

UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS MISSÕES
URI – ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

PATRÍCIA FONSECA DUARTE

**ENCAPSULAMENTO DO ÓLEO ESSENCIAL DE CITRONELA (*Cymbopogon*
winterianus) POR *SPRAY DRYING* UTILIZANDO DIFERENTES MATERIAIS DE
PAREDE**

ERECHIM, RS - BRASIL
MARÇO DE 2019

UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS MISSÕES
URI – ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**ENCAPSULAMENTO DO ÓLEO ESSENCIAL DE CITRONELA (*Cymbopogon
winterianus*) POR *SPRAY DRYING* UTILIZANDO DIFERENTES MATERIAIS DE
PAREDE**

PATRÍCIA FONSECA DUARTE

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da URI Erechim, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos, da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI Erechim.

ERECHIM, RS - BRASIL

MARÇO DE 2019

ENCAPSULAMENTO DO ÓLEO ESSENCIAL DE CITRONELA (*Cymbopogon winterianus*) POR *SPRAY DRYING* UTILIZANDO DIFERENTES MATERIAIS DE PAREDE

Patrícia Fonseca Duarte

Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos.

Comissão Julgadora:

Prof^a. Natalia Paroul, D.Sc.
Orientadora (URI-Erechim)

Prof. Alexander Junges, D.Sc.
Orientador (URI-Erechim)

Prof. Rogério Luis Cansian, D.Sc.
(URI-Erechim)

Prof^a. Priscilla Pereira dos Santos, D.Sc.
(IFRS-Erechim)

Erechim, Março de 2019.

D812e Duarte, Patrícia Fonseca

Encapsulamento do óleo essencial de citronela (Cymbopogon winterianus) por spray drying utilizando diferentes materiais de parede / Patrícia Fonseca Duarte. – 2019. 88 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2019.

“Orientação: Dra Natalia Paroul, Dr. Alexander Junges”

1. Citronela 2. Oleo essencial 3. Microencapsulação 4. Spay drying I.Título

C.D.U.: 664

Catlogação na fonte: bibliotecária Sandra Milbrath CRB 10/1278

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todas as oportunidades de aprendizado e de crescimento pessoal.

Agradeço a minha família, em especial a minha mãe que sempre me apoiou em todas as decisões e não me deixou desanimar com as dificuldades do caminho.

Agradeço aos meus orientadores Natalia e Alexander pela orientação, ensinamentos e paciência durante a realização deste trabalho.

Agradeço também ao professor Rogério Cansian por todo auxílio e sugestões.

Agradeço a Sandy por todo auxílio, sugestões e dedicação ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos bolsistas de iniciação científica Maria Eduarda, Paulo e Júlia por todo auxílio no laboratório.

Agradeço as minhas colegas de mestrado Natália, Suelen e Bruna por todo apoio, auxílio e por alegrarem os meus dias.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse concluído.

RESUMO

A aplicação de óleos essenciais como ingredientes funcionais tem despertado grande interesse no setor industrial, sendo o principal limitante a volatilidade dos seus principais compostos, além de serem quimicamente instáveis na presença de oxigênio, umidade e calor. Uma alternativa para utilização destes compostos é a técnica de microencapsulação, geralmente utilizada para proteger compostos bioativos. Desta forma, o objetivo deste estudo foi encapsular o óleo essencial de citronela (*Cymbopogon winterianus*), com diferentes materiais de parede pela técnica de *spray drying*. Foram avaliadas a maltodextrina (MD), goma arábica (GA) e concentrado proteico do soro de leite em pó com 60% de proteína (CP) em diferentes combinações como materiais de parede no encapsulamento, sendo a goma arábica e a maltodextrina os materiais mais eficientes produzindo micropartículas com formato esférico e maior retenção de óleo (100%). Após a escolha do material de parede e determinação do teor máximo de óleo na emulsão (10%), foram avaliadas as temperaturas de 110, 120 e 130°C no processo de secagem por *spray drying* e observou-se diferenças na retenção de voláteis, eficiência de microencapsulação, liberação controlada do óleo e tamanho das micropartículas; sendo os melhores resultados obtidos pelas micropartículas de goma arábica + maltodextrina nas temperaturas de 120 e 130°C, que obtiveram eficiência de encapsulação de 100 e 96% respectivamente. A amostra de goma arábica + maltodextrina 120°C não apresentou perda dos compostos majoritários do óleo essencial de citronela (Citronelal, Geraniol e Citronelol), porém apresentou maior perda de óleo durante a estocagem a 25°C e 50°C por 30 dias indicando menor estabilidade. Já a amostra de goma arábica + maltodextrina 130°C apresentou pequena perda de Citronelal (3%) e maior estabilidade na liberação controlada do óleo. O óleo essencial de citronela apresentou CL₅₀ de 76 µg/mL na análise de toxicidade frente à *Artemia Salina* e os encapsulados CL₅₀ de 228 a 254 µg/mL, sendo que o percentual de óleo nas partículas é de aproximadamente 10% (p/v) indicando maior toxicidade que o óleo puro. A alta toxicidade do óleo e das micropartículas, demonstram o potencial promissor deste composto com inseticida natural. Sendo assim, as amostras de GA + MD 120°C e GA + MD 130°C são opções que podem ser utilizadas de acordo com a aplicação desejada. O método de secagem por *spray drying* mostrou-se eficiente no encapsulamento do óleo essencial de citronela, além de garantir maior estabilidade e facilidade na aplicação do óleo.

Palavras-chave: microencapsulação, óleo essencial, citronela, eficiência de microencapsulação, *spray drying*.

ABSTRACT

The application of essential oils as functional ingredients has aroused great interest in the industrial sector, being the main limitation the volatility of its main compounds, besides being chemically unstable in the presence of oxygen, moisture and heat. An alternative for using these compounds is the microencapsulation technique, generally used to protect bioactive compounds. In this way, the objective of this study was to encapsulate the essential oil of citronella (*Cymbopogon winterianus*), with different wall materials by the *spray drying* technique. Maltodextrin (MD), gum arabic (GA) and whey protein concentrate with 60% protein (CP) were evaluated in different combinations as wall materials in the encapsulation, with gum arabic and maltodextrin being the most efficient production of spherical shaped microparticles and greater oil retention (100%). After the choice of the wall material and determination of the maximum oil content in the emulsion (10%), the temperatures of 110, 120 and 130 °C were evaluated in the drying process by *spray drying* and differences were observed in the retention of volatiles, microencapsulation efficiency, controlled oil release and microparticle size; being the best results obtained by microparticles of gum arabic + maltodextrin at temperatures of 120 and 130 °C, which obtained encapsulation efficiency of 100 and 96% respectively. The sample of gum arabic + maltodextrin 120 °C showed no loss of the major citronella essential oil compounds (Citronelal, Geraniol and Citronellol), but showed greater loss of oil during storage at 25 °C and 50 °C for 30 days indicating lower stability. However, the sample of gum arabic + maltodextrin 130 °C showed a small loss of Citronelal (3%) and greater stability in the controlled release of the oil. The essential oil of citronella presented CL50 of 76 µg/mL in the analysis of toxicity to *Artemia Salina* and the LC50 encapsulates of 228 to 254 µg/mL, with the percentage of oil in the particles being approximately 10% (w / v) indicating greater toxicity than pure oil. The high toxicity of the oil and the microparticles, demonstrate the promising potential of this compound with natural insecticide. Therefore, samples of GA + MD 120 °C and GA + MD 130 °C are options that can be used according to the desired application. The *spray drying* method proved to be efficient in the encapsulation of the essential oil of citronella, besides guaranteeing greater stability and ease in the application of the oil.

Key words: microencapsulation, essential oil, citronella, microencapsulation efficiency, *spray drying*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmulas estruturais dos principais compostos do óleo essencial de citronela.	22
Figura 2. Funcionamento do Spray-dryer.	29
Figura 3. Etapas do desenvolvimento dos experimentos.	34
Figura 4. Spray-dryer utilizado no encapsulamento do óleo essencial de citronela.	38
Figura 5. Difratoograma dos materiais de parede utilizados na microencapsulação por Spray Drying.	45
Figura 6. Comportamento de viscosidade das emulsões de maltodextrina (MD) + conc. proteico (CP) + 10% (OE) e goma arábica (GA) + maltodextrina (MD) + 10% (OE).	48
Figura 7. Comportamento de viscosidade da emulsão de goma arábica (GA) + conc. proteico (CP) + 10% (OE).	49
Figura 8. Difratoograma das micropartículas obtidas com diferentes materiais de parede no encapsulamento por spray drying.	51
Figura 9. Cromatogramas (a) óleo essencial de citronela, (b) goma arábica + maltodextrina + 10% OE, (c) goma arábica + concentrado proteico + 10% OE (d) maltodextrina + concentrado proteico + 10% OE e (e) hexano puro.	53
Figura 10. Eficiência de microencapsulação (%) das micropartículas com diferentes materiais de parede obtidas por spray drying.	54
Figura 11. Microscopia óptica das micropartículas com aumento de 400 vezes, onde: (a) goma arábica + maltodextrina 10% OE, (b) goma arábica + concentrado proteico + 10% OE e (c) maltodextrina + concentrado proteico + 10% de OE.	55
Figura 12. Comportamento de viscosidade da emulsão de goma arábica + maltodextrina 10% de óleo essencial.	57
Figura 13. Foto da microscopia óptica com aumento de 400 vezes, da emulsão de GA + MD 10% OE.	57
Figura 14. Difratoograma das micropartículas obtidas com diferentes temperaturas de secagem no spray drying.	60
Figura 15. Cromatogramas (a) óleo essencial de citronela, (b) goma arábica + maltodextrina 110°C, (c) goma arábica + maltodextrina 120°C, (d) goma arábica + maltodextrina 130°C e (e) Hexano puro.	62
Figura 16. Eficiência de microencapsulação (%) das micropartículas obtidas em diferentes temperaturas de secagem por spray drying.	63

Figura 17. Microscopia óptica das micropartículas com aumento de 400 vezes, onde: (a) goma arábica + maltodextrina 110°C, (b) goma arábica + maltodextrina 120°C e (c) goma arábica + maltodextrina 130°C.	64
Figura 18. Liberação de óleo de amostras armazenadas por 30 dias em temperatura de 25°C com umidade de 25-35%.....	67
Figura 19. Liberação de óleo de amostras armazenadas por 30 dias em temperatura de 50°C com umidade de 55-65%.....	68
Figura 20. Cromatograma do óleo essencial de citronela.	84
Figura 21. Cromatogramas dos encapsulados de Goma arábica + maltodextrina 110°C (a), Goma arábica + maltodextrina 120°C (b) e Goma arábica + maltodextrina 130°C (c).....	85
Figura 22. Efeito da toxicidade do óleo essencial de citronela (a), encapsulados de goma arábica + maltodextrina 110°C (b), goma arábica + maltodextrina 120°C (c) e goma arábica + maltodextrina 110°C (d) sobre a mortalidade da Artemia salina.	87

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Vantagens e desvantagens dos inseticidas naturais.....	24
Quadro 2. Principais métodos de microencapsulação com suas vantagens, desvantagens e aplicações.....	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Variáveis de processo utilizadas na microencapsulação por <i>Spray Drying</i> com diferentes temperaturas.	40
Tabela 2. Caracterização do óleo de citronela (<i>Cymbopogon winterianus</i>).....	43
Tabela 3. Determinação da atividade de água e umidade dos materiais de paredes utilizados no processo de microencapsulação por <i>spray drying</i>	45
Tabela 4. Densidades das emulsões preparadas com diferentes combinações de materiais de parede contendo 10% de óleo essencial de citronela.	47
Tabela 5. Umidade e atividade de água das micropartículas de goma arábica + maltodextrina + 10% OE, goma arábica + concentrado proteico + 10% de OE e maltodextrina + concentrado proteico + 10% de OE.....	50
Tabela 6. Condutividade, difusividade e resistividade das micropartículas com diferentes materiais de parede obtidas por <i>spray drying</i>	52
Tabela 7. Resultados de atividade de água, umidade, densidade e solubilidade das micropartículas obtidas em diferentes temperaturas de secagem no <i>spray drying</i>	59
Tabela 8. Resultados de condutividade, difusividade e resistividade das micropartículas obtidas em diferentes temperaturas de secagem no <i>spray drying</i>	61
Tabela 9. Composição química do óleo de citronela antes e depois de encapsulação com goma arábica + maltodextrina 110°C, goma arábica + maltodextrina 120°C e goma arábica + maltodextrina 130°C.	65
Tabela 10. Mortalidade de <i>A. salina</i> de acordo com as concentrações do óleo essencial de Citronela.	69
Tabela 11. Mortalidade de <i>A. salina</i> de acordo com as concentrações do encapsulado de goma arábica + maltodextrina 110°C, goma arábica + maltodextrina 120°C e goma arábica + maltodextrina 130°C.	69
Tabela 12. Equação da reta, R^2 e CL_{50} do óleo essencial de citronela, goma arábica + maltodextrina 110°C, goma arábica + maltodextrina 120°C e goma arábica + maltodextrina 130°C.	70

LISTA DE ABREVIATURAS

GA – Goma arábica

MD – Maltodextrina

CP – Concentrado proteico de soro de leite em pó

OE – Óleo essencial

DMSO – dimetilsulfóxido

CL₅₀ - Concentração letal de amostra para 50% da população

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo Geral.....	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Óleos essenciais	19
3.2 Óleo essencial de Citronela	20
3.2.1 Inseticida natural	23
3.3 Microencapsulação.....	25
3.4 Secagem por <i>Spray Drying</i>	28
3.5 Materiais de parede	30
3.5.1 Goma arábica	31
3.5.2 Maltodextrina.....	32
3.5.3 Concentrado proteico de soro de leite	32
4. MATERIAL E MÉTODOS	34
4.1. Matéria-prima	35
4.2 Materiais de parede	35
4.3 Reagentes.....	35
4.4 Caracterização do Óleo de Citronela.....	35
4.5 Determinação da umidade	36
4.6 Determinação da atividade de água.....	36
4.7 Difração de Raio-X	36
4.8 Determinação da quantidade máxima de óleo na emulsão	36
4.9 Preparação das emulsões	37
4.10 Determinação da densidade da emulsão	37
4.11 Determinação da viscosidade da emulsão	37
4.12 Microencapsulação por <i>Spray Drying</i> com diferentes materiais de parede	37
4.13 Determinação da condutividade, resistividade e difusividade térmica	38
4.14 Determinação do óleo livre na superfície da micropartícula	38
4.15 Avaliação da eficiência de microencapsulação.....	38
4.16 Determinação do diâmetro médio das micropartículas por microscopia	39
4.17 Preparação das emulsões após avaliação dos diferentes materiais de parede	39

4.18 Microencapsulação por <i>Spray Drying</i> em diferentes temperaturas	39
4.19 Retenção de voláteis	40
4.20 Solubilidade em água das micropartículas	40
4.21 Determinação da densidade aparente	41
4.22 Determinação da estabilidade das micropartículas	41
4.23 Toxicidade frente à <i>Artemia Salina</i>	41
4.24 Análise Estatística	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 Caracterização do óleo de citronela	43
5.2 Caracterização do material de parede	44
5.2.1 Atividade de água e umidade	44
5.2.2 Difração de Raio-X	45
5.3 Determinação da quantidade máxima de óleo na emulsão	46
5.4 Caracterização da emulsão	47
5.4.1 Densidade	47
5.4.2 Viscosidade	47
5.5 Caracterização das micropartículas com diferentes materiais de parede	50
5.5.1 Umidade e atividade de água	50
5.5.2 Difração de Raio-X	51
5.5.3 Condutividade, resistividade e difusividade térmica	51
5.5.4 Determinação do óleo livre na superfície da micropartícula	53
5.5.5 Avaliação da eficiência de microencapsulação	54
5.5.6 Determinação do diâmetro médio das micropartículas por microscopia	55
5.6 Caracterização da emulsão	56
5.6.1 Densidade e viscosidade	56
5.6.2 Determinação do diâmetro médio das micropartículas por microscopia	57
5.7 Caracterização das micropartículas obtidas em diferentes temperaturas	58
5.7.1 Atividade de água, umidade, densidade e solubidade	58
5.7.2 Difração de Raio-X	60
5.7.3 Condutividade, difusividade e resistividade térmica	61
5.7.4 Determinação do óleo livre na superfície da micropartícula	62
5.7.5 Avaliação da eficiência de microencapsulação	63
5.7.6 Determinação do diâmetro médio das micropartículas por microscopia	63
5.7.7 Retenção de voláteis	65
5.7.8 Liberação controlada do óleo das micropartículas	66

5.7.9 Toxicidade frente à <i>Artemia Salina</i>	68
6. CONCLUSÃO	72
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
ANEXO	83
APÊNDICE	84

1. INTRODUÇÃO

O Brasil tem lugar de destaque na produção de óleos essenciais, ao lado da Índia, China e Indonésia, que são considerados os quatro grandes produtores mundiais. O óleo de Citronela está em 4º lugar, entre os óleos essenciais de maior importância comercial no mundo (BIZZO; HOVELL; RESENDE, 2009).

O óleo essencial extraído da Citronela possui alto teor de citronelal, geraniol e citronelol. Esse óleo é utilizado na fabricação de perfumes e cosméticos e apresenta atividade repelente a insetos, ação fungicida e bactericida (CASTRO et al., 2010).

A aplicação de óleos essenciais como ingredientes funcionais em formulações alimentícias, cosméticas ou sanitizantes, tem despertado grande interesse neste setor industrial devido à grande aceitação dos consumidores por produtos naturais (OLIVEIRA et al., 2011). O principal limitante na sua utilização é a volatilidade dos seus principais compostos, além de serem quimicamente instáveis na presença de oxigênio, umidade e calor. Uma alternativa para utilização destes compostos é a técnica de microencapsulação, geralmente utilizada para proteger compostos bioativos. Este método pode melhorar a estabilidade, aumentar a vida útil e permitir sua liberação em um determinado ambiente sob condições controladas (FERNANDES; BORGES; BOTREL, 2014; SOUZA et al., 2018).

A microencapsulação é um método físico que permite que gotículas ou partículas sejam retidas em um filme formado pelo material da parede, estabelecendo assim uma barreira física entre os compostos ativos e as condições ambientais adversas (CARVALHO; SILVA; HUBINGER, 2014).

Diferentes métodos têm sido propostos para a microencapsulação na indústria de alimentos, química e farmacêutica, sendo a secagem por atomização (*spray drying*) uma das técnicas mais empregadas, devido à grande disponibilidade de equipamentos, processo econômico e flexível. Através deste método, líquidos são convertidos em pós facilitando o manuseio, utilização em formulações, armazenamento e transporte (BÖGER; GEORGETTI; KUROZAWA, 2018). A secagem por *spray drying* envolve basicamente as seguintes etapas: preparo da solução, dispersão ou emulsão; homogeneização e secagem por pulverização com ar quente para formação de pó (LE et al.; 2017).

A escolha do material de parede é uma etapa muito importante, no método de microencapsulação por *spray drying*. Eles devem ter uma boa capacidade de secagem por atomização, permitir a formação de soluções aquosas com viscosidade razoável para serem bombeadas e pulverizadas e garantir uma boa estabilidade ao pó durante o armazenamento. Na

indústria os materiais de parede mais utilizados são polissacarídeos, amidos, celuloses, gomas e proteínas (TURCHIULI et al., 2014).

Na literatura foram encontrados trabalhos de encapsulamento de óleo essencial de citronela utilizando as técnicas de *spray drying*, nanoemulsão, coacervação complexa e simples, visando aplicação em diversas áreas como têxtil, antifúngico e repelente de insetos (RIBEIRO et al., 2015; ALI et al., 2017; BEZERRA et al., 2019; SOLOMON et al., 2012). Cabe ressaltar, que o método de encapsulamento por *spray drying* é uma alternativa viável e amplamente utilizada para óleos essenciais, aliada a avaliação da toxicidade do encapsulado para posterior aplicação como inseticida natural.

