e Joyce, por toda a ajuda e por contribuírem imensamente com este trabalho;

Ao membro da banca examinadora, Profa, Gaby Patrícia Terán Ortiz;

Aos meus sogros, Edson e Sirlene, por sempre me acolherem carinhosamente em Lavras;

Aos meus cunhados, Vinícius, Douglas e Dayana, pela amizade e por fazerem parte da minha família;

À Delza e Raiane, por sempre cuidarem tão bem do Luck em toda viagem minha a Lavras e pela amizade.

Finalmente, agradeço aos meus amigos, em especial ao Anderson, Célio, Cíntia, Claudinha, Fábio, Fernanda (meu anjinho), Glaucia, João, Joãozinho, Juliana, Luciana, Karina, Naiara, Victória e Wanessa, que contribuíram de alguma forma na concretização desta dissertação.

A todos muito obrigada!!

RESUMO GERAL

A secagem por atomização é um importante método utilizado pela indústria de alimentos na produção de aromas microencapsulados, melhorando suas propriedades de manuseio e dispersão. O primeiro objetivo com este estudo foi avaliar a influência das condições de processo nas propriedades de óleo essencial de alecrim microencapsulado por secagem por atomização, utilizando-se goma arábica como agente encapsulante. Os efeitos da concentração de material de parede (10% a 30%), temperatura de entrada do ar (135-195 °C) e vazão de alimentação (0,5-1,0 L.h⁻¹) em variadas propriedades foram avaliados por meio de um delineamento experimental composto central rotacional 2³. Os resultados indicaram que uma moderada concentração de material de parede (20%), média temperatura de entrada do ar (170 °C) e alta vazão de alimentação (0,9 L.h⁻¹) foram as melhores condições para o processo de secagem por atomização. A influência da substituição parcial ou total de goma arábica por amido modificado, maltodextrina e inulina, utilizados como materiais de parede, nas características de óleo essencial de alecrim microencapsulado através de secagem por atomização também foi avaliada. Uma opção interessante de encapsulantes para o óleo essencial de alecrim seria a utilização da mistura de amido modificado e maltodextrina, materiais de parede relativamente baratos e que apresentaram boas propriedades, entre elas, a alta retenção de voláteis. Apesar da adição de inulina ter reduzido a retenção de óleo, o tratamento com amido modificado e inulina mostrou-se ser um interessante substituto para a goma arábica em alimentos. Essa combinação mostrou-se melhor que a combinação de goma arábica e inulina e similar à combinação de goma arábica e maltodextrina, em relação à retenção do óleo. Também apresenta uma alta temperatura de transição vítrea na qual é importante durante a estocagem. Estes fatos contribuem para aumentar as possibilidades de novas formulações de encapsulantes e coloca a inulina, uma fibra com atividades funcionais comprovadas, como uma alternativa de encapsulante na produção de alimentos com alegações funcionais.

Palavras-chave: Inulina. Goma arábica. Voláteis. Propriedades físicas.

GENERAL ABSTRACT

Drying by atomization is an important method used by the food industry in the production of microencapsulated aromas, improving their handling and dispersion properties. The first objective of this work was to evaluate the influence of the process conditions on the properties of rosemary essential oil microencapsulated by atomization drying, using arabic gum as encapsulating agent. The effects of wall material concentration (10% to 30%), air entry temperature (135-195 °C) and feeding flow (0.5-1.0 L.h⁻¹) in various properties were evaluated through a 2³ central rotatable composite design. The results indicated that a moderate concentration of wall material concentration (20%), average air entry temperature (170 °C) and high feeding flow (0.9 L.h⁻¹) were the best conditions for the atomization drying process. We also evaluated the influence of partial or total substitution of arabic gum by modified starch, maltodextrin and insulin, used as wall materials, over rosemary microencapsulated essential oil through atomization drying. An interesting option for rosemary essential oil encapsulating would be the use of a mixture of modified starch and maltodextrin, relatively cheap wall materials which present good properties, including high retention of volatiles. Despite the addition of insulin reducing oil retention, the treatment with modified starch and insulin was an interesting substitute for arabic gum in foods. This combination showed to be better than the combination of arabic gum and insulin, and similar to the combination of arabic gum and maltodextrin, in regard to oil retention. It also presents a high glass transition temperature which is important during storage. These facts contribute to increase to possibilities of new encapsulating formulations and puts insulin, a fiber with proven functional activities, as an encapsulating alternative in the production of food with functional allegations.

Keywords: Insulin. Arabic gum. Volatile. Physical properties.

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	
1	INTRODUÇÃO 10
2	REFERENCIAL TEÓRICO 12
2.1	Microencapsulamento 12
2.2	Agentes encapsulantes 14
2.3	Secagem por atomização 20
2.4	Microencapsulamento de óleos essenciais por secagem por atomização 22
2.5	Óleo essencial de alecrim 24
3	CONSIDERAÇÕES GERAIS 26
	REFERÊNCIAS 27
SEGUNDA PARTE - ARTIGOS 35	
	ARTIGO 1 Influence of spray drying operating conditions on microencapsulated rosemary essential oil properties 35
	ARTIGO 2 Microencapsulation of rosemary essential oil: characterization of particles 65
	ARTIGO 3 Influência de matrizes de carboidratos no microencapsulamento de óleo essencial de alecrim 93
	CONCLUSÃO GERAL 133

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

Na indústria de alimentos, o uso de técnicas de microencapsulamento para proteger, isolar, controlar a liberação ou facilitar o uso e manuseio de uma dada substância está sob crescente interesse. O microencapsulamento é um processo no qual substâncias bioativas são cobertas ou incorporadas a um material de parede. O encapsulante adequado é escolhido com base no processo de encapsulamento utilizado, tipo de material de núcleo, custo, estabilidade durante a estocagem, restrições legais e funcionalidade na aplicação final.

A exposição de moléculas lábeis a condições extremas de umidade e temperatura leva à degradação destes compostos. Deste modo, a tecnologia de encapsulamento tem sido desenvolvida e utilizada para evitar a perda desses compostos. O óleo essencial de alecrim vem sendo bastante estudado devido a sua atividade antimicrobiana e antioxidante. Estes atributos justificam o desenvolvimento de diversos produtos utilizando o óleo essencial de alecrim.

Dentre os vários métodos utilizados para o encapsulamento, destaca-se a secagem por atomização ou spray drying, devido a uma série de vantagens: rápida secagem e menores danos térmicos a produtos termossensíveis, alta produção que o torna econômico em relação a outros processos, variedade no tamanho e forma de partículas, bem como densidade e excelente dispersibilidade das partículas em meio aquoso.

Nesse contexto, objetivou-se com este trabalho avaliar a influência das condições de processo nas propriedades de óleo essencial de alecrim microencapsulado por secagem por atomização, utilizando-se goma arábica como agente encapsulante. Os efeitos da concentração de material de parede, temperatura do ar de entrada e vazão de alimentação em variadas propriedades

foram avaliados por meio de um delineamento experimental composto central rotacional totalizando 18 tratamentos. Após o processo de otimização, a influência da substituição total ou parcial da goma arábica por amido modificado, maltodextrina e inulina, utilizados como materiais de parede, nas características de óleo essencial de alecrim microencapsulado, também foi avaliada.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Microencapsulamento

As diversas tecnologias de microencapsulamento, que podem ser aplicadas na indústria de alimentos, produzem compostos mais estáveis, pois estes materiais encapsulados podem estar protegidos da umidade, calor, ambientes oxidantes ou outras condições extremas, melhorando assim sua estabilidade e mantendo sua viabilidade (JIMENEZ; GARCIA; BERISTAIN, 2004).

Uma microcápsula consiste de uma membrana semipermeável, esférica, fina e forte envolvendo um interior sólido/líquido, com diâmetro variando de alguns micrômetros a 1 mm. O microencapsulamento pode ser utilizado para muitas aplicações na indústria de alimentos, incluindo estabilização do material encapsulado, controle de reações oxidativas, fornecimento de liberações controladas, mascaramento de flavours, cor e odores, estendendo a vida de prateleira e protegendo componentes evitando perdas nutricionais (ANAL; SINGH, 2007).

O microencapsulamento é um processo pelo qual pequenas partículas de materiais de núcleo (sólido, líquido ou gasoso) são encapsuladas em um material de parede para formar microcápsulas (GOUIN, 2004; THIES, 2001). Em sua forma mais simples, uma microcápsula é uma pequena esfera com uma parede uniforme em torno dela. O material dentro da microcápsula é referido como o núcleo, a fase interna, enquanto que a parede é às vezes chamada de concha, revestimento, material, parede ou membrana (Figura 1). Praticamente, o núcleo pode ser um material cristalino, uma partícula adsorvente irregular, uma emulsão, uma suspensão de sólidos, ou uma suspensão de microcápsulas

menores. As microcápsulas podem até ser constituídas por várias paredes (GHARSALLAOUI et al., 2007).

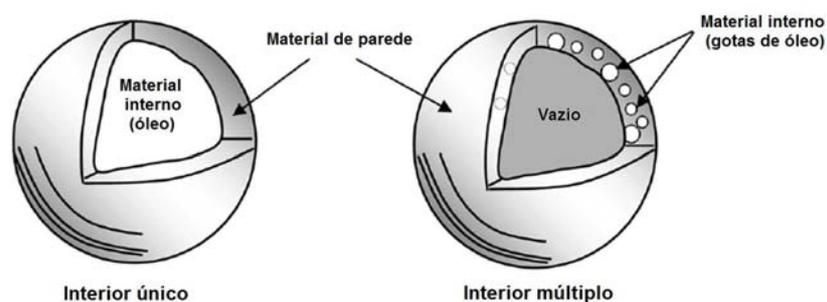


Figura 1 Tipos de estruturas das microcápsulas.

Fonte: Jafari et al. (2008).

Várias propriedades de microcápsulas que podem ser alteradas para se encaixar em aplicações específicas de ingredientes incluem composição, mecanismo de liberação, tamanho de partícula, forma física final e custo (DESAI; PARK, 2005). O sistema de liberação promovido pelo encapsulamento deve desempenhar diferentes funções, e encapsular eficientemente e em quantidades apreciáveis o componente em questão na forma em que seja facilmente incorporado ao alimento. O sistema deve proteger o componente de degradação química (oxidação e hidrólise, por exemplo) para que este permaneça ativo e deve ser compatível com a matriz específica do alimento onde é incorporado (MCCLEMENTS et al., 2009).

O desafio para o encapsulamento de ingredientes envolve principalmente a seleção do material apropriado de revestimento. A modificação ativa de componentes da matriz pode fornecer melhorias na funcionalidade da

matriz com respeito ao processo de microencapsulamento bem como a estabilidade do material (DRUSCH; MANNINO, 2009).

2.2 Agentes encapsulantes

Os efeitos dos encapsulantes são altamente dependentes das propriedades das matrizes a serem secas e dos próprios encapsulantes (PENG et al., 2013). Neste contexto, é de extrema importância estudar comparativamente os efeitos de diferentes transportadores dos óleos essenciais secos por atomização. A seleção de um material da parede apropriado é fundamental para o microencapsulamento por atomização.

As funções do material de parede são: cobrir e dar forma à microcápsula, prolongar a vida de prateleira, prevenir a perda de componentes voláteis encapsulados, reter o recheio, protegê-lo da oxidação, umidade e do contato com outras substâncias e permitir a sua liberação quando desejável (JACKSON; LEE, 1991; NORI, 1996).

Os carboidratos são os materiais mais utilizados para encapsulamento de óleos essenciais, graças à sua capacidade de se ligar aos compostos aromáticos, além de sua diversidade e baixo custo (AZEREDO, 2005). Entre eles, estão as gomas que são polímeros de cadeias longas, de alto peso molecular e que podem se dispersar ou dissolver em água fria ou quente, produzindo um efeito espessante ou gelificante (ZANALONI, 1992). Sua principal propriedade é dar textura aos produtos alimentícios, sendo utilizadas na estabilidade de emulsões, controle de viscosidade, cristalização, suspensão de partículas, inibição da liberação de água dos produtos alimentícios processados, podendo também funcionar como importante agente encapsulante (GLICKSMAN, 1982). Gomas e coloides de base vegetal são normalmente usados para o microencapsulamento

de ingredientes alimentícios por serem comestíveis, sendo a grande maioria constituinte da dieta alimentar humana (ARSHADY, 1993).

Uma das gomas mais utilizadas é a goma arábica que é um exsudado natural de Acacia Senegal (AHMED; RAMASWAMY; NGADI, 2005), sendo um dos materiais de parede mais comuns usados no microencapsulamento por secagem por atomização de óleos essenciais, formada por um polímero constituído por ácido D-glucurônico, L-ramnose, D-galactose e L-arabinose (Figura 2), com cerca de 2% de proteína (DICKINSON, 2003). A goma arábica é normalmente mais utilizada por produzir emulsões estáveis com a maioria dos óleos essenciais sobre uma ampla faixa de pH. Por causa da alta eficiência de encapsulamento, a goma arábica tem sido usada normalmente para encapsular óleos essenciais (GHARSALLAOUI et al., 2007); no entanto, o custo e o fornecimento limitado restringem o uso de goma arábica como agente encapsulante (KRISHNAN; KRISHIRISAGAR; SINGHAL, 2005).

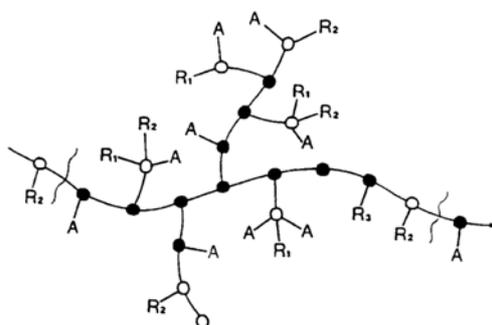


Figura 2 Estrutura molecular da goma arábica

Fonte: Stephen e Churms (1995).

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

O mercado de amidos tem crescido e se aperfeiçoado nos últimos anos, levando à busca de produtos com características específicas, que atendam às exigências das indústrias. O amido é um homopolímero de glicose ramificada, com α -(1→4) nas ligações lineares e α -(1→6) nas ligações ramificadas. Os amidos nativos apresentam várias limitações, como uma baixa solubilidade em água (SWEEDMAN et al., 2013), que limitam a sua utilização como agentes de encapsulamento. Como resultado, os amidos modificados têm sido utilizados para controlar estes problemas de funcionalidade (SPADA et al., 2012). Capsul® é um amido que é quimicamente modificado pela incorporação de um componente lipofílico destinado a conferir propriedades emulsificantes (ROCHA; FÁVARO-TRINDADE; GROSSO, 2012). Quando modificado com octenil anidrido succínico, o amido ceroso parcialmente hidrolisado, ganha um elemento hidrofóbico, sob a forma de grupos de octenil, resultando em moléculas inteiras com um caráter anfifílico (Figura 3) (SWEEDMAN et al., 2013). Esta modificação dá a capacidade de ser um excelente material para a retenção de voláteis durante a secagem por atomização (REINECCIUS, 1991; ROCHA; FÁVARO-TRINDADE; GROSSO, 2012; SHAHIDI; HAN, 1993).

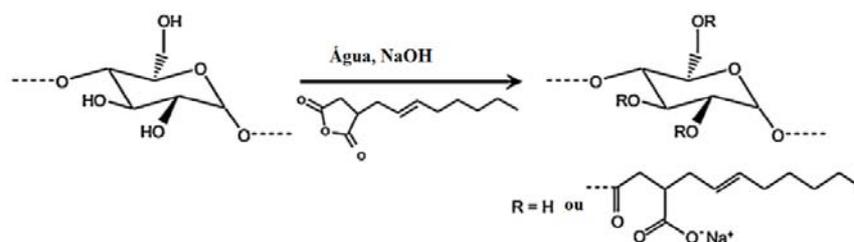


Figura 3 Estrutura do amido modificado

Fonte: Sweedman et al. (2013).

A maltodextrina é produzida pela hidrólise parcial do amido com ácido ou enzimas e é normalmente utilizada como material de parede em microencapsulamento de ingredientes alimentícios (GHARSALLAOUI et al., 2007; GOULA; ADAMOPOULOS, 2012). As unidades de D-glucose são principalmente ligadas por ligações $\alpha(1\rightarrow4)$, mas há também segmentos ramificados ligados por $\alpha(1\rightarrow6)$. As maltodextrinas diferem em relação ao tamanho molecular médio e são classificadas de acordo com o valor de sua dextrose equivalente (DE), definida como a percentagem de açúcares redutores calculados com base na quantidade de glicose presente na massa seca (CARNEIRO et al., 2013; WANG; WANG, 2000). Normalmente, as maltodextrinas possuem um valor de DE inferior a 20 e, dependendo deste valor, tem diferentes propriedades físico-químicas. Este material de parede oferece vantagens, tais como o custo relativamente baixo, aroma e sabor neutro, baixa viscosidade, em concentrações elevadas de sólidos e de proteção contra a oxidação. Maltodextrinas são utilizados principalmente para reduzir os problemas de adesividade e aglomeração durante o armazenamento, melhorando assim a estabilidade do produto (BHANDARI et al., 1993). No entanto, o maior problema deste material de parede é a sua baixa capacidade de emulsificação e baixa retenção de voláteis (BUFFO; REINECCIUS, 2000; KRISHNAN; KRISHIRSAGAR; SINGHAL, 2005; REINECCIUS, 1988).

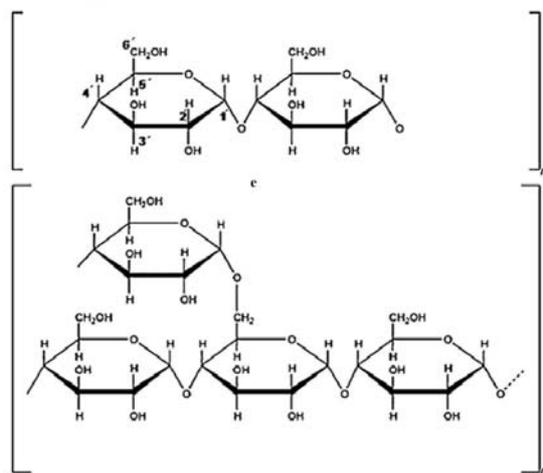


Figura 4 Estrutura da maltodextrina

Fonte: Carneiro et al. (2013).

A inulina é obtida comercialmente a partir de raízes de chicória (*Cichorium intybus*), Dália (*Dahlia pinuata*) e alcachofra de Jerusalém (*Helianthus tuberosus*). Trata-se de um carboidrato de reserva, naturalmente presente em diversos vegetais, pertencente ao grupo de polissacarídeos chamados frutanos, composta por uma cadeia principal de unidades de frutose unido por ligações glicosídicas β (2-1) e contém um terminal β -D-frutose ou α -D-glucose (Figura 5). O grau de polimerização da inulina é geralmente 2-60 unidades com uma média de 12 (KAWAI et al., 2011). O comprimento da cadeia afeta certas propriedades de inulina e determinadas funções e aplicações tecnológicas correspondem a diferentes tipos de inulina. Inulina de cadeia longa, com um elevado grau de polimerização, é termicamente mais estável, menos solúvel e mais viscosa (WADA et al., 2005). Em particular, este frutano sem sabor, aumenta a estabilidade de espuma e emulsões e oferece uma ampla faixa de benefícios (FRANCK; BOSSCHER, 2009).

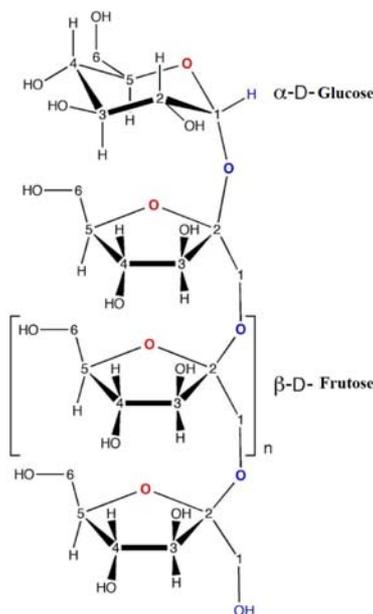


Figura 5 Estrutura molecular da inulina

Fonte: Barclay et al. (2010).

A inulina é hidrolisada apenas em pequenas quantidades, no estômago e no intestino grosso, sem a formação de monossacarídeos (BAKOWSKA-BARCZAK; KOLODZIEJCZYK, 2011). Portanto, não há um aumento resultante no índice glicêmico, o que é importante como um ingrediente potencial de alimentos dietéticos (ROBERFROID, 2000). A inulina é um agente de encapsulamento interessante porque possui efeitos prebióticos, é uma fibra dietética, e melhora a biodisponibilidade do cálcio (ROBERT et al., 2012) e tem atraído muita atenção pelas indústrias de alimentos e farmacêuticas para os seus vários benefícios. Além disso, a inulina em mistura com a água demonstra propriedades similares à gordura, sendo um potencial substituto, sendo interessante sua avaliação como agente encapsulante.

A goma arábica é considerada um excelente material de parede sendo a mais frequentemente utilizada na indústria para o encapsulamento de óleos essenciais (SARKAR et al., 2012). No entanto, há diversos problemas associados com a utilização desta goma, incluindo o seu custo elevado e a oferta limitada (KANAKDANDE; BHOSALE; SINGHAL, 2007; KRISHNAN; KRISHIRSAGAR; SINGHAL, 2005; WILSON; SHAH, 2007). Assim, a procura de substitutos completos ou parciais de goma arábica tem sido incentivada.

2.3 Secagem por atomização

A tecnologia de secagem por atomização é a mais utilizada na indústria de alimentos e um dos mais antigos métodos de encapsulamento (JAFARI et al., 2008) e tem sido utilizado pela indústria de alimentos desde o final da década de 1950 para fornecer flavor lipídicos com alguma proteção contra degradação e oxidação e para converter líquidos em pós. A tecnologia é bem definida, relativamente barata e simples (GOUIN, 2004). Existem diversos tipos de secadores por atomização usados nas indústrias. Eles se diferem em tamanho, forma e tipo de atomizador.

O mérito deste processo se deve às características como disponibilidade do equipamento, baixo custo de processo, ampla escolha de sólidos encapsulantes, boa retenção de voláteis e boa estabilidade do flavorizante terminado (REINECCIUS; REINECCIUS; PEPPARD, 2004). A utilização da secagem por atomização possibilita a minimização de volume/massa, e ainda os requerimentos de estocagem e transporte são muito menores quando comparados a partículas líquidas ou em gel.

O processo de secagem por atomização se caracteriza basicamente em quatro etapas: preparação de uma dispersão ou emulsão (tais como lipídios, como uma solução densa de um material de parede), a homogeneização da dispersão, atomização da emulsão alimentar e desidratação das partículas atomizadas (SHAHIDI; HAN, 1993). Na otimização do processo, existem pelo menos quatro grupos de critérios que podem ser considerados: propriedades dos materiais de parede; características dos materiais de núcleo; especificação da emulsão de alimentação e condições da secagem.

Os parâmetros da secagem por atomização também são muito importantes para definir a qualidade do processo de encapsulamento. Devem ser considerados parâmetros como temperatura do ar de entrada e saída, temperatura de alimentação, tipo e condições de atomização, taxa de fluxo e umidade do ar de secagem e tamanho de partícula (JAFARI et al., 2008). Na Figura 6, pode ser observado um esquema de um secador por atomização, com as diferentes partes que o compõem.

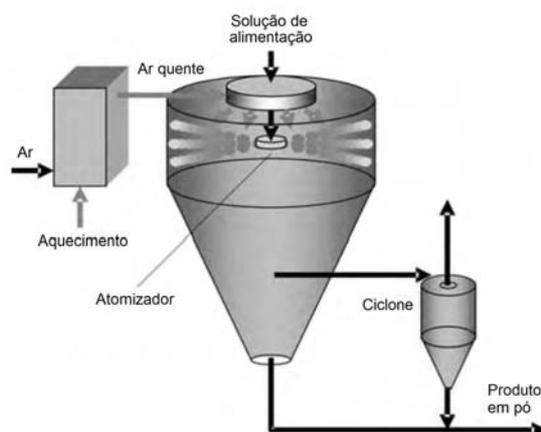


Figura 6 Esquema representativo do funcionamento de um secador por atomização

Fonte: Wesselingh, Kiil e Vigild (2007).

A atomização é uma importante operação na secagem, a qual controla a formação de gotas, com as duas mais comuns técnicas a atomização por bico injetor e atomização por disco giratório. O disco giratório é o mais comumente utilizado na indústria de alimentos. A solução é levada para um disco rotatório que se espalha em um filme fino na extremidade do disco. A rotação do disco e a fricção com o ar ao redor causa a desintegração do filme em gotas. Uma ampla variedade de tamanho de partículas pode ser formada e pode ser controlada pela manipulação da velocidade rotacional do disco. Entupimento raramente acontece, pois não existem pequenos orifícios para serem bloqueados. O bico injetor compreende a passagem da solução por meio de um bico de certo tamanho de orifício e sob alta pressão. O líquido deixa o bico em um filme fino na extremidade do orifício, mas desintegra rapidamente em gotas. O tamanho das gotas pode ser controlado por vários parâmetros, bem como pelo diâmetro do bico. Esta técnica de atomização pode estar propensa a entupimentos podendo apresentar problemas com soluções de alta viscosidade (BUREY et al., 2008).