A partir do exposto o objetivo do presente trabalho foi realizar o encapsulamento do óleo essencial de citronela (*Cymbopogon winterianus*) pela técnica de *spray drying* com diferentes materiais de parede e avaliar as propriedades do encapsulado.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi encapsular o óleo essencial de citronela (*Cymbopogon winterianus*), com diferentes materiais de parede pela técnica de *spray drying*.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a maltodextrina, goma arábica e concentrado proteico do soro de leite em pó (60% de proteína) como material de parede no encapsulamento por *spray drying*.
- Avaliar com diferentes temperaturas o processo de encapsulamento.
- Caracterizar as diferentes microcápsulas do óleo essencial de citronela.
- Avaliar a liberação controlada do óleo das microcápsulas.
- Avaliar a toxicidade frente à *Artemia Salina* antes e depois do encapsulamento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Óleos essenciais

Os óleos essenciais são produtos aromáticos do metabolismo secundário de plantas e possuem composição química complexa, normalmente produzidos por células secretoras ou grupos de células, sendo encontrados em diversas partes do vegetal, como folhas e talos (SCHERER et al., 2009). O conteúdo de óleo essencial pode variar consideravelmente de espécie para espécie, parâmetros climáticos e fatores como fertilização, irrigação, colheita e especialmente a fase de desenvolvimento da planta na data da colheita (SANTOS; SERAFINI; CASSEL, 2003).

Os elementos voláteis contidos em muitos órgãos vegetais estão relacionados com diversas funções necessárias à sobrevivência, sendo sintetizados e emitidos pelas plantas com a finalidade de defesa ou atração de polinizadores. Por isso, os óleos essenciais são considerados fontes em potencial de substâncias biologicamente ativas, principalmente contra microrganismos, como bactérias, fungos filamentosos e leveduras (OLIVEIRA et al., 2011).

Na extração dos óleos essenciais são utilizadas como matérias-primas flores, folhas, cascas, rizomas e frutos. Os óleos são empregados principalmente como aromas, fragrâncias, fixadores de fragrâncias, composições farmacêuticas e comercializados na sua forma bruta ou beneficiada, fornecendo substâncias purificadas como o limoneno, citral, citronelal, eugenol, mentol, e safrol entre outras (BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009).

De acordo com Santos et al. (2008), entre 1980 e 2003, foram identificadas 1.298 patentes concedidas pelo Escritório Norte-americano de Marcas e Patentes (USPTO) relacionadas ao uso de óleos essenciais e compostos terpênicos/terpenóides no setor farmacêutico. Os principais usos terapêuticos foram dermatológicos, antibióticos, analgésicos, antiinflamatórios, neurológicos, gastrointestinais, cardiopatias e anticancerígenas.

O Brasil tem lugar de destaque na produção de óleos essenciais, ao lado da Índia, China e Indonésia, que são considerados os maiores produtores mundiais. A posição do Brasil deve-se aos óleos essenciais cítricos, que são subprodutos da indústria de sucos (BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009).

Existem pelo menos 300 óleos essenciais de interesse comercial no mundo e, entre os 18 mais importantes, o Brasil lidera a produção de dois: laranja (*Citrus sinensis*) e lima destilada (*Citrus aurantifolia*). Entre janeiro e outubro de 2013, o Brasil exportou cerca de 26,6 mil

toneladas de óleos cítricos, conforme dados da base Aliceweb, do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio (BIZZO, 2013).

Os constituintes dos óleos essenciais podem pertencer as mais diversas classes de compostos, porém os terpenos e os fenilpropenos são as classes de compostos mais comumente encontradas. Os terpenos encontrados com maior frequência nos óleos essenciais são os monoterpenos e sesquiterpenos, bem como os diterpenos, constituintes minoritários dos óleos essenciais (CASTRO et al., 2010).

A determinação da atividade biológica de plantas e seus derivados é muito importante para a área de produtos naturais. Os óleos essenciais ocupam um lugar preponderante nas indústrias de insumos farmacêuticos, agroalimentícias, perfumaria e cosméticos, devido não somente na possibilidade de obtenção de compostos aromáticos, mas também de compostos com propriedades terapêuticas, e de proteção contra os processos de oxidação e deterioração por microrganismos (ANDRADE et al., 2012).

Segundo Barreto e Júnior (2005), as atividades antibacterianas e antifúngicas de óleos essenciais como o de laranja, eucalipto, patchouli, citronela, gerânio, palmarosa, capim-limão e hortelã foram testadas para 22 bactérias e 12 fungos. Eucalipto, hortelã e laranja, foram efetivos para todas as bactérias estudadas, seguidos de palmarosa (21), patchouli (20), citronela (15) e gerânio (12). Todos os fungos testados foram inibidos pelos óleos essenciais de citronela, gerânio, capim-limão, laranja, palmarosa e patchouli. Os óleos de eucalipto e hortelã foram efetivos para 11 fungos.

As técnicas de extração de óleos essenciais mais empregadas industrialmente são as que utilizam solventes orgânicos e a destilação por arraste a vapor, devido principalmente a simplicidade e ao baixo custo. Outra técnica utilizada pelas indústrias de alimentos e perfumaria é a prensagem a frio, na qual se obtém um produto com mais de 95% de hidrocarbonetos monoterpênicos, principalmente limoneno (REIS et al., 2006).

3.2 Óleo essencial de Citronela

A citronela (*Cymbopogon winterianus* Jowitt) é originária do sudoeste da Ásia, crescendo espontaneamente em áreas aluviais e locais úmidos (SALEMO; AGOSTINI; JÚNIOR, 2004). Em meados de 1858 a citronela foi extraída para uso em perfumaria e no início do século 20 foi utilizada pelo exército indiano para repelir mosquitos, sendo em 1948 registrada para uso comercial nos EUA. Hoje, a citronela é um dos repelentes naturais mais

utilizados no mercado na concentração de 5-10%, que são concentrações menores que a maioria dos repelentes comerciais (MAIA et al., 2011).

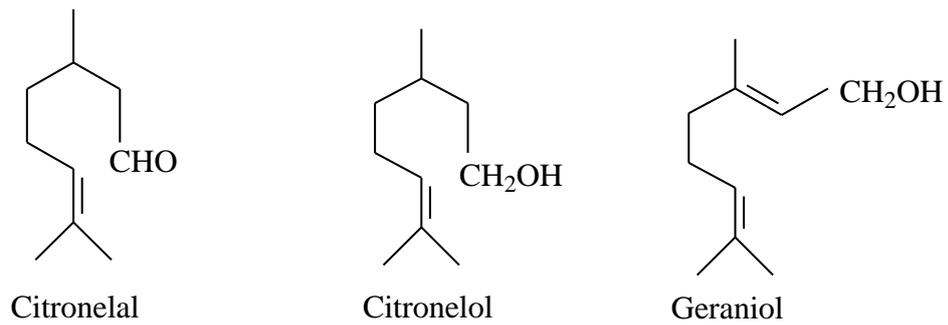
A citronela é uma herbácea, cespitosa, perene de colmo ereto e nodoso, atingindo 1,50 a 1,70 m de altura. Forma touceiras altas, com folhas verde-claras, agudas e ásperas em ambas as faces. A colheita inicia-se de quatro a cinco meses do plantio e podem ser executados de três a quatro cortes por ano, o que resulta em aproximadamente 12 t/ha de folhagem e 84 kg de óleo (SALEMO; AGOSTINI; JÚNIOR, 2004).

O gênero *Cymbopogon*, importante membro da família das gramíneas *Poaceae*, subfamília *Panicoideae* é constituído de oitenta e cinco espécies, que inclui plantas como capim-limão (*C. flexuosus* Nees ex Steud), citronela (*C. winterianus* Jowitt) e palmarosa (*C. martini* Roxb.), essas vem sendo cultivadas há anos para produção de óleos essenciais para indústrias. Diferentes espécies de *Cymbopogon* são usadas em bebidas, alimentos, pesticida, fungicida e repelente de insetos. O óleo de citronela é utilizado em loções repelentes de mosquitos e em sanitizantes (BARUAH et al., 2017).

A produção de citronela se destacou no Brasil, devido ao aumento na produção do óleo essencial para atender as demandas do mercado interno e externo. O óleo extraído de suas folhas é rico em aldeído citronelal (aproximadamente 40%) e álcoois monoterpênicos geraniol (entre 15-20%), citronelol (entre 20–25%) além de pequenas quantidades ésteres, mono e sesquiterpenos e álcoois terciários. Sendo o citronelol um excelente aromatizante de ambientes e repelente de insetos, além de apresentar ação antimicrobiana e acaricida (MARCO et al., 2007, PAROUL et al., 2012).

Os compostos monoterpênicos presentes no óleo de citronela como o limoneno, citronelal, geraniol e neral atuam na defesa química da planta contra a ação de predadores. O geraniol também possui atividade antisséptica, inibindo o crescimento de fungos e bactérias (CASTRO et al., 2010). As fórmulas estruturais dos três compostos majoritários do óleo essencial de citronela estão representadas na Figura 1.

Figura 1. Fórmulas estruturais dos principais compostos do óleo essencial de citronela.



Consta em literatura várias aplicações para o óleo essencial de citronela, que serão mencionados no decorrer do texto.

Trongtokit et al. (2005) avaliaram a atividade repelente frente ao mosquito *Aedes aegypti* de 38 óleos essenciais de plantas em três concentrações (10%, 50% e não diluído), em condições de laboratório em seres humanos. Nenhum dos óleos testados nas concentrações de 10% e 50% previnem picadas de mosquitos por até 2h, mas os óleos não diluídos de *Cymbopogon nardus* (capim-citronela), *Pogostemon cablin* (patchuli), *Syzygium aromaticum* (cravo) e *zanthoxylum limonella* (makaen) foram os mais eficazes e forneceram 2 h de repelência completa. A partir desses resultados iniciais, três concentrações (10%, 50% e não diluído) de óleo essencial de citronela, patchouli, cravo e makaen foram selecionadas para teste de repelência contra os mosquitos das espécies *Culex quinquefasciatus* e *Anopheles dirus*. Como esperado, o óleo não diluído apresentou a maior proteção em cada caso.

A Agência de Proteção Ambiental (EPA) classificou o óleo de citronela como um biopesticida não-tóxico em concentrações variando de 0,05% a 15% (p/v). Além disso, o uso de repelentes naturais é uma alternativa ao DEET (N, N-dietil-3-metilbenzamida), uma vez que este possui várias desvantagens, que incluem reações tóxicas e danos a pele. Algumas pesquisas relatam que esse óleo pode ser ineficaz no combate a insetos vetores por razões relacionadas a liberação descontrolada, sendo uma alternativa para controlar a liberação é a microencapsulação do óleo (BEZERRA et al., 2019).

Wong et al. (2005) avaliaram a aplicação de citronela comercial em embalagem de papelão na concentração de 0,2 g/m² de embalagem e obtiveram uma redução na infestação de besouros inicialmente de aproximadamente 50%. A repelência de insetos durou pelo menos 16 semanas quando a citronela foi adicionada diretamente ao revestimento da placa de papelão como uma solução em etanol.

Oliveira et al. (2011), após avaliação do efeito bacteriostático dos óleos de *Cymbopogon citratus* (capim-limão) e *Cymbopogon nardus* (capim-citronela) constataram que os óleos puros e em combinação, constituem novas alternativas de antibacterianos naturais a serem utilizados no controle de *L. monocytogenes* na indústria de alimentos.

Andrade et al. (2012), após avaliação da atividade antibacteriana dos óleos de essenciais de citronela (*Cymbopogon nardus*), canela (*Cinnamomum zeylanicum*) e gengibre (*Zingiber officinale*), utilizando os microrganismos *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Listeria monocytogenes* ATCC 19117, *Escherichia coli* ATCC 11229, *Salmonella Cholerasuis* ATCC 6539 e *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 15442, constataram que todos os óleos testados tem atividade antibacteriana tanto para bactérias Gram-negativas como para bactérias Gram-positivas.

3.2.1 Inseticida natural

O controle químico de pragas tem enfrentado uma série de dificuldades, entre elas, o rápido desenvolvimento de resistência a diferentes grupos de inseticidas. Uma alternativa para resolver este problema são os inseticidas naturais, que reduzem o impacto dos pesticidas convencionais em insetos benéficos e na saúde humana durante a produção de alimentos. Entre os compostos que são sintetizados pelo metabolismo secundário das plantas, os terpenóides são uma rica fonte de moléculas bioativas que exibem toxicidade a várias pragas (SILVA et al, 2017).

A utilização de extratos de plantas como inseticidas é realizada desde a época do Império Romano. Hoje, sabe-se que em alguns países essa prática é comum, devido a eficiência destas substâncias, estimulando assim a indústria de agrotóxicos a produzir inseticidas cujos princípios ativos são seus análogos sintéticos. (BARBOSA; SILVA; CARVALHO, 2006).

Escalona et al. (1998), citou as principais vantagens e desvantagens dos inseticidas naturais que estão descritas no Quadro 1.

Quadro 1. Vantagens e desvantagens dos inseticidas naturais.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> - Oferecem alternativa aos inseticidas químicos sintéticos, uma vez que podem ser empregados com o mesmo propósito; - Podem ser facilmente preparados a partir de restos de colheita ou de várias espécies vegetais reconhecidamente eficientes, por meio artesanal, semi-industrial e industrial; - São facilmente biodegradados, por sua natureza orgânica, o que contribui para a diminuição da contaminação ambiental; - Contribuem para a segurança alimentar, melhorando a qualidade de vida e protegendo a saúde dos trabalhadores e consumidores; - Por conterem mais de um princípio ativo e pouca persistência, são menos propensos a promover resistência ou tolerância em pragas e patógenos; - São compatíveis com o Manejo Integrado de Pragas – MIP com o sistema de manejo orgânico; - São mais econômicos que os agrotóxicos sintéticos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Os inseticidas naturais quase sempre são menos eficientes que os produtos químicos sintéticos; - Os resultados nem sempre são imediatos; - É necessário um maior número de aplicações, devido à baixa persistência; - Não são encontrados nas lojas agropecuárias, o que pode dificultar a disponibilidade destes produtos nas diferentes regiões de cultivo; - Requerem o cultivo da espécie vegetal destinada a este fim, que também exigirá atenções culturais.

Fonte: Escalona et al. (1998)

Ao longo do texto são mencionados trabalhos, que utilizaram o óleo essencial de citronela como inseticida natural em diferentes aplicações.

Medice et al. (2007) avaliaram o potencial dos óleos essenciais de *Corymbia citriodora* (eucalipto citriodora), *Cymbopogon nardus* (capim-citronela), *Azadirachta indica* (nim) e *Thymus vulgaris* L (tomilho) nas concentrações 1%, 0,5%, 1% e 0,3%, respectivamente para cada óleo, na inibição da germinação de urediniósporos de *Phakopsora pachyrhizi* e na redução da severidade dos sintomas da ferrugem asiática em casa-de-vegetação. Constataram que os óleos estudados tiveram efeito direto na germinação de urediniósporos de *P. pachyrhizi* e foram capazes de reduzir a severidade da ferrugem da soja em plantas em casa-de-vegetação.

Agnolin et al. (2010), avaliaram o efeito *in vivo* do óleo de citronela, no controle do carrapato bovino. Foram utilizadas 15 vacas da raça Holandês, distribuídas em três grupos de cinco animais cada um. Os tratamentos foram: controle negativo, amitraz a 0,025% e óleo de citronela a 4%. Os resultados indicaram que com aplicação a cada sete dias de uma solução contendo 4% de óleo de citronela é possível controlar a infestação de carrapato bovino.

Pinheiro et al. (2013) analisaram a atividade inseticida do óleo essencial de citronela (*Cymbopogon winterianus*), sobre o tripses (*Frankliniella schultzei*) e o pulgão-verse (*Myzus persicae*) na concentração de 1% (m/v), e constataram que o óleo essencial de citronela causa mortalidade de *F. schultzei* e *M. persicae* em 34,3% e 96,9%, respectivamente, sendo promissor para o desenvolvimento de inseticidas para o manejo de *M. persicae*.

Vicentini et al. (2015) avaliaram o efeito do extrato etanólico de *Cymbopogon winterianus* Jowitt (citronela) em comparação com um inseticida contendo azadiractina (ICA) sobre a mortalidade e o número de ovos de *Tetranychus urticae* Koch (Acari: *Tetranychidae*), em condições de laboratório. Os resultados sugeriram que o extrato etanólico de capim-citronela apresenta potencial para ser utilizado no controle de *T. urticae*.

3.3 Microencapsulação

Microencapsulação pode ser definida como um processo de empacotamento de materiais sólidos, líquidos ou gasosos em cápsulas extremamente pequenas, as quais podem liberar o conteúdo de forma controlada e sob condições específicas (pH, pressão, temperatura, etc.) (LAURENTI; GARCIA, 2013). Os métodos de microencapsulação são caracterizados pela obtenção de partículas com tamanho micrométrico (1-1000 µm), independentemente da estrutura interna ou externa (SINGH et al., 2010).

O método de microencapsulação é bastante utilizado, devido as características que atribui ao produto como: transformar um líquido em sólido, de modo a facilitar sua manipulação, transporte e adição em formulações; separar materiais reativos; reduzir toxicidade do material ativo; promover liberação controlada do ativo encapsulado; reduzir volatilidade ou flamabilidade de líquidos; mascarar sabor e odor de determinados componentes; aumentar a vida de prateleira; e proteger contra a luz, umidade e calor (FAVARO-TRINDADE; PINHO; ROCHA, 2008). Este método é utilizado pelas indústrias de cosméticos, química, farmacêutica e alimentícia. Na indústria de alimentos utiliza-se microencapsulação para preservar e entregar substâncias sensíveis, como gorduras e óleos, compostos aromáticos, vitaminas, minerais, corantes e enzimas. A microencapsulação preserva os óleos contra a oxidação, limitando os efeitos indesejáveis do ambiente (oxigênio, luz, calor, umidade, etc), aumentando a vida útil dos óleos. Também permite a liberação controlada de produtos ativos, diminuindo a evaporação do núcleo volátil e facilitando o manuseio e transporte. (RODRÍGUEZ et al., 2016).

A escolha do método de microencapsulação depende de vários fatores, como o tamanho das partículas, propriedades físicas e químicas do material da parede e do núcleo, e principalmente a aplicação final (RIBEIRO et al., 2015). No Quadro 2 estão descritos os principais métodos de microencapsulação.

Quadro 2. Principais métodos de microencapsulação com suas vantagens, desvantagens e aplicações.

Método	Principais vantagens	Principais desvantagens	Principais aplicações
Coacervação simples ou complexa	Técnica versátil, além de maior controle do tamanho das partículas, apresentam excelentes características de liberação controlada e resistência ao calor.	Aglomerção das partículas, utilização de aldeído no processo, são estáveis em um faixa estreita de pH e força iônica.	Indústria de Alimentos, vitaminas, enzimas, proteínas e medicamentos
Evaporação emulsão-solvente	Método simples, baixo custo	Produção em escala laboratorial	Indústria de fármacos
Emulsão-solidificação	Pode ser utilizada em escala industrial	Partículas com variação de tamanho e forma, elevado custo	Indústria de alimentos, encapsulação de probióticos.
<i>Spray drying</i>	Baixo custo, equipamento e técnica acessível, produção em escala industrial, método rápido, produção de partículas com boa solubilidade e estabilidade elevada.	Partículas não uniformes, não é uma boa técnica para materiais sensíveis ao calor (enzimas).	Amplamente utilizada na indústria de alimentos, encapsulação de probióticos, indústria farmacêutica e química.
<i>Spray chilling</i>	Utiliza temperaturas baixas, econômico, pode utilizar lipídios como material de parede.	Baixa capacidade de encapsulamento e expulsão do material do núcleo durante o armazenamento.	Indústria de alimentos, vitaminas, enzimas, probióticos e medicamentos.
Extrusão	Baixo custo, não envolve altas temperaturas, útil para produtos termolábeis.	Método mais trabalhoso, necessita de avanços tecnológicos para produção em escala industrial, em alguns casos produz partículas grandes para inclusão em alimento.	Indústria de alimentos e encapsulação de probióticos.
Gelificação iônica	Uso de baixa temperatura e baixo custo	Alta permeabilidade	Indústria farmacêutica

Fonte: RODRÍGUEZ et al., 2016, VANISKI; CORTI; DRUNKLER, 2017.

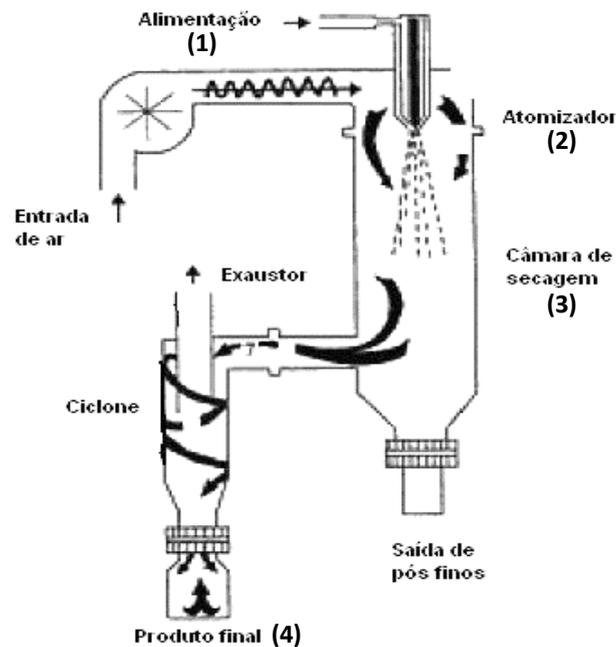
Em relação aos outros métodos de microencapsulação, a técnica por *spray drying* é a mais utilizada para formar micropartículas de compostos voláteis, sendo uma operação de processamento contínuo e relativamente simples. A eficiência da microencapsulação por *spray drying*, depende da obtenção de alta retenção do material do núcleo durante o processamento e o armazenamento. No entanto, a retenção dos voláteis está relacionada a fatores como as propriedades dos compostos voláteis, do material de parede, da emulsão e das condições do processo (FERNANDES et al., 2008).

3.4 Secagem por *Spray Drying*

A secagem por *Spray Drying* é a transformação de um material no estado líquido para o estado sólido na forma de pós finos e secos, ocorre através da pulverização do líquido concentrado em uma câmara de secagem com entrada de ar quente que pode ser introduzido simultaneamente (na mesma direção da entrada do produto), contracorrente na direção oposta, ou sob a entrada do produto em um ângulo (fluxo misto). Este processo é contínuo e totalmente automatizado, além de ser econômico e flexível produzindo partículas de boa qualidade (TAMIME, 2009, JAFARI et al., 2008).

Este processo de secagem ocorre conforme as seguintes etapas: (1) preparação da solução, dispersão ou emulsão, (2) atomização, (3) desidratação e (4) recolhimento do pó, conforme demonstrado na Figura 2. O processo começa com a dissolução dos materiais de parede em um solvente, onde será adicionado o núcleo ativo para formar uma solução, dispersão ou emulsão. Em seguida o líquido (solução, emulsão ou dispersão) é bombeado até o atomizador, onde a mistura do material de parede/núcleo é transformada em gotículas e pulverizado pelo bico atomizador em um meio quente e seco. Após entrar em contato com o ar quente que está circulando na câmara de secagem a água é evaporada e as pequenas partículas sólidas são formadas e recolhidas no frasco coletor (RÉ, 1998).

Figura 2. Funcionamento do Spray-dryer.



Fonte: AMERI e MAA, 2006.

Estudos referentes à encapsulação de óleos essenciais pelo método por *spray drying* relataram boa eficiência de encapsulação. Ribeiro et al. (2015) avaliaram o encapsulamento do óleo essencial *Cymbopogon citratus* por *spray drying* utilizando goma arábica modificada com 6% de trimetafosfato de sódio e somente goma arábica como material de parede e os resultados de eficiência de encapsulação foram de 97% e 85%, respectivamente.

Segundo Fernandes et al. (2008), a microencapsulação do óleo essencial de *Lippia sidoides* por *spray drying* é um processo adequado para produzir um produto em pó contendo alta concentração de timol, um dos principais constituintes do óleo essencial.

Müller et al. (2016) realizaram a microencapsulação do óleo essencial de laranja pelo método de *spray drying* usando maltodextrina e amido modificado como materiais de parede e por coacervação utilizando alginato de sódio, em ambos os métodos a eficiência de encapsulação foi acima de 99%.

O óleo essencial de tomilho foi microencapsulado por *spray drying* no estudo realizado por Tomazelli Júnior et al. (2018). Seus resultados demonstraram que a eficiência de encapsulação foi de 87,16% e que o processo de secagem por aspersão não afetou a atividade antibacteriana do óleo essencial de tomilho.

A goma arábica (GA), a maltodextrina (MD) e o amido modificado (MS) e suas misturas binárias e ternárias foram utilizadas para encapsular o óleo essencial de limão pela técnica de

spray drying no trabalho realizado por Kausadikar, Gadhave e Waghmare (2015). Neste estudo observou-se que mistura de goma arábica e amido modificado na proporção de 50:50 apresentou maior eficiência de encapsulação (83,60%) e que o encapsulado de óleo de limão mostrou melhores resultados em premix de chá instantâneo para bebidas, com uma estabilidade de 6 meses.

Fernandes et al. (2016) avaliaram a influência das misturas dos materiais de parede goma arábica, maltodextrina e inulina, na produção de pós de óleo essencial de gengibre por *spray drying*. As micropartículas produzidas com goma arábica e maltodextrina apresentaram melhores características para molhabilidade, eficiência de encapsulamento (93%) e higroscopicidade.

Sittipummongkol e Pechyen (2018) relataram o encapsulamento do óleo de nim com três diferentes materiais de parede: álcool polivinílico, goma arábica e concentrado proteico de soro de leite/maltodextrina, usando *spray drying*. As eficiências de encapsulação para o óleo de nim mostraram-se mais altas nas microcápsulas menores, embora os valores de eficiência de 60-92% tenham sido obtidos em todos os casos. A facilidade de fabricação, a biodegradabilidade e o comportamento de liberação favorável dessas microcápsulas podem impulsionar sua aplicação em novas áreas relacionadas à agricultura orgânica, como repelentes e inseticidas biodegradáveis.

O óleo essencial de lima foi encapsulado por *spray drying* avaliando a influência de diferentes valores de dextrose equivalente (DE) da maltodextrina, no estudo realizado por Campelo et al. (2017). A maltodextrina com dextrose equivalente (DE) de 20 apresentou maior eficiência de encapsulação (83,3%), evidenciando que o grau de hidrólise da maltodextrina pode interferir nos parâmetros físico-químicos das micropartículas de óleo essencial de lima.

Medina et al. (2018) realizaram o encapsulamento do óleo de chia por *spray drying* com diferentes materiais de parede, incluindo novos materiais da semente de chia (fração rica em proteína e mucilagem de chia). E obtiveram bons resultados de eficiência de encapsulamento com a adição da mucilagem de chia (96,23%), constatando que os materiais de parede estudados foram eficientes para a proteção do óleo de chia contra o processo de oxidação.

3.5 Materiais de parede

Os materiais de parede podem ser selecionados a partir de uma grande variedade de polímeros naturais e sintéticos, sendo a sua principal finalidade a proteção do material do núcleo. Esses compostos geralmente são protetores hidrofílicos e/ou grupos hidrofóbicos, cuja

seleção depende do material do núcleo e as características desejadas das microcápsulas, tais como, a natureza e a estabilidade do material a ser encapsulado e as características do polímero encapsulante (CARMO; FERNANDES; BORGES, 2015).

No processo de microencapsulação por *spray drying* a escolha do material da parede é uma etapa crítica, uma vez que irá influenciar as propriedades da emulsão antes da secagem, retenção dos voláteis durante o processo e vida útil do pó encapsulado após a secagem. Os principais materiais de parede utilizados para aplicações de secagem por atomização são carboidratos, incluindo amidos modificados e hidrolisados, derivados de celulose, gomas e ciclodextrinas; proteínas incluindo proteína de soro de leite, caseinatos e gelatina; e novos biopolímeros (JAFARI et al., 2008).

3.5.1 Goma arábica

A goma arábica é uma goma neutra ou levemente ácida e contém cálcio, magnésio e potássio. Sua extração é a partir do exsudato de árvores de Acácia, das quais existem várias espécies distribuídas nas regiões tropicais e subtropicais. É um polissacarídeo complexo composto por duas frações, sendo uma composta de cadeias de polissacarídeos com pouco ou nenhum material nitrogenado e a outra fração com moléculas de alto peso molecular e proteínas na sua estrutura (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

A principal propriedade das gomas é a capacidade de se ligar com água, podendo atuar como aditivo em alimentos processados para modificar os componentes de textura e propriedades funcionais, com o objetivo de aprimorar a qualidade dos produtos finais (LAURENTI; GARCIA, 2013).

A goma arábica é um agente emulsificante e um estabilizador muito bom de flavorizantes, em emulsões de óleo em água. É muito utilizada para emulsificação de óleos cítricos e outros óleos essenciais, usados como concentrados para refrigerantes e para emulsões de panificação. Possui atividade tensoativa e forma uma camada macromolecular espessa em torno das gotículas de óleo, de modo a produzir estabilização espacial (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

A goma arábica é um dos materiais de parede mais utilizados para a microencapsulação de compostos hidrofóbicos por *spray drying*, devido a sua boa propriedade emulsificante, alta solubilidade e baixa viscosidade. Apesar de suas propriedades desejáveis como agente encapsulante, a goma arábica é um ingrediente caro e sua produção é susceptível as condições climáticas e questões políticas, resultando em alguns problemas de fornecimento. Por isso, o

grande número de pesquisas utilizando a goma com outros materiais mais baratos e acessíveis (BÖGER; GEORGETTI; KUROZAWA, 2018).

3.5.2 Maltodextrina

As maltodextrinas são classificadas de acordo com o grau de hidrólise do amido. Dextrose equivalente (DE) de um produto de hidrólise é seu poder redutor como um percentual do poder redutor da D-glicose pura (dextrose), então o DE está inversamente relacionado à massa molecular média. As maltodextrinas com menor DE, ou seja, com maior massa molecular não são higroscópicas, enquanto as de maior DE tendem a absorver umidade ((DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

A maltodextrina é um amido hidrolisado amplamente utilizado, considerando seu desempenho satisfatório, sabor suave e baixo custo. A alta solubilidade em água da maltodextrina contribui para uma redução significativa da viscosidade aparente das gotículas, o que é favorável no processo de secagem por atomização. O maior problema da utilização desse material de parede é a falta de propriedade emulsificante devido sua limitada afinidade por componentes hidrofóbicos, sendo comum a utilização da maltodextrina em combinação com outros materiais de parede que apresentem boa capacidade de emulsificação (CARNEIRO et al., 2011; ZHANG et al., 2018).

3.5.3 Concentrado proteico de soro de leite

Entre as proteínas, as proteínas do soro de leite demonstraram ser um excelente material de parede para a microencapsulação de óleos/gorduras e voláteis (BAE; LEE, 2008). Estas proteínas apresentam uma estrutura globular contendo algumas pontes de dissulfeto, que conferem um certo grau de estabilidade estrutural. As frações, ou peptídeos do soro, são constituídas de: beta-lactoglobulina, alfa-lactoalbumina, albumina do soro bovino, imunoglobulinas e glicomacropéptídeos. Essas frações podem variar em tamanho, peso molecular e função, fornecendo às proteínas do soro características especiais. Estas proteínas além de possuírem alto valor biológico, possuem peptídeos bioativos, que atuam como agentes antimicrobianos, anti-hipertensivos, reguladores da função imune, assim como fatores de crescimento (HARAGUCHI; ABREU; PAULA, 2006).

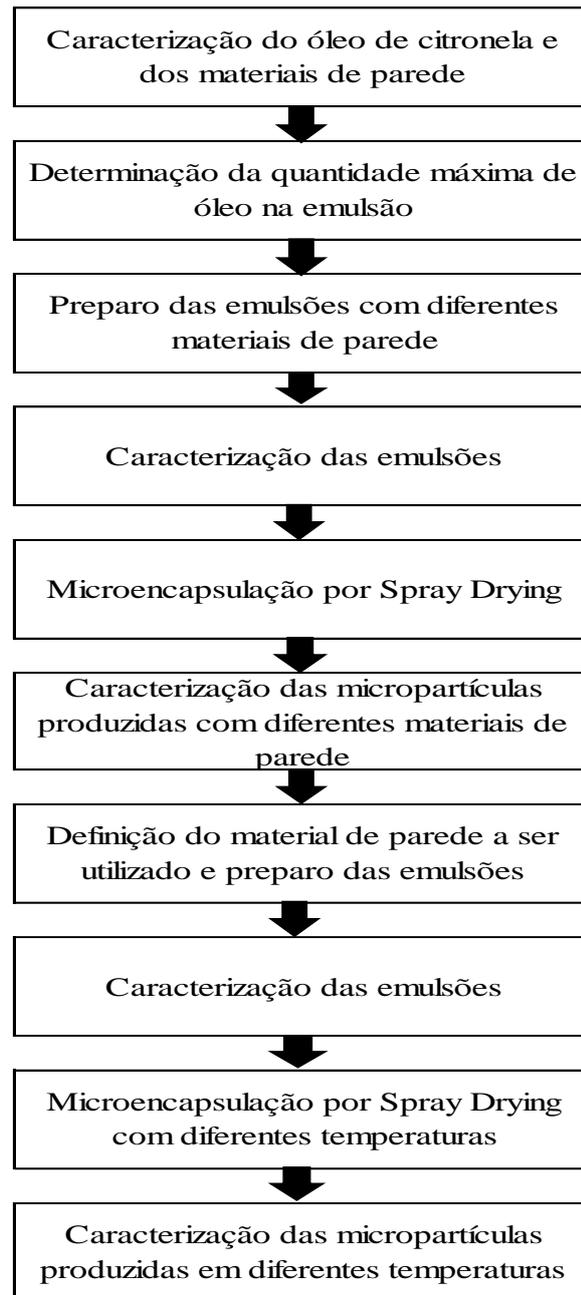
Os concentrados proteicos de soro são valiosos como ingredientes pela alta solubilidade em ampla faixa de pH, capacidade de absorver água e características de gelificação. Como

emulsificante, os concentrados proteicos de soro encontram ampla aplicação na formulação de molhos para saladas, cremes artificiais de café, bebidas e sopas (ALVES et al., 2014).

4. MATERIAL E MÉTODOS

Neste item foram apresentados os materiais e métodos utilizados, seguindo as etapas descritas na Figura 3.

Figura 3. Etapas do desenvolvimento dos experimentos.



4.1. Matéria-prima

O óleo essencial de citronela utilizado neste trabalho foi adquirido da empresa Ferquima Ind. e Com. Ltda., sendo o método de extração utilizado o de destilação a vapor das folhas de citronela e suas especificações técnicas estão descritas no Anexo I.

4.2 Materiais de parede

Para o processo de encapsulamento foram utilizados os seguintes materiais de parede: Goma arábica (GA), adquirida da empresa Dinâmica Química Contemporânea Ltda., maltodextrina (MD), doada pela empresa Ingredion Brasil Ing. Ind. Ltda. e concentrado proteico de soro de leite em pó com 60% de proteína (CP), doado pela empresa Sooro Concentrado Indústria de Produtos Lácteos Ltda.

4.3 Reagentes

Para o preparo da emulsão foi utilizado Álcool Etílico P.A (99%) adquirido da empresa Êxodo Científica.

4.4 Caracterização do Óleo de Citronela

A quantificação dos componentes do óleo essencial de citronela foi realizada em cromatógrafo gasoso GC-FID 2010 plus Shimadzu com injetor automático e detector de ionização de chama (FID) utilizando coluna capilar de polietilenoglicol (PEG) Rtx-Wax (30m x 0,25 mm i.d.), 0,25 µm de espessura de filme, com programação de temperatura de: 40°C (6min), 40-180°C (2°C/min), 180-220°C (10°C/min), 220°C (15min). A temperatura do detector e injetor foi de 220°C, modo de injeção Split, razão de Split 1:50 e gás de arraste: N₂ (30mL/min), H₂ (40mL/min) e ar sintético (400mL/min).

A determinação do perfil químico do óleo foi realizada em cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas (CG-EM) modelo QP5050 A, Shimadzu com a mesma programação de temperaturas utilizada para o FID. O volume injetado foi de 100 µL de amostra diluída em diclorometano (1:9).

4.5 Determinação da umidade

Foi determinado o teor de umidade dos materiais de parede e das micropartículas obtidas, através de balança de infravermelho ID 200 (MARCONI), onde 3g de amostra foi mantida a 105°C até atingir peso constante. O teor de água é dado em %, sendo resultado da diferença de massa da amostra entre o seu t_0 (tempo inicial) e o t_f (tempo final).

4.6 Determinação da atividade de água

Foi medida a atividade de água dos materiais de parede e das micropartículas obtidas utilizando o equipamento Novasina AG (CH-8853, Lachen Swetzerland), após prévia estabilização das amostras a 27 °C.

4.7 Difração de Raio-X

Foi obtido o difratograma dos materiais de parede e das micropartículas obtidas, através de um difratômetro de raio-X, da marca Rigaku, Miniflex II, com tubo emissor de Cu-1,54, para observação dos picos indicativos de cristalinidade.

4.8 Determinação da quantidade máxima de óleo na emulsão

A obtenção das emulsões foi realizada através da metodologia citada por Barbosa (2009), com algumas modificações, utilizando 5, 10 e 15% de óleo (p/v). Primeiramente, solubilizou-se 40% (p/v) de goma arábica e maltodextrina na proporção 1:1 em 180, 160 e 140 mL de água destilada a 60°C respectivamente, mantendo sob agitação a 70°C até total solubilização dos materiais de parede. Após dissolveu-se o óleo em 20, 40 e 60 mL de etanol respectivamente e adicionou-se na solução contendo os materiais de parede na temperatura de 30°C. Para que ocorra a formação da emulsão, a solução foi homogeneizada em Agitador IKA RW 20 digital (Multitec) a 1200 rpm por 30 minutos. Após a preparação das emulsões foi realizada avaliação visual para verificação da estabilidade, levando em consideração que uma emulsão estável não apresenta separação de fases este foi o critério de avaliação utilizado.

4.9 Preparação das emulsões

Após a avaliação da quantidade máxima de óleo na emulsão foi fixada a quantidade de óleo em 10% (p/v) e foram preparadas três formulações conforme descrito no item 4.8, com os seguintes materiais de parede na proporção 1:1: Goma arábica e maltodextrina, goma arábica e concentrado proteico de soro de leite em pó (60% de proteína) e maltodextrina e concentrado proteico de soro de leite em pó (60% de proteína).

4.10 Determinação da densidade da emulsão

A densidade foi determinada em temperatura ambiente, empregando densímetro digital de tubo oscilatório Anton Paar Physica (modelo DMA-4500, Österreich, Áustria) com precisão de $\pm 0,01 \text{ kg/m}^3$. Previamente calibrado com água na temperatura da análise, o resultado obtido foi expresso em g/cm^3 .

4.11 Determinação da viscosidade da emulsão

A viscosidade foi determinada através de um viscosímetro digital Brookfield LV DVII, acoplado com splinde SC4-28. A leitura foi realizada durante um período de 30 s, sob velocidade de 12 rotações por min (rpm) e temperatura ambiente, os resultados foram registrados em centipoise (cP).

4.12 Microencapsulação por *Spray Drying* com diferentes materiais de parede

As emulsões foram submetidas a secagem por atomização em um spray-dryer Lab Plant SD-05, com bico injetor de 0,5 mm de diâmetro (Figura 4). A alimentação foi realizada através de uma bomba peristáltica, durante o processo de secagem a emulsão ficou sob agitação em banho de ultrassom com frequência de 40 Hz e potência máxima de 90 W em temperatura ambiente. A temperatura de entrada e de saída do ar de 120°C e 65°C - 70°C , respectivamente, e pressão do ar comprimido de 0,7 bar.

Figura 4. Spray-dryer utilizado no encapsulamento do óleo essencial de citronela.



4.13 Determinação da condutividade, resistividade e difusividade térmica

A condutividade, resistividade e difusividade térmica foram determinadas em temperatura ambiente, utilizando-se uma sonda modelo KD2 Pro (DECAGON DEVICES, 2365 NE, Estados Unidos) com diâmetro de 1,28 mm e comprimento de 60 mm.

4.14 Determinação do óleo livre na superfície da micropartícula

A presença de óleo livre ou óleo superficial foi determinada utilizando o método descrito por Bae e Lee (2008), com algumas modificações. O copo de béquer com 2g de amostra e 15 mL de hexano foi deixado sob agitação em agitador tipo vórtex por 2 min à temperatura ambiente. Depois a amostra foi filtrada em papel filtro qualitativo n°1 e lavada por três vezes com 20 mL de hexano. O hexano usado nas lavagens foi analisado em Cromatógrafo Gasoso para verificar a presença do óleo essencial no solvente.

4.15 Avaliação da eficiência de microencapsulação

A retenção de óleo nas micropartículas foi determinada utilizando o método descrito por Garcia (2013), com algumas modificações. Foi misturado 5g do encapsulado com 150 mL de água destilada, a temperatura de 50°C. A destilação da solução foi realizada em aparelho tipo Clevenger, por uma hora. O volume do óleo destilado (óleo total da amostra) foi multiplicado pela densidade do óleo essencial de citronela (0,887 g/cm³) para obter a massa do óleo retido.