2.4 Microencapsulamento de óleos essenciais por secagem por atomização

A exposição de moléculas lábeis (vitaminas, óleos essenciais e corantes) a condições extremas de umidade e temperatura leva à degradação destes compostos. Deste modo, a tecnologia de encapsulamento tem sido desenvolvida nos últimos anos para criar procedimentos de formulações para a estabilização, solubilização e liberação de componentes ativos os quais são incorporados e aplicados em diversos produtos na indústria de alimentos com objetivo de melhorar a estabilidade e retenção destes componentes (MADENE et al., 2006; SANGUANSRI; AUGUSTIN, 2006).

Os óleos essenciais constituem-se em complexas misturas de substâncias voláteis, geralmente lipofílicas (SIMÕES; SPITZER, 1999), cujos componentes incluem hidrocarbonetos terpênicos, alcoóis simples, aldeídos, cetonas, fenóis, ésteres, ácidos orgânicos fixos, entre outros, em diferentes concentrações, nos quais, geralmente, um composto ativo é majoritário. Aromas naturais e artificiais são normalmente líquidos à temperatura ambiente e também muito sensíveis aos efeitos da luz, oxigênio, umidade e altas temperaturas. Além disso, estes concentrados não são solúveis em meio aquoso, sendo então necessário transformá-los para sua utilização (CENTINI et al., 2007; SZENTE; SZEJTLI, 2004; UEKAMA; HIRAYAMA; IRIE, 1998).

No processo de secagem, os principais fatores que devem ser otimizados são: temperatura de alimentação, temperatura de entrada de ar, e temperatura de saída de ar. A maior perda de voláteis durante o microencapsulamento por atomização ocorre nas primeiras etapas, antes da formação da crosta de secagem na superfície das partículas. No entanto, o uso de emulsificantes ou amidos modificados, com propriedades emulsificantes pode modificar as propriedades de secagem das microesferas, diminuindo essas perdas (REINECCIUS, 1991).

Foi elaborada por Coumans, Kerkhof e Bruin (1994) uma extensa revisão dos resultados disponíveis sobre as perdas de aromas durante a secagem por atomização, no qual se estabeleceu um conjunto de prevenções: um aumento das temperaturas do ar de entrada e da alimentação; aumento da concentração de sólidos dissolvidos na alimentação.

Este método tem sido utilizado no encapsulamento de ingredientes alimentícios como aromas, lipídios e corantes. A atomização, sendo um processo de secagem, é utilizada como técnica de encapsulamento pelo aprisionamento do material ativo numa matriz. No encapsulamento de aromas por atomização, a relação típica entre o agente encapsulante e o material encapsulado é de 4:1. A alta relação área de superfície/volume das partículas promove rápida evaporação

da água. Com isso, o tempo de exposição das partículas ao calor é curto (geralmente poucos segundos), e a temperatura do núcleo não ultrapassa os 100 °C, o que reduz a ocorrência de alterações indesejáveis em compostos termossensíveis, aumentando a retenção dos voláteis (AZEREDO, 2005).

2.5 Óleo essencial de alecrim

Desde tempos antigos, as ervas aromáticas e especiarias têm sido acrescentadas a diferentes tipos de alimentos para melhorar seu sabor e suas propriedades sensoriais. No entanto, as ervas atualmente também têm sido utilizadas na fitoterapia e têm grande potencial devido às diferentes atividades de biomoléculas secundárias, especialmente os óleos essenciais, os quais apresentam atividades antimicrobianas, de proteção ao fígado, antiviral e anticarcinogênicas (BOZIN et al., 2007).

O alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.) é um dos principais extratos de plantas estudado e tem atraído a atenção de pesquisadores como fontes de antioxidantes naturais (CELIK TAS et al., 2007; GENENA et al., 2008; JUSTO et al., 2008). O alecrim é conhecido e utilizado como condimento e planta medicinal, pertencente à família Lamiaceae, a qual possui 150 gêneros e aproximadamente 3500 espécies. É um arbusto perene nativo da região do Mediterrâneo e Portugal (JUSTO et al., 2008; MARIUTTI; BRAGAGNOLO, 2007; SACCHETTI et al., 2005) e atualmente é cultivado em quase todo território brasileiro (GENENA et al., 2008).

O óleo essencial de alecrim é usualmente isolado das folhas frescas por hidrodestilação tradicional ou extração por solvente orgânico (OKOH, Sadimenko; Afolayan, 2010), com rendimento de 0,5 a 1,5 %. O óleo contém 1,8 cineol, α -pineno, borneol e cânfora, linalol e verbenona. A quantidade desses

componentes pode variar consideravelmente de acordo com a região de produção da planta (GUILLEN; CABO; BURILLO, 1996). O gênero *Rosmarinus* L., amplamente avaliado pela qualidade de seus óleos essenciais, inclui cinco espécies da região do Mediterrâneo: *Rosmarinus officinalis* L., *Rosmarinus eriocalyx*, *Rosmarinus laxiflorus*, *Rosmarinus lavandulaceus* e *Rosmarinus tomentosus* (ANGIONI et al., 2004; MARTIN; BERMEJO, 2000).

O alecrim vem sendo bastante estudado devido a sua atividade antimicrobiana e antioxidante (BOZIN et al., 2007; CELIKTAS et al., 2007; GENENA et al., 2008). O óleo essencial de alecrim, extraído por meio de sua extração por hidrodestilação, foi caracterizado com propriedades antibacterianas, antioxidativas e removedoras de radicais livres (GACHKAR et al., 2007).

Tantos atributos interessantes justificam o desenvolvimento de produtos utilizando o óleo essencial de alecrim variando de conservantes na indústria de alimentos (GEORGANTELIS et al., 2007; HAMRE; KOLAS; SANDNES, 2010; HERNANDEZ-HERNANDEZ et al., 2009; ROMANO et al., 2009), cosméticos (LEE et al., 2011) e nutracêuticos (NIETO et al., 2010).

3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O uso de tecnologias como o microencapsulamento pela secagem por atomização, proporciona às indústrias de alimentos ferramentas para o desenvolvimento de produtos com características sensoriais apropriadas e sem perdas dos compostos aromáticos. O desenvolvimento e estudo da otimização das condições de secagem, em diferentes materiais de parede, possibilita o uso de novos encapsulantes emergentes, disponíveis em maior escala. O uso de diversas técnicas é importante para entender o comportamento do processo a diferentes matrizes encapsulantes, e também, para gerar dados para estudos e aplicações em alimentos.

REFERÊNCIAS

AHMED, J.; RAMASWAMY, H. S.; NGADI, O. Rheological characteristics of Arabic gum in combination with guar and xanthan gum using response surface methodology: effect of temperature and concentration. **International Journal of Food Properties**, Philadelphia, v. 8, n. 2, p. 179-192, Feb. 2005.

ANAL, A. K.; SINGH, H. Recent advances in microencapsulation of probiotics for industrial applications and targeted delivery. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 18, n. 5, p. 240-251, May 2007.

ANGIONI, A. et al. Chemical composition, plant genetic differences, antimicrobial and antifungal activity investigation of the essential oil of *Rosmarinus officinalis* L. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, n. 11, p. 3530–3535, May 2004.

ARSHADY, R. Microcapsules for food. **Journal of Microencapsulation**, London, v.10, n.4, p. 413-435, Oct./Dec. 1993.

AZEREDO, H. M. C. Encapsulação: aplicação à tecnologia de alimentos. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 16, n. 1, p. 89-97, jan./mar. 2005.

BAKOWSKA-BARCZAK, A. M.; KOŁODZIEJCZYK, P. P. Black currant polyphenols: Their storage stability and microencapsulation. **Industrial Crops and Products**, v. 34, n. 2, p. 1301–1309, Sept. 2011.

BARCLAY, T. et al. Inulin - a versatile polysaccharide with multiple pharmaceutical and food chemical uses. **Journal of Excipients and Food Chemicals**, v. 1, n. 3, 27-50, Oct. 2010.

BHANDARI, B. R. et al. Spray drying of concentrated fruit juices. **Drying Technology**, New York, v. 11, n. 5, p. 1081–1092, May 1993.

BOZIN, B. et al. Antimicrobial and antioxidant properties of rosemary and sage (*Rosmarinus officinalis* L. and *Salvia officinalis* L., Lamiaceae) essential oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 55, n. 19, p. 7879–7885, Sept. 2007.

BUFFO, R.; REINECCIUS, G. A. Optimization of gum acacia/modified starches/maltodextrin blends for the spray drying of flavours. **Perfumer & Flavorist**, Carol Stream, v. 25, n. 1, p. 45-53, 2000.

BUREY, P. et al. Hydrocolloid gel particles: formation, characterization, and application. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 48, n. 5, p. 361-367, May 2008.

CARNEIRO, H. C. F. et al. Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 115, n. 4, p. 443-451, Apr. 2013.

CELIK TAS, O. Y. et al. Antimicrobial activities of methanol extracts and essential oils of *Rosmarinus officinalis*, depending on location and seasonal variations. **Food Chemistry**, Barking, v. 100, n. 2, p. 553-559, 2007.

CENTINI, M. et al. Cyclodextrins as cosmetic delivery systems. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 57, n. 1-4, p. 109-112, Apr. 2007.

COUMANS, W. J.; KERKHOF, P. J. A. M.; BRUIN, S. Theoretical and practical aspects of aroma retention in spray drying and freeze drying. **Drying Technology**, New York, v. 12, n. 1-2, p. 99-149, May 1994.

DESAI, K. G.; PARK, H. J. Recent developments in microencapsulation of food ingredients. **Drying Technology**, New York, v. 23, n. 7, p. 1361-1394, Feb. 2005.

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

DRUSCH, S.; MANNINO, S. Patent-based review on industrial approaches for the microencapsulation of oils rich in polyunsaturated fatty acids. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 20, n. 6-7, p. 237-244, July 2009.

FRANCK, A.; BOSSCHER, D. Inulin. In.: CHO, S. S.; SAMUEL, P. (Ed.). **Fiber ingredients: food applications and health benefits**. Boca Raton: CRC, 2009. p. 41-60.

GACHKAR, L. et al. Chemical and biological characteristics of *Cuminum cyminum* and *Rosmarinus officinalis* essential oils. **Food Chemistry**, Barking, v. 102, n. 3, p. 898-904, 2007.

GENENA, A. K. et al. Rosemary (*Rosmarinus officinalis*) - a study of the composition, antioxidant and antimicrobial activities of extracts obtained with supercritical carbon dioxide. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 2, p. 463-469, abr. 2008.

GEORGANTELIS, D. et al. Effect of rosemary extract, chitosan and α -tocopherol on microbiological parameters and lipid oxidation of fresh pork sausages stored at 4 °C. **Meat Science**, Barking, v. 76, n. 1, p. 172-181, May 2007.

GHARSALLAOUI, A. et al. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: an overview. **Food Research International**, Mysore, v. 40, n. 9, p. 1107-1121, Nov. 2007.

GLICKSMAN, M. Functional properties of hydrocolloids. In: _____. **Food hydrocolloids**. Florida: CRC, 1982. v. 1, p. 219.

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

GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G. A new technique for spray-dried encapsulation of lycopene. **Drying Technology**, New York, v. 30, n. 6, p. 641-652, Mar. 2012.

GUILLEN, M. D.; CABO, N.; BURILLO, J. Characterization of the essential oils of some cultivated aromatic plants of industrial interest. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Oxford, v. 70, n. 3, p. 359-363, Mar. 1996.

HAMRE, K.; KOLAS, K.; SANDNES, K. Protection of fish feed, made directly from marine raw materials, with natural antioxidants. **Food Chemistry**, Barking, v. 119, n. 1, p. 270–278, Mar. 2010.

HERNANDEZ-HERNANDEZ, E. et al. Antioxidant effect rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) and oregano (*Origanum vulgare* L.) extracts on TBARS and colour of model raw pork batters. **Meat Science**, Barking, v. 81, n. 2, p. 410–417, Feb. 2009.

JACKSON, L. S.; LEE, K. Microencapsulation and the food industry. **LWT - Food Science and Technology**, Oxford, v. 24, n. 4, p. 289-297, 1991.

JAFARI, S. M. et al. Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying. **Drying Technology**, New York, v. 26, n. 7, p. 816-835, June 2008.

JIMENEZ, M.; GARCIA, H. S.; BERISTAIN, C. I. Spray-drying microencapsulation and oxidative stability of conjugated linoleic acid. **European Food Research and Technology**, Heildelberg, v. 219, n. 6, p. 588-592, 2004.

JUSTO, O. R. et al. Avaliação do potencial antioxidante de extratos ativos de plantas obtidos por extração com fluido supercrítico. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 7, p. 1699-1705, 2008.

KANAKDANDE, D.; BHOSALE, R.; SINGHAL, R. S. Stability of cummin oleoresin microencapsulated in different combination of gum arabic, maltodextrin and modified starch. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 67, n. 4, p. 536-541, Feb. 2007.

KAWAI, K. et al. Effects of moisture content, molecular weight, and crystallinity on the glass transition temperature of inulin. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 83, n. 2, p. 934–939, 2011.

KRISHNAN, S.; KRISHIRSAGAR, A. C.; SINGHAL, S. The use of gum Arabic and modified starch in the microencapsulation of food flavor agent. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 62, n. 4, p. 309-315, Dec. 2005.

LEE, C. J. et al. The correlation between skin-care effects and phytochemical contents in Lamiaceae plants. **Food Chemistry**, Barking, v. 124, n. 3, p. 833–841, 2011.

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

MARIUTTI, L. R. B.; BRAGAGNOLO, N. Revisão: antioxidantes naturais da família Lamiaceae. Aplicação em produtos alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 10, n. 2, p. 96-103, abr./jun. 2007.

MARTIN, J. P.; BERMEJO, H. J. E. Genetic variation in the endemic and endangered *Rosmarinus tomentosus* Huber-Morath and Maire (Labiatae) using RAPD markers. **Heredity**, Edinburgh, v. 85, n. 5, p. 434–443, Nov. 2000.

MCCLEMENTS, D. J. et al. Structural design principles for delivery of bioactive components in nutraceuticals and functional foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 49, n. 6, p. 577-606, 2009.

NIETO, G. et al. Effects in ewe diet of rosemary by-product on lipid oxidation and the eating quality of cooked lamb under retail display conditions. **Food Chemistry**, Barking, v. 124, n. 4, p. 1423-1429, 2010.

NORI, M. A. Ingredientes e aditivos microencapsulados na indústria de alimentos. **Revista Engenharia de Alimentos**, São Paulo, v. 1, p. 33-34, set. 1996.

OKOH, O. O.; SADIMENKO, A. P.; AFOLAYAN, A. J. Comparative evaluation of the antibacterial activities of the essential oils of *Rosmarinus officinalis* L. obtained by hydrodistillation and solvent free microwave extraction methods. **Food Chemistry**, Barking, v. 120, n. 1, p. 308–312, 2010.

PENG, Z. et al. Effect of carriers on physicochemical properties, antioxidant activities and biological components of spray-dried purple sweet potato flours. **LWT - Food Science and Technology**, Oxford, v. 51, n. 1, p. 348-355, Apr. 2013.

REINECCIUS, G. A. Carbohydrates for flavor encapsulation. **Food Technology**, Chicago, v. 45, n. 3, p. 144–146, 1991.

REINECCIUS, G. A. Spray drying of food flavours. In: _____. **Flavour encapsulation**. G. A. REINECCIUS, G. A.; RISCH, S. J. (Ed.). Washington: American Chemical Society, 1988. p. 55–66.

REINECCIUS, T. A.; REINECCIUS, G.A.; PEPPARD, T. L. Utilization of β -Cyclodextrin for improved flavor retention in thermally processed foods. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 69, n. 1, p. 58-62, Jan. 2004.

ROBERFROID, M. **Inulin-type fructans**: functional food ingredients. Boca Raton: CRC, 2000.

ROBERT, P. et al. Acetylated starch and inulin as encapsulating agents of gallic acid and their release behaviour in a hydrophilic system. **Food Chemistry**, Barking, v. 134, v. 1, p.1-8, Sept. 2012.

ROCHA, G. A.; FÁVARO-TRINDADE, C. S.; GROSSO, C. R. F. Microencapsulation of lycopene by spray drying: characterization, stability and application of microcapsules. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 1, p. 37-42, Jan. 2012.

ROMANO, C. S. et al. Synergistic antioxidant and antibacterial activity of rosemary plus butylated derivatives. **Food Chemistry**, Barking, v. 115, n. 2, p. 456–461, 2009.

SACCHETTI, G. et al. Comparative evaluation of 11 essential oils of different origin as functional antioxidants, antibacterials and antimicrobials in foods. **Food Chemistry**, Barking, v. 91, n. 4, p. 621–632, 2005.

SANGUANSRI, P.; AUGUSTIN, M. A. Nanoscale materials development: a food industry perspective. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 17, n. 10, p. 547–556, 2006.

SARKAR, S. et al. Irradiation depolymerized guar gum as partial replacement of gum Arabic for microencapsulation of mint oil. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 90, n. 4, p. 1685–1694, 2012.

SHAHIDI, F.; HAN, X. Q. Encapsulation of food ingredients. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 33, n. 6, p. 501–547, 1993.

STEPHEN, A. M.; CHURMS, S. C. Gums and mucilages. In: STEPHEN, A. M. (Ed.). **Food polysaccharides and their applications**. New York: M. Dekker, 1995. 377 p.

SIMÕES, C. M. O.; SPITZER, V. Óleos voláteis. In: SIMÕES, C. M. O. et al. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. Porto Alegre: UFRGS, 1999. Cap. 18, p. 387-416.

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

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

SZENTE, L.; SZEJTLI, J. Cyclodextrins as food ingredients. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 15, n. 3-4, p. 137–142, 2004.

THIES, C. Microencapsulation: what it is and purpose. In: VILSTRUP, P. (Ed.). **Microencapsulation of food ingredients**. Surrey: Leatherhead, 2001. p. 1–29.

UEKAMA, K.; HIRAYAMA, F.; IRIE, T. Cyclodextrin as drug carrier systems. **Chemical Reviews**, Washington, v. 98, n. 5, p. 2045–2076, 1998.

WADA, T. et al. Physicochemical characterization and biological effects of inulin enzymatically synthesized from sucrose. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 4, p. 1246-1253, Feb. 2005.

WANG, Y. J.; WANG, L. Structures and properties of commercial maltodextrins from corn, potato, and rice starches. **Starch - Stärke**, v. 52, n. 8-9, p. 296-304, 2000.

WESSELINGH, J. A.; KIIL, S.; VIGILD, M. E. **Design and development of biological, chemical, food and pharmaceutical products**. West Sussex: J. Wiley & Sons, 2007. 297 p.

WILSON, N.; SHAH, N. P. Microencapsulation of vitamins. **ASEAN Food Journal**, v. 14, n. 1, p. 1-14, 2007.

ZANALONI, E. Uso de gelificantes y espesantes en heladería. **Heladeria Panaderia Latinoamericana**, Buenos Aires, v. 19, n. 107, p. 39-46, 1992.

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

**ARTIGO 1 Influence of spray drying operating conditions on
microencapsulated rosemary essential oil properties**

**Artigo publicado conforme norma da revista Ciência e Tecnologia de
Alimentos**

**INFLUENCE OF SPRAY DRYING OPERATING CONDITIONS ON
MICROENCAPSULATED ROSEMARY ESSENTIAL OIL PROPERTIES**

**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DA SECAGEM POR
ATOMIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE ÓLEO DE ALECRIM
MICROENCAPSULADO**

Abstract

Spray drying is an important method used by the food industry in the production of microencapsulated flavors to improve handling and dispersion properties. The objective of this study was to evaluate the influence of the process conditions on the properties of rosemary essential oil microencapsulated by spray drying using gum Arabic as encapsulant. The effects of the wall material concentration (10-30%), inlet air temperature (135-195 °C), and feed flow rate (0.5-1.0 L.h⁻¹) on the moisture content, hygroscopicity, wettability, solubility, bulk and tapped densities, particle density, flowability, and cohesiveness were evaluated using a 2³ central composite rotational experimental design. Moisture content, hygroscopicity and wettability were significantly affected by the three factors analyzed. Bulk density was positively influenced by the wall material concentration and negatively by the inlet air temperature. Particle density was influenced by the wall material concentration and the inlet air temperature variables, both in a negative manner. As for the solubility, tapped density, flowability, and cohesiveness, the models did not fit the data well. The results indicated that moderate wall material concentration (24%), low inlet air temperature (135 °C), and moderate feed flow rate (0.7 L.h⁻¹) are the best spray drying conditions.

Keywords: *spray dryer; gum Arabic; Rosmarinus officinalis.*

Resumo

A secagem por atomização é um importante método utilizado pela indústria de alimentos na produção de *flavors* microencapsulados, melhorando suas propriedades de manuseio e dispersão. O objetivo deste estudo foi avaliar a influência das condições de processo nas propriedades de óleo essencial de alecrim microencapsulado por secagem por atomização, utilizando-se goma Arábica como agente encapsulante. Os efeitos da concentração de material de parede (10% a 30%), temperatura de entrada do ar (135-195 °C) e vazão de alimentação (0.5-1.0 L.h⁻¹) na umidade, higroscopicidade, molhabilidade, solubilidade, densidades de leito e compactada, densidade de partícula, e fluidez e coesividade foram avaliados por meio de um delineamento experimental composto central rotacional 2³. A umidade, higroscopicidade e molhabilidade foram afetadas significativamente pelos três fatores analisados. A densidade de leito foi influenciada positivamente pela concentração de material de parede e negativamente pela temperatura do ar de entrada. Já a densidade de partícula foi influenciada pelas variáveis concentração de material de parede e temperatura do ar de entrada, ambas de forma negativa. Para a solubilidade, densidade compactada, fluidez e coesividade, os modelos não apresentaram bons ajustes para a variação dos dados. Os resultados indicaram que uma moderada concentração de material de parede (24%), baixa temperatura de entrada do ar (135 °C) e moderada vazão de alimentação (0,7 L.h⁻¹) foram as melhores condições para o processo de secagem por atomização.

Palavras-chave: *secador por atomização; goma Arábica; Rosmarinus officinalis.*

1 Introduction

Spray drying, a leading technology in the food industry, is the most commonly used microencapsulation method for food ingredients (REINECCIUS, 2006). This technique is a well-known process suitable for drying materials due to the very short heat contact time and the high rate of evaporation resulting in high quality, stable, functional, and low moisture content products (YOUSEFI; EMAM-DJOMEH; MOUSAVI, 2011; SARALA et al., 2012).

A vast majority of the flavor compounds used in the food industry are mainly in the liquid form at room temperature. Microencapsulation can potentially offer numerous benefits to the food ingredients being encapsulated. Handling and flow properties can be improved by converting a liquid to solid encapsulated form. The microencapsulation procedure protects hygroscopic materials from moisture and maintain the stability of ingredients that are volatile or sensitive to heat, light, or oxidation (JAFARI et al., 2008).

Essential oils are slightly soluble in water and impart their odor and taste to the water. They contain terpenes, alcohols, esters, aldehydes, ketones, phenols, ethers, and other minor compounds (PARRIS; COOKE; HICKS, 2005). *Rosmarinus officinalis* L. (Lamiaceae), commonly known as rosemary, of the family Labiatae, is an aromatic shrub cultivated mainly in Mediterranean countries, such as Spain, Morocco, Tunisia, France, and Italy (FLAMINI et al., 2002).

The physical properties of the microencapsulated essential oil related to its ease of dispersion in an aqueous solution include moisture content, bulk density, particle density and respective particle porosity, and the instantanization properties (wetting, dispersibility, and solubility). These properties are influenced by the nature of the feed (solids content, viscosity, and temperature),

type of spray dryer, operating speed and pressure, and inlet and outlet air temperatures (FINNEY; BUFFO; REINECCIUS, 2002; ABADIO et al., 2004; YOUSEFI; EMAM-DJOMEH; MOUSAVI, 2011).

Numerous materials, such as wall materials (encapsulating agents), are available for spray drying microencapsulation of food flavors (JAFARI et al., 2008; YANG; XIAO; DING, 2009). Gum Arabic is used by the flavor industry in spray drying applications protecting the core material from oxidation and volatilization (SHAIKH; BHOSALE; SINGHAL, 2006). Moreover, it exhibits high solubility and low viscosity in aqueous solution when compared to other hydrocolloid gums (WILLIAMS; PHILLIPS, 2000), which facilitates the spray drying process. The objective of this study was to evaluate the influence of spray drying operational conditions on the properties of microencapsulated rosemary essential oil.

2 Materials and methods

2.1 Materials

Rosemary (*Rosmarinus officinalis* Leaf Oil) essential oil (Ferquima Ind. e Com. Ltda, Vargem Grande Paulista, Brazil), originating from Tunisia, was used as the core material. Gum Arabic (Colloides Naturels Brasil, São Paulo, Brazil) was used as wall material.

2.2 Preparation of emulsions

Gum Arabic solution was prepared by dissolving gum Arabic in distilled water. It was prepared on the day before emulsification and kept overnight at room temperature to ensure a full saturation of the polymer molecules. Rosemary essential oil was progressively added to the wall material solution

while stirring at 3.500 rpm for 10 minutes using a rotor-stator blender (Ultra-Turrax IKA T18 basic, Wilmington, USA). Wall material concentration varied according to the experimental design (10- 30%). The emulsion was used as the feeding liquid in the spray drying process. For each treatment, about 1000 mL of sample was prepared for the production of the encapsulated powders. The mass ratio of rosemary essential oil to wall material was 1:4 (w/w).