A eficiência de microencapsulação (EM) foi calculada pela equação 1.

$$EM (\%) = \frac{\text{Óleo}_{retido}}{\text{Óleo}_{inicial}} \times 100$$

Equação (1)

Onde: Óleo_{retido} é o volume de óleo (cm³) obtido depois da destilação x densidade do óleo de citronela (g/cm³) e óleo_{inicial} é a quantidade de óleo presente na massa inicial de amostra (5g).

4.16 Determinação do diâmetro médio das micropartículas por microscopia

A estrutura das microcápsulas foi observada em um microscópio óptico Standard 20 – Zeiss, utilizando uma lente objetiva com aumento de 400x para avaliação qualitativa. Uma pequena quantidade de amostra foi depositada em uma lâmina de vidro com auxílio de um pincel, com posterior sobreposição de uma lamínula para facilitar a visualização no microscópio. Após as imagens foram analisadas no software Image-Pro Plus 6.0 utilizando zoom de 25%, para determinação do diâmetro médio das micropartículas.

4.17 Preparação das emulsões após avaliação dos diferentes materiais de parede

Após a avaliação dos diferentes materiais de parede foram preparadas três emulsões, conforme descrito no item 4.8 para avaliação em diferentes temperaturas de secagem no *Spray Drying*. Foram utilizados como material de parede a goma arábica e a maltodextrina, que apresentaram a maior eficiência de microencapsulação.

4.18 Microencapsulação por *Spray Drying* em diferentes temperaturas

As emulsões foram submetidas a secagem por atomização em um spray-dryer Lab Plant SD-05, com bico injetor de 0,5 mm de diâmetro. A alimentação foi realizada através de uma bomba peristáltica, durante o processo de secagem a emulsão ficou sob agitação em banho de ultrassom com frequência de 40 Hz e potência máxima de 90 W em temperatura ambiente. Na Tabela 1 estão descritas as variáveis de processo utilizadas na microencapsulação. Depois disso as amostras foram armazenadas em frasco de vidro âmbar na geladeira na temperatura de 4-10°C.

Tabela 1. Variáveis de processo utilizadas na microencapsulação por *Spray Drying* com diferentes temperaturas.

T _e (°C)	T _s (°C)	P (bar)	Vazão de ar (m ³ /h)	Vazão da emulsão (mL/h)
110	65 - 70		27	245
120	65 - 70	0,7	30	280
130	72 - 78		28	262

Onde: T_e= temperatura de entrada do ar, T_s= Temperatura de saída do ar da câmara de secagem, P= pressão de entrada do ar.

4.19 Retenção de voláteis

A retenção de voláteis do óleo essencial de citronela foi avaliada com base nos três compostos presentes em maior concentração no óleo: Citronelal, Geraniol e Citronelol. O óleo essencial de citronela *in natura* bem como o óleo obtido na avaliação de retenção de óleo nas micropartículas foram analisados a fim de se avaliar a retenção de voláteis. As amostras foram analisadas em triplicata em cromatógrafo gasoso conforme descrito no item 4.4.1.

4.20 Solubilidade em água das micropartículas

A solubilidade foi determinada utilizando o método descrito por Cano-Chauca et al. (2005), com algumas modificações. Foi adicionado 1 g de amostra à 25 mL de água destilada e deixada sob agitação em agitador digital 800 rpm por 5 min. Após este período a amostra foi centrifugada a 3000 rpm por 5 min e uma alíquota de 20 ml do sobrenadante foi retirada e deixada em estufa a 105°C até atingir peso constante.

A solubilidade (%) foi calculada considerando o peso do sobrenadante seco e o peso inicial da amostra.

$$S(\%) = \frac{m_s}{m_i} \times 100$$

Equação 2

Onde: S é a solubilidade em percentual (%), m_s é o peso do sobrenadante seco (g) e m_i é o peso inicial da amostra (1 g).

4.21 Determinação da densidade aparente

A determinação da densidade aparente foi realizada de acordo com o método descrito por Fernandes, Borges e Botrel (2014), com algumas modificações. Foi colocada 5 g de amostra em uma proveta graduada de 50 mL e compactada através de batidas na bancada por 2 minutos. A densidade aparente foi calculada dividindo-se o volume obtido na proveta pelo peso da amostra, o resultado foi expresso em g/mL.

4.22 Liberação controlada do óleo das micropartículas

Foi realizado o teste de liberação controlada das micropartículas contendo óleo essencial de citronela nas temperaturas de 25°C (sem controle de umidade) e 50°C (com controle de umidade) utilizando uma incubadora tipo BOD. As amostras foram colocadas em placas de petri abertas em ausência de luz, sendo retiradas para análise de retenção de óleo em 14, 21 e 30 dias.

4.23 Toxicidade frente à *Artemia salina*

O ensaio de toxicidade frente à *Artemia salina* foi realizado utilizando o método descrito por Meyer et al. (1982), com algumas modificações. 0,1 g de cistos de *Artemia salina* foram colocados em recipiente de vidro com solução salina artificial (10g de sal marinho/1 litro de água destilada/0,7g de bicarbonato de sódio) com iluminação artificial, sob aeração e controle da temperatura (24°C) para a eclosão dos cistos. Após 24 h de incubação, as larvas foram retiradas para o ensaio por sucção, com o auxílio de uma pipeta Pasteur.

Para os ensaios utilizou-se o óleo comercial de citronela e microcápsulas de óleo de citronela, onde as soluções foram preparadas nas concentrações de 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 250 e 300 µg/mL com adição de 2% DMSO (dimetilsulfóxido) para o óleo comercial e de 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275 e 300 µg/mL com adição de 2% DMSO (dimetilsulfóxido) para o encapsulado. Na preparação das soluções foi utilizada solução salina para completar o volume e no controle do ensaio, no qual foi colocada somente a solução na placa. Após o período de incubação, 50 náuplios de *A. salina* foram colocados em placas de Petri juntamente com 25 mL de cada concentração de óleo de citronela e microcápsulas, o procedimento foi realizado em triplicata. Os controles foram utilizados para garantir que a

mortalidade observada dos náuplios de *A. salina* era resultante da toxicidade ao composto e não devido à falta de alimentação.

Após 24 h de exposição, foi realizada contagem dos náuplios vivos e mortos. Frente aos resultados de mortalidade dos náuplios de *A. salina* em relação à concentração das amostras, obteve-se a CL_{50} por regressão linear (dose letal de amostra para 50% da população).

4.24 Análise Estatística

Os dados obtidos foram avaliados estatisticamente por análise de variância (ANOVA), aplicando o teste de *Tukey*, com o auxílio do software Statistica versão 5.0, com nível de significância de 95% de confiança.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este item apresenta os resultados e discussões das etapas de caracterização do óleo de citronela, caracterização do material de parede, determinação da quantidade máxima de óleo na emulsão, caracterização da emulsão, caracterização das microcápsulas com diferentes materiais de parede e diferentes temperaturas de encapsulamento.

5.1 Caracterização do óleo de citronela

A partir de análises realizadas em CG-EM foi possível obter o perfil cromatográfico (Apêndice I), identificando os principais componentes do óleo essencial de citronela, conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2. Caracterização do óleo de citronela (*Cymbopogon winterianus*).

Pico	Tempo de retenção (min)	Composto	Área (%)
1	9,1	D-limoneno	3,95 ± 0,18
2	17,4	Citronelal	42,97 ± 0,18
3	18,9	β-Elemeno	0,63 ± 0,01
4	19,4	Linalol	0,75 ± 0,02
5	20,2	Geranial	1,46 ± 0,10
6	21,9	Δ-Cadieno	2,36 ± 0,16
7	22,9	Citronelil acetato	1,12 ± 0,04
8	23,2	α-Muuroleno	0,88 ± 0,04
9	24,1	Citronelol	18,27 ± 0,11
10	25,8	Geraniol	24,87 ± 0,43
11	30	t-Cadinol	0,94 ± 0,06
12	30,6	Elemol	1,89 ± 0,10

*Valor médio ± desvio padrão.

Pode-se observar a partir dos dados da Tabela 2, que os compostos majoritários do óleo de citronela apresentaram percentuais de 42,97% de Citronelal, 24,87% de Geraniol e 18,27% de Citronelol.

Em estudo da composição química do óleo de citronela Silveira et al. (2012) encontrou percentual semelhante de Citronelal (41,80%), menores de Geraniol (19,63%) e Citronelol (10,44%).

Os percentuais dos compostos majoritários encontrados por Scherer et al. (2009), foram em torno de 45% de Citronelal, 20,71% de Geraniol e 14,49% de Citronelol no óleo de citronela.

Oliveira et al. (2011) estudou a espécie *Cymbopogon nardus* (capim-citronela) e obteve 34,61% de Citronelal, 23,18% de Geraniol e 12,10% de Citronelol. Esta espécie também foi estudada por Castro et al. (2007) identificando 36,67% de Citronelal, 25,05% de Geraniol e 11,40% de Citronelol, confirmando que a composição química do óleo essencial pode variar com a espécie da planta e também na mesma espécie devido ao clima, solo, região geográfica e idade da planta (SALEMO; AGOSTINI; JÚNIOR, 2004).

No plantio da citronela deve-se utilizar espaçamento intermediário (50 x 80 cm) e o corte deve ser na altura de 30 cm no período de seis ou oito meses após o plantio, para garantir maiores teores de Citronelol e Citronelal. O teor do constituinte geraniol é afetado apenas pela época de corte, sendo que o melhor resultado é obtido quando as plantas são colhidas quatro ou seis meses após o plantio (MARCO et al., 2007).

Desta forma, os percentuais dos compostos majoritários do óleo essencial de citronela estão de acordo com os valores encontrados na literatura, levando em consideração que variações podem ocorrer em função de diversos fatores.

5.2 Caracterização do material de parede

5.2.1 Atividade de água e umidade

De acordo com os dados apresentados na Tabela 3, os três materiais de parede utilizados neste trabalho apresentaram diferença significativa no teor de umidade e atividade de água.

Tabela 3. Determinação da atividade de água e umidade dos materiais de paredes utilizados no processo de microencapsulação por *spray drying*.

Material de parede	Atividade de água (a_w)	Umidade (%)
Maltodextrina	0,426 ^c < 0,01	1,77 ^c ± 0,61
Goma arábica	0,605 ^a < 0,01	10,07 ^a ± 0,56
Conc. Proteico de soro (60%)	0,442 ^b < 0,01	4,47 ^b ± 0,23

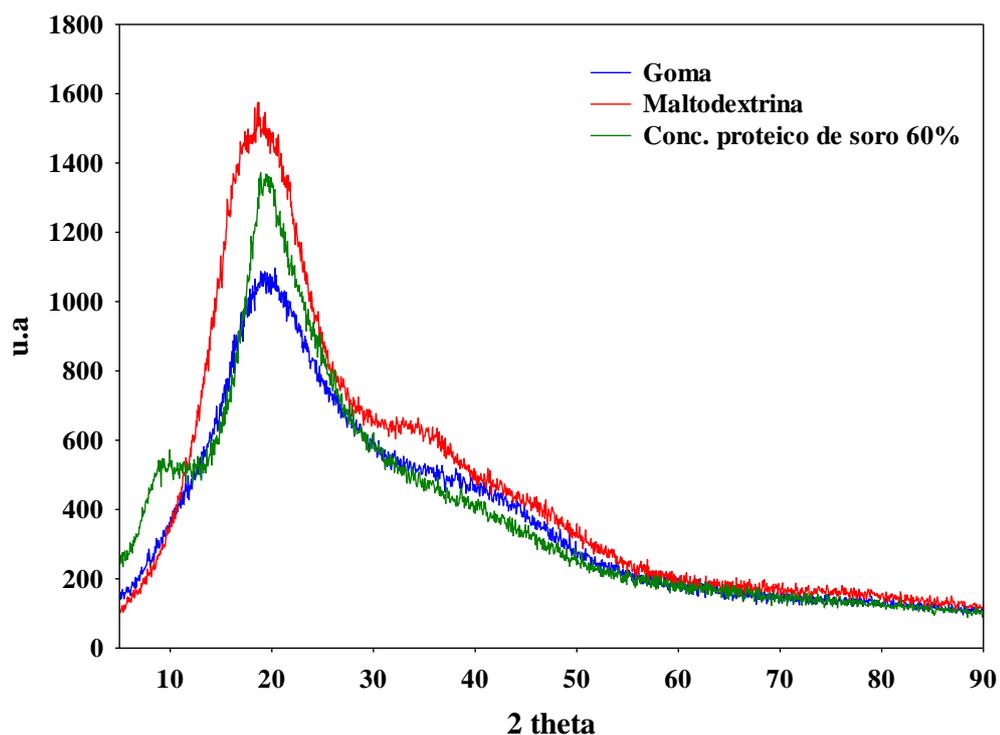
*Valor médio ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ($p < 0,05$).

Os valores obtidos de atividade de água e umidade são valores relativamente baixos, garantindo a estabilidade e evitando o desenvolvimento de microrganismos nos materiais de parede avaliados. Vale ressaltar que, a maioria das reações químicas e enzimáticas, dependem da presença de água para ocorrer (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

5.2.2 Difração de Raio-X

Na Figura 5 estão apresentados os difratogramas dos materiais de parede utilizados: goma arábica, maltodextrina e do concentrado proteico de soro em pó (60%).

Figura 5. Difratograma dos materiais de parede utilizados na microencapsulação por *Spray Drying*.



Conforme o resultado das análises de difração de raio-X (Figura 5) os materiais de parede apresentaram estrutura amorfa, ou seja, nenhuma região cristalina foi definida.

Dados similares foram obtidos por Ramakrishnan et al. (2018), que avaliou o amido modificado (OSA1), amido modificado (OSA2), maltodextrina resistente (RMD) e goma arábica pela análise de difração de raios-X. Os autores observaram que a maioria dos materiais de parede exibiram padrões de difração semelhantes com halos de grande magnitude e alguns picos de difração sobrepostos, revelando o domínio amorfo da maioria dos materiais, com exceção do amido modificado (OSA2). E chegaram à conclusão levando em consideração os dados estruturais macroscópicos, que uma região mais amorfa é necessária para que o material atue como um bom material de parede para compostos hidro e lipossolúveis.

5.3 Determinação da Quantidade máxima de óleo na emulsão

Foram preparadas emulsões com 5, 10 e 15% de óleo (p/v), sendo que as emulsões com 5 e 10% apresentaram estabilidade e a de 15% apresentou leve separação de fases indicando instabilidade. Por isso, o percentual de óleo foi fixado em 10% (p/v) para elaboração das emulsões com diferentes materiais de parede.

Segundo Mirhossein et al. (2007), a densidade populacional de gotas presentes na fase contínua também tem efeito sobre a estabilidade das emulsões, assim, à medida que se aumenta o teor de óleo na emulsão, aumentando-se a probabilidade de colisão e a coalescência entre elas. Por conseguinte, pode haver um aumento do tamanho das gotas ocasionando a diminuição da estabilidade da emulsão.

No processo de microencapsulação do óleo essencial por secagem por atomização (*spray drying*), um dos pré-requisitos é preparar uma emulsão estável com propriedades químicas e físicas adequadas, uma vez que a estabilidade, propriedades e composição da emulsão determinam os atributos de qualidade dos microcápsulas, como o óleo livre na superfície, eficiência de microencapsulação, estrutura, estabilidade oxidativa e propriedades físicas (fluidez, densidade e dispersibilidade) (BAE; LEE, 2008).

5.4 Caracterização da emulsão

5.4.1 Densidade

A Tabela 4 apresenta as densidades das três emulsões preparadas com diferentes combinações de materiais de parede contendo 10% de óleo essencial (OE).

Tabela 4. Densidades das emulsões preparadas com diferentes combinações de materiais de parede contendo 10% de óleo essencial de citronela.

Amostra	Densidade (g/cm ³)
GA + MD + 10% OE	1,0942 ^a < 0,001
GA + CP + 10% OE	1,0220 ^c ± 0,001
MD + CP + 10% OE	1,0753 ^b < 0,001

*Valor médio ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa (p<0,05).
Legenda: GA – goma arábica, MD – maltodextrina, CP – concentrado proteico, OE – óleo essencial.

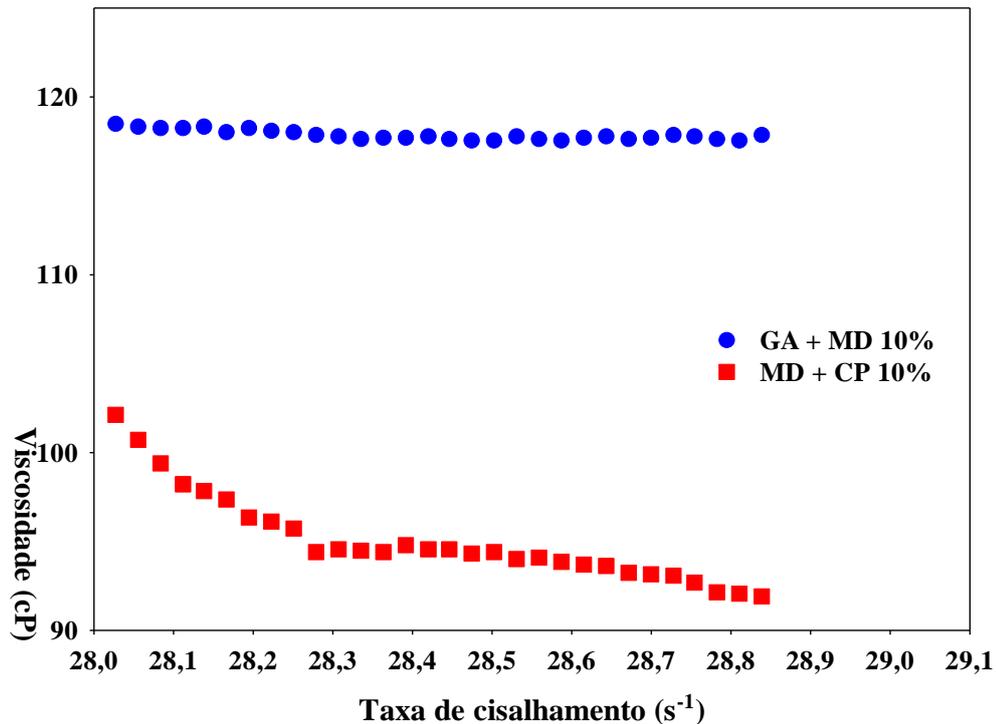
Pode-se observar que as densidades dos componentes utilizados na preparação das emulsões influenciaram significativamente na densidade final da mesma.

A densidade mais baixa das emulsões preparadas com concentrado proteico de soro pode ser explicada em função de formação de maior quantidade de bolhas de ar durante a preparação. Uma das características funcionais do concentrado proteico de soro é a formação de espuma, isso justifica a sua aplicação no setor de confeitaria na preparação de Glacê, Creme de leite UHT, de espuma Chantilly, Chocolates aerados (ALVES et al., 2014).

5.4.2 Viscosidade

O comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento das emulsões está representado nas Figuras 6 e 7.

Figura 6. Comportamento de viscosidade das emulsões de maltodextrina (MD) + conc. proteico (CP) + 10% (OE) e goma arábica (GA) + maltodextrina (MD) + 10% (OE).