2.3 Microencapsulation by spray drying

The emulsions were dried using a spray drier (model MSD 1.0; Labmaq do Brasil, Ribeirão Preto, Brazil) equipped with a two-fluid nozzle atomizer. Inlet air temperatures (135-195 °C) and feed flow rates (0.5-1.0 L.h⁻¹) were varied, and drying air flow was kept at 40 L.min⁻¹. The dried powders were collected and stored in opaque, air tight containers at 4 °C while waiting for further analysis. All the measurements were conducted in triplicate.

2.4 Experimental design

A rotatable central composite design was used to perform the tests for the microencapsulation of rosemary essential oil, considering three factors (independent variables): wall material concentration (10-30%), inlet air temperature (135-195 °C) and feed flow rate (0.5-1.0 L.h⁻¹). Three levels of each variable and four repetitions at the center point, giving a total of 18 combinations (Table 1), were considered in this study.

Table 1. Experimental design for the spray drying assays.

Assay no.	Coded variables			Process variables		
	X ₁	X ₂	X ₃	Wall material (%)	Inlet air temperature (°C)	Feed flow rate (L.h ⁻¹)
1	-1.00	-1.00	-1.00	14.05	147	0.60
2	-1.00	-1.00	1.00	14.05	147	0.90
3	-1.00	1.00	-1.00	14.05	183	0.60
4	-1.00	1.00	1.00	14.05	183	0.90
5	1.00	-1.00	-1.00	25.95	147	0.60
6	1.00	-1.00	1.00	25.95	147	0.90
7	1.00	1.00	-1.00	25.95	183	0.60
8	1.00	1.00	1.00	25.95	183	0.90
9	-1.68	0.00	0.00	10.00	165	0.75
10	1.68	0.00	0.00	30.00	165	0.75
11	0.00	-1.68	0.00	20.00	135	0.75
12	0.00	1.68	0.00	20.00	195	0.75
13	0.00	0.00	-1.68	20.00	165	0.50
14	0.00	0.00	1.68	20.00	165	1.00
15	0.00	0.00	0.00	20.00	165	0.75
16	0.00	0.00	0.00	20.00	165	0.75
17	0.00	0.00	0.00	20.00	165	0.75
18	0.00	0.00	0.00	20.00	165	0.75

Regression models were evaluated for the following variables: moisture content, hygroscopicity, wettability, solubility, bulk and tapped densities, particle density, bulk porosity, flowability and cohesiveness (BARROS-NETO; SCARMINO; BRUNS, 2010). Some nonsignificant terms were eliminated, and the resulting equations were tested for adequacy and fit by the analysis of variance (ANOVA). The optimum conditions for the microencapsulation of rosemary essential oil were determined by analyzing the results of variables that were significantly affected by spray drying conditions, using Response Desirability Profiling from STATISTICA version 8.0 software (Stat Soft. Inc., Tulsa, USA), according to methodology described by Derringer and Suich (1980).

2.5 Characterization of the microcapsules

Moisture content

The moisture content of the powders was determined by the AOAC (ASSOCIATION..., 2007) method. The powder weight loss percentage (%) after oven-drying at 105 °C until a constant weight was obtained, and moisture content (%) was calculated.

Hygroscopicity

Hygroscopicity was determined according to the method proposed by Cai and Corke (2000) with some modifications. The powder samples of each treatment were (approximately 1 g) placed in a container with saturated NaCl solution (75.29% RH) at 25 °C. After one week, the samples were weighed, and hygroscopicity was expressed as g of adsorbed moisture per 100 g dry solids (g/100 g).

Wettability

Wettability of the powders was determined using the method of Fuchs et al. (2006) with some modifications. The powder samples (0.1 g) were sprinkled over the surface of 100 mL of distilled water at 20 °C without agitation. The time it took until the last powder particles submerge was recorded and used for a relative comparison of the extent of wettability between the samples.

Solubility

The solubility of the powders was evaluated according to the method proposed by Cano-Chauca et al. (2005) with modifications. The powders were weighed (1 g) and stirred in 25 mL of distilled water for 5 min using a blender. The solution was then centrifuged at 3000×g for 10 min. An aliquot of 20 mL of

the supernatant was transferred to pre-weighed Petri dishes and oven-dried at 105 °C overnight. Solubility (%) was calculated as the percentage of dried supernatant in relation to the amount of powder originally added (1.0 g).

Bulk and tapped densities

The powders were gently loaded into a 100 mL tared graduated cylinder to the 100 mL mark and weighed. The volume read directly from the cylinder was then used to calculate the bulk density (ρ_{bulk}) according to the relationship: mass/volume (JINAPONG; SUPHANTHARIKA; JAMNONG, 2008). For tapped density (ρ_{tapped}), approximately 5 g of powder was freely poured into a 25 mL graduated glass cylinder, and the samples were repeatedly tapped manually by lifting and dropping the cylinder under its own weight at a vertical distance of 10 cm until negligible difference in volume between succeeding measurements was observed. Given the mass m and the apparent (tapped) volume V of the powder, the powder tapped density was computed as m/V ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) (GOULA; ADAMOPOULUS, 2008).

Particle density

The particle densities of the powders were calculated by adopting the pycnometer method. An amount of 2.5 ± 0.04 g of each treatment was placed in an empty liquid pycnometer (25 mL) and filled with a measured volume of toluene. Particle density is the total particle weight divided by its total volume. Toluene was used because of its ability to penetrate the finest external pores connected to the surface of the material without dissolving the material (KROKIDA; MAROULIS, 2001).

Bulk porosity

Bulk porosity (ϵ) of the powder samples was calculated using the relationship between the tapped (ρ_{tapped}) and particle densities (ρ_{particle}) of the powders (Equation 1) (JINAPONG; SUPHANTHARIKA; JAMNONG, 2008) and expressed as percentage, as follows:

$$\epsilon = \frac{(\rho_{\text{particle}} - \rho_{\text{tapped}})}{\rho_{\text{particle}}} \times 100$$

(1)

Flowability and cohesiveness

Flowability and cohesiveness of the powders were evaluated in terms of Carr index (CI) and Hausner ratio (HR), respectively (JINAPONG; SUPHANTHARIKA; JAMNONG, 2008). Both CI and HR were calculated from the bulk (ρ_{bulk}) and tapped (ρ_{tapped}) densities of the powders using Equations 2 and 3 as follows:

$$\text{CI} = \frac{(\rho_{\text{tapped}} - \rho_{\text{bulk}})}{\rho_{\text{tapped}}} \times 100$$

(2)

$$\text{HR} = \frac{\rho_{\text{tapped}}}{\rho_{\text{bulk}}}$$

(3)

3 Results and discussion*3.1 Response surface analysis*

Table 2 shows the regression coefficients for the coded second-order polynomial equation, the F values, and the determination coefficients (R^2). Some non-significant terms were eliminated, and the resulting equations were tested for adequacy and fitness by the analysis of variance (ANOVA). The fitted models were suitable, showing significant regression, low residual values, no lack of fit, and satisfactory determination coefficients.

Table 2. Coded second-order regression coefficients for significant responses.

Coefficient	Moisture content (%)	Hygroscopicity (%)	Wettability (s)	Bulk density (g.mL ⁻¹)	Particle density (g.mL ⁻¹)
β_0	2.20**	16.67**	217.36**	0.31**	1.13**
β_1	-0.34**	- ns	49.41**	0.018**	-0.054**
β_{11}	-0.40**	0.61**	44.56**	- ns	- ns
β_2	-0.61**	0.81**	- ns	-0.02**	-0.068**
β_{22}	- ns	- ns	- ns	- ns	- ns
β_3	0.35**	-0.42**	- ns	- ns	- ns
β_{33}	- ns	0.27*	- ns	- ns	- ns
β_{12}	- ns	- ns	49.63**	- ns	- ns
β_{13}	- ns	- ns	33.88*	- ns	- ns
β_{23}	- ns	- ns	31.88*	0.013**	- ns
$F_{\text{calculated}}$	11.53	17.54	8.04	29.21	19.72
$F_{\text{tabulated}} (0,05)$	3.18	3.18	3.11	3.34	3.68
R^2	0.78	0.84	0.77	0.86	0.72

ns: nonsignificant ($p > 0.05$). **Significant at 5% probability. *Significant at 10% probability.

3.2 Moisture content

The moisture of the microcapsules (Figure 1) varied from 0.26 to 3.16%. The moisture values were close to those obtained in studies on spray drying of essential oils (1.70-4.16%) (ADAMIEC; KALEMBA, 2006) and d-limonene (1.20-2.70%) (JAFARI; HE; BHANDARI, 2007). The variable that presented higher influence on the particle moisture was the inlet air temperature. That effect of the temperature was also verified by Finney, Buffo and Reineccius (2002) and Ersus and Yurdagel (2007) in spray microencapsulation studies on orange oil and anthocyanin pigments, respectively. It was also verified that with the air drying temperature increase and flow rate decrease, the moisture content of the powder decreased. However, under high feed rates, the amount of microcapsule water increased, considering the same temperature and same amount of wall material. This occurs because, due to the high amount of product to be dried, the contact time of the emulsion with the drying air is not enough to cause the evaporation of all of the water. The moisture of the powders increased with the elevation of the gum Arabic concentration since the molecules of this carrier agent are large, they hindered water molecule diffusion during the spray drying process. Furthermore, an increase in the encapsulating agent concentrations results in a decrease in the time to form the particle shell (TONON; GROSSO; HUBINGER, 2011) hindering water diffusion during the drying process.

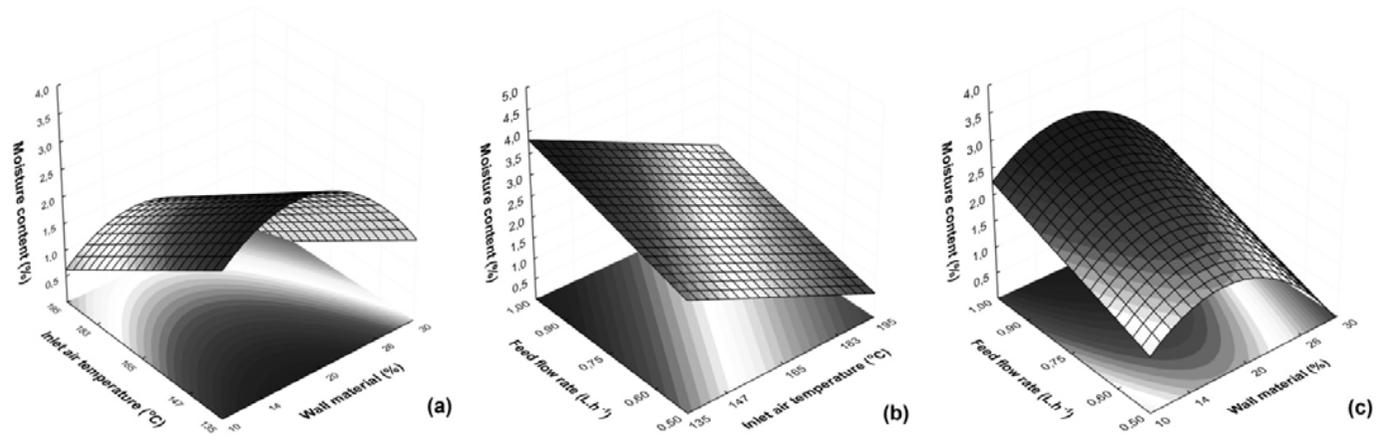


Figure 1. Response surfaces for moisture content (%): a) feed flow rate: 0.75 L.h⁻¹; b) wall material: 20%; c) inlet air temperature: 165°C.

3.3 Hygroscopicity

The absorption of water is an important factor for powder reconstitution since it can lead to caking reducing dispersibility. The values obtained for hygroscopicity (Figure 2) varied from 15.87 to 18.90%, and they were influenced significantly by all of the independent variables. The quadratic term of the wall material concentration had a positive effect, and a minimum value of hygroscopicity of gum Arabic at concentration around 20% was estimated. The increase in the concentration of gum Arabic starting from 10% promoted a decrease in the hygroscopicity; however, at very high values the water absorption increased again. This fact can be attributed to the hygroscopic nature of the gum Arabic. The inlet air temperature was the variable that most influenced the hygroscopicity of the powders, and lower hygroscopicity values were obtained when the lowest temperatures were used, which can be explained by the fact that the powders produced under these conditions have higher moisture content and consequently lower water concentration gradient between the product and the atmosphere. Similar behavior have been found for the microencapsulation of coffee oil by spray drying using gum Arabic as the encapsulant (FRASCARELI et al., 2012). The flow rate affected moisture content and consequently the hygroscopicity of the powders in an opposite manner to that of the temperature, and an increase in the flow rate caused hygroscopicity reduction.

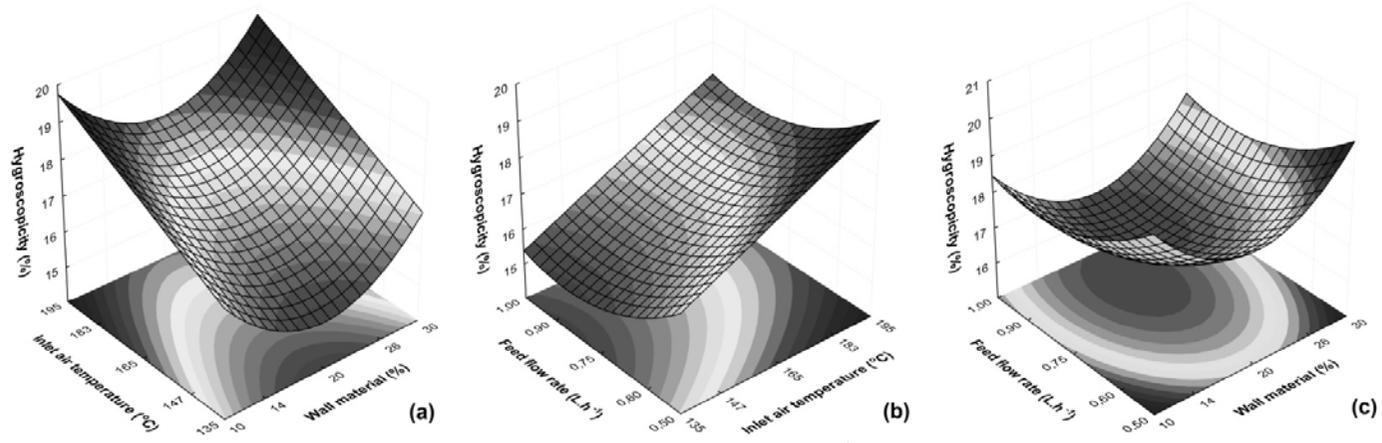


Figure 2. Response surfaces for hygroscopicity (%): a) feed flow rate: 0.75 L.h⁻¹; b) wall material: 20%; c) inlet air temperature: 165 °C.

3.4 Wettability

The wettability is characterized as the rehydration ability of a powder in water. The capacity of the microcapsules to mix with water is one of the most important reconstitution properties (BAE; LEE, 2008). In the present study (Figure 3), the time it took the powders to become totally wet varied from 155 to 481 seconds. Values close to these were found by Jinapong, Suphantharika and Jamnong (2008) and Favaro-Trindade et al. (2010) in studies on the production of soy milk instant powder and hydrolyzed casein, respectively. The concentration of wall material and the interaction of wall material and temperature were the variables that most influenced this property values. The longest particle instantanization times occurred at higher inlet air temperature and carrier agent concentration. This fact can be explained due to the lower moisture content of the powders obtained under these conditions. Caking, which usually occurs in powders with higher moisture, can contribute to wettability since the liquid penetrates into the pores more easily (BUFFO et al., 2002). A caked product allows the larger particles to settle to the bottom and disperse more easily in water (GHOSAL; INDIRA; BHATTACHARYA, 2010).

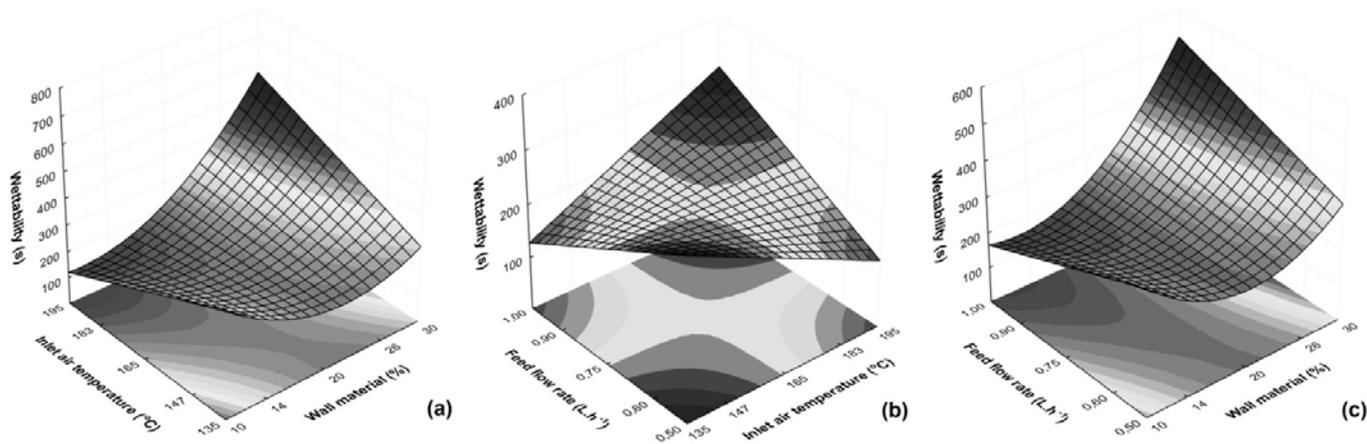


Figure 3. Response surfaces for wettability (%): a) feed flow rate: 0.75 L.h⁻¹; b) wall material: 20%; c) inlet air temperature: 165 °C.

3.5 Solubility

The variables under study did not present significant effects ($p > 0.05$) on the solubility of the powders. Other results reported in the literature do not show statistical differences under different drying conditions for this reconstitution property either (SOUSA et al., 2008; KHA; NGUYEN; ROACH, 2010). Probably the microcapsules did not show difference in this parameter because the solubility is strongly influenced by the carrier type (YOUSEFI; EMAM-DJOMEH; MOUSAVI, 2011), which was not investigated in the present study. It can be observed that all particles were relatively soluble in spite of the hydrophobic nature of the encapsulate, with results varying from 55.75 to 67.75%. Ahmed et al. (2010), in a study on encapsulation of purple sweet potato by spray drying, found solubility values ranging from 40.24 to 56.95%. Several reports attribute superior properties to other carrier agents related to water solubility, such as maltodextrin (GRABOWSKI; TRUONG; DAUBERT, 2006; GOULA; AMOPOULOUS, 2010).

3.6 Bulk and tapped densities

The bulk density was influenced positively by the wall material concentration and negatively by the inlet air temperature, flow rate, and air temperature interaction. The values of this response varied from 0.25 to 0.36 g.mL^{-1} (Figure 4). Values close to these were obtained in the encapsulation of vegetable oil by spray drying (0.32-0.34 g.mL^{-1}) (TURCHIULI et al., 2005) in the production of soy milk powders (0.21-0.22 g.mL^{-1}), (JINAPONG; SUPHANTHARIKA; JAMNONG, 2008) and in the microencapsulation of oregano essential oil (0.34-0.45 g.mL^{-1}) (BOTREL et al., 2012). It was verified that density decreased with the increase in the inlet air temperature. This result was also found by Souza et al. (2009) and Goula and Adamopoulos (2008). At high temperatures, the evaporation rates are faster and consequently the dry

product has a more porous structure. The increase in the drying air temperature usually causes a decrease in the apparent density since there is a greater tendency to hollow particle formation (WALTON, 2000). However, at high encapsulant concentrations, there was an increase in the bulk density of the rosemary essential oil microcapsules. The heavier material accommodates itself more easily in the spaces among the particles, resulting in higher density (TONON; BRABET; HUBINGER, 2010).

Tapped density is an important factor related to packaging, transport, and commercialization of powders; thus, this value can be useful in terms of weight and amount of material that will fit into a container (FINNEY; BUFFO; REINECCIUS, 2002). A high density dry product can be stored in smaller containers in comparison with a low density product (QUISPE-CONDORI; SALDAÑA; TEMELLI, 2011). This property was significantly influenced by the temperature variable only ($p < 0.05$), presenting a negative linear effect. However, the model did not fit the data well. The results obtained varied between 0.41 and 0.52 g.mL⁻¹. Bae and Lee (2008) and Finney, Buffo and Reineccius (2002) found similar values, 0.25-0.28 g.mL⁻¹ and 0.48-0.65 g.mL⁻¹, for the tapped densities of avocado oil and orange essential oil, respectively. The lowest density was observed with the increase in the drying temperature. Such a fact is in agreement with the results of other studies (CAI; CORKE, 2000; CHEGINI; GHOBADIAN, 2007). At very high temperatures, the drying process is conducted very fast resulting in larger expansion of the droplets and therefore lower powder density (WALTON, 2000).

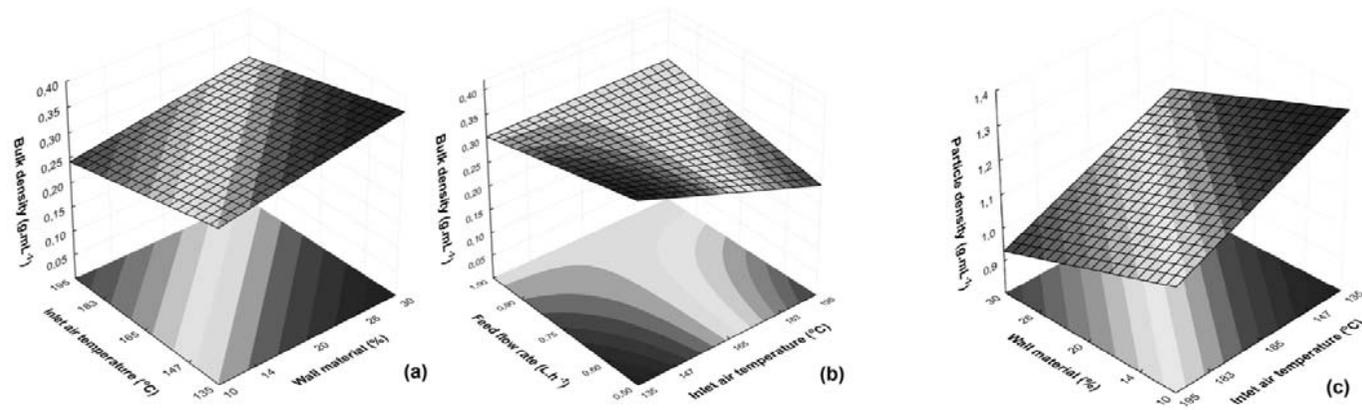


Figure 4. Response surfaces for bulk density (g.mL^{-1}): a) feed flow rate: 0.75 L.h^{-1} ; b) wall material: 20%; c) and for the particle density (g.mL^{-1}): feed flow rate: 0.75 L.h^{-1} .

3.7 Particle density

Particle density was influenced by the concentration of wall material and inlet air temperature variables, both in a negative manner (Figure 4). Particle density varied from 0.97 to 1.27 g.mL⁻¹. In studies on flavor atomization, the values found were in the range from 0.93 to 1.19 g.mL⁻¹ (FINNEY; BUFFO; REINECCIUS, 2002) and 0.74 to 0.92 g.mL⁻¹ (BOTREL et al., 2012). It can be influenced by the drying air temperature, size of the produced particles, spraying conditions, and feed emulsion (nature of the encapsulate and solid contents). Particle density can also decrease due to steam formation in the drying droplet causing the expansion of the particle whose dimensions become fixed even with the continuity of the drying process (FINNEY; BUFFO; REINECCIUS, 2002). Abadio et al. (2004) also found that with the increase in the encapsulant concentration there was a decrease in the true density of the microcapsules of pineapple juice, probably due to the lower moisture content.

3.8 Porosity

Another property of fundamental importance in food processing operations is porosity. It plays an important role in the reconstitution of dry products controlling the rehydration speed (KROKIDA; ZOGZAS; MAROULIS, 1997). The porosity of the powders was influenced significantly only by the wall material concentration variable ($p < 0.05$), presenting a negative linear effect. However, the model did not fit the data well. The values found varied from 52.83 to 65.70%. In the study conducted by Souza et al. (2009), the values found for the porosity of spray-dried tomato pulp were 50-59%. Jinapong, Supphantharika and Jamnong (2008) found porosity values of 70.02-74.47% for soy milk powders obtained by atomization.

3.9 Flowability and cohesiveness

Quality control parameters for microcapsules such as Carr Index and Hausner ratio, which evaluate the flow of the powders, should be considered (FITZPATRICK, 2005). The indexes of the powders produced in this study were influenced significantly only by the temperature variable ($p < 0.05$), with a negative linear effect, and by the interaction of the inlet air temperature and flow rate ($p < 0.05$). The model did not predict data variations. The Carr index values varied from 23.09 to 40.22%. The rosemary essential oil microcapsules presented bad and fair flowability. In the study of Fuchs et al. (2006) on vegetable oil, a value of 44% was found for the powders produced by spray and Jinapong, Suphantharika and Jamnong (2008) obtained values varying from 32 to 40% for atomized soy milk. This property, poor for these powders, can be related to the size of the microcapsules since smaller particles can lead to a high surface area per mass unit. The presence of high contact surface area among particles enables higher cohesion and attrition force formation that lead to flow resistance (FITZPATRICK et al., 2004; FITZPATRICK, 2005). Furthermore, the powders obtained in this study, using an encapsulate of hydrophobic nature, can lead to low flow. The composition of the surface of the powder particles plays an important role in this property because flowability involves overcoming the surface interactions among the particles (FITZPATRICK et al., 2004). A high Hausner ratio means that the powder is more cohesive and less capable of flowing freely. The data obtained for this ratio varied from 1.30 to 1.67; therefore, the microcapsules produced can be classified from intermediate to high. In a study on linseed oil microencapsulated by spray drying, Quispe-Condori, Saldaña and Temelli (2011) found values for this ratio that varied from 1.51-1.77.

3.10 Response optimization

For the microencapsulation of rosemary essential oil, optimum condition was maintained based on hygroscopicity, wettability, particle density, and bulk density results. These variables were significantly affected by the spray drying conditions. In spite of being significant, moisture content was not used based on the low values found (below 3.16%). Lower hygroscopicity, lower time for wettability, and higher particle and bulk density values were considered when defining the optimum conditions in this study. According to the results of response surface methodology, the combination of 24% wall material concentration, 135 °C inlet air temperature, and 0.7 L.h⁻¹ feed flow rate was found to provide the best results. Under these conditions, predicted values for hygroscopicity, wettability, particle density, and bulk density of 15.9%, 214 seconds, 1.23 g.mL⁻¹ and 0.36 g.mL⁻¹ were found, respectively.

4 Conclusions

The use of higher temperatures and low feed flow rate contributed to the decrease of particle moisture content and, in general, it was related to the variation of the hygroscopicity and wettability of the powders. These spray drying conditions led to a reduction in wetting time and hygroscopicity. Higher bulk densities were obtained with the use of low temperature and high wall material concentration. Particle density was lower at high inlet air temperatures and with low gum Arabic concentrations. The combination of 24% wall material concentration, 135 °C inlet air temperature, and 0.7 L.h⁻¹ feed flow rate was found to provide the best results.

Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support provided by FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais, Brazil).

References

- ABADIO, F. D. B. et al. Physical properties of powdered pineapple (*Ananas comosus*) juice-effect of malt dextrin concentration and atomization speed. **Journal of Food Engineering**, v. 64, n. 3, p. 285-287, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2003.10.010>
- ADAMIEC, J.; KALEMBA, D. Analysis of microencapsulation ability of essential oils during spray drying. **Drying Technology**, v. 24, n. 9, p. 1127-1132, 2006. <http://dx.doi.org/10.1080/07373930600778288>
- AHMED, M. et al. Encapsulation by spray drying of bioactive components, physicochemical and morphological properties from purple sweet potato. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 9, p. 1307-1312, 2010.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS – AOAC. **Official methods of analysis**. 17th ed. Maryland: AOAC, 2007.
- BAE, K. E.; LEE, S. J. Microencapsulation of avocado oil by spray drying using whey protein and maltodextrin. **Journal of Microencapsulation**, v. 25, n. 8, p. 549-560, 2008. PMID:18465295. <http://dx.doi.org/10.1080/02652040802075682>
- BARROS-NETO, B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. PMCID:2992189.
- BOTREL, D. A. et al. Evaluation of spray drying conditions on properties of microencapsulated oregano essential oil. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 11, p. 2289-2296, 2012. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2012.03100.x>
- BUFFO, R. A. et al. Effects of agglomeration on the properties of spray-dried encapsulated flavors. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 17, n. 4, p. 292-299, 2002. <http://dx.doi.org/10.1002/ffj.1098>

- CAI, Y. Z.; CORKE, H. Production and properties of spray-dried *Amaranthus* betacyanin pigments. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 7, p. 1248-125, 2000. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2000.tb10273.x>
- CANO-CHAUCA, M. et al. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 6, n. 4, p. 420-428, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2005.05.003>
- CHEGINI, G. R.; GHOBADIAN, B. Spray dryer parameters for fruit juice drying. **World Journal of Agricultural Sciences**, v. 3, n. 2, p. 230-236, 2007.
- DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 214-219, 1980.
- ERSUS, S.; YURDAGEL, U. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* L.) by spray drier. **Journal of Food Engineering**, v. 80, n. 3, p. 805-812, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.07.009>
- FAVARO-TRINDADE, C. S. et al. The use of spray drying technology to reduce bitter taste of casein hydrolysate. **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 4, p. 336-340, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.10.012>
- FINNEY, J.; BUFFO, R.; REINECCIUS, G. A. Effects of Type of Atomization and Processing Temperatures on the Physical Properties and Stability of Spray-Dried Flavors. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 3, p. 1108-1114, 2002. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb09461.x>
- FITZPATRICK, J. J. Food powder flowability. In: ONWULATA, C. (Ed.). **Encapsulated and powdered foods**. Boca Raton: CRC Press, 2005. p. 247-260. PMCid:1463120. <http://dx.doi.org/10.1201/9781420028300.ch10>

- FITZPATRICK, J. J. et al. Effect of powder properties and storage conditions on the flowability of milk powders with different fat contents. **Journal of Food Engineering**, v. 64, n. 4, p. 435-444, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2003.11.011>
- FLAMINI, G. et al. Main agronomic-productive characteristics of two ecotypes of *Rosmarinus officinalis* L. and chemical composition of their essential oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 12, p. 3512-3517, 2002. PMID:12033820. <http://dx.doi.org/10.1021/jf011138j>
- FRASCARELI, E. C. et al. Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying. **Food and Bioprocess Technology**, v. 90, n. 3, p. 413-424, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2011.12.002>
- FUCHS, M. et al. Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidised bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 1, p. 27-35, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.03.047>
- GHOSAL, S.; INDIRA, T. N.; BHATTACHARYA, S. Agglomeration of a model food powder: Effect of maltodextrin and gum Arabic dispersions on flow behavior and compacted mass. **Journal of Food Engineering**, v. 96, p. 222-228, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.07.016>
- GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G. Effect of maltodextrin addition during spray drying of tomato pulp in dehumidified air: I. Powder properties. **Drying Technology**, v. 26, n. 6, p. 726-737, 2008. <http://dx.doi.org/10.1080/07373930802046377>
- GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G. A new technique for spray drying orange juice concentrate. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, n. 2, p. 342-351, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2009.12.001>

- GRABOWSKI, J. A.; TRUONG, V. D.; DAUBERT, C. R. Spray-drying of amylase hydrolyzed sweetpotato puree and physicochemical properties of powder. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 5, 209-217, 2006. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1750-3841.2006.00036.x>
- JAFARI, S. M. et al. Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying. **Drying Technology**, v. 26, n. 7, p. 816-835, 2008. <http://dx.doi.org/10.1080/07373930802135972>
- JAFARI, S. M.; HE, Y.; BHANDARI, B. Encapsulation of nanoparticles of d-Limonene by spray drying: role of emulsifiers and emulsifying techniques. **Drying Technology**, v. 25, n. 6, p. 1079-1089, 2007. <http://dx.doi.org/10.1080/07373930701396758>
- JINAPONG, N.; SUPHANTHARIKA, M.; JAMNONG, P. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, v. 84, n. 2, p. 194-205, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.04.032>
- KHA, T. C.; NGUYEN, M. H.; ROACH, P. D. Effect of spray drying conditions on the physicochemical and antioxidant properties of the Gac (*Momordica cochinchinensis*) fruit aril powder. **Journal of Food Engineering**, v. 98, n. 3, p. 385-392, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.01.016>
- KROKIDA, M. K.; MAROULIS, Z. B. Structural properties of dehydrated products during rehydration. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 36, n. 5, p. 529-538, 2001. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2621.2001.00483.x>
- KROKIDA, M. K.; ZOGZAS, N. P.; MAROULIS, Z. B. Modelling shrinkage and porosity during vacuum dehydration. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 32, p. 445-458, 1997. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.1997.tb02119.x>

- PARRIS, N.; COOKE, P. H.; HICKS, K. V. Encapsulation of essential oils in zein nanospherical particles. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 12, p. 4788-4792, 2005. PMID:15941317. <http://dx.doi.org/10.1021/jf040492p>
- QUISPE-CONDORI, S.; SALDAÑA, M. D. A.; TEMELLI, F. Microencapsulation of flax oil with zein using spray and freeze drying. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 9, p. 1880-1887, 2011.
- REINECCIUS, G. **Flavor Chemistry and Technology**. 2nd ed. New York: CRC Press, 2006. 489 p.
- SARALA, M. et al. Spray drying of *Tinospora cordifolia* leaf and stem extract and evaluation of antioxidant activity. **Journal of Food Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 119-122, 2012. <http://dx.doi.org/10.1007/s13197-011-0364-6>
- SHAIKH, J.; BHOSALE, R.; SINGHAL, R. Microencapsulation of black pepper oleoresin. **Food Chemistry**, v. 94, n. 1, p. 105-110, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.10.056>
- SOUSA, A. S. et al. Spray-dried tomato powder: reconstitution properties and colour. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 51, n. 4, p. 807-814, 2008. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-89132008000400019>
- SOUZA, A. S. et al. Influence of spray drying conditions on the physical properties of dried pulp tomato. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 291-294, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612009000200008>
- TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Anthocyanin stability and antioxidant activity of spray-dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice produced with different carrier agents. **Food Research International**, v. 43, p. 907-914, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2009.12.013>

- TONON, R. V.; GROSSO, C. R. F.; HUBINGER, M. D. Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying. **Food Research International**, v. 44, n. 1, p. 282-289, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2010.10.018>
- TURCHIULI, C. et al. Oil encapsulation by spray drying and fluidized bed agglomeration. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 6, n. 1, p. 29-35, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2004.11.005>
- WALTON, D. E. The morphology of spray-dried particles a qualitative view. **Drying Technology**, v. 18, n. 9, p. 1943-1986, 2000. <http://dx.doi.org/10.1080/07373930008917822>
- WILLIAMS, P. A.; PHILLIPS, G. O. Gum Arabic. In: PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. (Eds.). **Handbook of hydrocolloids**. Cambridge: CRC Press, 2000. p. 155-168.
- YANG, J.; XIAO, J.; DING, L. An investigation into the application of konjac glucomannan as a flavor encapsulant. **European Food Research and Technology**, v. 229, n. 3, p. 467-47, 2009. <http://dx.doi.org/10.1007/s00217-009-1084-2>
- YOUSEFI, S.; EMAM-DJOMEH, Z.; MOUSAVI, S. M. Effect of carrier type and spray drying on the physicochemical properties of powdered and reconstituted pomegranate juice (*Punica Granatum* L.). **Journal of Food Science and Technology**, v. 48, n. 6, p. 677-684, 2011. <http://dx.doi.org/10.1007/s13197-010-0195-x>

ARTIGO 2 Microencapsulation of rosemary essential oil: characterization of particles

**Artigo aceito para publicação conforme norma da revista Drying
Technology**

MICROENCAPSULATION OF ROSEMARY ESSENTIAL OIL: CHARACTERIZATION OF PARTICLES

ABSTRACT

This study evaluated the influence of wall material concentration (10%-30%), inlet temperature (135-195°C) and feed rate (0.5-1.0L.h⁻¹) on the properties of rosemary oil microencapsulated by spray-drying, with gum arabic as carrier. Powder recovery, surface oil, oil retention and hygroscopicity varied from 17.25%-33.96%, 0.03%-0.15%, 7.15%-47.57%, and 15.87%-18.90%, respectively. The optimized conditions were determined to be a wall material concentration of 19.3%, an inlet air temperature of 171°C and a feed flow rate of 0.92L.h⁻¹. At this condition, particles presented no fissures and the compositions of pure and microencapsulated oil were similar. The sorption isotherms could be described by the GAB model.

Keywords: Gum arabic; Spray-drying; Encapsulation efficiency; Response surface methodology, Flavor

INTRODUCTION

Essential oils are natural products extracted from plants. The essential oil of *Rosmarinus officinalis* L. is usually isolated from fresh leaves by traditional hydrodistillation or organic solvent extraction. Flavors are complex mixtures of volatile substances and labile components whose sensory perception can be changed as a result of oxidation, chemical interactions or volatilization.^[1] These chemical components are sensitive to moisture, oxygen, and heat.^[2,3]

The stability of essential oils can be increased by using microencapsulation. The process of microencapsulation consists of the formation of a multicomponent structure in the form of microparticles

consisting, in general, of two substances: the core material and the encapsulant. Various properties of active materials can be changed by encapsulation, and the handling and flow properties can be improved by converting a liquid to a powdered encapsulated form. Among various flavor encapsulation techniques, spray-drying is the most commonly used process.^[4]

The main purposes of microencapsulation are to protect sensitive components, such as volatile and labile flavors, in solid carriers; to reduce evaporation; to promote easier handling; and to control the release of the encapsulated material during storage and in applications.^[5,6] Successful encapsulation of flavors and oils should result in an encapsulated powder with both minimum surface oil content on the powder particles and maximum retention of the core material, particularly volatiles, inside the particles.^[7] Another important application of microencapsulation in the food industry is the conversion of liquid flavors to dry powders, providing the convenience with reduced volatility and can be used in many different finished products.^[7-9]

Gum arabic, a natural hydrocolloid exudates from acacia trees, is the most common ingredient for spray drying encapsulation of flavors.^[8] It is described as a highly branched arabinogalactan-protein,^[10] presenting a main chain formed of D-galactopyranose units joined by β -D-glycosidic bonds (1 \rightarrow 3).^[11] Both protein and polysaccharide moieties are fundamental to the functional properties of this polysaccharide: it provides a macromolecular barrier against destabilizing mechanisms by increasing the viscosity of the aqueous phase and slowing flocculation and (re-) coalescence between dispersed droplets.^[12] It produces low-viscosity solutions at high concentrations, has excellent emulsifying properties, and provides good volatiles retention during the drying process, which are very important properties for the encapsulation of essential oils.^[6,7] Gum arabic also has the ability to create a strong protective film around the oil droplet.^[13,14]

Although the use of gum arabic as encapsulation agent for spray drying process has been widely report in literature, information about its application as well as the ideal concentration to be used for the encapsulation of rosemary essential oil is still scant. The determination of the ideal operating parameters such as inlet air temperature and feed rate is also important and may contribute to the better understanding of essential oils microencapsulation by spray drying. Studying the effect of operating parameters on the physical properties of powders and the encapsulation efficiency may facilitate identification of the optimized operating conditions of the process. Some studies have investigated the influence of the inlet air temperature,^[5,15] feed flow rate,^[1] and total solids content^[2,3,16] on spray-drying processes.

The objective of this study was to determine the optimized spray drying operation conditions for the microencapsulation of rosemary essential oil using gum arabic as wall material. The total solids content of the emulsion, the feed flow rate and the inlet air temperature of the spray-dryer equipment were varied to evaluate several particle properties. Under optimized conditions, the obtained powder was characterized based on particle morphology and size. The identification of the main components of the rosemary essential oil was done before and after the drying process at the optimized condition. The sorption isotherms of the powder were also studied, in different temperatures, to provide data about the shelf-life stability.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Tunisian rosemary (*Rosmarinus officinalis* Leaf Oil) essential oil (Ferquima Ind. e Com. Ltda, Vargem Grande Paulista, Brazil) was used as the

core material. Gum arabic (Colloides Naturels Brasil, São Paulo, Brazil) was used as wall material.

Methods

Preparation of emulsions

Gum arabic was dissolved in distilled water under stirring, which was performed one day before emulsification, and it was kept overnight at room temperature to ensure full saturation of the polymer molecules. Then, rosemary essential oil was progressively added to the wall material solution while stirring at 3,500 rpm for 10 minutes using a rotor-stator blender (Ultra-Turrax IKA T18 basic, Wilmington, USA), forming an emulsion. The wall material concentration was varied according to the experimental design (10%-30%). The emulsion was used as the feed liquid for spray-drying. For each treatment, approximately 1L of sample was prepared for the production of microencapsulated powders. The amount of rosemary essential oil used was 1:4 (w/w) relative to the mass of the wall material.^[7]

Experimental design

A rotatable central composite design was used to perform the rosemary essential oil microencapsulation tests, which examined three factors (independent variables): wall material concentration (10%–30%), inlet air temperature (135°C-195°C) and feed flow rate (0.5-1.0L.h⁻¹) (Table 1). Response variables were as follows: powder recovery, surface oil, total oil, oil retention and hygroscopicity. Regression models were evaluated for each response variable.^[17] The resulting equations were tested for adequacy and fitness by an analysis of variance (ANOVA). The relationship between the

independent variables and the response variables was calculated by the second-order polynomial (Eq. (1)):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i X_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

where Y is the predicted response, β_0 is a constant, β_i is the linear coefficient, β_{ii} is the squared coefficient, β_{ij} is the cross product coefficient, and k is the number of factors.

TABLE 1: Experimental design for the spray-drying tests

Assay No.	Coded variables			Process variables		
	X ₁	X ₂	X ₃	Wall material concentration (%)	Inlet air temperature (°C)	Feed flow rate (L.h ⁻¹)
1	-1.00	-1.00	-1.00	14.05	147	0.60
2	-1.00	-1.00	1.00	14.05	147	0.90
3	-1.00	1.00	-1.00	14.05	183	0.60
4	-1.00	1.00	1.00	14.05	183	0.90
5	1.00	-1.00	-1.00	25.95	147	0.60
6	1.00	-1.00	1.00	25.95	147	0.90
7	1.00	1.00	-1.00	25.95	183	0.60
8	1.00	1.00	1.00	25.95	183	0.90
9	-1.68	0.00	0.00	10.00	165	0.75
10	1.68	0.00	0.00	30.00	165	0.75
11	0.00	-1.68	0.00	20.00	135	0.75
12	0.00	1.68	0.00	20.00	195	0.75
13	0.00	0.00	-1.68	20.00	165	0.50
14	0.00	0.00	1.68	20.00	165	1.00
15	0.00	0.00	0.00	20.00	165	0.75
16	0.00	0.00	0.00	20.00	165	0.75
17	0.00	0.00	0.00	20.00	165	0.75
18	0.00	0.00	0.00	20.00	165	0.75

The optimized conditions for the microencapsulation of rosemary essential oil were determined by identifying the variables that were significantly affected by the spray-drying conditions using Response Desirability Profiling,

from Statistica® software version 8.0 (Stat Soft Inc., Tulsa, USA), according to the methodology described by Derringer and Suich (1980).^[18] Sorption isotherms, the retention of volatiles, particle morphology and size were used to characterize particles at the optimized conditions.

Microencapsulation by spray-drying

The emulsions were dried using a spray-dryer (model MSD 1.0; Labmaq do Brasil, Ribeirão Preto, Brazil) equipped with a two-fluid nozzle atomizer. Inlet temperatures (135°C-195°C) and feed rates (0.5-1.0L.h⁻¹) were varied as shown in Table 1, and the drying air flow was kept at 40L.min⁻¹. The dried powder was collected and stored in opaque, airtight containers at 4°C until further analysis. All the measurements were performed in triplicate.

Characterization of the microcapsules

Powder recovery

Powder recovery (%) was measured for each treatment and was expressed as the ratio of the mass of powder obtained at the spray-dryer output and the solid content of the initial infeed solution.

Surface oil content

The surface oil, also known as the non-encapsulated oil fraction, was determined according to Velasco et al. (2006),^[19] with modifications. Each sample (500mg) was weighed in an extraction thimble of filter paper (Whatman N°40) that had been prepared manually. The extraction thimble was placed in a tared 25mL glass bottle. The microcapsules were washed 5 times using 1mL of petroleum ether at room temperature, for a total of 5mL of petroleum ether. After filtration through the filter paper, the solvent was evaporated from the

glass bottle, and the extracted oil was determined gravimetrically, which was considered the surface oil.

Oil retention

Total oil content of the spray-dried microencapsulated products was determined by distilling 10g of microencapsulated powder for 3h in a Clevenger-type apparatus.^[20] Ethyl ether was used to extract essential oil from the water phase three successive times. After solvent evaporation at room temperature (25°C for 24h), the resulting oil was weighed, and the percentage of total oil in the particles was calculated. Oil retention was defined as the ratio of total oil in the final powder to that of the initial oil load (dry basis) and was calculated as follows (Eq. (2)):

$$\text{Oil retention (\%)} = \frac{\text{total oil (\%)}}{\text{initial oil load (\%)}} \times 100 \quad (2)$$

Hygroscopicity

Hygroscopicity was determined according to the method proposed by Cai and Corke (2000),^[21] with some modifications. Samples of each powder (approximately 1g) were placed in a container with a NaCl saturated solution (75.29% RH) at 25°C for one week. Then, the samples were weighed, and hygroscopicity was determined as the weight, in grams, of adsorbed moisture per 100g of dry solids (g/100 g).

Moisture sorption isotherms

The sorption isotherms, determined for the optimized conditions, were determined by the gravimetric static method using a saturated saline solution at 15°C, 25°C, 35°C and 45°C. Seven saturated saline solutions (NaCl, K₂CO₃, MgCl₂, LiCl, Mg(NO₃)₂, KCl and NaNO₃) were used at different temperatures,

with water activity varying from 0.113 to 0.843. The moisture sorption isotherm data were correlated to the water activity using the following mathematical models: GAB,^[22] Halsey,^[23] Henderson,^[24] Oswin,^[25] and Smith.^[26] The models used for adjustment were selected according to the review by Al-Muhtaseb, Mcminn and Magee (2002).^[27]

The parameters of these equations were estimated by correlating the mathematical models to the experimental data using a Quasi-Newton nonlinear regression on the Statistica® software version 8.0 at a 5% significance level. The model was considered the most suitable model based on the coefficient of determination (R^2) and the mean relative percentage deviation modulus (E), defined as Eq. (3):

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

where m_i is the experimental value, m_{pi} is the predicted value, and N is the population of experimental data.

Gas chromatography-mass spectrometry

After dilution in diethyl ether (1 μ L in 100 μ L), the pure rosemary essential oil and the sample of oil retained after total oil determination (as described above), determinate for the optimized condition, were analyzed with a Shimadzu CG-MS-QP2010 Plus gas chromatograph mass spectrometer and an Equity-5 capillary column (polydimethylsiloxane, 5% phenyl, 30m length, 0.25mm i.d.; 0.25 μ m film thickness, Supelco, St. Louis, USA). The relevant working conditions consisted of the following: the injector temperature was 220°C; the oven temperature was set by starting at 40°C for 1 minute, followed by a programmed increase from 40°C to 180°C at 4°C.min⁻¹, then a further increase to 250°C at 30°C.min⁻¹, where it was held for 2 minutes; carrier gas

helium was at a linear velocity of $40\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$; the split ratio was 1:20; ionization was EI 70 eV; and the acquisition parameters were scanned at m/z of 45-500. The compounds were identified by comparisons with spectra existing in the literature (Wiley 8 and FFNSC 1.2), and the analyses were repeated at least two times. The quantification of each compound was expressed as a relative peak area percentage.

Particle morphology and particle size distribution

Particle morphology, determinate for the optimized condition, was evaluated by scanning electron microscopy (SEM). The powders were attached to a double-sided adhesive tape mounted on SEM stubs with a diameter of 1cm and a height of 1cm, and then coated with gold in a vacuum and examined with an MEV 1430 VP – LEO scanning electron microscope (Electron Microscopy Ltd., Cambridge, UK). The SEM was operated at 20kV with magnification of 900–1200x. Particle size distribution, determinate for the optimized condition, was measured using a laser light diffraction instrument, Mastersizer 2000, model Hydro 2000 MU (Malvern Instruments, Malvern, UK). A small powder sample was suspended in isopropyl alcohol under agitation, and the particle size distribution was monitored during each measurement until successive readings became constant. The volume-weighted mean diameter ($d_{4,3}$) was measured, and the particle size distribution of the powder (span) was calculated from Eq. (4):

$$\text{Span} = \frac{(d_{90} - d_{10})}{d_{50}} \quad (4)$$

where d_{90} , d_{50} and d_{10} , are the equivalent volume diameters at 90%, 50% and 10% cumulative volume, respectively.^[28]

RESULTS AND DISCUSSION

Response surface analysis

Table 2 shows the regression coefficients for the coded second-order polynomial equation, the F values and the determination coefficients (R^2) for powder recovery, hygroscopicity and oil retention. Several non-significant terms were eliminated, and the resulting equations were tested for adequacy and fitness by an analysis of variance (ANOVA). The fitted models for powder recovery, oil retention and hygroscopicity were suitable, showing significant regression, low residual values, satisfactory determination coefficients and no significant lack of fit.

TABLE 2: Coded second-order regression coefficients for significant responses

Coefficient	Powder recovery (%)	Oil retention (%)	Hygroscopicity (%)
β_0	22,45*	36,34*	16,67*
β_1	-3,34*	5,97*	- ns
β_{11}	2,64*	-5,67*	0,61*
β_2	2,89*	- ns	0,81*
β_{22}	- ns	- ns	- ns
β_3	- ns	- ns	-0,42*
β_{33}	- ns	- ns	0,27 ns
β_{12}	- ns	- ns	- ns
β_{13}	- ns	- ns	- ns
β_{23}	1,97 ns	- ns	- ns
R^2	0,74	0,70	0,84

X_1 -wall material concentration, X_2 -inlet air temperature, X_3 -feed flow rate.

ns: nonsignificant ($p > 0.05$).

*Significant at 5% probability.