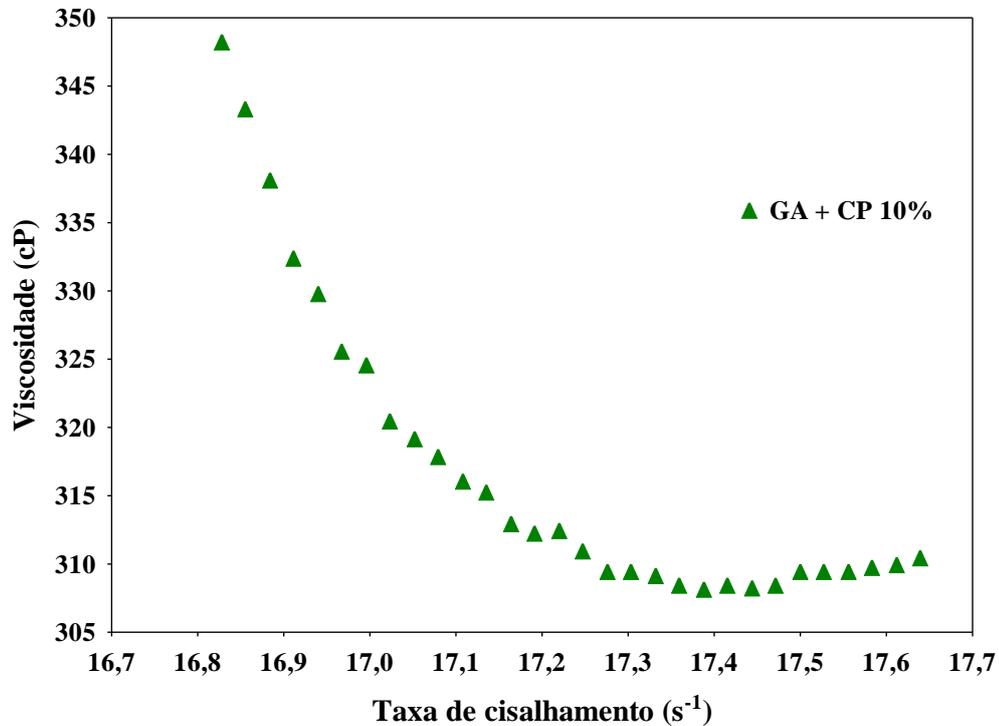


Na Figura 6 as emulsões apresentaram um comportamento semelhante com pequena alteração da viscosidade em função do aumento da taxa de cisalhamento, sendo que a emulsão que apresentou maior viscosidade foi a que utilizou goma arábica na formulação. Em estudo das emulsões de óleo de linhaça, com goma arábica, concentrado proteico de soro de leite ou amido modificado, Tonon et al. (2012) observou que as emulsões produzidas com goma arábica foram as mais viscosas, devido a sua propriedade espessante em alimentos. A goma arábica apresenta uma estrutura ramificada com longas cadeias que é responsável por sua maior viscosidade.

A emulsão (GA e CP 10%) apresentou inicialmente alta viscosidade, que foi diminuindo a medida que a taxa de cisalhamento aumentou conforme mostra a Figura 7. Comportamento semelhante foi observado por Samavati et al. (2012), na dispersão conteúdo ácido oleico, goma e concentrado proteico de soro, que mostraram alta viscosidade em baixas tensões de cisalhamento e um comportamento de afinamento em uma ampla gama de tensões de cisalhamento. Este comportamento está relacionado não apenas à floculação de gotículas na fase dispersa, mas também ao comportamento não newtoniano. O aumento do tamanho das

gotas produz interações entre partículas mais fracas, diminuindo assim a viscosidade da emulsão.

Figura 7. Comportamento de viscosidade da emulsão de goma arábica (GA) + conc. proteico (CP) + 10% (OE).



A emulsão (GA + CP 10%) apresentou a maior viscosidade, enquanto que a menor viscosidade foi observada na emulsão (MD + CP 10%) evidenciando que a maltodextrina não apresenta propriedade emulsificante, por isso é utilizada em combinação com outros materiais de parede (CARNEIRO et al., 2011).

A viscosidade da emulsão tem influência na eficiência de microencapsulação no processo de secagem por *spray drying*, pois quando a viscosidade é baixa pode ocorrer circulação interna durante a secagem o que pode retardar a formação da superfície semipermeável causando perdas de voláteis. Aumentando a viscosidade pode-se reduzir a circulação interna e, assim, aumentar a retenção dos voláteis. Por isso é importante determinar a faixa de viscosidade ótima para garantir a eficiência de microencapsulação (RÉ, 1998).

5.5 Caracterização das micropartículas com diferentes materiais de parede

5.5.1 Umidade e atividade de água

Os resultados referentes a umidade e atividade de água das micropartículas estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5. Umidade e atividade de água das micropartículas de goma arábica + maltodextrina + 10% OE, goma arábica + concentrado proteico + 10% de OE e maltodextrina + concentrado proteico + 10% de OE.

Amostra	Atividade de água (a_w)	Umidade (%)
GA+ MD 10% OE	0,340 ^b < 0,01	4,8 ^b ± 0,51
GA + CP 10% OE	0,364 ^a < 0,01	6,2 ^a ± 0,40
MD + CP 10% OE	0,296 ^c < 0,01	5,1 ^{ab} ± 0,40

*Valor médio ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ($p < 0,05$).
Legenda: GA – goma arábica, MD – maltodextrina, CP – concentrado proteico, OE – óleo essencial.

As amostras apresentaram diferença significativa quanto a atividade de água. E no parâmetro de umidade, somente as amostras de GA + MD 10% OE e GA + CP 10% OE apresentaram diferença significativa.

Levando em consideração que foi utilizada a mesma temperatura de secagem no *spray drying* para todas as amostras, e o preparo das emulsões utilizou a mesma quantidade de água, as diferenças de umidade e atividade de água se referem as diferentes combinações dos materiais de parede que estão descritos no item 5.2.1.

Comportamento semelhante nos parâmetros de atividade de água e umidade também foram obtidos por Campelo et al. (2017) no encapsulamento do óleo essencial de lima utilizando como material de parede concentrado proteico de soro e maltodextrina com diferentes valores de dextrose equivalente (DE). Os resultados de umidade ficaram na faixa de 3,83 – 5,35% e a atividade de água de 0,124 – 0,342, relacionando estas diferenças aos diferentes tipos de biopolímeros utilizados.

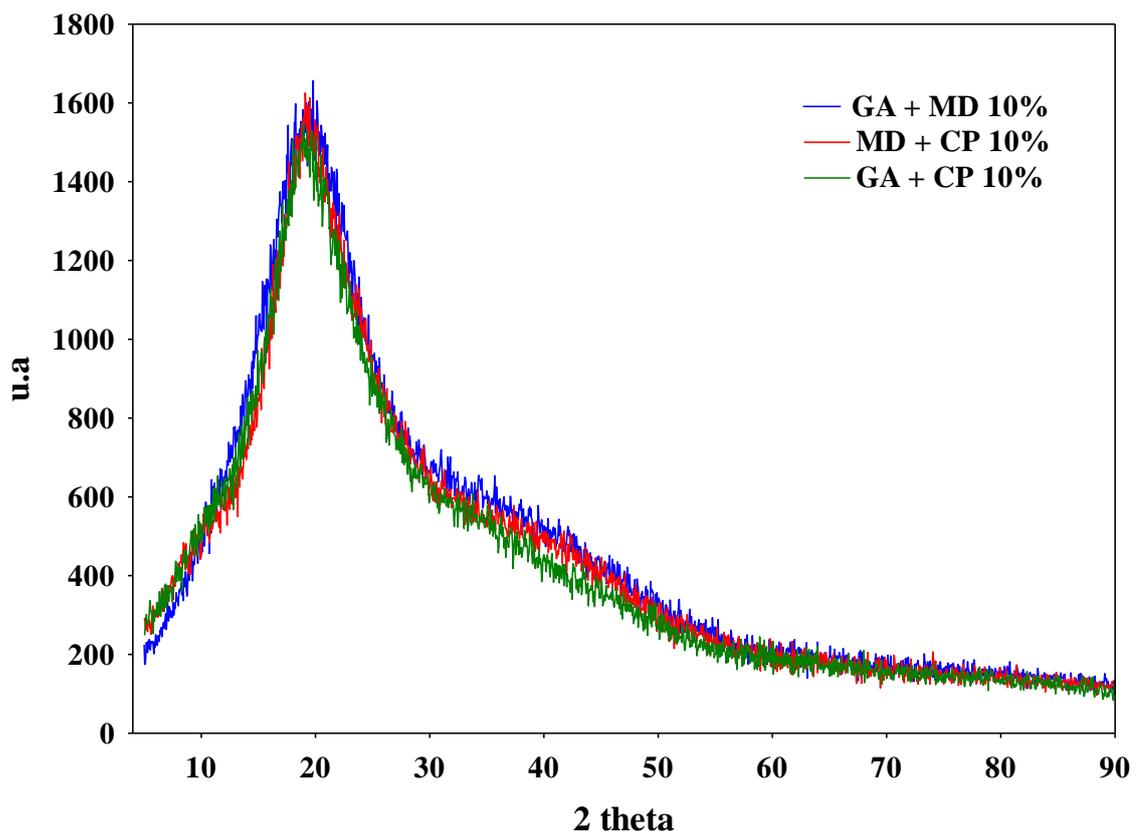
Verificou-se que todas as amostras apresentaram conteúdo de umidade (4,8–6,2%) e atividade de água (0,296–0,364) relativamente baixos, o que pode ser atribuído ao processo de secagem por atomização, garantindo assim, estabilidade a longo prazo, quanto às propriedades físicas e químicas.

5.5.2 Difração de Raio-X

Na Figura 8 estão representados os difratogramas das micropartículas de goma arábica + maltodextrina + 10% de OE, maltodextrina + concentrado proteico + 10% de OE e goma arábica + concentrado proteico + 10% de OE.

A partir dos resultados obtidos da análise de difração de raios-X, observou-se que as micropartículas apresentaram estrutura amorfa, ou seja, nenhuma região cristalina foi definida. Acredita-se que como o processo de secagem por *spray drying* é rápido, o óleo essencial presente nas amostras não consegue definir características cristalinas. As micropartículas tiveram comportamento semelhante aos materiais de parede, conforme descrito no item 5.2.2.

Figura 8. Difratograma das micropartículas obtidas com diferentes materiais de parede no encapsulamento por *spray drying*.



5.5.3 Condutividade, resistividade e difusividade térmica

Na Tabela 6 constam os resultados de condutividade, difusividade e resistividade das micropartículas avaliadas.

Tabela 6. Condutividade, difusividade e resistividade das micropartículas com diferentes materiais de parede obtidas por *spray drying*.

Amostra	Condutividade (W/m°C)	Difusividade (mm ² .s ⁻¹)	Resistividade (m°C/W ⁻¹)
GA+ MD 10% OE	0,28 ^b ± 0,01	0,02 ^a < 0,01	44,13 ^b ± 1,10
GA + CP 10% OE	0,29 ^{ab} ± 0,01	0,02 ^a < 0,01	45,50 ^{ab} ± 2,05
MD + CP 10% OE	0,30 ^a ± 0,01	0,02 ^a < 0,01	48,40 ^a ± 1,39

*Valor médio ± erro médio. Letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa (p<0,05).
Legenda: GA – goma arábica, MD – maltodextrina, CP – concentrado proteico, OE – óleo essencial.

A amostra de GA + MD 10% OE e MD + CP 10% OE apresentaram diferença significativa quanto ao resultado de condutividade. Todas as amostras obtiveram resultados baixos de condutividade, sendo este resultado satisfatório indicando que as micropartículas obtidas têm características de isolante térmico. Este comportamento também foi observado por Canevarolo Júnior (2007), onde a condutividade dos polímeros foi baixa, quando comparada com a condutividade de materiais metálicos e de alguns materiais cerâmicos.

Na análise de difusividade as amostras não tiveram diferenças significativas e os resultados obtidos foram baixos, indicando que a propagação de calor vai ocorrer de forma lenta nas micropartículas. Este comportamento foi citado por Mendes et al. (2012), visto que a difusividade térmica é uma propriedade do material que indica a razão entre a capacidade de transferência de energia no material pela sua capacidade de armazenamento, tornando-se característico baixo valor da mesma para os isolantes térmicos.

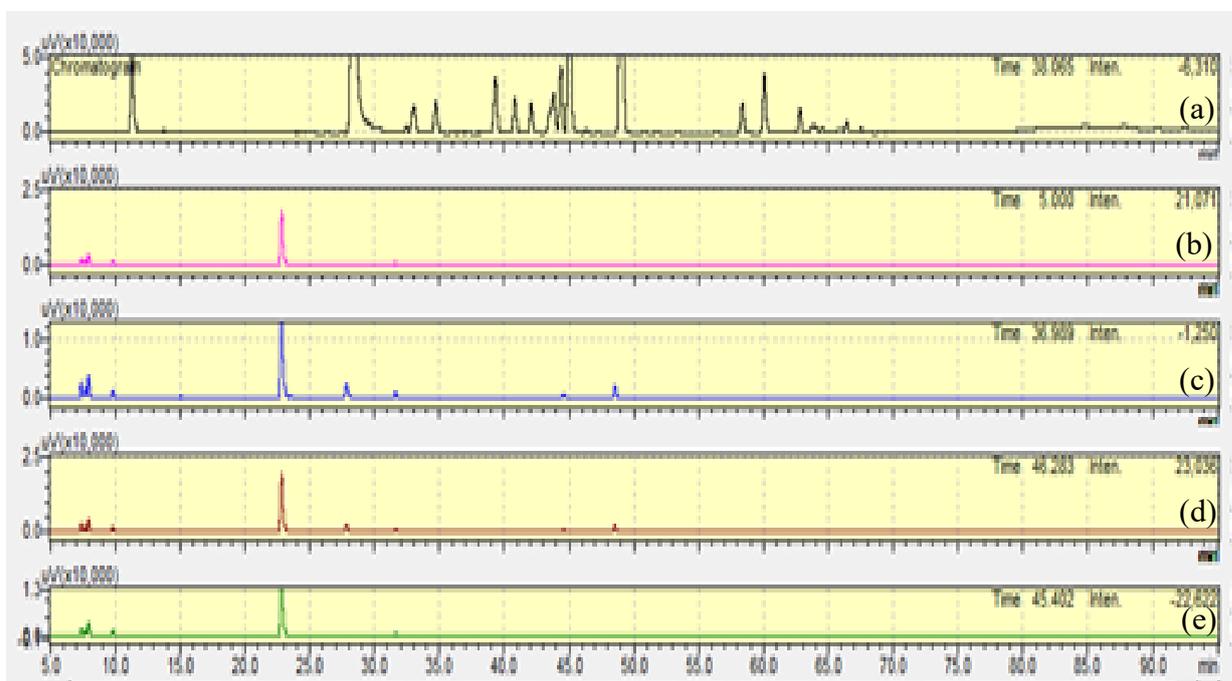
No parâmetro de resistividade a amostra de GA + MD + 10% OE e MD + CP 10% OE apresentaram diferença significativa. Os valores de resistividade foram altos, o que é esperado quando se tem baixa condutividade térmica e difusividade.

Os resultados obtidos das propriedades térmicas (Tabela 6) das micropartículas significam que as mesmas minimizam a troca de calor com o meio e protegem o material do núcleo.

5.5.4 Determinação do óleo livre na superfície da micropartícula

Para avaliar a presença do óleo essencial residual na superfície das microcápsulas foi realizada a lavagem do material encapsulado com o hexano. Na Figura 9 estão apresentados os cromatogramas do óleo essencial de citronela, do solvente hexano utilizado na lavagem das micropartículas e do hexano puro.

Figura 9. Cromatogramas (a) óleo essencial de citronela, (b) goma arábica + maltodextrina + 10% OE, (c) goma arábica + concentrado proteico + 10% OE (d) maltodextrina + concentrado proteico + 10% OE e (e) hexano puro.



A amostra GA + CP + 10% foi a que apresentou maior quantidade de óleo essencial presente na superfície da microcápsula (Figura 9c). As demais amostras apresentaram pequenos picos, indicando pequena quantidade de óleo superficial.

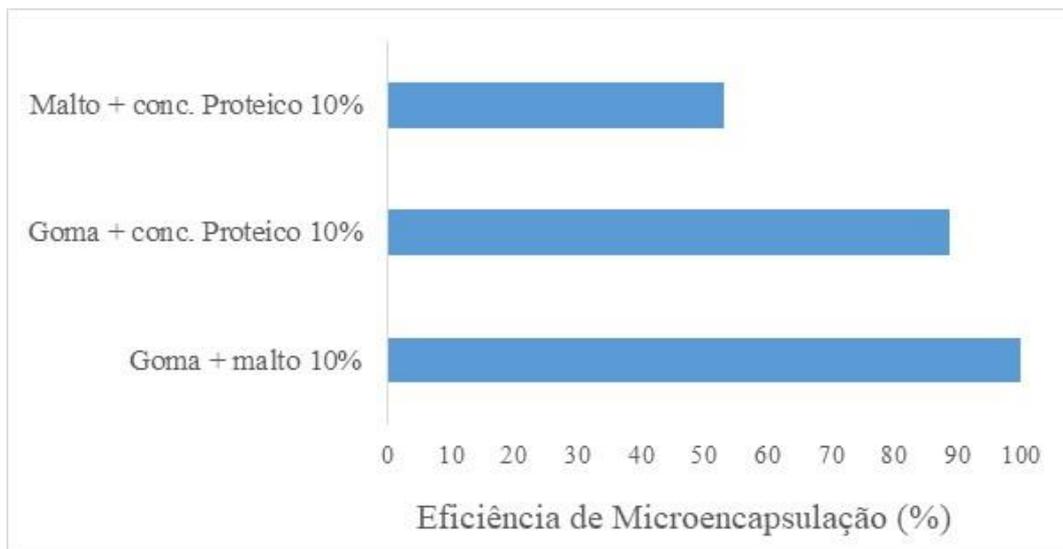
Resultado semelhante foi obtido no estudo de Jafari, He e Bhandari (2007), onde o encapsulado que utilizou concentrado proteico de soro apresentou maior quantidade de óleo na superfície das partículas e uma menor retenção dos voláteis (d-limoneno) durante o encapsulamento por *spray drying*.

A presença de óleo livre na superfície das micropartículas influencia negativamente as propriedades físicas dos pós, como fluidez, densidade aparente e dispersibilidade, e pode acelerar a oxidação lipídica diminuindo a sua estabilidade e vida útil (BAE; LEE, 2008).

5.5.5 Avaliação da eficiência de microencapsulação

Para a verificação da eficiência de encapsulação, utilizou-se a quantidade inicial de óleo na emulsão e sua relação com o teor de óleo encontrado nas micropartículas, os resultados estão representados na Figura 10.

Figura 10. Eficiência de microencapsulação (%) das micropartículas com diferentes materiais de parede obtidas por *spray drying*.



As micropartículas de MD + CP 10% OE apresentaram a menor eficiência de microencapsulação de 53,22%, o que pode ser justificado pela baixa viscosidade da emulsão que pode ter interferido na retenção do óleo. Segundo Jafari, He e Bhandari (2007), a possível explicação para baixa eficiência de microencapsulação do concentrado proteico do soro pode ser a desnaturação e mudança estrutural durante os processos de emulsificação e secagem por *spray drying* e, portanto, menor capacidade de reter e encapsular os materiais de interesse.