Characterization of the microcapsules

Powder recovery

The total solids content of the initial emulsion and the inlet air temperature showed significant effects ($p < 0.05$) upon powder recovery. The results showed that increases in inlet temperature resulted in higher values of powder recovery. Higher drying air temperature usually resulted in faster drying and higher production of powder.^[21] The quadratic term of the wall material concentration showed a positive effect, and the increase in the concentration of gum arabic promoted a decrease in the powder recovery; however, at very high values, the powder recovery increased again. It is important to operate at the highest solids content as possible to reduce the quantity of water that needs to be evaporated. However, the total solids content must be adjusted to avoid difficulties in feed atomization. The powder recovery of the particles varied between 17.25% and 33.96%. Similar values were obtained in a study on the spray-drying of *Lippia sidoides* essential oil (11.9%-16.1% and 27.8%-30.2% when using 30% and 40% of total solids content, respectively).^[3]

Surface oil content

Surface oil content was significantly influenced ($p < 0.05$) by the interaction between the inlet air temperature and the feed flow rate. However, the model did not present a good fit for the data variation and was excluded. The surface oil contents of the microencapsulated products ranged from 0.03% to 0.15%. Surface oil is often included as a performance criterion, and a low surface oil amount is very important for providing storage stability to flavorings that are subject to oxidative deterioration. Furthermore, powders with very high surface oil can actually become sticky and will not flow well.^[11] In a study of the microencapsulation of peppermint essential oil using modified starches as wall materials, Baranauskienė et al. (2007)^[29] found that the content of surface oil on powder particles varied from 0.10% to 0.30%. Moreover, Bringas-Lantigua et al. (2011)^[5] found surface oil content values varying between 0.08% and 0.30% in

their study of mandarin essential oil retention using spray-drying encapsulation, with gum arabic and maltodextrin as carriers.

Oil retention

The percentage of total oil varied from 1.43% to 9.51%, and the observed oil retention values ranged from 7.15% to 47.57%. The results indicated that the variable oil retention was affected significantly ($p < 0.05$) by the independent variable wall material concentration (in linear and quadratic terms). Higher oil retention values were observed when there was a high solids content compared with a low solids content. The quadratic term of the wall material concentration showed a negative effect, with a gum arabic concentration value of 37.91% at the maximum oil retention. In a study of lemon myrtle oil using modified starch, maltodextrin and whey protein concentrate as encapsulants, the feed concentration was 40% at the maximum oil retention.^[16] A decrease in the concentration of this mixture induced a gradual decrease in the amount of oil in the particles, leading to a greater loss of rosemary essential oil through volatilization during drying by atomization. An increase in the flavor encapsulation yield was related to the fact that less time is required to form a semi-permeable membrane at the beginning of the drying process, when higher carrier concentrations are used. This membrane acts as a barrier to most flavor compounds but remains permeable to water molecules, avoiding the loss of volatile flavors.^[16] In contrast, an excessive increase in the concentration of solids in the feed emulsion led to a reduction in the flavor encapsulation yield. The concentration of wall materials in the feed is directly related to the viscosity of the medium, which in turn interferes with the retention of volatiles. Reineccius (2004)^[11] suggested that each carrier material possesses its own ideal feed concentration and that there is even an optimized viscosity for the retention of volatile particles. If the feed solution's viscosity is too high, the formation of discrete particles is slowed during atomization, whereas a low viscosity in feed

delays the formation of a semi-permeable surface, increasing the loss of flavor. Adamiec (2009)^[4] found oil content values close to 7.06% and 18.17% when concentrations of maltodextrin of 10% and 30% were used, respectively. Furthermore, in a study of the encapsulation of oregano essential oil using gum arabic, modified starch and maltodextrin as wall materials, Botrel et al. (2012)^[1] found oil retention varying from 5.1% to 33.9%, similar values to those measured in this study.

Hygroscopicity

The absorption of water is a critical factor in the shelf life of microencapsulated flavors because water may influence the lipid oxidation process and the loss of flavoring compounds. The values obtained for hygroscopicity varied from 15.87% to 18.90% and were influenced significantly by all of the independent variables. The inlet air temperature was the variable that most influenced the hygroscopicity of the powders. Lower hygroscopicity values were obtained when the lowest temperatures were used, which could be explained by the fact that powder produced under those conditions presents higher moisture and, consequently, a lower water concentration gradient exists between the product and the atmosphere. This variable was influenced negatively by the feed flow rate, and a minimum value was observed when analyzing the influence of the wall material concentration. Similar values (22.30%-26.27%) for this variable were also found in the microencapsulation of oregano essential oil by spray-drying.^[1]

Process optimization

The obtained experimental results showed that only the fitted models for powder recovery, hygroscopicity and oil retention were suitable to describe the experimental data. As such, optimization using the desirability function was

conducted by considering maximum powder recovery, minimum hygroscopicity and maximum oil retention. Simultaneous evaluation of the experimental design responses provided a contour curve, as shown in Figure 1. Through evaluation of the desirability response function, the optimized measurements for the rosemary essential oil microencapsulation process were determined to be a concentration of 19.3% for the wall material, a feed flow rate of $0.92\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ and an inlet air temperature of 171°C . Under these conditions, the estimated values for powder recovery, hygroscopicity and oil retention are 24.38%, 16.74% and 36.95%, respectively. The determination of optimized operating conditions may contribute to the development of efficient spray drying processes and particles with physical properties of interest.

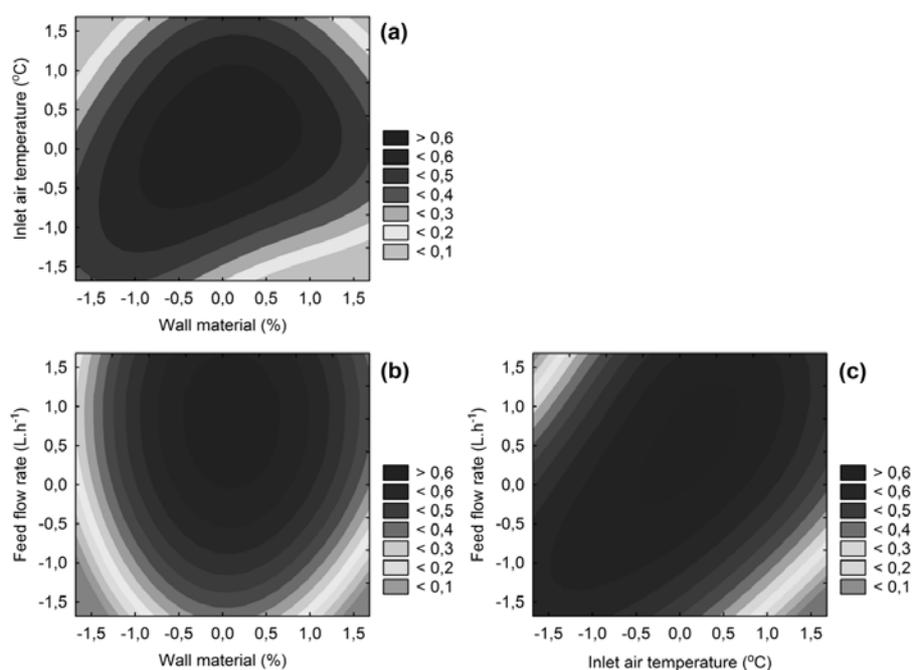


FIG. 1. Surface responses for the desirability function: (a) feed flow rate: $0,92\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$; (b) inlet air temperature: 171°C ; (c) wall materials: $19,3\%$.

Moisture sorption isotherms

The isotherms were analyzed at the optimized treatment conditions. The state of water plays a crucial role in food preservation. The quality of preserved foods depends upon the moisture content, moisture migration, or moisture uptake by the food material during storage. The extent of sorption of water or desorption from a food product depends on the vapor pressure of the water present in the food sample and that of the surrounding environment.^[30] The estimated values of coefficients and the statistical parameters that were used to evaluate the adequacy of the models of sorption behavior of the rosemary essential oil microcapsules are presented in Table 3. This discriminative approach, based on statistical measures, can be used to select the best model equation to describe the experimental sorption data. Although the experimental equilibrium moisture results were also fitted to the Smith and Oswin models in some of the temperatures, the GAB model has been chosen to describe the water sorption isotherms because of the high determination coefficient (R^2) and low mean relative deviation modulus (E) in all temperatures studied for rosemary essential oil microencapsulated.

TABLE 3: Estimated values of coefficients and statistical parameters that were used to evaluate the adequacy of the models of sorption behavior of the rosemary essential oil microcapsules

Model	Equation	Temperature (°C)				
		15	25	35	45	
GAB	$X_{eq} = \frac{X_m CK a_w}{(1 - Ka_w)(1 - Ka_w + CKa_w)}$	X _m	12.418	11.521	10.286	8.412
		C	16.653	23.255	26.681	81.613
		K	0.761	0.741	0.768	0.854
		E (%)	2.047	4.658	2.039	2.215
		R ²	0.999	0.991	0.997	0.997
Halsey	$X_{eq} = \left(\frac{a}{\ln a_w} \right)^{1/b}$	A	-0.200	-0.191	-0.229	-0.225
		B	0.021	0.029	0.027	0.027
		E (%)	27.518	40.484	28.799	26.200
		R ²	0.656	0.120	0.539	0.681
Henderson	$X_{eq} = \left[\frac{\ln(1 - a_w)}{-a} \right]^{1/b}$	A	0.192	0.228	0.247	0.216
		B	0.233	0.214	0.204	0.241
		E (%)	25.875	29.911	26.997	25.903
		R ²	0.768	0.418	0.665	0.718
Oswin	$X_{eq} = a \left[\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right]^b$	A	18.287	17.155	15.938	15.099
		B	0.362	0.335	0.350	0.391
		E (%)	2.301	4.287	2.771	5.529
		R ²	0.999	0.994	0.997	0.990
Smith	$X_{eq} = a + b \log(1 - a_w)$	A	9.266	9.697	7.911	5.893
		B	-13.076	-10.894	-11.260	-12.647
		E (%)	1.348	3.140	2.324	3.070
		R ²	0.999	0.991	0.996	0.996

X_{eq}: equilibrium moisture content (g.100g⁻¹ dry powder); X_m: monolayer moisture content (g.100g⁻¹ dry powder); C, K: model constants related to monolayer and monolayer properties; a_w: water activity; a,b: model parameters; E: mean relative deviation modulus; R²: coefficient of determination.

GAB model has been widely used for foodstuffs^[31-34] and present a good fit for the experimental data of the rosemary essential oil microencapsulated (mean relative deviation below 5%). In this work the curves exhibited a sigmoidal type. According to Lewicki (1997),^[35] for sigmoidal type curves, the constants should assume values in the range $0.24 \leq K \leq 1$ and $5.6 \leq C \leq \infty$, to guarantee a relatively good description of the isotherms and to fulfill the requirements of the GAB model.

Figure 2 shows the isotherms of water vapor sorption at temperatures of 15°C, 25°C, 35°C and 45°C for the spray-drying microencapsulation of rosemary essential oil, constructed using the GAB model. At higher temperatures, the sorptivity of the microencapsulated powder product is lower, as shown in Figure 2. Similar behavior was observed in the sorption isotherms of spray-dried products containing peppermint essential oil when maltodextrin was used as the wall material.^[4] Generally, the equilibrium moisture content is expected to decrease with increasing temperature at constant water activity. This behavior can be explained by a reduction in the total number of active sites for water binding as a result of physical or chemical changes that are induced by temperature.^[36]

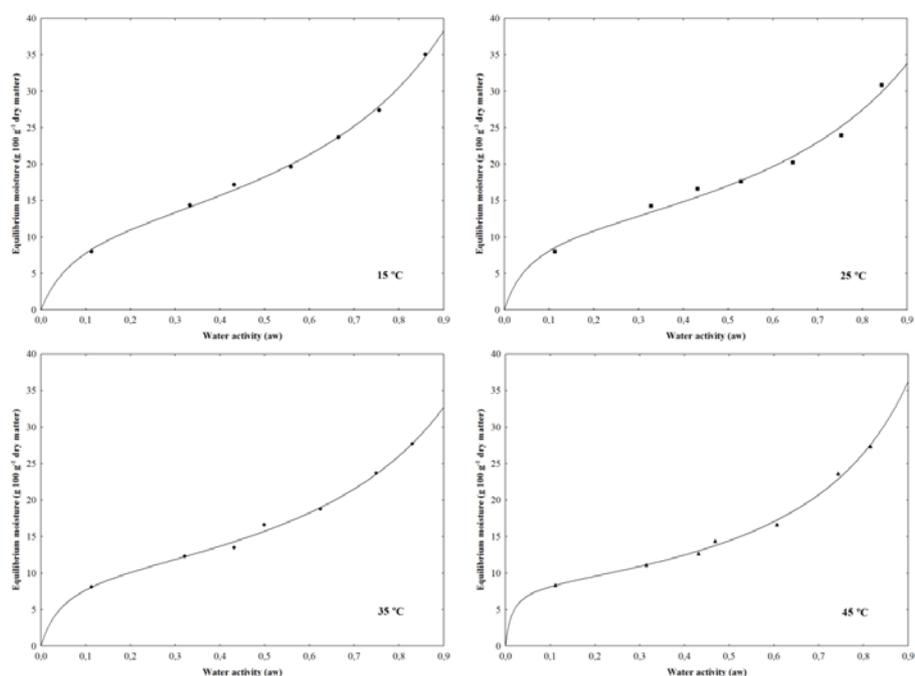


FIG. 2. Experimental and GAB-fitted data for the moisture sorption isotherms of the rosemary essential oil microcapsules for the temperatures of 15 °C, 25 °C, 35 °C and 45 °C.

Gas chromatography-mass spectrometry

The composition of the rosemary oil was evaluated by chromatographic analysis, which was conducted for both pure rosemary oil and the microcapsules produced under optimized conditions, which were obtained through statistical evaluation based on the response variables of interest. 1,8-Cineole, camphor, α -pinene and β -pinene were the main components identified. The relative peak area of each of these components for pure and microencapsulated oil, respectively, was 39.7% and 34.8%, 17.3% and 17.4%, 13.7% and 12.2%, and 10.9% and 11.1%. Figure 3 illustrates variations of the peak area percentage for the 12 main components of rosemary essential oil that were identified. Other

authors also identified α -pinene, camphor and 1,8-cineole among the main components of rosemary oil.^[37,38]

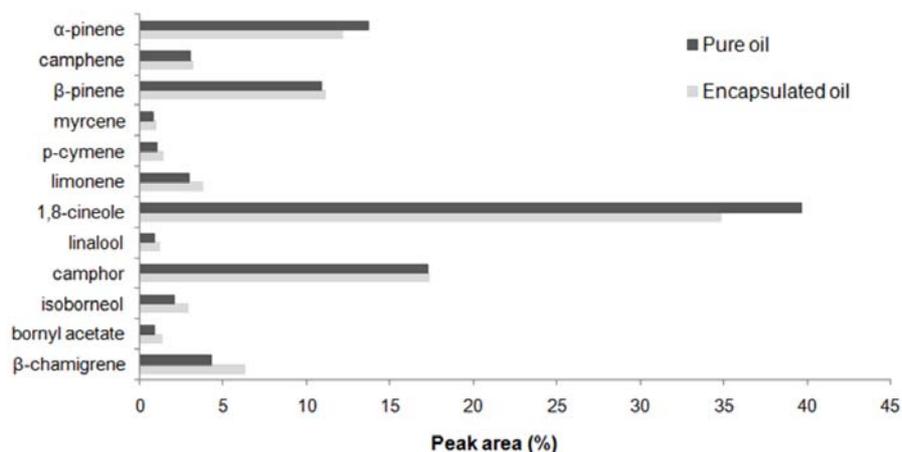


FIG. 3. Profile of major components of rosemary oil before (pure oil) and after (encapsulated oil) spray drying, expressed as the relative peak area (%), produced under optimized conditions: 19.3% of wall material concentration, $0.92\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ of feed flow rate and 171°C of inlet air temperature.

The compositions of pure rosemary oil and rosemary oil microencapsulated in gum arabic matrix were quite similar; however, some changes in the relative percentages of certain individual compounds were observed. α -Pinene and 1,8-cineole compounds showed a reduction in their relative peak areas, indicating some loss by volatilization, during the spray-drying process. This fact also reflects an increase of the relative peak area of other compounds. However, the relative contribution of some compounds, such as camphor, β -pinene and camphene, to the total oil composition was relatively similar before and after encapsulation, indicating a minor loss by volatilization compared with α -pinene and 1,8-cineole. Baranauskienė et al. (2006)^[39] suggested that hydrophobic volatile compounds of essential oils, mostly present

on the surface of particles, are less protected and, consequently, more susceptible to evaporation. Some components of rosemary essential oil, such as α -pinene, 1,8-cineole^[40] and camphor^[39], have been shown to be related to antimicrobial and antioxidant activities; thus, the maintenance of these compounds in the microencapsulated oil is very important. In the present work, using gum arabic as wall material in the microencapsulation of rosemary essential oil, the main components were maintained in the particles produced.

Particle morphology and particle size distribution

The particles produced in the present work did not show visible fractures, cracks or fissures. The presence of cracks on the microcapsule structure has a significant influence on loss of volatile compounds in microencapsulated essential oils. Most of the particles exhibited a spherical shape with irregular surfaces (Figure 4). Almost all of the capsules had surface dents, indicating solidification of the walls prior to the onset of expansion.^[41] Several studies have shown particles with similar characteristics using varied wall materials.^[1,42,43]

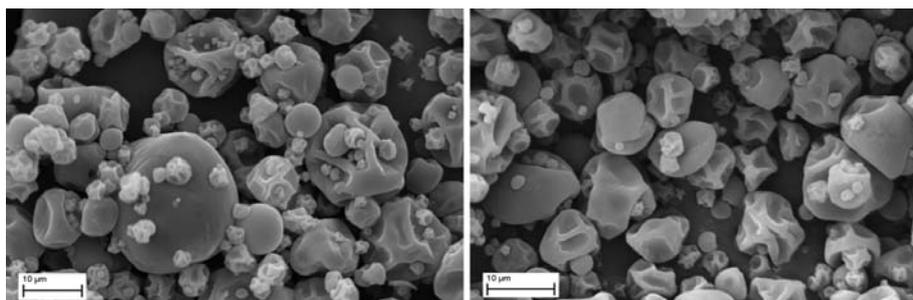


FIG. 4. Scanning electron micrographs of rosemary essential oil microcapsules produced under optimized conditions: 19.3% of wall material concentration, 0.92L.h⁻¹ of feed flow rate and 171°C of inlet air temperature.

The diameter of the particles of a spray-dried material depends on the atomization method used, the material properties, the concentration and viscosity of the raw material, and the drying conditions.^[44] In this work, the mean diameter observed was 13.6 μm , and the spread of particles was 2.13, indicating homogeneity in the particles. The particle size distribution is illustrated in Figure 5. The values of d_{10} , d_{50} and d_{90} were 3.12, 10.75 and 26.06 μm , respectively.

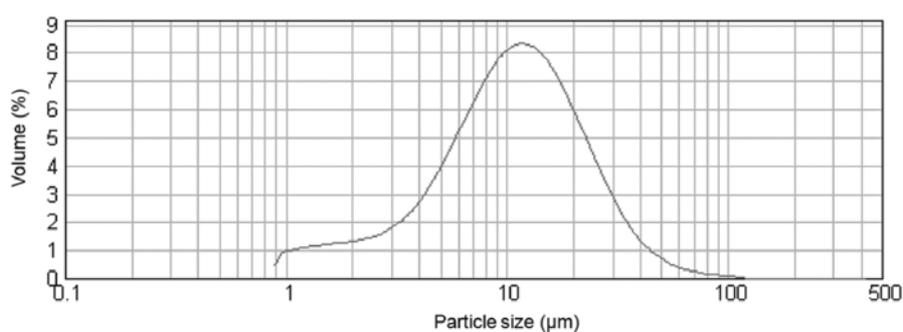


FIG. 5. Particle size distribution of of rosemary essential oil microcapsules produced under optimized conditions: 19.3% of wall material concentration, 0.92L.h⁻¹ of feed flow rate and 171°C of inlet air temperature.

CONCLUSIONS

This study has demonstrated that a wall material concentration of 19.3%, a feed flow rate of 0.92L.h⁻¹ and an inlet air temperature of 171°C are the optimized conditions for spray-drying rosemary essential oil when all significant response variables are compared using the desirability function. The sorption isotherms of the products at all tested temperatures were described by the GAB model with high accuracy. This research also demonstrated that the compositions of pure rosemary oil and rosemary oil microencapsulated in gum arabic matrix are similar. The particles obtained under optimized conditions

presented a spherical shape with irregular surfaces and no fissures or cracks, and the mean diameter observed was 13.6 μ m.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais, Brazil) for the financial support.

REFERENCES

1. Botrel, D.A.; Borges, S.V.; Fernandes, R.V.B.; Viana, A.D.; Costa, J.M.G.; Marques, G.R. Evaluation of spray drying conditions on properties of microencapsulated oregano essential oil. *International Journal of Food Science and Technology* **2012**, *47*(11), 2289-2296.
2. Adamiec, J.; Kalemba, D. Analysis of microencapsulation ability of essential oils during spray drying. *Drying Technology* **2006**, *24*(9), 1127-1132.
3. Fernandes, L.P.; Turatti, I.C.C.; Lopes, N.P.; Ferreira, J.C.; Candido, R.C.; Oliveira, W.P. Volatile retention and antifungal properties of spray-dried microparticles of *Lippia sidoides* essential oil. *Drying Technology* **2008**, *26*(12), 1534-1542.
4. Adamiec, J. Moisture sorption characteristics of peppermint oil microencapsulated by spray drying. *Drying Technology* **2009**, *27*(12), 1363-1369.
5. Bringas-Lantigua, M.; Expósito-Molina, I.; Reineccius, G.A.; López-Hernández, O.; Pino, J.A. Influence of spray-dryer air temperatures on encapsulated mandarin oil. *Drying Technology* **2011**, *29*(5), 520–526.
6. Goula, A.M.; Adamopoulos, K.G. A new technique for spray-dried encapsulation of lycopene. *Drying Technology* **2012**, *30*(6), 641–652.

7. Jafari, S.M.; Assadpoor, E.; He, Y.; Bhandari, B. Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying. *Drying Technology* **2008**, *26*(7), 816–835.
8. Reineccius, G.A. Flavor encapsulation. In *Source Book of Flavors*, 2nd ed.; Reineccius, G.A. (Ed.); Chapman and Hall, New York, **1994**; 605–625.
9. Madene, A.; Jacquot, M.; Scher, J.; Desobry, S. Flavour encapsulation and controlled release – a review. *International Journal of Food Science and Technology* **2006**, *41*(1), 1–21.
10. Phillips, G.O.; Williams, P.A. Interaction of hydrocolloids in food systems. In *Ingredient Interactions: Effect on Food Quality*; Gaonkar, A.G. (Ed.); Marcel Dekker, New York, **1995**; 131–170.
11. Reineccius, G.A. The spray drying of food flavors. *Drying Technology* **2004**, *22*(6), 1289–1324.
12. Dickinson, E. Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. *Food Hydrocolloids* **2009**, *23*(6), 1473–1482.
13. Nakamura, A.; Yoshida, R.; Maeda, M.; Corredig, M. Soy soluble polysaccharide stabilization at oil-water interfaces. *Food Hydrocolloids* **2006**, *20*(2-3), 277–283.
14. Jafari, S.M.; Assadpoor, E.; He, Y.; Bhandari, B. Re-coalescence of emulsion droplets during high-energy emulsification. *Food Hydrocolloids* **2008**, *22*(7), 119–1202.
15. Adamiec, J.; Borompichaichartkul, C.; Szrednicki, G.; Panket, W.; Piriya-punsakul, S.; Zhao, J. Microencapsulation of kaffir lime oil and its functional properties. *Drying Technology* **2012**, *30*(9), 914–920.
16. Huynh, T.V.; Caffin, N.; Dykes, G.A.; Bhandari, B. Optimization of the microencapsulation of lemon myrtle oil using response surface methodology. *Drying Technology* **2008**, *26*(3), 357–368.

17. Rodrigues, M.I.; Iemma, A.F. *Experimental design and process optimization*; Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor (Ed.); Campinas, SP, Brazil. Translation: Evan Michael Visser. Revision: Hillary Castle de Menezes, **2012**.
18. Derringer, G.; Suich, R. Simultaneous optimization of several response variables. *Journal of Quality Technology* **1980**, *12*(4), 214-219.
19. Velasco, J.; Marmesat, S.; Dobarganes, C.; Márquez-Ruiz, G. Heterogeneous aspects of lipid oxidation in dried microencapsulated oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2006**, *54*(5), 1722-1729.
20. Jafari, S.M.; He, Y.; Bhandari, B. Encapsulation of nanoparticles of d-Limonene by spray drying: role of emulsifiers and emulsifying techniques. *Drying Technology* **2007**, *25*(6), 1079-1089.
21. Cai, Y.Z.; Corke, H. Production and properties of spray-dried *Amaranthus* betacyanin pigments. *Journal of Food Science* **2000**, *65*(7), 1248–1252.
22. Van Den Berg, C. Development of BET-like models for sorption of water of foods. Theory and relevance. In *Properties of Water in Foods in Relation to Quality and Stability*; Simatos, D.; Multon, J.L. (Eds.); Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers, **1985**; 119-135.
23. Halsey, G. Physical adsorption on non-uniform surfaces. *Journal of Chemical Physics* **1948**, *16*(10), 931–937.
24. Henderson, S.M. A basic concept of equilibrium moisture. *Agricultural Engineering* **1952**, *33*(2), 29–32.
25. Oswin, C.R. The kinetics of package life. III. The Isotherm. *Journal of the Society of Chemical Industry* **1946**, *65*(12): 419–421.
26. Smith, S.E. The sorption of water vapor by high polymers. *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*(3), 646-651.

27. Al-Muhtaseb, A.H.; McMinn, W.A.M.; Magee, T.R.A. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. *Food and Bioprocess Processing* **2002**, *80*(2), 118-128.
28. Jinapong, N.; Supphantharika, M.; Jammong, P. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. *Journal of Food Engineering* **2008**, *84*(2), 194-205.
29. Baranauskienė, R.; Bylaite, E.; Zukauskaitė, J.; Venskutonis, R.P. Flavor retention of peppermint (*Mentha piperita* L.) essential oil spray-dried in modified starches during encapsulation and storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2007**, *55*(8), 3027-3036.
30. Basu, S.; Shivhare, U.S.; Mujumdar, A.S. Models for sorption isotherms for foods: a review. *Drying Technology* **2006**, *24*(8), 917–930.
31. Tonon, R.V.; Baroni, A.F.; Brabet, C.; Gibert, O.; Pallet, D.; Hubinger, M.D. Water sorption and glass transition temperature of spray dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. *Journal of Food Engineering* **2009**, *94*(3-4), 215–221.
32. Shrestha, A.K.; Howes, T.; Adhikari, B.P.; Bhandari, B.R. Water sorption and glass transition properties of spray dried lactose hydrolysed skim milk powder. *LWT-Food Science and Technology* **2007**, *40*(9), 1593–1600.
33. Foster, K.D.; Bronlund, J.E.; Paterson (Tony) A.H.J. The prediction of moisture sorption isotherms for dairy powders. *International Dairy Journal* **2005**, *15*(4), 411–418.
34. Al-Muhtaseb, A.H.; McMinn, W.A.M.; Magee, T.R.A. Water sorption isotherms of starch powders Part 1: mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering* **2004**, *61*(3), 297–307.
35. Lewicki, P. The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. *International Journal of Food Science and Technology* **1997**, *32*(66), 553–557.

36. Quirijns, E.J.; Van Boxtel, A.J.B.; Van Loon, W.K.P.; Van Straten, G. Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. *Journal of Food Science and Agriculture* **2005**, *85*(11), 1805–1814.
37. Okoh, O.O.; Sadimenko, A.P.; Afolayan, A.J. Comparative evaluation of the antibacterial activities of the essential oils of *Rosmarinus officinalis* L. obtained by hydrodistillation and solvent free microwave extraction methods. *Food Chemistry* **2010**, *120*(1), 308–312.
38. Zaouali, Y.; Bouzaine, T.; Boussaid, M. Essential oils composition in two *Rosmarinus officinalis* L. varieties and incidence for antimicrobial and antioxidant activities. *Food and Chemical Toxicology* **2010**, *48*(11), 3144–3152.
39. Baranauskienė, R.; Venskutonis, P.R.; Dewettinck, K.; Verhe, R. Properties of oregano (*Origanum vulgare* L.), citronella (*Cymbopogon nardus* G.) and marjoram (*Majorana hortensis* L.) flavors encapsulated into milk protein-based matrices. *Food Research International* **2006**, *39*(4), 413-425.
40. Santoyo, S.; Caverio, S.; Jaime, L.; Ibanez, E.; Senorans, F.J.; Reglero, G. Chemical composition and antimicrobial activity of *Rosmarinus officinalis* L. essential oil obtained via supercritical fluid extraction. *Journal of Food Protection* **2005**, *68*(4), 790–795.
41. Rosenberg, M.; Young, S.L. Whey proteins as microencapsulating agents. Microencapsulation of anhydrous milkfat--Structure evaluation. *Food Structure* **1993** *12*(1), 31-42.
42. Sheu, T-Y.; Rosenberg, M. Microstructure of microcapsules consisting of whey proteins and carbohydrates. *Journal of Food Science* **1998**, *63*(3), 491-494.
43. Rocha, G.A.; Fávoro-Trindade, C.S.; Grosso, C.R.F. Microencapsulation of lycopene by spray drying: characterization, stability and application of microcapsules. *Food and Bioproducts Processing* **2012**, *90*(1), 37-42.

44. Jafari, S.M.; Assadpoor, E.; Bhandari, B.; He, Y. Nano-particle encapsulation of fish oil by spray drying. *Food Research International* **2008**, *41*(2), 172-183.111

**ARTIGO 3 Influência de matrizes de carboidratos no
microencapsulamento de óleo essencial de alecrim**

Artigo redigido conforme norma da revista Carbohydrate Polymers

INFLUÊNCIA DE MATRIZES DE CARBOIDRATOS NO MICROENCAPSULAMENTO DE ÓLEO ESSENCIAL DE ALECRIM

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da substituição parcial ou total de goma arábica por amido modificado, maltodextrina e inulina, utilizados como materiais de parede, nas características de óleo essencial de alecrim microencapsulado por meio de secagem por atomização. Seis tratamentos foram avaliados em delineamento inteiramente casualizado: goma arábica (GA) (1); amido modificado (AM) (2); amido modificado e maltodextrina (AM: MA) (3); amido modificado e inulina (AM: IN) (4); goma arábica e maltodextrina (GA: MA) (5); e goma arábica e inulina (GA: IN) (6), com três repetições e aplicação de teste de média Tukey para determinar a diferença entre as variáveis estudadas. A umidade dos pós elevou-se com a adição de inulina. A menor absorção de água em altas atividades de água, verificada por meio da análise de isoterma, ocorreu com os tratamentos com inulina em sua composição. A propriedade de molhabilidade dos pós foi melhorada com a adição de inulina nos tratamentos avaliados. Verificou-se que a solubilidade dos pós não foi afetada pela composição do material de parede e alcançou valores médios de 45%. Os pós com o amido modificado adicionados à matriz apresentaram os menores valores de densidades de leito e compactada, com exceção de inulina. A substituição total de goma arábica por amido modificado e por amido modificado com maltodextrina (1:1 m/m) não apresentou diferença significativa em relação à eficiência de encapsulamento. A adição de inulina ao amido modificado apresentou características interessantes, com uma menor perda de eficiência de encapsulamento quando comparadas com o tratamento com goma arábica e inulina, e uma das maiores temperaturas de transição vítrea do pó obtido, apresentando-se uma boa alternativa como material encapsulante para

óleo essencial de alecrim, devendo ser sugerida a sua incorporação neste processo quando se desejar aumentar a funcionalidade de um produto. Os maiores valores de T_g foram encontrados para os pós obtidos dos tratamentos com goma arábica pura e com goma arábica e inulina. 1,8-Cineol, cânfora, limoneno, α -pineno, β -pineno e canfeno foram os principais componentes identificados por meio da cromatografia gasosa nos óleos extraídos das microcápsulas, comprovando que o processo de secagem por atomização é um método eficaz na retenção dos componentes voláteis. As microcápsulas apresentaram superfícies mais lisas, com maior ocorrência de dobras, quando a goma arábica ou inulina estavam presentes, sendo que maiores tamanhos de partículas foram observados para os tratamentos com goma arábica e amido modificado puros.

Palavras-chave: secagem por atomização; goma arábica; maltodextrina; inulina; amido modificado; isoterma de sorção.

INFLUENCE OF CARBOHYDRATE MATRICES IN ROSEMARY ESSENTIAL OIL MICROENCAPSULATION

ABSTRACT

This work aimed at evaluating the influence of the partial or total substitution of arabic gum for modified starch, maltodextrin and insulin, used as wall materials, over rosemary essential oil encapsulated through atomization drying. Six treatments were evaluated in a completely randomized design: arabic gum (AG) (1); modified starch (MS) (2); modified starch and maltodextrin (MS:MA) (3); modified starch and insulin (MS:IN) (4); arabic gum and maltodextrin (AG:MA) (5); e arabic gum and insulin (AG:IN) (6), with three replicates, and applying the Tukey mean test to determine the difference between the studied variables. The humidity of the samples increased with the addition of insulin. The smaller water absorption in high water activities, verified through isotherm analysis, occurred in the treatments with insulin in their composition. The wettability properties of the powders improved with the addition of insulin to the evaluated treatments. We verified that particle solubility was not affected by the composition of the wall material and reached average values of 45%. The samples with modified starch added to the matrix presented the smallest bed density values and compacted, with the exception of the insulin. The total substitution of arabic gum for modified starch and for modified starch and maltodextrin (1:1 m/m) did not present a significant difference in regard to encapsulating efficiency. The addition of insulin to the modified starch presented interesting characteristics, with a smaller encapsulating efficiency loss when compared to the treatment with arabic gum and insulin, and one of the highest glass transition temperatures, presenting itself as a good alternative as encapsulating material for rosemary essential oil, suggesting that it be incorporated to this process when aiming to increase the functionality of a product. The larger T_g values were found for the treatments with pure arabic gum and with arabic gum and insulin. 1,8-cineol, camphor, limonene, α -pinene, β -pinene and camphene were the main components identified through gas chromatography of the oils extracted from the microcapsules, proving that the atomization drying process is a method effective in the retention of volatile components. The particles presented smoother surfaces, with less folds, when

the arabic gum or insulin were present, with larger particles observed in the treatments with pure arabic gum and modified starch.

Keywords: atomization drying; arabic gum; maltodextrin; insulin; modified starch; *Rosmarinus officinalis* L.

INTRODUÇÃO

Rosmarinus officinalis L. pertence à família Lamiaceae, e tem sido amplamente utilizado como uma das especiarias com maior atividade antioxidante, além do aroma característico ("flavour"). O alecrim vem sendo bastante estudado também devido a sua atividade antimicrobiana (GENENA et al., 2008). GACHKAR et al. (2007) relataram que as propriedades antibacterianas, antioxidativas e removedoras de radicais livres foram observadas em óleo essencial de alecrim por meio de sua extração por hidrodestilação. Flavours são conhecidos como a essência dos alimentos, desempenham importantes papéis na aceitação pelo consumidor e influencia o consumo futuro dos alimentos. No entanto, a estabilidade dos flavours nos alimentos tem atraído atenções por causa de sua relação com a qualidade e aceitabilidade dos alimentos (JUN-XIA; HAI-YAN; JIAN, 2011).

A seleção de um material da parede apropriado é fundamental para o microencapsulamento por atomização evitando-se alterações como resultadas da oxidação, interações químicas ou volatilização (BOTREL et al., 2012) e maximizando a retenção do óleo essencial após o processo de secagem. A pesquisa de microencapsulamento por meio da secagem por atomização tem-se concentrado em melhorar a eficiência de encapsulamento, além de tentar prolongar ao máximo a vida de prateleira do produto, para a produção de pós de alta qualidade. Os principais fatores que afetam a eficiência de encapsulamento são as propriedades dos materiais de parede e do núcleo (GHARSALLAOUI et

al., 2007; JAFARI et al., 2008; REINECCIUS, 2004). Neste contexto, é de extrema importância estudar comparativamente os efeitos de diferentes transportadores sobre os óleos essenciais secos por atomização.

Dependendo do material do núcleo e as características desejadas para o produto final, materiais de parede podem ser selecionados a partir de uma grande variedade de polímeros naturais e sintéticos (BOTREL et al., 2012). A seleção do material de parede para a secagem por atomização é muito importante para um encapsulamento eficiente (KANAKDANDE; BHOSALE; SINGHAL, 2007). Cada substância possui características únicas de poder emulsificantes e propriedades formadoras de filme que define a sua capacidade para funcionar como um bom encapsulante, então a seleção correta do material de revestimento para a sua aplicação é uma tarefa importante (BARANAUSKIENÉ et al., 2006).

A goma arábica é um polímero constituído por ácido D-glucurônico, L-ramnose, D-galactose e L-arabinose, com cerca de 2% de proteína (DICKINSON, 2003) sendo um dos materiais de parede mais comuns usados no microencapsulamento por secagem por atomização. A parte de hidratos de carbono de goma arábica tem uma estrutura altamente ramificada que consiste de um núcleo de 1,3-ligado a β -D-galactose, com extensa ramificação por meio de 3- e 6-ligado a galactose e 3-ligado a arabinose. A goma arábica é geralmente preferida porque produz emulsões estáveis com a maioria dos óleos essenciais (GHARSALLAOUI et al., 2007; JARAFI et al., 2008; REINECCIUS, 2004).

O amido é um homopolímero de glicose ramificada, com α -(1 \rightarrow 4) nas ligações lineares e α -(1 \rightarrow 6) nas ligações ramificadas. Os amidos nativos apresentam várias limitações, como uma baixa solubilidade em água (SWEEDMAN et al., 2013), que limitam a sua utilização como agentes de encapsulamento. Como resultado, os amidos modificados têm sido utilizados para controlar estes problemas de funcionalidade (SPADA et al., 2012). Capsul® é um amido que é quimicamente modificado pela incorporação de um

componente lipofílico destinado a conferir propriedades emulsificantes (ROCHA; FÁVARO-TRINDADE; GROSSO, 2012). Quando modificado com octenil anidrido succínico, o amido ceroso parcialmente hidrolisado, ganha um elemento hidrofóbico, sob a forma de grupos de octenil, resultando em moléculas inteiras com um caráter anfifílico (SWEEDMAN et al., 2013). Esta modificação dá a capacidade de ser um excelente material para a retenção de voláteis durante a secagem por atomização (ROCHA; FÁVARO-TRINDADE; GROSSO, 2012).

A maltodextrina é um amido hidrolisado produzido pela hidrólise parcial do amido com ácido ou enzimas normalmente utilizados como materiais de parede em microencapsulamento de ingredientes alimentares (GHARSALLAOUI et al., 2007). Ele oferece vantagens, tais como o custo relativamente baixo, aroma e sabor neutro, baixa viscosidade, em concentrações elevadas de sólidos e de proteção contra a oxidação. Maltodextrinas são utilizadas principalmente para reduzir os problemas de adesividade e aglomeração durante o armazenamento, melhorando assim a estabilidade do produto (BHANDARI et al., 1993). No entanto, o maior problema deste material de parede é a sua baixa capacidade de emulsificação e baixa retenção de voláteis (BUFFO; REINECCIUS, 2000; KRISHNAN; KRISHIRSAGAR; SINGHAL, 2005), portanto geralmente é utilizada em misturas com outros materiais de parede.

A inulina é um fruto oligossacarídeo obtido comercialmente a partir de raízes de chicória (*Cichorium intybus*), Dália (*Dahlia pinuata*) e alcachofra de Jerusalém (*Helianthus tuberosus*). A inulina é composta de unidades de frutose com $\beta(2-1)$ ligadas com glicose no fim da cadeia sendo hidrolisada apenas em pequenas quantidades, no estômago e no intestino grosso, sem a formação de monossacarídeos (BAKOWSKA-BARCZAK; KOLODZIEJCZYK, 2011). Portanto, não há um aumento resultante no índice glicêmico, o que é importante

como um ingrediente potencial de alimentos dietéticos (ROBERFROID, 2000). A inulina é um agente de encapsulamento interessante porque mostra efeitos prebióticos, é uma fibra dietética, e melhora a biodisponibilidade do cálcio (ROBERT et al., 2012).

Os efeitos dos encapsulantes são altamente dependentes das propriedades das matrizes a serem secas e dos próprios encapsulantes (PENG et al., 2013). Neste contexto, é de extrema importância estudar comparativamente os efeitos de diferentes transportadores sobre os óleos essenciais secos por atomização. A seleção de um material da parede apropriado é fundamental para o microencapsulamento por atomização.

A goma arábica é considerada um excelente material de parede, no entanto há diversos problemas associados com a utilização desta goma, incluindo o seu custo elevado e a oferta limitada (KANAKDANDE; BHOSALE; SINGHAL, 2007; KRISHNAN; KRISHIRSAGAR; SINGHAL, 2005). Assim, a procura de substitutos completos ou parciais de goma arábica tem sido incentivada. Por exemplo, o amido modificado e a maltodextrina tornaram-se uma alternativa viável porque são abundantes e de baixo custo (PENG et al., 2013) e a inulina apresenta propriedades benéficas para a saúde humana. Nenhum dos trabalhos publicados relatou a influência de diferentes tipos de materiais de parede, em especial a inulina, sobre a eficiência de encapsulamento, retenção de compostos voláteis e propriedades das partículas do óleo essencial de alecrim microencapsulado. O objetivo com este trabalho foi avaliar a influência dos encapsulantes goma arábica, amido modificado, maltodextrina e inulina nas propriedades de retenção de óleo, estabilidade de produtos, retenção de compostos voláteis, morfologia e tamanho dos pós.

MATERIAL E MÉTODOS

Materiais

Óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.) (Ferquima Ind. e Com. Ltda, Vargem Grande Paulista, Brasil) foi utilizado como material encapsulado. Goma arábica (Synth, São Paulo, Brasil), inulina de alto desempenho (grau de polimerização > 23, Orafti®HP, BENEIO-Orafti, Tienen, Bélgica), maltodextrina (Maltogil DE 10, Gargil, São Paulo, Brasil) e amido modificado (Capsul®, National Starch Food Innovation, São Paulo, Brasil) foram utilizados como materiais de parede.

Métodos

Delineamento experimental

Os experimentos foram conduzidos em delineamento inteiramente casualizado com três repetições, conforme mostra a Tabela 1. Análise de variância foi realizada utilizando o software Statistica (ver. 8, Stat Soft. Inc., Tulsa, EUA) para avaliar os efeitos das seis formulações encapsulantes nas características dos pós microencapsulados com óleo essencial de alecrim. As diferenças entre os valores médios obtidos foram examinadas por meio de teste de médias Tukey em nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$).

Tabela 1 Composição dos materiais de parede para cada tratamento utilizado como solução de alimentação no processo de secagem por atomização.

#	Material de parede (g.100 g ⁻¹ de solução)				Material encapsulado (g.100g ⁻¹ de solução)
	Goma Arábica (GA)	Amido Modificado (MS)	Maltodextrina (MA)	Inulina (IN)	Óleo essencial de alecrim
1	20.0	-	-	-	5.0
2	-	20.0	-	-	5.0
3	-	10.0	10.0	-	5.0
4	-	10.0	-	10.0	5.0
5	10.0	-	10.0	-	5.0
6	10.0	-	-	10.0	5.0

Preparo das emulsões

As soluções dos materiais de parede foram preparadas pela dissolução dos materiais de parede em água destilada, para cada formulação, preparadas um dia antes da emulsificação e mantidas a temperatura ambiente por 12 horas para garantir a completa saturação das moléculas dos polímeros. O óleo essencial foi progressivamente adicionado à solução de material de parede sob agitação a 3500 rpm durante 10 minutos usando um homogeneizador (Ultra-Turrax IKA T18 basic, Wilmington, EUA). A emulsão foi utilizada como alimentação líquida no processo de secagem por atomização. Para cada tratamento, ao redor de 1000 mL de emulsão foram preparadas para a produção das partículas. A razão da massa de óleo essencial para material de parede foi mantida em 1:4 (m/m) (JARAFI et al., 2008). A porcentagem de sólidos (material de parede) utilizada como solução de alimentação foi de 20% (m/m) para todos os tratamentos, valor obtido por meio de estudos prévios.

Microencapsulamento através da secagem por atomização

As emulsões foram secas utilizando um secador por atomização (modelo MSD 1.0; Labmaq do Brasil, Ribeirão Preto, Brasil) equipado com bico atomizador de duplo fluido. As variáveis de processo aplicadas, estudadas previamente, foram: temperatura do ar de entrada de 170 °C, que proporciona uma rápida formação de uma membrana semipermeável, o que é desejável (JAFARI et al., 2008), taxa de fluxo de alimentação 0,9 L.h⁻¹. Os pós secos foram coletados e estocados em contêineres opacos e fechados a 4 °C até a realização das análises.

Caracterização das partículas

Umidade

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

Molhabilidade

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

Solubilidade

A solubilidade dos pós em água fria foi avaliada com base no método proposto por Cano-Chauca et al. (2005) com algumas modificações. 25 mL de

água destilada foram medidos e transferidos para um béquer de 50 mL. Uma amostra de pó (1,0 g) foi pesada e adicionada ao béquer contendo água e sob agitação a baixa velocidade. Depois que toda a amostra havia sido adicionada, a agitação foi aumentada para alta velocidade por 2 minutos. O material foi então transferido para um tubo de centrífuga de 50 mL e centrifugado a 760 x g por 15 minutos. Uma alíquota de 20 mL do sobrenadante foi transferida para uma placa de petri e seca em estufa a 105 °C por 4 horas. A solubilidade em água fria foi calculada de acordo com a equação (1):

$$\text{Sol (\%)} = \frac{\text{gramas de sólidos no sobrenadante} \times 1,25}{\text{gramas de amostra}} \times 100\% \quad (1)$$

Densidades de leite e compactada

O material em pó (aproximadamente) 10 mL foi cuidadosamente adicionado a uma proveta graduada de 50 mL, previamente tarada, e este valor foi pesado. O volume, lido diretamente na proveta, foi usado para calcular a densidade de leite (ρ_{leite}) de acordo com a relação massa/volume (JINAPONG; SUPHANTHARIKA; JAMNONG, 2008). Para a densidade compactada ($\rho_{\text{compactada}}$), aproximadamente 5 g de pó foi adicionado em uma proveta de 25 mL, sendo a amostra repetidamente batida manualmente levantando e abaixando a proveta sob seu próprio peso a uma distância vertical de 10 cm até não haver mais diferença observada no volume entre sucessivas medidas. A densidade compactada foi calculada pela razão da massa m por volume aparente (compactado) V dos pós (GOULA; ADAMOPOULUS, 2008).

Retenção de óleo

O óleo total foi determinado pela destilação de 10 g de pó encapsulado em 250 mL de água destilada por 3 h em aparelho Clevenger (JAFARI; HE;

BHANDARI, 2007). O volume óleo será lido diretamente no braço graduado do equipamento e multiplicando pela sua densidade. A retenção de óleo é definida como a razão do óleo total extraído pelo óleo inicial na alimentação em relação aos sólidos totais e calculado pela equação 2:

$$\text{Retenção de óleo (\%)} = \frac{\text{óleo total extraído (\%)}}{\text{óleo inicial (\%)}} \times 100 \quad (2)$$

Isotermas de adsorção de umidade

As isotermas de adsorção foram determinadas por método gravimétrico estático usando soluções salinas saturadas a 25 °C. Sete soluções salinas saturadas (NaCl, K₂CO₃, MgCl₂, LiCl, Mg (NO₃)₂, KCl e NaNO₃) foram utilizadas com atividade de água variando entre 0,11 a 0,84. Os dados da isoterma de sorção de umidade foram correlacionados com a atividade de água usando os seguintes modelos matemáticos: GAB, Halsey, Henderson, Oswin e Smith. Os modelos utilizados para o ajuste foram selecionados de acordo com a revisão de Al-Muhtaseb, Mcminn e Magee (2002). Os parâmetros das equações foram estimados correlacionando os modelos matemáticos aos dados experimentais utilizando uma regressão não linear Quasi-Newton em nível de 5% de significância. O modelo foi considerado o mais adequado baseado no coeficiente de determinação (R²) e no módulo do desvio relativo médio (E), definido pela equação (3):

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

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

Calorimetria diferencial exploratória

O calorímetro diferencial exploratório (DSC60, Shimadzu Cooperation, Kyoto, Japão) foi utilizado para determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g) dos pós secos por atomização. Aproximadamente 1,5 mg de amostra foi preparado em cadinho de alumínio e sob fluxo de gás nitrogênio a 50 mL.min⁻¹. Um cadinho vazio foi utilizado como referência. A linha de base foi construída utilizando um cadinho vazio no mesmo intervalo de temperatura e taxa de varredura. As curvas foram obtidas de acordo com o seguinte programa de aquecimento: 10 °C.min⁻¹ de taxa de varredura em um intervalo de temperatura de 20 °C a 140 °C. A transição vítrea foi encontrada no ponto médio do intervalo de transição. Os termogramas foram examinados entre a temperatura de início (T_{go}) e a temperatura final (T_{ge}) da região de transição vítrea. O valor do ponto médio de transição vítrea (T_{gm}) foi calculado como a média dos valores de início e do fim e denominada de temperatura de transição vítrea (T_g) (AHMED et al., 2010).

Cromatografia gasosa com espectrometria de massa

Após a diluição em éter etílico (1 µL em 1000 µL), o óleo essencial de alecrim puro e os óleos retidos após a determinação da retenção de óleo (como descrito anteriormente, obtido para todos os tratamentos, foram analisados por meio de um cromatógrafo gasoso com espectrometria de massa Shimadzu CG-MS-QP2010 Plus equipado com coluna capilar Equity-5 (polidimetilsiloxano, 5% fenil, 30 m de comprimento, 0,25 mm i.d.; 0,25 µm de espessura, Supelco, St. Louis, USA). As condições de análise foram: temperatura do injetor de 220 °C; temperatura do forno foi mantida inicialmente em 40 °C por 1 minuto, seguido de um aumento programado de 40 °C até 180 °C a uma taxa de 4 °C.min⁻¹, após foi aumentada para 250 °C a 30 °C.min⁻¹, onde foi mantida

durante 2 minutos; gás hélio foi utilizado como carreador a uma velocidade linear de 40 cm.s^{-1} ; a taxa de split foi de 1:20; ionização de EI 70 eV e os parâmetros de aquisição foram varridos a um m/z de 45-500. Os compostos foram identificados por comparação com os espectros contidos em biblioteca (Wiley 8 and FFNSC 1.2) e as análises foram repetidas no mínimo duas vezes. A quantificação de cada componente foi expressa em porcentagem relativa da área do pico.