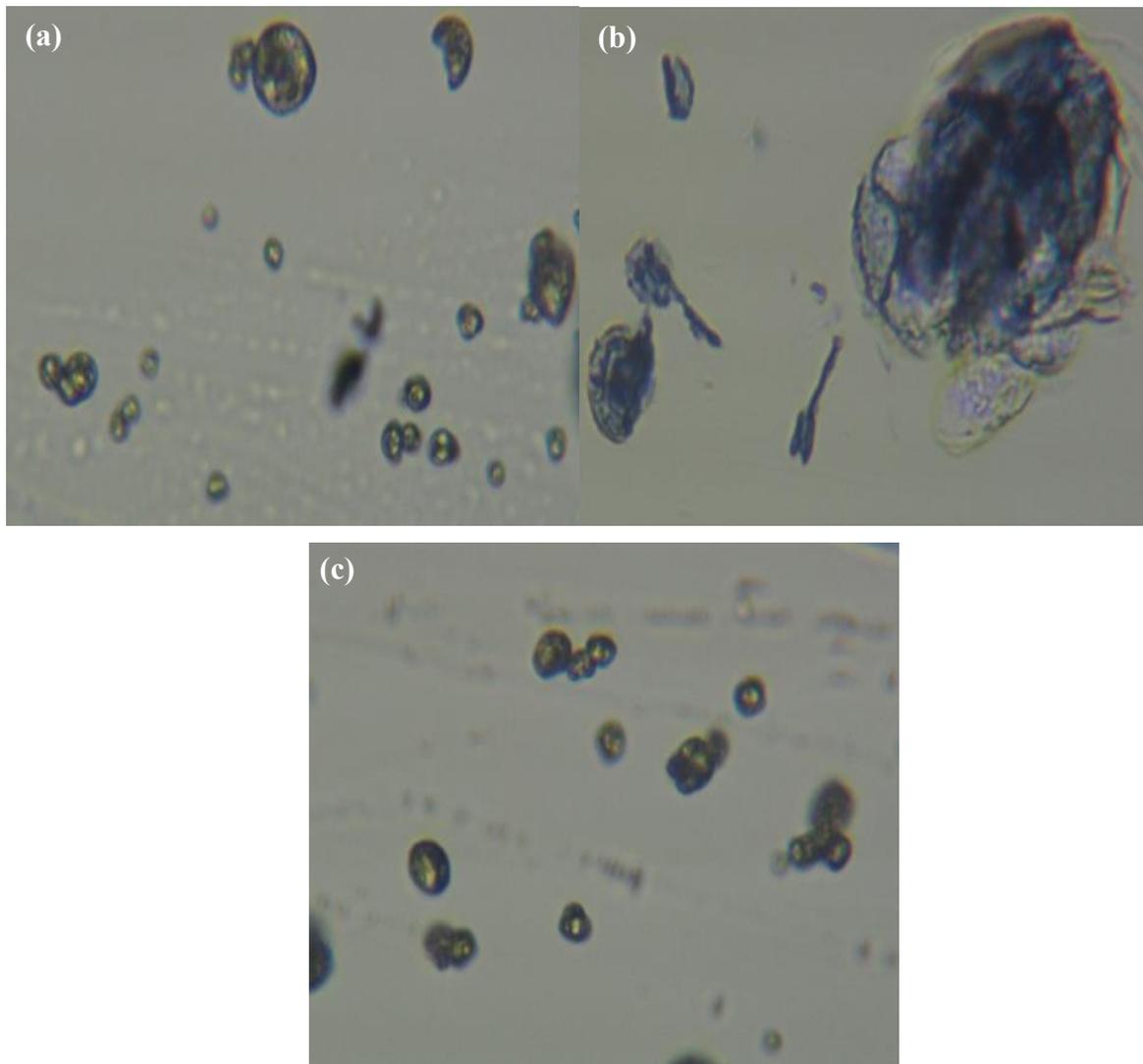
A combinação de GA + CP 10% OE apresentou eficiência de 88,70%, mas é importante ressaltar que foi a amostra que apresentou maior quantidade de óleo livre na superfície das micropartículas. E como mencionado anteriormente, o óleo livre na superfície das micropartículas compromete a estabilidade e a vida útil do produto.

Desta forma o melhor resultado foi obtido utilizando GA + MD 10% OE, sendo possível obter 100% de eficiência de encapsulação. A partir destes resultados, foram realizados outros testes, utilizando a goma arábica e a maltodextrina como material de parede com variação da temperatura de secagem no *spray drying*.

5.5.6 Determinação do diâmetro médio das micropartículas por microscopia

A morfologia das micropartículas foi analisada empregando-se a técnica de Microscopia Óptica e o diâmetro médio foi determinado utilizando software específico. Na Figura 11 constam as imagens das micropartículas obtidas com os diferentes materiais de parede.

Figura 11. Microscopia óptica das micropartículas com aumento de 400 vezes, onde: (a) goma arábica + maltodextrina 10% OE, (b) goma arábica + concentrado proteico + 10% OE e (c) maltodextrina + concentrado proteico + 10% de OE.



Pode-se observar na imagem das micropartículas de GA + MD 10% OE (a), a predominância do formato esférico com variações de tamanho e diâmetro médio da partícula de $0,402 \text{ mm} \pm 0,12$. No caso da amostra (b) de GA + CP 10% OE as micropartículas não

apresentaram formato definido, observou-se um alto grau de aglomeração diâmetro médio da partícula de $0,549 \text{ mm} \pm 0,20$.

Na imagem (c) da amostra MD + CP 10% OE foi observado um comportamento semelhante a amostra de GA + MD 10% OE, com partículas com diâmetro médio de $0,377 \text{ mm} \pm 0,11$ e de formato esférico.

A amostra que apresentou maior variação no formato das partículas (GA + CP 10% OE), é a que apresentou maior viscosidade nas emulsões. Segundo Fernandes et al. (2008), partículas não esféricas podem ser produzidas como resultado da tentativa de atomizar uma alimentação muito viscosa ou uso de parâmetros operacionais inadequados, sendo que os fatores determinantes na forma e na morfologia das partículas são a taxa de evaporação das gotas e composição da formulação.

O diâmetro médio das partículas variou de $0,377$ a $0,549 \text{ mm}$, estando dentro da faixa de tamanho esperado para micropartículas.

5.6 Caracterização da emulsão

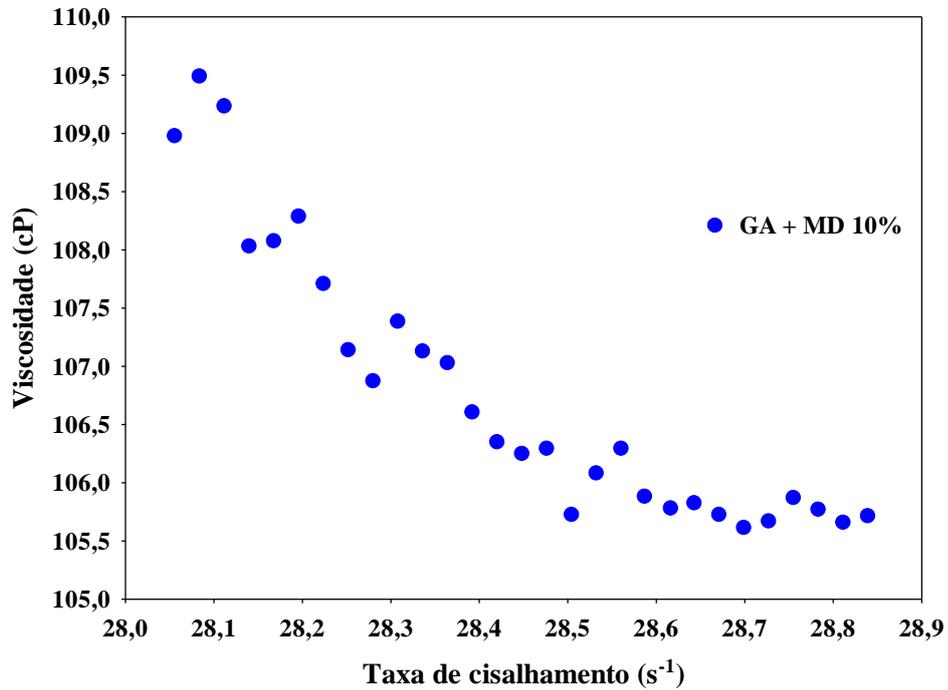
Após a escolha do material de parede foi preparada a emulsão com goma arábica, maltodextrina e 10% de óleo essencial e realizadas as análises de caracterização.

5.6.1 Densidade e viscosidade

A análise de densidade foi realizada em triplicata, obtendo resultado médio de $1,0891 \text{ g/cm}^3 < 0,01$ semelhante ao relatado no item 5.4.1.

O comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento da emulsão está representado na Figura 12, a viscosidade diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento. Segundo Bae e Lee (2008) este fenômeno pode ser resultante da presença de algumas gotículas de óleo floculadas que se tornam segregadas durante a medição da viscosidade.

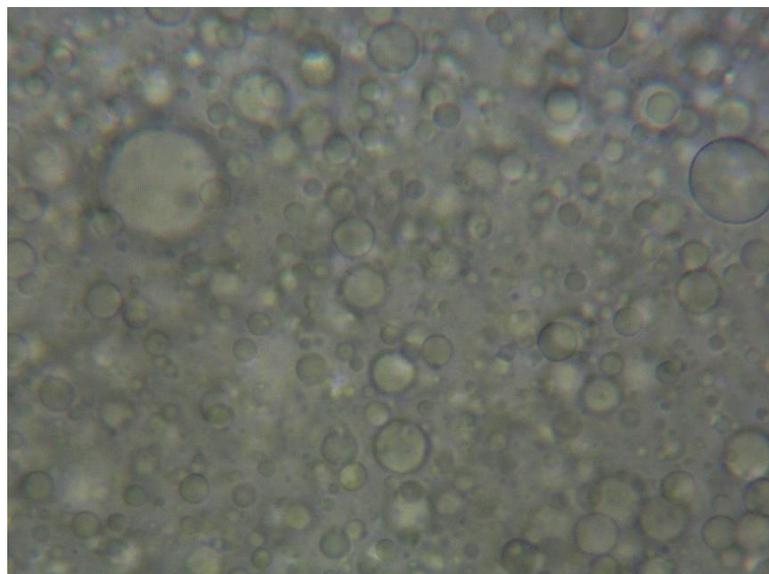
Figura 12. Comportamento de viscosidade da emulsão de goma arábica + maltodextrina 10% de óleo essencial.



5.6.2 Determinação do diâmetro médio da emulsão por microscopia

Através da técnica de microscopia óptica foi obtida a imagem da emulsão de goma arábica + maltodextrina 10% OE apresentada na Figura 13.

Figura 13. Foto da microscopia óptica com aumento de 400 vezes, da emulsão de GA + MD 10% OE.



A homogeneização do óleo de citronela em goma arábica e maltodextrina resultou em emulsão com diâmetro médio de $0,419 \text{ mm} \pm 0,08$, garantindo assim gotículas finas que geram maior estabilidade na emulsão e um processo de secagem mais eficiente por *spray drying*.

O tamanho da gota de emulsão tem um efeito considerável na eficiência de encapsulação de óleos e aromas durante a microencapsulação por *spray drying*, comprovando que a eficiência de encapsulação melhora com o tamanho reduzido da gota de emulsão. Para se obter uma emulsão com gotículas finas ($<1,0 \text{ mm}$), um polímero adequado com o método de emulsificação deve ser empregado (JAFARI et al., 2008).

5.7 Caracterização das micropartículas obtidas em diferentes temperaturas

As amostras de goma arábica + maltodextrina 10% OE obtidas em diferentes temperaturas de secagem no *spray drying* (110, 120 e 130°C), foram analisadas para caracterização das micropartículas.

5.7.1 Atividade de água, umidade, densidade e solubilidade

Os resultados de atividade de água, umidade, densidade aparente e solubilidade das micropartículas foram apresentados na Tabela 7.

No parâmetro de umidade as amostras não tiveram diferença significativa, demonstrando que as diferentes temperaturas utilizadas no processo de secagem por *spray drying* influenciaram somente na atividade de água, onde todas as amostras apresentaram diferença significativa. A amostra que obteve resultado menor de atividade de água (0,316) foi a que utilizou a temperatura intermediária (120°C), indicando que cada material de interesse tem uma temperatura ótima de secagem. Os resultados obtidos para umidade e atividade de água foram relativamente baixos para todas as amostras, garantindo estabilidade e maior vida útil.

Tabela 7. Resultados de atividade de água, umidade, densidade e solubilidade das micropartículas obtidas em diferentes temperaturas de secagem no *spray drying*.

Produto	Atividade de água (a_w)	Umidade (%)	Densidade aparente (g/mL)	Solubilidade (%)
GA + MD 110°C	0,330 ^b < 0,01	3,3 ^a < 0,01	0,567 ^a ± 0,02	62,13 ^a ± 0,15
GA + MD 120°C	0,316 ^c < 0,01	3,6 ^a ± 0,23	0,583 ^a ± 0,01	59,57 ^b ± 0,30
GA + MD 130°C	0,336 ^a < 0,01	3,6 ^a ± 0,23	0,556 ^a < 0,01	60,47 ^c ± 0,23

*Valor médio ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ($p < 0,05$).

Legenda: GA – goma arábica, MD – maltodextrina, CP – concentrado proteico, OE – óleo essencial.

Segundo Souza et al. (2018) que obteve resultados de umidade 1,45 a 4,0 g/100g no encapsulamento do concentrado de tomate utilizando como material de parede maltodextrina, concentrado proteico de soro e amido modificado, estes valores são tipicamente encontrados em produtos obtidos por secagem por atomização.

Partículas obtidas por *spray drying* com baixa umidade apresentam altas temperaturas de transição vítrea, mostrando capacidade de armazenamento e propriedades de manuseio melhoradas (baixa viscosidade e aglomeração). Além disso, as reações químicas que levam à deterioração são restritas, minimizando assim a perda durante o armazenamento (RODKLONGTAN; CHITPRASERT, 2017).

As amostras não apresentaram diferença significativa quanto ao parâmetro de densidade aparente, sendo o resultado esperado devido a utilização da mesma proporção dos materiais de parede e óleo. Uma maior densidade é desejável na comercialização de pós, reduzindo assim os custos de material de embalagem, transporte e armazenamento (BÖGER; GEORGETTI; KUROZAWA, 2018).

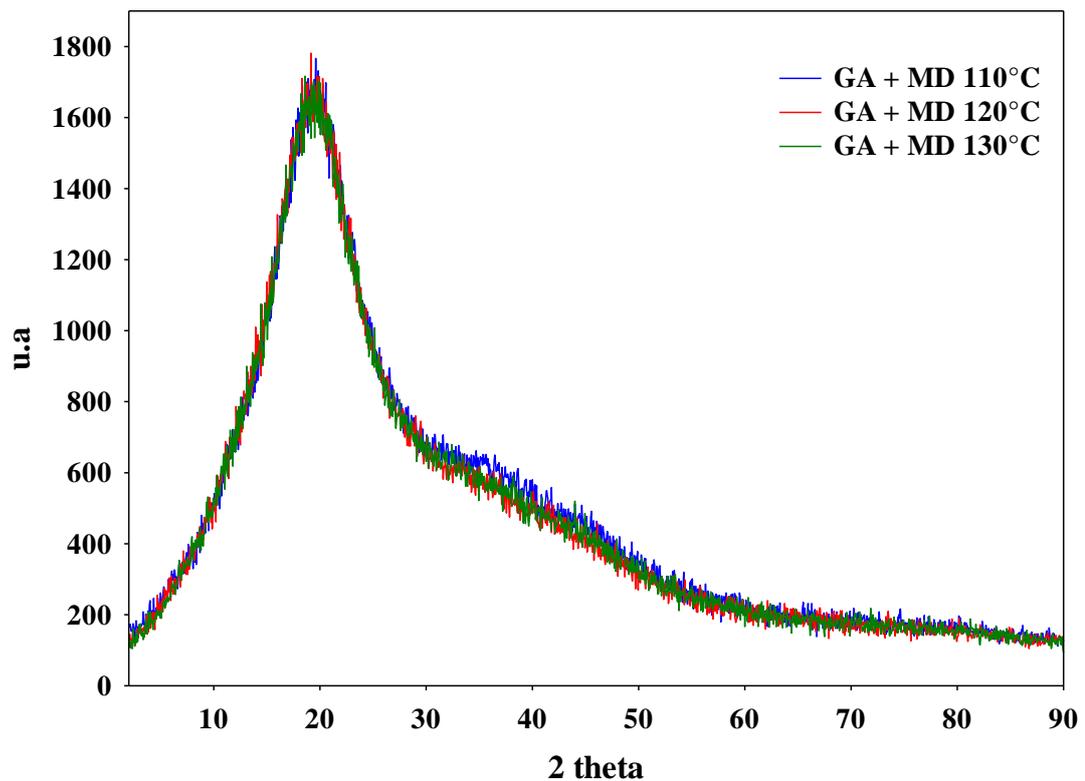
A densidade das micropartículas é afetada pela composição química, tamanho de partículas e teor de umidade, bem como pelas condições de processamento e armazenamento (BAE; LEE, 2008).

Os materiais de parede utilizados na elaboração das micropartículas são solúveis em água, e apesar da natureza hidrofóbica do material do núcleo as amostras obtiveram solubilidade de 59,57 a 62,13%. A diferença significativa dos resultados de solubilidade das amostras, podem estar relacionadas as diferentes temperaturas utilizadas no processo afetando a retenção do óleo nas micropartículas. Valores de solubilidade menores (41,85 a 47,72%) foram encontrados por Fernandes, Borges e Botrel (2014) no encapsulamento do óleo de alecrim utilizando como material de parede goma arábica, amido, maltodextrina e inulina.

5.7.2 Difração de Raio-X

Na Figura 14 estão representados os difratogramas das micropartículas de goma arábica + maltodextrina + 10% de óleo essencial obtidas nas temperaturas de secagem no *spray drying* de 110, 120 e 130°C.

Figura 14. Difratograma das micropartículas obtidas com diferentes temperaturas de secagem no *spray drying*.



Observou-se que as micropartículas obtidas em diferentes temperaturas apresentaram estrutura amorfa, demonstrando que a variação de temperatura não influenciou na organização estrutural das partículas. No encapsulamento do óleo essencial de lima, Campelo et al. (2017) também observou em todos os resultados regiões de banda larga a 20°, sendo características da estrutura do material amorfo, pois neste tipo de estrutura as moléculas estão em um estado mais desordenado, aumentando a faixa de difração de raios-x. Sólidos amorfos têm maior solubilidade e higroscopicidade em comparação com materiais cristalinos.

5.7.3 Condutividade, difusividade e resistividade

Na Tabela 8 constam os resultados de condutividade, difusividade e resistividade das micropartículas de goma arábica + maltodextrina + 10% OE obtidas em diferentes temperaturas de secagem no *spray drying*.

Tabela 8. Resultados de condutividade, difusividade e resistividade das micropartículas obtidas em diferentes temperaturas de secagem no *spray drying*.

Produto	Condutividade (W/m°C)	Difusividade (mm ² .s ⁻¹)	Resistividade (m°C/W ⁻¹)
GA + MD 110°C	0,28 ^a ± 0,01	0,02 ^a < 0,01	46,13 ^a ± 1,27
GA + MD 120°C	0,28 ^a ± 0,01	0,02 ^a < 0,01	42,90 ^b ± 1,04
GA + MD 130°C	0,28 ^a ± 0,01	0,02 ^a < 0,01	46,87 ^a ± 1,27

*Valor médio ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa (p<0,05).

Legenda: GA – goma arábica, MD – maltodextrina, CP – concentrado proteico, OE – óleo essencial.

Observou-se que no parâmetro de condutividade as amostras não apresentaram diferença significativa. Uma baixa condutividade térmica também foi relatada por Alva, Lin e Fang (2018) para o Polivinil butiral (PVB), que como material encapsulante protegeu o material do núcleo da degradação devido às influências ambientais, além da boa resistência ao calor, luz UV e permeação de umidade.

No parâmetro de difusividade as amostras não apresentaram diferença significativa, obteve-se valores baixos conforme esperado quando se tem uma condutividade térmica baixa.

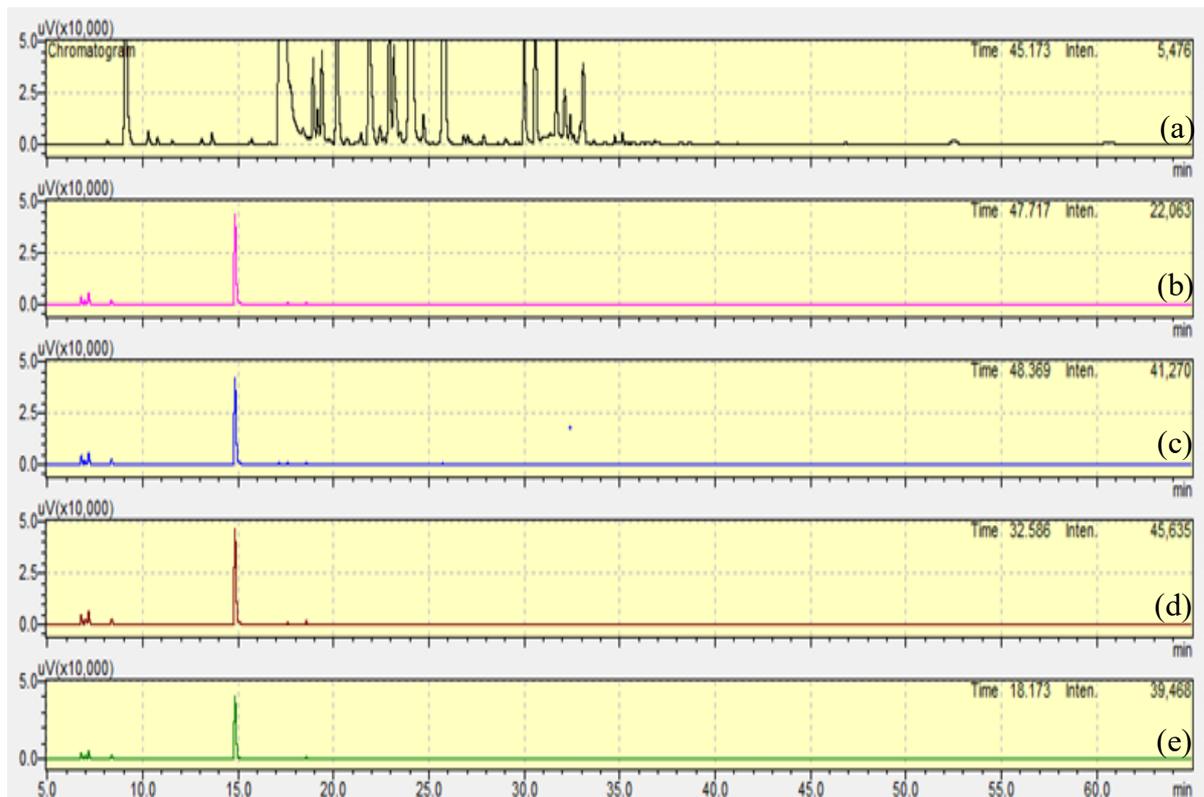
Na análise de resistividade as amostras de GA + MD 110°C e GA + MD 130°C não apresentaram diferença significativa. E a amostra de GA + MD 120°C apresentou diferença significativa com as demais amostras.