Morfologia das partículas

A morfologia das partículas foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As partículas foram imobilizadas em uma fita adesiva dupla-face e montadas sobre *stubs* do microscópio com um diâmetro de 1 cm e altura de 1 cm. As amostras foram então cobertas com ouro em câmara a vácuo e examinadas com o microscópio eletrônico de varredura (MEV 1430 VP – LEO Electron Microscopy Ltd., Cambridge, UK). O MEV foi operado a 20 kV com magnitudes de 900x a 1200x.

Distribuição do tamanho de partículas

A distribuição do tamanho de partículas foi medida usando instrumento de espalhamento de luz laser (Mastersizer 2000, modelo Hydro 2000 UM, Malvern Instruments, Worcestershire, UK). Uma pequena amostra de pó foi suspensa em álcool isopropílico (índice de refração 1,39) sob agitação, e a distribuição do tamanho de partículas foi monitorada durante cada medida até que sucessivas leituras tornassem-se constantes. O diâmetro médio de volume, $D[4,3]$, foi obtido e o espalhamento das partículas (*span*) foi calculado conforme equação (4):

$$\text{span} = \frac{[d(0,9) - d(0,1)]}{d(0,5)} \quad (4)$$

onde $d(0,9)$, $d(0,5)$ e $d(0,1)$ são diâmetros médios de volume a 90%, 50% e 10% do volume acumulado, respectivamente (JINAPONG; SUPHANTHARIKA; JAMNONG, 2008).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das partículas

Os resultados para a caracterização das partículas estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 Médias e desvios padrão para umidade, molhabilidade, solubilidade, densidades de leite e compactada, e retenção de óleo para as partículas produzidas.

Material de parede	Variáveis					
	Umidade (%)	Molhabilidade (s)	Solubilidade (%)	Densidade de leite (g.mL ⁻¹)	Densidade compactada (g.mL ⁻¹)	Retenção de óleo (%)
GA (1)	1.64 ± 0.17 ^a	301 ± 6 ^d	46.57 ± 1.15 ^a	0.28 ± 0.01 ^{a,b}	0.41 ± 0.01 ^{a,b}	56.83 ± 3.21 ^c
AM (2)	1.55 ± 0.15 ^a	254 ± 35 ^{b,c}	46.00 ± 0.54 ^a	0.25 ± 0.01 ^a	0.38 ± 0.01 ^a	56.79 ± 0.00 ^c
AM:MA (3)	2.25 ± 0.85 ^{a,b}	232 ± 17 ^b	44.82 ± 1.68 ^a	0.25 ± 0.02 ^a	0.38 ± 0.03 ^a	60.22 ± 1.59 ^c
AM:IN (4)	3.48 ± 0.08 ^b	131 ± 8 ^a	42.38 ± 0.53 ^a	0.29 ± 0.01 ^{a,b}	0.41 ± 0.01 ^{a,b}	45.45 ± 0.01 ^b
GA:MA (5)	2.05 ± 0.45 ^{a,b}	274 ± 15 ^{c,d}	45.82 ± 0.26 ^a	0.31 ± 0.02 ^{a,b}	0.46 ± 0.02 ^{a,b,c}	45.45 ± 0.00 ^b
GA:IN (6)	3.27 ± 0.08 ^b	93 ± 9 ^a	44.32 ± 2.38 ^a	0.34 ± 0.01 ^b	0.48 ± 0.01 ^c	29.53 ± 3.22 ^a

^{a,b,c,d} Valores com letras diferentes na mesma coluna diferem entre si significativamente (p<0.05). GA = goma arábica; AM = amido modificado; MA = maltodextrina; IN = inulina.

A umidade das microcápsulas variou entre 1,40% e 3,56%. Os valores de umidade encontrados foram similares a outros estudos como secagem por atomização de óleo essencial de orégano utilizando goma arábica, amido modificado e maltodextrina como materiais de parede (1,30% a 3,65%) (BOTREL et al., 2012) e d-limoneno microencapsulado em matrizes de amido modificado, concentrado proteico de soro e maltodextrina (1,20-2,70%) (JAFARI; HE; BHANDARI, 2007). As amostras adicionadas de inulina (4 e 6) se diferiram estatisticamente ($p < 0,05$) das amostras com goma arábica e amido puros (1 e 2). Foi verificado que com a adição de inulina, a umidade dos pós aumentou. Esse fato provavelmente ocorreu devido a uma maior velocidade de secagem destas partículas, o que acarretou a formação rápida de uma crosta que dificultou a difusão e saída da água. Apesar de ser interessante para produtos desidratados um menor valor de umidade para uma vida de prateleira mais prolongada, os valores encontrados para os diferentes tratamentos no presente estudo estão em uma faixa considerada de baixa umidade.

A molhabilidade, ou a capacidade das microcápsulas de absorver a água, é uma das propriedades físicas mais importantes relacionadas com a reconstituição dos pós (BAE; LEE, 2008), sendo diretamente afetada pela interação molecular entre as duas fases (CUQ; RONDET; ABECASSIS, 2011). No presente estudo, os tempos obtidos para os pós para se tornarem completamente molhados variou 84-307 s. O tipo de material de parede influenciou os valores desta propriedade. Os menores tempos para a molhabilidade, ou seja, a obtenção de partículas com melhores características de instantaneização ocorreu quando a inulina foi usada na formulação. Este fato pode ser explicado devido ao maior teor de umidade dos pós obtidos nestas condições e à presença de inulina em si, que provavelmente contribuiu para uma maior ocorrência de grupos hidrofílicos nas partículas, reduzindo o tempo de instantaneização pela maior interação com a água. Aglomeração, o que

geralmente ocorre em pós com umidade mais elevada, pode contribuir para a capacidade de umedecimento uma vez que o líquido penetra nos poros mais facilmente (BUFFO et al., 2002). Além disso, a inulina é muito solúvel em água, a 20-25 °C (GLIBOWSKI; PIKUS, 2011) o que favoreceu esta propriedade aos tratamentos com adição de inulina em sua formulação.

Para serem práticos, os pós utilizados como ingredientes para a indústria de alimentos devem proporcionar uma boa solubilidade. Solubilidade é a última etapa de dissolução de partículas e é considerado um fator decisivo para a qualidade destes produtos (JAYASUNDERA et al., 2011). Todas as partículas foram relativamente solúveis, apesar da natureza hidrofóbica do material do núcleo com resultados variando de 41,85 a 47,72%. Óleo essencial de alecrim puro não se solubiliza em água à temperatura ambiente, enquanto que o óleo essencial encapsulado ofereceu uma melhor solubilidade. Não houve influência do tipo de encapsulante nesta propriedade.

Os valores de densidade de leite variaram de 0,23 a 0,35 g.mL⁻¹. Valores próximos destes foram obtidos no encapsulamento de leite de soja (0,21-0,22 g.mL⁻¹), (JINAPONG; SUPHANTHARIKA; JAMNONG, 2008) e no microencapsulamento de óleo essencial de alecrim usando goma arábica como material de parede (0,25-0,36 g.mL⁻¹) (FERNANDES; BORGES; BOTREL, 2013). As amostras com o amido modificado adicionados na matriz apresentaram os menores valores médios de densidade de leite, com exceção do tratamento com adição de inulina, que apresentou um maior valor médio de densidade de leite e não se diferiu ($p > 0,05$) em relação à amostra de goma arábica e inulina na qual obteve o maior valor médio entre as amostras.

A densidade compactada é um fator importante relacionado ao transporte, embalagem e comercialização dos pós, assim, este valor pode ser útil em termos de peso e quantidade de material que vai caber dentro de um recipiente (FINNEY; BUFFO; REINECCIUS, 2002). Um produto seco de alta

densidade pode ser armazenado em recipientes de menores dimensões, em comparação com um produto de baixa densidade (QUISPE-CONDORI; SALDAÑA; TEMELLI, 2011). Os resultados obtidos variaram entre 0,35 e 0,49 g.mL⁻¹. A densidade mais alta foi observada com o tratamento de goma arábica e inulina e se diferiu ($p < 0,05$) das demais amostras com exceção do tratamento com goma arábica e maltodextrina.

Um dos parâmetros de qualidade mais importante para o encapsulamento de óleo essencial é a eficiência da microencapsulamento, no qual é a porcentagem de óleo essencial encapsulado relacionado com o óleo inicial. Os valores de eficiência de encapsulamento variaram entre 26,31 e 61,81%. Não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre a retenção de óleo nas amostras 1, 2 e 3 e entre 4 e 5, no entanto, o tratamento 6 foi menos eficaz na retenção do óleo. A natureza do material de parede é um dos fatores mais determinantes na retenção dos constituintes voláteis. Entre todos os encapsulantes estudados, a literatura retrata a goma arábica como o mais popular e comum ingrediente para o encapsulamento por atomização de óleos essenciais, por possuir propriedades emulsificantes e promover uma excelente retenção de voláteis durante o processo de secagem (JAFARI et al., 2008). Porém, este material de parede apresenta alto custo e disponibilidade limitada. A substituição da goma arábica por misturas com outros materiais ou total substituição tem se mostrado uma alternativa no encapsulamento de óleos essenciais e outras substâncias. Para um eficiente encapsulamento, os materiais de parede precisam ter propriedades adequadas, sendo a emulsificação um importante fator e, provavelmente, não foi eficaz quando a inulina foi utilizada com a goma arábica, já que a retenção foi menor nesse tratamento. Em geral, os transportadores que são emulsificantes eficazes produzem melhores retenções de voláteis do que os materiais que não têm estas propriedades (REINECCIUS, 2004). A emulsificação da alimentação do secador é um requisito essencial para uma

eficiente retenção de voláteis no sentido que a estabilidade adquirida na emulsão formada leva a uma maior eficiência de encapsulamento e, com isso, uma menor perda de voláteis. No entanto, alguns encapsulantes não apresentam essa propriedade, assim as misturas de materiais de parede podem ser utilizadas para melhorar a eficiência de encapsulamento. A mistura de amido modificado e de maltodextrina provou ser uma matriz eficiente para reter o óleo essencial de alecrim já que não se diferenciou das amostras encapsuladas com goma arábica pura ou amido puro. A substituição de parte do amido por maltodextrina resultou em encapsulamento semelhante ao amido puro e superior ao encapsulamento com goma arábica, podendo ser uma alternativa para a indústria de alimentos. A maltodextrina, apesar da necessidade de utilizá-la em mistura com outro agente encapsulante por não ter a capacidade emulsificante, possui a vantagem de ser relativamente barata e permitir uma excelente proteção aos materiais encapsulados e o amido modificado leva a uma boa retenção dos voláteis e baixas quantidades de óleo na superfície das partículas, além de possuir propriedade emulsificante (JAFARI et al., 2008). Apesar dos tratamentos 4 e 5 terem apresentado menor eficiência em relação aos tratamentos 1, 2 e 3, a adição de inulina junto com o amido modificado (tratamento 4) seria uma alternativa para agregar valor ao produto, já que a adição deste prebiótico atenderia o perfil do consumidor moderno que busca alimentos saudáveis e com benefícios adicionais à saúde.

Isotermas de adsorção de umidade

Os valores estimados dos coeficientes e os parâmetros estatísticos utilizados para avaliar a adequação dos modelos para o comportamento de adsorção de umidade das partículas contendo óleo essencial de alecrim nos diferentes tratamentos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 Valores estimados dos coeficientes e parâmetros estatísticos de ajuste dos modelos GAB, Halsey, Henderson, Oswin e Smith para os materiais em pó obtidos nos diferentes tratamentos.

(Modelos) Equação		A	AM	AI	G	GM	GI
(GAB) $X_{eq} = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)}$	X_m	0,064	0,044	0,056	0,092	0,090	0,029
	C	2,190	1,605	6,150	0,831	0,703	3,143
	K	0,718	0,887	0,676	0,859	0,806	0,915
	E (%)	3,264	8,661	7,430	11,078	7,789	16,668
	R^2	0,999	0,997	0,968	0,988	0,997	0,963
(Halsey) $X_{eq} = \left(\frac{a}{\ln a_w} \right)^{1/b}$	a	-0,002	-0,002	-0,002	-0,003	-0,002	-0,002
	b	0,071	0,071	0,071	0,068	0,070	0,071
	E (%)	28,552	17,233	39,100	30,384	39,682	20,065
	R^2	0,803	0,970	0,411	0,972	0,972	0,923
(Henderson) $X_{eq} = \left[\frac{\ln(1 - a_w)}{-a} \right]^{1/b}$	a	4,342	4,255	4,312	2,683	2,794	5,983
	b	3,243	3,193	3,227	3,309	4,253	2,815
	E (%)	10,834	15,353	29,226	33,508	32,692	21,471
	R^2	0,982	0,983	0,782	0,954	0,974	0,958
(Oswin) $X_{eq} = a \left[\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right]^b$	a	0,053	0,045	0,062	0,063	0,049	0,039
	b	0,526	0,704	0,397	0,777	0,743	0,654
	E (%)	17,863	8,840	14,551	18,766	25,885	17,331
	R^2	0,986	0,995	0,958	0,984	0,991	0,964
(Smith) $X_{eq} = a + b \log[(1 - a_w)]$	a	0,007	-0,007	0,023	-0,021	-0,014	-0,002
	b	-0,065	-0,079	-0,053	-0,130	-0,095	-0,061
	E (%)	11,527	18,899	16,639	37,612	29,534	22,625
	R^2	0,993	0,990	0,943	0,978	0,993	0,959

X_{eq} : teor de umidade no equilíbrio ($g \cdot g^{-1}$ de material seco); X_m : teor de umidade da monocamada ($g \cdot g^{-1}$ de material seco); C, K: constantes do modelo relacionadas à monocamada e às propriedades da monocamada; a_w : atividade de água; a, b: parâmetros do modelo; E: módulo do desvio relativo médio; R^2 : coeficiente de determinação.

Pode-se observar que a absorção de umidade dos tratamentos com gomas arábica na formulação, aumenta consideravelmente em atividades de água (a_w) acima de 0,6, assim como para o tratamento de amido e maltodextrina. Já para os demais tratamentos com amido observa-se um pequeno aumento da umidade de equilíbrio com a variação da umidade relativa, em toda a faixa estudada. Em baixos valores de a_w , na superfície do carboidrato, a água pode ser adsorvida em sítios polares enquanto em altos valores de atividade de água, a dissolução dos carboidratos ocorre (AYRANCI; AYRANCI; DOGANTAN, 1990).

Na Figura 1 verifica-se que a adição de inulina na goma arábica diminui a higroscopicidade do pós armazenado em diferentes umidades relativas. Para os pós elaborados com amido, os menos higroscópicos foram os com adição de maltodextrina até valores de atividade de água de 0,7.

O modelo que melhor se ajustou às variações dos dados nas isotermas dos seis tratamentos foi o modelo de GAB (Figura 1), quando considerados de forma conjunta o menor valor do desvio relativo médio (E) e o maior valor do coeficiente de determinação (R^2). Com relação aos parâmetros GAB, representados na Tabela 3, pode-se observar que X_m , teor de umidade da monocamada, dos pós elaborados com goma arábica e goma arábica e maltodextrina foram muito altos, quando comparado aos demais, indicando maior disponibilidade de sítios ativos de ligação com a água (QUIRIJNS et al., 2005). De uma forma geral pós contendo amido e inulina na composição apresentaram baixos valores de X_m .

O modelo de GAB fornece importantes informações para produtos alimentícios, na medida em que a estimação do teor de umidade da monocamada (X_m) e sua respectiva atividade de água são importantes para definir as condições apropriadas de estocagem. O valor da monocamada é um teor de umidade crítico onde os alimentos desidratados são mais estáveis.

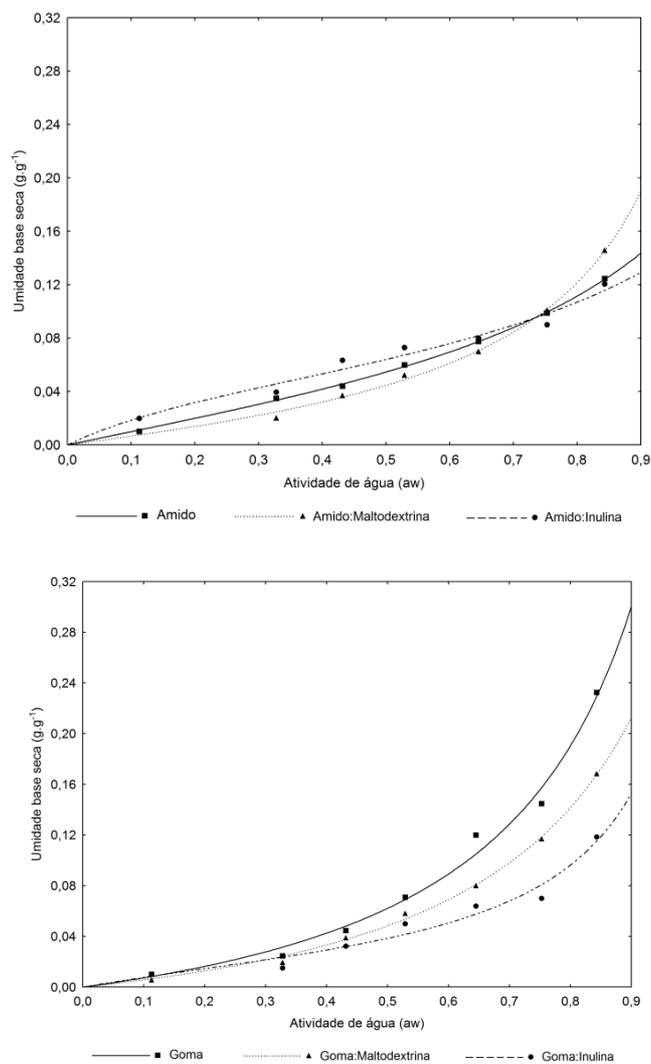


Figura 1 Isothermas de sorção das partículas produzidas utilizando os diferentes materiais de parede, ajustadas pelo modelo de GAB para todos os tratamentos.

Pôde-se verificar por meio das características físicas dos pós submetidos às diferentes umidades, que não houve mudança de fase aparente nas partículas

produzidas com a adição de inulina (Figura 2), em todas as umidades relativas testadas, sendo os únicos tratamentos (amido e inulina e goma e inulina) onde os pós se mantiveram visivelmente na forma vítrea. Os demais tratamentos sofreram mudanças do estado vítreo para o gomoso em função da absorção de umidade, ou seja, suas temperaturas de transição vítrea passaram a ser menores que 25 °C, temperatura de estudo das isoterms. Este fato coloca a inulina como uma alternativa interessante no encapsulamento de compostos ativos secos por atomização.

Para uma melhor conservação e estabilidade das partículas são desejáveis menores valores de absorção de água, contribuindo também para melhores propriedades de reconstituição, evitando a formação de aglomerados e não influenciando no abaixamento da temperatura de transição vítrea.

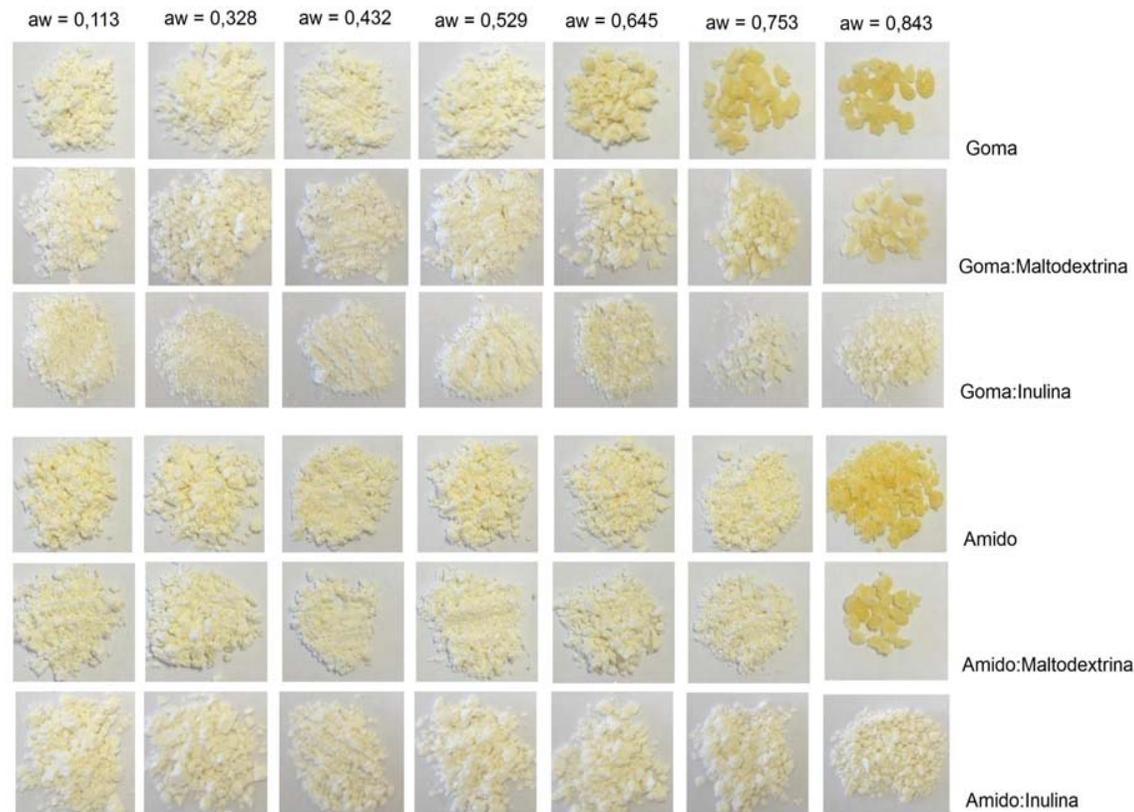


Figura 2 Estrutura física dos pós produzidos com os encapsulantes estudados na formulação em diferentes atividades de água durante a determinação das isotermas de adsorção de umidade.

Calorimetria diferencial exploratória

A temperatura na qual os materiais poliméricos mudam de um estado amorfo vítreo para um estado gomoso é conhecido como temperatura de transição vítrea (T_g) e é específico para cada material amorfo. A temperatura de transição é influenciada por diversos parâmetros tais como a massa molar, estrutura química e teor de umidade do material. Maiores temperaturas de transição vítrea produzem partículas mais estáveis durante o processamento e, principalmente, estocagem (BERISTAIN; AZUARA; VERNON-CARTER, 2002; BHANDARI; HARTEL, 2005). A temperatura de transição vítrea foi obtida no ponto médio da faixa de transição vítrea e analisada nos tratamentos com umidade descrita na Tabela 2. Os perfis térmicos apresentados mostram temperaturas de transição vítrea (T_g) de 99,6 °C, 85,1 °C, 80,6 °C, 89,3 °C, 86,4 °C e 100,4 °C para os tratamentos 1, 2, 3, 4, 5 e 6, respectivamente (Figura 3). Os maiores valores de T_g foram encontrados para os tratamentos com goma arábica pura (1) e com goma arábica e inulina (6). Provavelmente, a goma arábica influenciou o aumento da temperatura de transição vítrea porque entre todos os encapsulantes estudados é a que possui maior massa molar (47.000-3.000.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) (ANDERSON, 1977) sendo que a T_g é positivamente influenciada pelo aumento da massa molar (TRUONG; BHANDARI; HOWES, 2005). A maltodextrina DE 10 exerceu influência no sentido contrário. Já que se trata do encapsulante com menor massa molar entre todos os estudados (1.800 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) (BHANDARI; HOWES, 1999), a adição deste material de parede diminuiu a T_g dos pós. Dados da literatura indicam o valor de 160 °C para a T_g da maltodextrina anidra DE 10 (BHANDARI; HOWES, 1999), e 170°C para a goma arábica anidra (COLLARES; HOWES; KIECKBUSCH, 2004). No estudo de diferentes encapsulantes na secagem por atomização de suco de romã, Yousefi, Emam-Djomeh e Mousavi (2011) também encontraram menores valores de T_g quando utilizou maltodextrina DE 20 e maiores valores de T_g para

goma arábica (39,96 °C e 52,83 °C, respectivamente). O tratamento com amido modificado e inulina (4 - $T_g = 89,3$ °C) apresentou maiores valores de T_g quando comparado com os tratamentos de amido modificado puro (2 - $T_g = 85,1$ °C), amido e maltodextrina (3 - $T_g = 80,6$ °C) e goma arábica e maltodextrina (5 - $T_g = 86,4$ °C), demonstrando ser um tratamento mais estável em relação aos mesmos, demonstrando ser também um potencial mistura de materiais de parede a serem aplicados na indústria de alimentos.