Todas as amostras apresentaram comportamento de isolantes térmicos, sendo mais evidenciada esta característica nas amostras de GA + MD 110°C e GA + MD 130°C que apresentaram maior resistividade.

5.7.4 Determinação do óleo livre na superfície da micropartícula

Na Figura 15 estão apresentados os cromatogramas do hexano utilizado na lavagem das micropartículas, obtidas em diferentes temperaturas de secagem no *spray drying*.

Figura 15. Cromatogramas (a) óleo essencial de citronela, (b) goma arábica + maltodextrina 110°C, (c) goma arábica + maltodextrina 120°C, (d) goma arábica + maltodextrina 130°C e (e) Hexano puro.



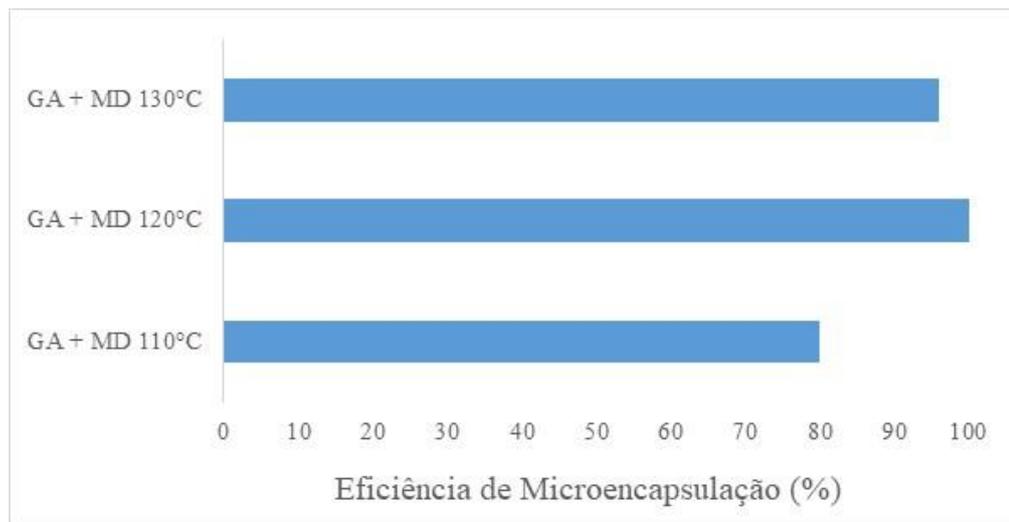
Conforme verificado nos cromatogramas todas as amostras apresentaram perfil semelhante ao hexano, indicando ausência de óleo na superfície das micropartículas e demonstrando que a temperatura de secagem no *spray drying* não influenciou nesta avaliação.

Este resultado é esperado, visto que todo o óleo encapsulado esteja dentro da micropartícula. O óleo presente na superfície das micropartículas mantém as partículas juntas aumentando a tendência a aglomeração durante o armazenamento, além de afetar a estabilidade e a vida útil (RODKLONGTAN; CHITPRASERT, 2017).

5.7.5 Avaliação da eficiência de microencapsulação

Na Figura 16 foram apresentados os percentuais de eficiência de microencapsulação das micropartículas de goma arábica + maltodextrina 110°C, goma arábica + maltodextrina 120°C e goma arábica + maltodextrina 130°C.

Figura 16. Eficiência de microencapsulação (%) das micropartículas obtidas em diferentes temperaturas de secagem por *spray drying*.



O maior percentual de eficiência de microencapsulação (100%) foi obtido nas micropartículas de GA + MD 120°C, seguido de GA + MD 130°C com 96% e GA + MD 110°C com 80%. Todas as formulações utilizaram a mesma quantidade de material de parede e óleo variando somente a temperatura, demonstrando que este parâmetro tem influência na retenção de óleo nas micropartículas. Segundo Rodklongtan e Chitprasert (2017) temperaturas de entrada mais altas aumentam a taxa de evaporação do óleo essencial e a formação de bolhas de água, levando à perda do material do núcleo durante a secagem.

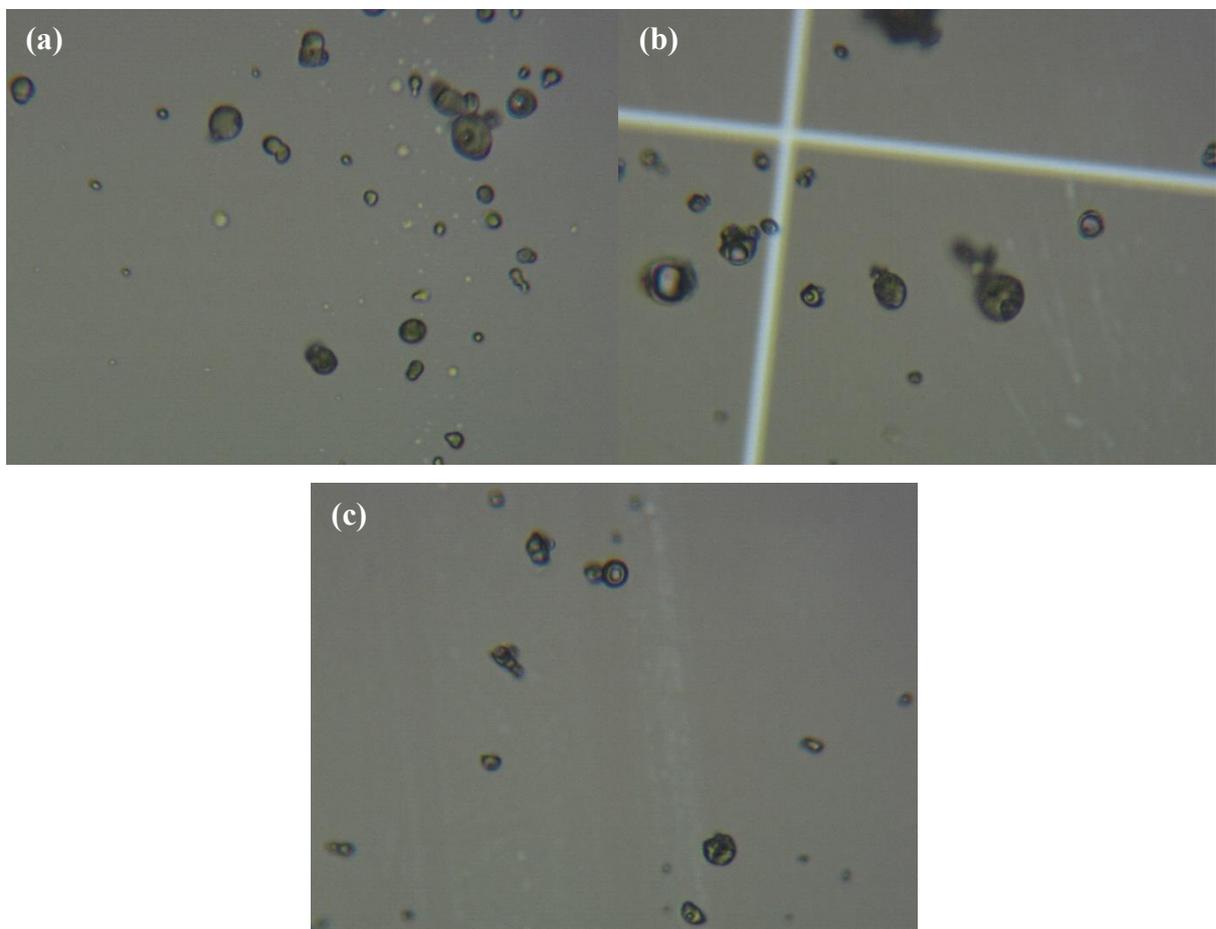
Todos os resultados de eficiência de retenção de óleo foram satisfatórios, podendo ser atribuídos à propriedade termoprotetora que a goma arábica apresenta durante a exposição a altas temperaturas de secagem por *spray drying* (RAMAKRISHNAN et al., 2018).

5.7.6 Determinação do diâmetro médio das micropartículas por microscopia

Na Figura 17 constam as imagens das micropartículas obtidas em diferentes temperaturas de secagem por *spray drying*, observou-se a predominância do formato esférico

nas micropartículas produzidas nas três temperaturas, variando o tamanho das partículas: diâmetro médio da partícula à 110°C de $0,413 \text{ mm} \pm 0,07$, diâmetro médio da partícula à 120°C de $0,473 \text{ mm} \pm 0,17$ e diâmetro médio da partícula à 130°C de $0,273 \text{ mm} \pm 0,05$. No encapsulamento do óleo essencial de gengibre utilizando como material de parede goma arábica e maltodextrina Fernandes et al. (2016) também observou que as partículas tinham forma esférica.

Figura 17. Microscopia óptica das micropartículas com aumento de 400 vezes, onde: (a) goma arábica + maltodextrina 110°C, (b) goma arábica + maltodextrina 120°C e (c) goma arábica + maltodextrina 130°C.



A temperatura de secagem no *spray drying* influenciou no diâmetro das partículas que variaram de 0,273 a 0,473 mm, sendo que os menores diâmetros foram obtidos na temperatura de 130°C. Comportamento semelhante foi relatado por Gavory et al. (2014), que observou que a diminuição no tamanho médio das partículas está relacionada com o aumento na temperatura do processo, justificando que esse fenômeno pode estar ligado a viscosidade, a qual depende da

temperatura. O tamanho das partículas é dependente das condições de processo, do material de parede e do composto ativo que se deseja encapsular (SILLICK; GREGSON, 2012).

5.7.7 Retenção de voláteis

A análise cromatográfica (Apêndice II) do óleo presente nas micropartículas obtidas nas diferentes temperaturas por *spray drying* foi realizada para verificar a retenção dos compostos voláteis, conforme descrito na Tabela 9.

Tabela 9. Composição química do óleo de citronela antes e depois do encapsulamento com goma arábica + maltodextrina 110°C, goma arábica + maltodextrina 120°C e goma arábica + maltodextrina 130°C.

Óleo essencial de Citronela	GA + MD 110°C	GA + MD 120°C	GA + MD 130°C	
Composto	Área (%)	Área (%)	Área (%)	
D-limoneno	3,95 ± 0,18	2,74 ± 0,15	3,22 ± 0,07	3,38 ± 0,15
Citronelal	42,97 ± 0,18	42,66 ± 0,37	43,73 ± 0,31	41,64 ± 0,22
β-elemeno	0,63 ± 0,01	0,66 ± 0,01	0,70 ± 0,02	0,66 ± 0,02
Linalol	0,75 ± 0,02	0,82 ± 0,02	0,89 ± 0,07	0,87 ± 0,05
Geranial	1,46 ± 0,10	1,46 ± 0,10	0,66 ± 0,05	1,54 ± 0,09
Δ-Cadieno	2,36 ± 0,16	2,36 ± 0,16	2,42 ± 0,09	2,50 ± 0,07
Citronelil acetato	1,12 ± 0,04	0,99 ± 0,08	0,48 ± 0,05	0,98 ± 0,05
α-muuroleno	0,88 ± 0,04	0,85 ± 0,08	0,81 ± 0,01	0,84 ± 0,02
Citronelol	18,27 ± 0,11	19,34 ± 0,13	18,51 ± 0,18	19,25 ± 0,30
Geraniol	24,87 ± 0,43	26,40 ± 0,24	26,74 ± 0,33	25,67 ± 0,16
t-Cadinol	0,94 ± 0,06	0,31 ± 0,01	0,13 ± 0,03	0,26 ± 0,03
Elemol	1,89 ± 0,10	1,93 ± 0,05	1,69 ± 0,08	2,15 ± 0,03

*Valor médio ± desvio padrão.

Como pode ser observado a composição química do óleo essencial antes de depois de encapsulamento em diferentes temperaturas não foi alterada. Na amostra de GA + MD 110°C observou-se uma perda dos componentes minoritários que no total correspondem a 14%, como o D-limoneno, Citronelal, Citronelil acetato, α -muuroleno e t-Cadinol. Os compostos majoritários (Citronelal, Citronelol e Geraniol) que correspondem a 86% da composição total do óleo essencial, não apresentaram perdas.

A amostra de GA + MD 120°C não teve perda dos compostos majoritários, somente dos compostos D-limoneno, Geraniol, Citronelil acetato, α -muuroleno, t-Cadinol e Elemol. A única amostra que apresentou pequena perda de Citronelal (3%) foi amostra de GA + MD 130°C e de alguns compostos presentes no óleo em menores quantidades como o D-limoneno, Citronelal, Citronelil acetato, α -muuroleno e t-Cadinol.

Os melhores resultados foram das amostras de GA + MD 110°C e GA + MD 120°C que não apresentaram perda dos compostos majoritários, sendo a temperatura o único fator que variou no processo de secagem por *spray drying*.

Segundo Fernandes et al. (2008), os óleos essenciais são líquidos hidrofóbicos contendo muitos compostos aromáticos voláteis e dependendo da massa molecular e da pressão de vapor destes componentes, podem ocorrer propriedades de retenção variáveis durante a secagem por *spray drying*. Nas moléculas maiores a taxa de difusão é lenta e elas não alcançam a superfície das partículas prontamente, aumentando a sua retenção. A pressão de vapor também desempenha um papel importante na retenção, devido à sua influência no controle das perdas de voláteis até a superfície da gota se tornar semipermeável. A perda desproporcional de compostos voláteis pode produzir um perfil volátil desequilibrado para determinadas micropartículas que são preparadas por secagem por pulverização.

Perdas de voláteis foram relatadas no encapsulamento do óleo essencial de capim-limão (*Cymbopogon citratus*) por Ribeiro et al. (2015), justificando essas variações às condições de operação de secagem por atomização aplicadas ao óleo durante a microencapsulação que levam a uma perda ou degradação térmica de alguns constituintes. E considerando a alteração sutil na composição química, sendo que o teor de Citral obtido foi maior que 60% acreditando não afetar as propriedades biológicas esperadas para o óleo de *C. citratus*.

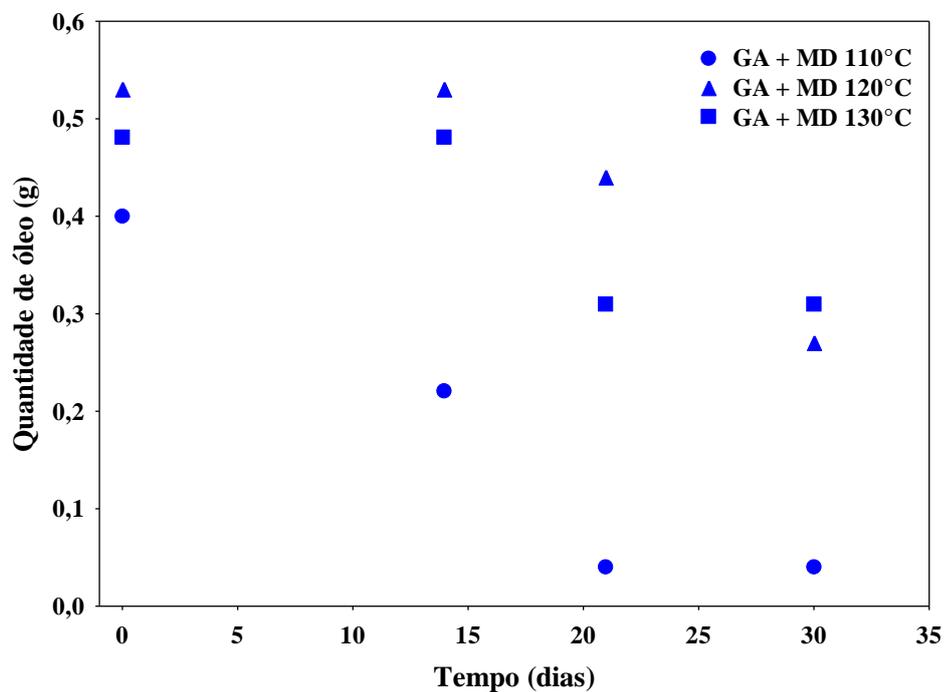
5.7.8 Liberação controlada do óleo das micropartículas

Para avaliar a liberação do óleo durante armazenamento, foram armazenadas amostras encapsuladas a temperatura de 25°C (sem controle de umidade) e a 50°C (com controle de

umidade). E foram analisadas em 14, 21 e 30 dias para quantificar o óleo presente nas micropartículas, conforme representado na Figura 18 e 19.

Observou-se na Figura 18, que a amostra de GA + MD 110°C que inicialmente tinha uma quantidade menor de óleo (0,40g) nas micropartículas foi a que apresentou maior perda nos 30 dias (0,04g). A amostra de GA + MD 120°C que apresentou o maior teor de óleo (0,53g), no final dos 30 dias apresentou um teor de 0,27g, ou seja, manteve 50% do teor inicial de óleo.

Figura 18. Liberação de óleo de amostras armazenadas por 30 dias em temperatura de 25°C com umidade de 25-35%.

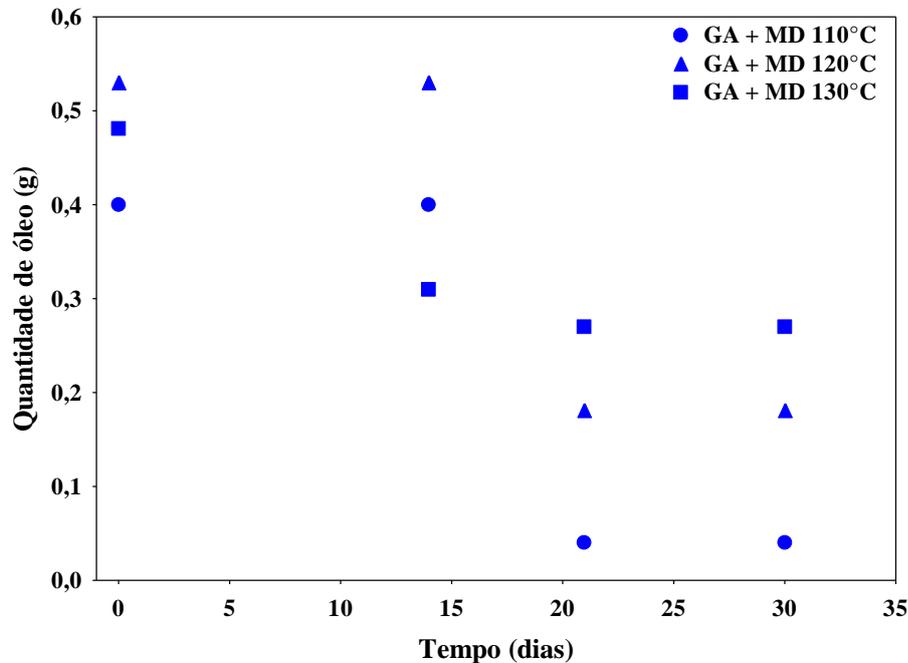


O melhor resultado foi obtido pela amostra de GA + MD 130°C que apresentou inicialmente 0,48g de óleo e no final da avaliação obteve 0,31g, mantendo 65% do teor inicial de óleo. As amostras mantidas a 25°C e umidade de 25-35%, devido à baixa umidade apresentaram um aspecto seco e quebradiço evidenciando a perda de umidade para o ambiente.