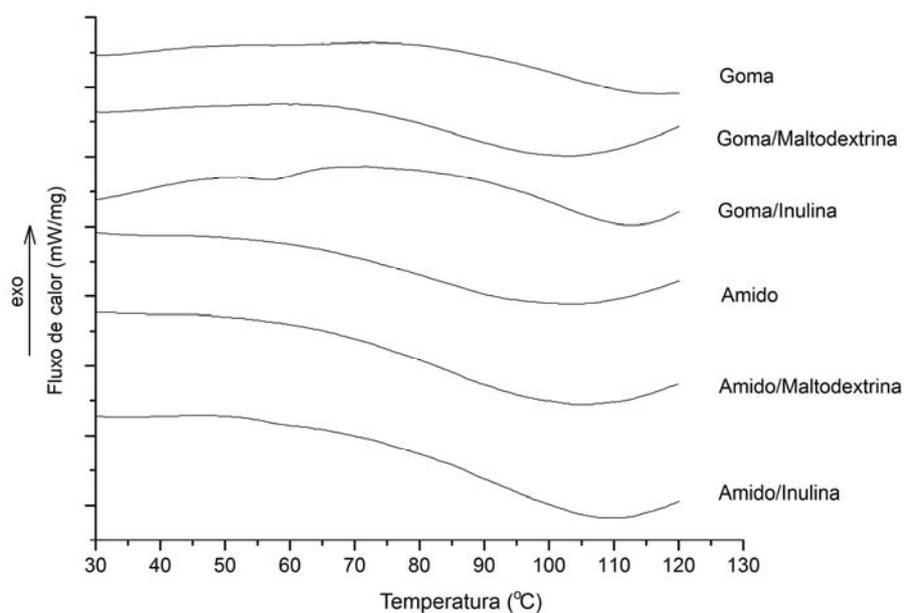


Figura 3 Termogramas DSC obtidos para as partículas produzidas utilizando os materiais de parede especificados, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Cromatografia gasosa com espectrometria de massa

A Figura 4 ilustra a variação da percentagem da área do pico encontrado para os 6 componentes principais (de um total de 24) de óleo essencial de alecrim os quais foram identificados. Os outros componentes não foram incluídos porque os seus valores máximos representaram menos de 1% da área

total. 1,8-Cineol, cânfora, limoneno, α -pineno, β -pineno e canfeno foram os principais componentes identificados. Zaouali, Bouzaine e Boussaid (2010) encontraram 1,8-cineol, cânfora e α -pineno como os principais componentes de óleo essencial de alecrim, que representa cerca de 40%, 18% e 10% da composição do óleo de alecrim, originários da Tunísia. Pintore et al. (2002) estudaram a composição do óleo de alecrim e verificaram que α -pineno, cânfora e 1,8-cineol estavam entre os componentes principais. Quando o encapsulamento de compostos de aroma é estudado, é importante avaliar as alterações provocadas durante o processo, em especial durante a secagem, pois é útil para a elaboração de produtos e no direcionamento da aplicação destes ingredientes. As composições do óleo puro e do óleo de alecrim encapsulado nas seis diferentes matrizes foram bastante semelhantes, no entanto, algumas mudanças nas porcentagens relativas de certos compostos individuais foram observadas. Os teores percentuais em relação ao 1,8-cineol e β -pineno no óleo puro foram superiores aos encontrados nas microcápsulas. Em contraste, os outros componentes apresentaram um aumento da sua percentagem relativa em comparação com o óleo puro, o que é provavelmente devido a uma menor perda por volatilização durante o processo de aquecimento. Baranauskienė et al. (2006) sugerem que os compostos hidrofóbicos voláteis de óleos essenciais, principalmente os presentes na superfície das partículas, seriam menos protegidos e, conseqüentemente, mais susceptíveis à evaporação, o que pode explicar a redução na quantidade relativa de componentes, tais como 1,8-cineol e β -pineno.

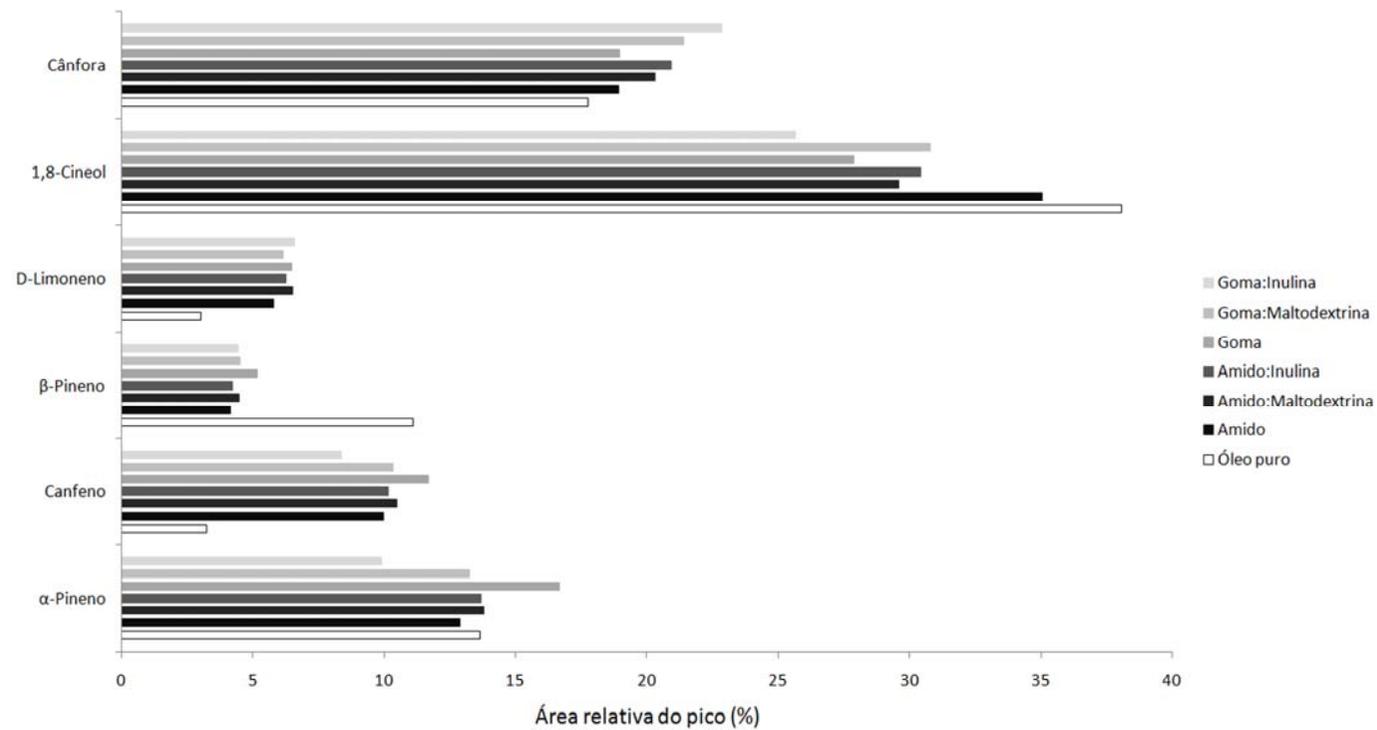


Figura 4 Variação da percentagem da área do pico encontrado para os 6 componentes principais de óleo essencial de alecrim.

Morfologia

Por meio da observação das imagens feitas em microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 5) pode-se confirmar que nenhuma evidência de rachaduras foi encontrada nas partículas produzidas nas seis formulações de encapsulantes estudadas, o que é importante para garantir baixa permeabilidade a gás e melhor proteção ao óleo essencial de alecrim. Verificaram-se apenas diferenças perceptíveis relativas às características da superfície de cada tratamento, sendo que de forma geral, as partículas apresentaram formas esféricas. Materiais secos por atomização são geralmente esferas ocas e a formação de vacúolo origina a partir de um processo de encolhimento que ocorre após o processo endurecimento da superfície externa seguida pela expansão das bolhas de ar aprisionadas no interior da gotícula. Os mecanismos associados com a formação de espaços vazios estão relacionados com a expansão das partículas durante as últimas fases do processo de secagem. A expansão térmica do ar ou de vapor no interior das partículas de secagem pode suavizar o encolhimento (TEIXEIRA et al., 2004) sendo dependente da taxa de secagem e nas propriedades viscoelásticas do material da matriz. As microcápsulas dos tratamentos com amido apenas e amido e maltodextrina possuíram uma maior concentração de partículas esféricas provavelmente por essas matrizes terem proporcionado certa elasticidade durante o processo de secagem. Porém, os encapsulantes goma arábica e inulina quando presentes na formulação levaram a formação de uma maior quantidade de microcápsulas encolhidas, provavelmente por não ter adquirido a característica viscoelástica.

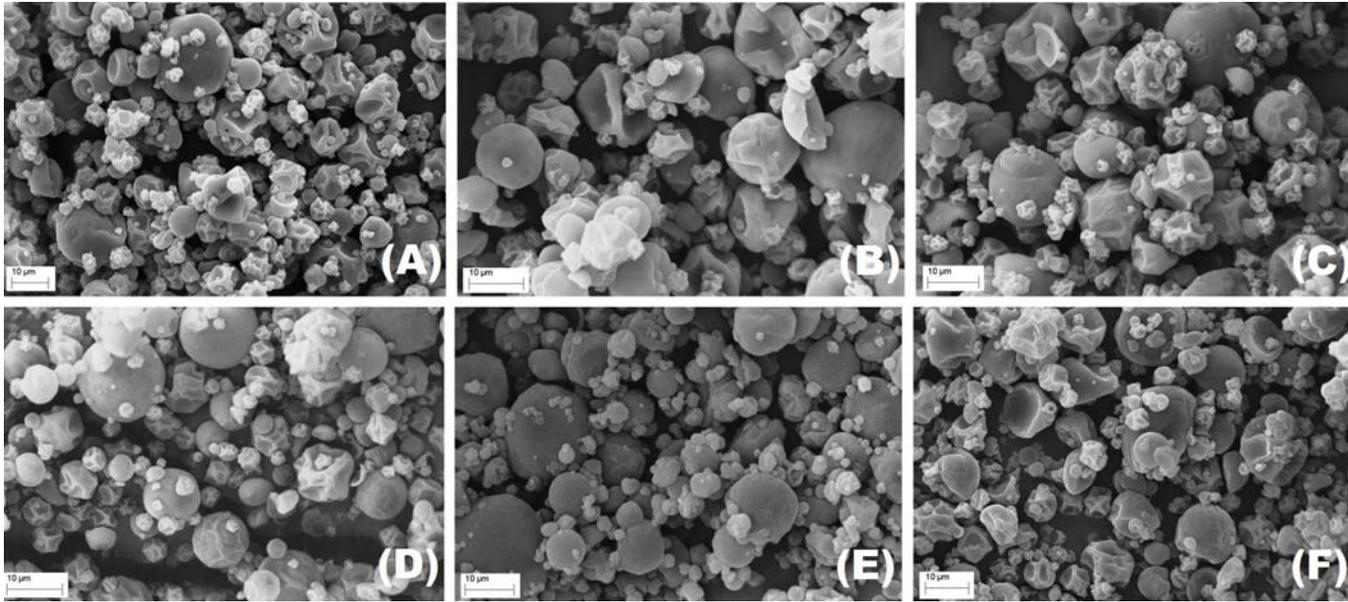


Figura 5 Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para as partículas de óleo essencial de alecrim produzidas com os seguintes materiais de parede: (A) Goma arábica; (B) Goma arábica/maltodextrina; (C) Goma arábica/inulina; (D) Amido; (E) Amido/maltodextrina; (F) Amido/inulina.

Distribuição do tamanho de partículas

O tamanho das partículas observados atingiram um valor médio de 12,56 μm expresso como D[4,3] (diâmetro médio de Brouckere) e o espalhamento das partículas, calculadas como scan, foram abaixo de 2,47 o que indica uma homogeneidade nas partículas (Tabela 4). De acordo com a literatura, o diâmetro das partículas secas por atomização de materiais depende dos métodos de atomização, propriedades dos materiais, concentração do encapsulado e da viscosidade, e das condições de secagem (CAI; CORKE, 2000; JAFARI et al., 2008). Observou-se que o tamanho das partículas foi influenciado significativamente ($p < 0,05$) pelo tipo de material de parede, sendo os maiores valores encontrados quando se utilizou apenas amido ou goma arábica como materiais de parede. Apesar de não ser muito clara a relação entre o tamanho de partícula e a eficiência de encapsulamento de flavours e óleos, há relatos de que maiores tamanhos de partícula resultam em um aumento na eficiência de encapsulamento (JAFARI et al., 2008). Entre os três tratamentos que não se diferiram em relação à retenção de voláteis, dois tratamentos possuíram os maiores valores de tamanho de partícula (1 e 2), o que demonstra uma possível relação entre essas duas propriedades. A aplicação de maltodextrina e inulina proporcionou redução no tamanho médio das partículas. O maior tamanho médio das partículas produzidas com apenas amido ou goma arábica pode ser explicado por uma maior viscosidade produzida nesses tratamentos. De acordo com Masters (1991), quanto maior a viscosidade da alimentação, maiores serão as gotas formadas durante a atomização. A maltodextrina possui a característica de ter baixa viscosidade a altas concentrações de sólidos (JAFARI et al., 2008). O controle no tamanho das partículas secas por atomização é um fator importante devido a sua grande influência na aparência, fluidez e dispersibilidade (REINECCIUS, 2004).

Tabela 4 Médias e desvios padrão para diâmetro médio volumétrico (D[4,3]), diâmetro médio acumulativo (d_{0,9}) no qual 90% do volume das partículas são menores e homogeneidade das amostras, expressas como span

(m/m) (#)	Variáveis		
	D[4,3] (µm)	d(0,9) (µm)	Span
GA (1)	13.59 ± 0.62 ^b	25.71 ± 0.24 ^d	2.15 ± 0.02
AM (2)	13.35 ± 0.02 ^b	24.70 ± 0.02 ^c	1.75 ± 0.00
AM:MA (3)	12.16 ± 0.11 ^a	23.55 ± 0.23 ^b	2.00 ± 0.01
AM:IN (4)	11.99 ± 0.07 ^a	23.30 ± 0.11 ^b	2.03 ± 0.01
GA:MA (5)	11.94 ± 0.23 ^a	22.52 ± 0.14 ^a	1.97 ± 0.00
GA:IN (6)	12.31 ± 0.07 ^a	24.99 ± 0.05 ^c	2.47 ± 0.00

^{a,b,c,d} Valores com letras diferentes na mesma coluna diferem significativamente entre si (p<0.05)

CONCLUSÕES

A solubilidade, fator importante para a utilização de materiais em pó, não foi afetado pela substituição total ou parcial da goma arábica. Por outro lado, a presença de inulina contribuiu para melhorar a molhabilidade das partículas, diminuir a absorção de água em altas atividades de água, e aumentar o valor das densidades estudadas, porém diminuiu a eficiência de encapsulamento. Verificou-se que as partículas se tornaram mais encolhidas, com maior ocorrência de dobras, na presença de inulina e goma arábica. A importância da adição de carboidratos com propriedades emulsificantes (goma arábica e amido modificado) como materiais de parede foi reafirmada neste trabalho, mostrando como estes componentes podem ser mais eficientes na retenção de voláteis. Uma opção interessante de encapsulantes para o óleo essencial de alecrim seria a utilização da mistura de amido modificado e maltodextrina, materiais de parede relativamente baratos e que apresentaram boas propriedades, entre elas, a alta retenção de voláteis. Apesar da adição de inulina ter reduzido a retenção de óleo, o tratamento com amido modificado e

inulina mostrou-se ser um interessante substituto para a goma arábica em alimentos. Essa combinação mostrou-se melhor que a combinação de goma arábica e inulina e similar à combinação de goma arábica e maltodextrina, em relação à retenção do óleo. Também apresenta uma alta temperatura de transição vítrea na qual é importante durante a estocagem. Estes fatos contribuem para aumentar as possibilidades de novas formulações de encapsulantes e coloca a inulina, uma fibra com atividades funcionais comprovadas, como uma alternativa de encapsulante na produção de alimentos com alegações funcionais.

REFERÊNCIAS

AHMED, M. et al. Encapsulation by spray drying of bioactive components, physicochemical and morphological properties from purple sweet potato. **LWT – Food Science and Technology**, Oxford, v. 43, n. 9, p. 1307-1312, Nov. 2010.

AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. **Food and Bioproducts Processing**, v. 80, n. 2, p. 118-128, 2002.

ANDERSON, D. M. W. Water soluble exudates. Part 1: Gum arabic. **Process Biochemistry**, London, v. 12, n. 10, 24–26, 1977.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 17th ed. Maryland, 2007.

AYRANCI, E.; AYRANCI, G.; DOGANTAN, Z. Moisture sorption isotherm of dried apricot, fig and raisin at 20 °C and 36 °C. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 55, n. 6, 1591–1593, Nov. 1990.

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

BAKOWSKA-BARCZAK, A. M.; KOŁODZIEJCZYK, P. P. Black currant polyphenols: their storage stability and microencapsulation. **Industrial Crops and Products**, v. 34, n. 2, p. 1301–1309, Sept. 2011.

BARANAUSKIENÉ, R. et al. Properties of oregano (*Origanum vulgare* L.), citronella (*Cymbopogon nardus* G.) and marjoram (*Majorana hortensis* L.) flavors encapsulated into milk protein-based matrices. **Food Research International**, Mysore, n. 39, n. 4, p. 413-425, May 2006.

BERISTAIN, C. I.; AZUARA, E.; VERNON-CARTER, E. J. Effect of water activity on the stability to oxidation of spray dried encapsulated orange peel oil using mesquite gum as wall material. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 67, n. 1, p. 206–211, Jan. 2002.

BHANDARI, B. R.; HARTEL, R.W. Phase transitions during food powder production and powder stability. In: ONWULATA, C. (Ed.). **Encapsulated and powdered foods**. New York: Taylor & Francis, 2005. p. 261-292.

BHANDARI, B. R.; HOWES, T. Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 40, n. 1-2, p. 71–79, May/June 1999.

BHANDARI, B. R. et al. Spray drying of concentrated fruit juices. **Drying Technology**, New York, v. 11, n. 5, p. 1081–1092, May 1993.

BOTREL, D. A. et al. Evaluation of spray drying conditions on properties of microencapsulated oregano essential oil. **International Journal of Food Science and Technology**, Misore, v. 47, n. 11, p. 2289-2296, Nov. 2012.

BUFFO, R. A. et al. Effects of agglomeration on the properties of spray-dried encapsulated flavors. **Flavour and Fragrance Journal**, Chichester, v. 17, n. 4, p. 292-299, July/Aug. 2002.

BUFFO, R.; REINECCIUS, G. A. Optimization of gum acacia/modified starches/maltodextrin blends for the spray drying of flavours. **Perfumer & Flavorist**, v. 25, n. 1, p. 45-53, 2000.

CAI, Y. Z.; CORKE, H. Production and Properties of Spray-dried *Amaranthus* Betacyanin Pigments. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 65, n. 7, p. 1248-1252, Oct. 2000.

CANO-CHAUCA, M. et al. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, London, v. 6, n. 4, p. 420-428, Dec. 2005.

COLLARES, F. P.; FINZER, J. R. D.; KIECKBUSCH, T. G. Glass transition control of the detachment of food pastes dried over glass plates. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 61, n. 2, p. 261–267, Feb. 2004.

CUQ, B.; RONDET, E.; ABECASSIS, J. Food powders engineering, between knowhow and science: constraints, stakes and opportunities. **Powder Technology**, Lausanne, v. 208, n. 2, p. 244–251, Mar. 2011.

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

FERNANDES, R. V. B.; BORGES, S. V.; BOTREL, D. A. Influence of spray drying operating conditions on microencapsulated rosemary essential oil properties. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 33, p. 171-178, Feb. 2013. Supplement, 1.

FINNEY, J.; BUFFO, R.; REINECCIUS, G. A. Effects of type of atomization and processing temperatures on the physical properties and stability of spray-dried flavors. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 67, n. 3, p. 1108-1114, Apr. 2002.

FUCHS, M. et al. Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidised bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 75, n. 1, p. 27-35, July 2006.

GACHKAR, L. et al. Chemical and biological characteristics of *Cuminum cyminum* and *Rosmarinus officinalis* essential oils. **Food Chemistry**, Barking, v. 102, n. 3, p. 898–904, 2007.

GENENA, A. K. et al. Rosemary (*Rosmarinus officinalis*) - a study of the composition, antioxidant and antimicrobial activities of extracts obtained with supercritical carbon dioxide. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 2, p. 463-469, abr. 2008.

GHARSALLAOUI, A. et al. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: an overview. **Food Research International**, Mysore, v. 40, n. 9, p. 1107–1121, Nov. 2007.

GLIBOWSKI, P.; PIKUS, S. Amorphous and crystal inulin behavior in a water environment. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 83, n. 2, p. 635-639, Jan. 2011.

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

JAFARI, S. M. et al. Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying. **Drying Technology**, New York, v. 26, n. 7, p. 816-835, June 2008.

JAFARI, S. M.; HE, Y.; BHANDARI, B. Encapsulation of nanoparticles of d-limonene by spray drying: role of emulsifiers and emulsifying techniques. **Drying Technology**, New York, v. 25, p. 1079-1089, 2007.

JAYASUNDERA, M. et al. Surface protein coverage and its implications on spray-drying of model sugar-rich foods: solubility, powder production and characterization. **Food Chemistry**, Barking, v. 128, n. 4, p. 1003-1016, Oct. 2011.

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

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

KANAKDANDE, D.; BHOSALE, R.; SINGHAL, R. S. Stability of cumin oleoresin microencapsulated in different combination of gum arabic, maltodextrin and modified starch. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 67, n. 4, p. 536-541, Feb. 2007.

KRISHNAN, S.; KRISHIRSAGAR, A. C.; SINGHAL, S. The use of gum Arabic and modified starch in the microencapsulation of food flavor agent. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 62, n. 4, p. 309-315, Dec. 2005.

MASTERS, K. **Spray drying handbook**. 5th ed. London: Longman Scientific & Technical, 1991.

PENG, Z. et al. Effect of carriers on physicochemical properties, antioxidant activities and biological components of spray-dried purple sweet potato flours.

LWT - Food Science and Technology, Oxford, v. 51, n. 1, p. 348-355, Apr. 2013.

PINTORE, G. et al. Chemical composition and antimicrobial activity of *Rosmarinus officinalis* L. oils from Sardinia and Corsica. **Flavour and Fragrance Journal**, Chichester, v. 17, n. 1, p. 15–19, Jan./Feb. 2002.

QUIRIJNS, E. J. et al. Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. **Journal of Food Science and Agriculture**, Oxford, v. 85, n. 11, p. 1805–1814, Mar. 2005.

QUISPE-CONDORI, S.; SALDAÑA, M. D. A.; TEMELLI, F. Microencapsulation of flax oil with zein using spray and freeze drying. **LWT - Food Science and Technology**, Oxford, v. 44, n. 9, p. 1880-1887, 2011.

REINECCIUS, G. A. The spray drying of food flavors. **Drying Technology**, New York, v. 22, n. 6, p. 1289-1324, 2004.

ROBERFROID, M. **Inulin-type fructans**: functional food ingredients. Boca Raton: CRC, 2000.

ROBERT, P. et al. Acetylated starch and inulin as encapsulating agents of gallic acid and their release behaviour in a hydrophilic system. **Food Chemistry**, Barking, v. 134, n. 1, p. 1-8, Sept. 2012.

ROCHA, G. A.; FÁVARO-TRINDADE, C. S.; GROSSO, C. R. F. Microencapsulation of lycopene by spray drying: characterization, stability and application of microcapsules. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 1, p. 37-42, Jan. 2012.

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

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

TEIXEIRA, M. I. et al. Characterization of short chain fatty acid microcapsules produced by spray drying. **Materials Science and Engineering: C**, Lausanne, v. 24, n. 5, p. 653–658, Nov. 2004.

TRUONG, V.; BHANDARI, B. R.; HOWES, T. Optimization of co-current spray drying process of sugar-rich foods. Part I – moisture and glass transition temperature profile during drying. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 71, n. 1, p. 55–65, Nov. 2005.

YOUSEFI, S.; EMAM-DJOMEH, Z.; MOUSAVI, S. M. Effect of carrier type and spray drying on the physicochemical properties of powdered and reconstituted pomegranate juice (*Punica Granatum* L.). **Journal of Food Science and Technology**, v. 48, n. 6, p. 677-684, Nov./Dec. 2011.

ZAOUALI, Y.; BOUZAINÉ, T.; BOUSSAID, M. Essential oils composition in two *Rosmarinus officinalis* L. varieties and incidence for antimicrobial and antioxidant activities. **Food Chemistry and Toxicology**, Amsterdam, v. 48, n. 11, p. 3144-3152, Nov.2010.

“VERSÃO PRELIMINAR”

CONCLUSÃO GERAL

Para a produção de óleo essencial de alecrim microencapsulado por secagem por atomização utilizando goma arábica como material de parede, valores otimizados de 20% (m/m) de material de parede, temperatura do ar de entrada de 170°C e taxa de fluxo de alimentação 0,9L.h⁻¹ foram encontrados.

O estudo de diferentes encapsulantes para melhorar as características das partículas e maximizar a retenção de óleo e componentes voláteis mostrou como possíveis e eficientes matrizes de encapsulamento para o óleo essencial de alecrim a mistura de amido modificado e maltodextrina (1:1 m/m) e a mistura de amido modificado e inulina (1:1 m/m). O amido modificado e a maltodextrina são substitutos mais baratos e disponíveis quando comparados com a goma arábica, principal e mais estudado encapsulante para óleos essenciais porém com baixa disponibilidade e maior custo.

A partir dos resultados obtidos, a inulina mostrou-se ser um interessante substituto em alimentos por aumentar as possibilidades de novas formulações de encapsulantes e por se tratar de uma fibra com atividades funcionais comprovadas, como uma alternativa de encapsulante na produção de alimentos com alegações funcionais. Portanto, faz-se necessário mais estudos sobre a aplicação deste novo encapsulante em matrizes alimentícias e a aceitação pelos consumidores.