Na Figura 19, observou-se comportamento semelhante ao apresentado na Figura 18, na amostra de GA + MD 110°C que obteve a maior perda de óleo em 30 dias (0,04g). A amostra de GA + MD 120°C teve uma perda maior nesta temperatura de 64% do teor inicial de óleo (0,18g). E a amostra que manteve a maior quantidade de óleo no final da avaliação foi a amostra GA + MD 130°C com 0,27g, apresentando uma perda de 44% do percentual inicial de óleo. Na temperatura de 50°C e umidade de 55-65% as amostras mantiveram a sua característica inicial,

os materiais de parede utilizados são hidrofílicos acarretando em um aumento de umidade nas micropartículas, mas isso não afetou a aparência das partículas produzidas em *spray drying*.

Figura 19. Liberação de óleo de amostras armazenadas por 30 dias em temperatura de 50°C com umidade de 55-65%.



Nas duas avaliações o melhor resultado foi obtido pela amostra de GA + MD 130°C, que apresentou as menores perdas de óleo ao longo do armazenamento. Um dos principais objetivos da microencapsulação de óleos essenciais é controlar a liberação dos compostos ativos, estes óleos microencapsulados fornecem um pó com menor volatilidade e oxidação (JAFARI et al., 2008).

5.7.9 Toxicidade frente à *Artemia Salina*

O ensaio com *Artemia salina* é um método simples e eficiente para avaliação da toxicidade de extratos e óleos obtidos de plantas. A partir da porcentagem de náuplios de *Artemia salina* mortos é possível determinar a concentração letal média (CL₅₀), que é a concentração de amostra necessária para matar 50% da população.

Os resultados referentes à toxicidade do óleo essencial de citronela e do encapsulado do óleo de citronela em diferentes temperaturas de secagem no *spray drying* estão apresentados na Tabela 10 e 11.

Tabela 10. Mortalidade de *A. salina* de acordo com as concentrações do óleo essencial de Citronela.

Concentração ($\mu\text{g/mL}$)	Média de náuplios mortos (%)
	Óleo essencial de Citronela
10	16,4
25	25,2
50	53,1
75	45,5
100	67,4
125	76,8
150	86,3
175	90,1

Tabela 11. Mortalidade de *A. salina* de acordo com as concentrações do encapsulado de goma arábica + maltodextrina 110°C, goma arábica + maltodextrina 120°C e goma arábica + maltodextrina 130°C.

Concentração de micropartícula ($\mu\text{g/mL}$)	Média de náuplios mortos (%)		
	GA + MD 110°C	GA + MD 120°C	GA + MD 130°C
100	3,5	4,9	12,7
125	16,6	9,5	9,6
150	18,8	11,5	28,7
175	29,1	13,6	32,6
200	35,7	17,9	36,6
225	39,4	31,7	46,9
250	56,8	38,3	58,1
275	66,0	59,2	63,6
300	91,3	86,7	69,7

A partir das equações obtidas no tratamento dos dados determinou-se CL_{50} para o óleo essencial de citronela e os encapsulados do óleo de citronela, os gráficos que geraram as equações estão no Apêndice III e na Tabela 12 estão apresentadas as equações da reta, R^2 e o valor do CL_{50} .

Tabela 12. Equação da reta, R^2 e CL_{50} do óleo essencial de citronela, goma arábica + maltodextrina 110°C, goma arábica + maltodextrina 120°C e goma arábica + maltodextrina 130°C.

Amostra	Equação da reta	R^2	CL_{50} ($\mu\text{g/mL}$)
Óleo essencial de citronela	$y = 0,4927x + 12,356$	0,9341	76
GA + MD 110°C	$y = 0,2963x - 17,621$	0,8641	228
GA + MD 120°C	$y = 0,3655x - 42,734$	0,8413	254
GA + MD 130°C	$y = 0,2548x - 10,01$	0,9365	235

Para o óleo essencial de citronela foi obtido um CL_{50} igual a 76 $\mu\text{g/mL}$, valor de CL_{50} inferior a 100 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ corresponde a uma amostra muito tóxica (AMARANTE et al., 2011).

Resultando semelhante foi obtido por Reis et al. (2013) na avaliação da toxicidade do óleo essencial de folhas da *Jatropha gossypifolia* L, encontrando um valor de CL_{50} de 78,66 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. No estudo da toxicidade do óleo essencial de cravo, Cansian et al. (2017) encontrou um valor de CL_{50} de 0,5993 $\mu\text{g.mL}^{-1}$.

Os resultados apresentados na Tabela 10 demonstram que a medida que a concentração do óleo aumenta, os percentuais de mortalidade também aumentam chegando a 90% na concentração de 175 $\mu\text{g/mL}$.

Para os encapsulados de óleo essencial de citronela o valor obtido de CL_{50} variou de 228 a 254 $\mu\text{g/mL}$. Considerando que, estas amostras apresentam aproximadamente 10% de óleo em sua composição, a toxicidade foi maior que a do óleo de citronela puro quando comparada somente a concentração de óleo.

Observou-se pelos resultados apresentados na Tabela 11, que o encapsulado que utilizou no processo de secagem a temperatura de 130°C na concentração máxima testada (300 $\mu\text{g/mL}$) obteve uma mortalidade de 69,7%, enquanto o que utilizou temperatura de 110°C obteve 91,3% e 86,7% para temperatura de 120°C na mesma concentração. Estes resultados podem ser devido as diferenças de temperatura do processo de secagem por *spray drying* e propriedades das micropartículas formadas, que acabam afetando as propriedades biológicas do óleo encapsulado.

Os resultados obtidos de toxicidade do óleo essencial e dos encapsulados, indicam o potencial promissor deste composto como inseticida natural. Já que cada vez mais aumenta a procura por compostos naturais, em substituição aos agrotóxicos utilizados que são nocivos ao meio ambiente.

6. CONCLUSÃO

Verificou-se que dos materiais de parede testados a goma arábica e a maltodextrina foram os mais adequados para o encapsulamento do óleo essencial de citronela por *spray drying*, obtendo micropartículas com maior eficiência de microencapsulação e formato esférico.

Durante a avaliação das micropartículas de goma arábica e maltodextrina com 10% de óleo essencial obtidas em diferentes temperaturas de secagem por *spray drying* (110, 120 e 130°C), observou-se diferenças na retenção de voláteis, eficiência de microencapsulação, liberação controlada do óleo e tamanho das micropartículas. Sendo os melhores resultados obtidos pelas micropartículas nas temperaturas de 120 e 130°C, que obtiveram eficiência de encapsulação de 100 e 96% respectivamente.

A amostra de GA + MD 120°C não apresentou perda dos compostos majoritários do óleo essencial de citronela (Citronelal, Geraniol e Citronelol), porém apresentou maior perda de óleo durante a estocagem a 25°C e 50°C por 30 dias indicando menor estabilidade. Já a amostra de GA + MD 130°C apresentou pequena perda de Citronelal (3%) e maior estabilidade na liberação controlada do óleo.

O óleo essencial de citronela apresentou CL_{50} de 76 $\mu\text{g/mL}$ na análise de toxicidade frente à *Artemia Salina* e os encapsulados do óleo essencial de citronela apresentaram CL_{50} de 228 a 254 $\mu\text{g/mL}$. Devido à baixa concentração de óleo presente nas micropartículas (10%) a sua toxicidade foi maior que a do óleo de citronela puro. A alta toxicidade do óleo e das micropartículas, demonstram o potencial promissor deste composto com inseticida natural.

Sendo assim, as amostras de GA + MD 120°C e GA + MD 130°C são opções que podem ser utilizadas de acordo com a aplicação desejada. Um dos grandes problemas na aplicação dos óleos essenciais é sua volatilidade e o método de secagem por *spray drying* mostrou-se eficaz na retenção dos compostos voláteis, além de garantir maior estabilidade e facilidade de aplicação do óleo.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a estabilidade do encapsulado por um período maior (60 dias) em temperatura e umidade controlada, avaliando a quantidade de óleo retida e perda de voláteis;
- Avaliar outros materiais de parede e verificar a influência nas micropartículas formadas;
- Avaliar a eficiência do encapsulado como bioinseticida contra carrapato bovino, pulgão-verde (*Myzus persicae*) e acari (*Tetranychidae*);
- Aplicar o encapsulado em determinadas culturas para avaliar a eficiência como bioinseticida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGNOLIN, C. A.; OLIVO, C. J.; LEAL, M. L. R.; BECK, R. C. R.; MEINERZ, G. R.; PARRA, C. L. C.; MACHADO, P. R.; FOLETTO, V.; BEM, C. M.; NICOLODI, P. R. S. J. Eficácia do óleo de citronela [*Cymbopogon nardus* (L.) Rendle] no controle de ectoparasitas de bovinos. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu, v. 12, n. 4, p. 482-487, 2010.

ALI, E. O. M.; SHAKIL, N. A.; RANA, V. S.; SARKAR, D. J.; MAJUMDER, S.; KAUSHIK, P.; SINGH, B. B.; KUMAR, J. Antifungal activity of nano emulsions of neem and citronella oils against phytopathogenic fungi, *Rhizoctonia solani* and *Sclerotium rolfsii*. **Industrial Crops & Products**, v. 108, p. 379–387, 2017.

ALVA, G.; LIN, Y.; FANG, G. Thermal and electrical characterization of polymer/ceramic composites with polyvinyl butyral matrix. **Materials Chemistry and Physics**, v. 205, p. 401-415, 2018.

ALVES, M. P.; MOREIRA, R. O; JÚNIOR, P. H. R.; MARTINS, M. C. F. M.; PERRONE, I. T.; CARVALHO, A. F. Soro de leite: Tecnologias para o processamento de coprodutos. **Rev. Inst. Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, v. 69, n. 3, p. 212-226, 2014.

AMARANTE, C. B.; MÜLLER, A. H.; PÓVOA, M. M.; DOLABELA, M. F. Estudo fitoquímico biomonitorado pelos ensaios de toxicidade frente à *Artemia salina* e de atividade antiplasmódica do caule de aninga (*Montrichardia linifera*). **Acta Amazônica**, v. 41, n. 3, p. 431 – 434, 2011.

AMERI, M., MAA, Y. Spray-drying of biopharmaceuticals: stability and process considerations. **Drying Technology**, v. 24, n.6, p. 763-768, 2006.

ANDRADE, M. A.; CARDOSO, M. G.; BATISTA, L. R.; MALLET, C. T.; MACHADO, S. M. F. Óleos essenciais de *Cymbopogon nardus*, *Cinnamomum zeylanicum* e *Zingiber officinale*: composição, atividades antioxidante e antibacteriana. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 43, n. 2, p. 399-408, 2012.

BAE, E. K.; 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.

BARBOSA, F. R.; SILVA, C. S. B.; CARVALHO, G. K. L. C. Uso de inseticidas alternativos no controle de pragas agrícolas. Petrolina: Embrapa Semi-Árido, 2006, p. 47.

BARBOSA, M. I. M. J. **Microcápsulas de bixina: Obtenção, aplicação e estudos de fotodegradação em sistemas-modelo**. 2009. 133f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

BARRETO, A. S.; JÚNIOR, V. F. V. Inteligência vegetal na arte da sedução: interações biológicas, evolução, utilização, extração, identificação, química e farmacologia de óleos de plantas. Rio de Janeiro: Interciência, 2005, p. 116.

BARUAH, J.; GOGOI, K.; DAS, K.; AHMED, N. M.; SARMAH, D. K.; LAL, M.; BHAI, B. S. Genetic diversity study amongst *Cymbopogon* species from NE-India using RAPD and ISSR markers. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 234-243, 2017.

BEZERRA, F. M.; LIS, M.; CARMONA, O. G.; CARMONA, C. G.; MOISÉS, M. P.; ZANIN, G. M.; MORAES, F. F. Assessment of the delivery of citronella oil from microcapsules supported on wool fabrics. **Powder Technology**. v. 343, p. 775–782, 2019.

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

BIZZO, H. R. Óleos essenciais uma fonte de divisas a ser mais explorada no Brasil. **Revista A Lavoura**, Rio de Janeiro, ano 116, n. 699, p. 48-53, 2013. Disponível em: <https://www.sna.agr.br/oleos-essenciais-uma-fonte-de-divisas-a-ser-mais-explorada-no-brasil-2/>, acesso em 14 de janeiro de 2019.

BÖGER, B. R.; GEORGETTI, S. R.; KUROZAWA, L. E. Microencapsulation of grape seed oil by spray drying. **Food Science and Technology, Campinas**, v. 38, n. 2, p. 263-270, 2018.

CAMPELO, P. H.; CARMO, E. L.; ZACARIAS, R. D.; YOSHIDA, M. I.; FERRAZ, V. P.; FERNANDES, R. V. B.; BOTREL, D. A.; BORGES, S. V. Effect of dextrose equivalent on physical and chemical properties of lime essential oil microparticles. **Industrial Crops and Products**, v. 102, p. 105-114, 2017.

CANEVALORO JÚNIOR, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2007. p. 438.

CANSIAN, R. L.; VANIN, A. B.; ORLANDO, T.; PIAZZA, S. P.; PUTON, B. M. S.; CARDOSO, R. I.; GONÇALVES, I. L.; HONAISSER, T. C.; PAROUL, N.; OLIVEIRA, D.

Toxicity of clove essential oil and its ester eugenyl acetate against *Artemia salina*. **Brazilian Journal Biology**, v. 77, n. 1, p. 155-161, 2017.

CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P. C.; RAMOS, A. M.; CAL-VITAL, J. 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, p. 420–42, 2005.

CARMO, E. L.; FERNANDES, R. V. B.; BORGES, S. V. Microencapsulação por spray drying, novos biopolímeros e aplicações na tecnologia de alimentos. **Journal of Chemical Engineering and Chemistry**, v. 01, n. 02, p. 30-44, 2015.

CARNEIRO, H. C. F.; TONON, R. V.; GROSSO, C. R. F.; HUBINGER, M. D. Efeito da utilização de combinações de materiais de parede nas propriedades das emulsões e partículas e na eficiência da encapsulação do óleo de linhaça. Congreso Iberoamericano de ingeniería de alimentos, Lima. Llave de la innovación, 2011. Disponível em: <http://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/handle/doc/917108>, acesso em 28 de Janeiro de 2019.

CARVALHO, A. G. S.; SILVA, V. M.; HUBINGER, M. D. Microencapsulation by spray drying of emulsified green coffee oil with two-layered membranes. **Food Research International**, v. 61, p. 236-245, 2014.

CASTRO, H. G.; BARBOSA, L. C. A.; LEAL, T. C. A.B.; SOUZA, C. M.; NAZARENO, A. C. Crescimento, teor e composição do óleo essencial de *Cymbopogon nardus* (L.). **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu, v. 9, n. 4, p. 55-61, 2007.

CASTRO, H. G.; PERINI, V. B. M.; SANTOS, G. R.; LEAL, T. C. A. B. Avaliação do teor e composição do óleo essencial de *Cymbopogon nardus* (L.) em diferentes épocas de colheita. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 41, n. 2, p. 308-314, 2010.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. Química de Alimentos de Fennema 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010, p. 900.

ESCALONA, M. H.; FIALLO, V. R. F.; HERNÁNDEZ, M. M. A.; PACHECO, R. A.; AJA, E. T. P. Plaguicidas naturales de origen botánico. Habana: CIDISAV, 1998, p. 105.

FAVARO-TRINDADE, C. S.; PINHO, S. C.; ROCHA, G. A. Revisão: Microencapsulação de ingredientes alimentícios. **Brazilian Journal Food Technology**, Campinas, v. 11, n. 2, p. 103-112, 2008.

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: An International Journal**, v. 26, n. 12, p. 1534-1542, 2008.

FERNANDES, R. V. B. F.; BORGES, S. V.; BOTREL, D. A. Gum Arabic/starch/maltodextrin/inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 524–532, 2014.

FERNANDES, R. V. B.; BORGES, S. V.; SILVA, E. K.; SILVA, Y. F.; SOUZA, H. J. B.; CARMO, E. L.; OLIVEIRA, C. R.; YOSHIDA, M. I.; BOTREL, D. A. Study of ultrasound-assisted emulsions on microencapsulation of ginger essential oil by spray drying. **Industrial Crops and Products**, v. 94, p. 413-423, 2016.

GARCIA, L.C. **Microencapsulação por spray-drying de óleo essencial de manjeriço**. 2013. 179f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

GAVORY, C.; ABDERRAHMEN, R.; BORDES, C.; CHAUSSY, D.; BELGACEM, M. N.; FESSI, H.; BRIANÇON, S. Encapsulation of a pressure sensitive adhesive by spray-cooling: Optimum formulation and processing conditions. **Advanced Powder Technology**, v. 25, p. 292-300, 2014.

HARAGUCHI, F. K., ABREU, W. C., PAULA, H. Proteínas do soro do leite: composição, propriedades nutricionais, aplicações no esporte e benefícios para a saúde humana. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 19, n. 4, p. 479-488, 2006.

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, p. 1079–1089, 2007.

JAFARI, S. M., ASSADPOOR, E., HE, Y., BHANDARI, B. Encapsulation efficiency of food flavors and oils during spray-drying. **Drying Technology**, v. 26, p. 816-835, 2008.

KAUSADIKAR, S.; GADHAVE, A. D.; WAGHMARE, J. Microencapsulation of lemon oil by spray drying and its application in flavour tea. **Advances in Applied Science Research**, 2015, v. 6, n. 4, p. 69-78, 2015.

LAURENTI, E.; GARCIA, S. Eficiência de materiais encapsulantes naturais e comerciais na liberação controlada de probiótico encapsulado. **Brazilian Journal Food Technology**, Campinas, v. 16, n. 2, p. 107-115, 2013.

LE, T. H.; TRAN, T. M. V.; TON, N. M. N.; TRAN, T. T. T.; HUYNH, T. V.; NGUTEN, T. N.; QUANG, S. P.; LE, V. V. M. Combination of whey protein and carbohydrate for microencapsulation of pumpkin (*Cucurbita spp.*) seed oil by spray-drying. **International Food Research Journal**, v. 24, n. 3, p. 1227-1232, 2017.

MAIA, M. F.; MOORE, S. J. Plant-based insect repellents: a review of their efficacy, development and testing. *Malaria Journal*, 10(Suppl 1): S11, 2011. Disponível em: <http://www.malariajournal.com/content/10/S1/S11>, acesso em 17 de janeiro de 2019.

MARCO, C. A.; INNECCO, R.; MATTOS, S. H.; BORGES, N. S. S.; NAGAO, E. O. Características do óleo essencial de capim-citronela em função de espaçamento, altura e época de corte. **Horticultura Brasileira**. Brasília, v. 25, n. 3, p. 429-432, 2007.

MEDICE, R.; ALVES, E.; ASSIS, R. T.; JÚNIOR, R. G. M.; LOPES, E. A. G. L. L. Óleos essenciais no controle de ferrugem asiática da soja *Phakopsora pachyrhizi* Syd. & P. Syd. **Ciência e Agrotecnologia**. Lavras, v. 31, n. 1, p. 83-90, 2007.

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

MENDES, J. U. L.; SILVEIRA, F. F.; CAVALCANTI, S. L. L.; OLIVEIRA, L. K. R.; RIBEIRO, F. A.; SOUSA, R. F. Determinação da difusividade térmica de um compósito natural visando classifica-lo como isolante térmico. 20º CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos materiais, Joinville, 2012. Disponível em: <http://www.metallum.com.br/20cbecimat/trabalhos-completos-cbecimat.php>, Acesso em 23 de janeiro de 2019.

MEYER, B.N. et al. Brine Shrimp: A Convenient General Bioassay for Active Plant Constituents. **Journal of Medicinal Plant Research**, v. 45, p. 31-34, 1982.

MIRHOSSEIN, H.; PING TAN, C.; HAMIDB, N.; YUSOF, S. Modeling the relationship between the main emulsion components and stability, viscosity, fluid behavior, zeta potential, and electrophoretic mobility of orange beverage emulsion using response surface methodology. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 7659-7666, 2007.

MÜLLER, P. S.; PERUSSELLO, C. A.; ZAWADKI, S. F.; SCHEER, A. P. Encapsulation efficiency and termal stability of Orange essential oil microencapsulates by spray drying and by coacervation. **B.CEPPA**, Curitiba, v. 34, n. 1, p. 133-150, 2016.

OLIVEIRA, M. M. M.; BRUGNERA, D. F.; CARDOSO, M. G.; GUIMARÃES, L. G. L.; PICCOLI, R. H. Rendimento, composição química e atividade antilisterial de óleos essenciais de espécies de *Cymbopogon*. **Revista Brasileira de Planas Mediciniais**, Botucatu, v. 13, n.1, p. 8-16, 2011.

PAROUL, N; GRZEGOZESKI, L.P.; CHIARADIA, V.; TREICHEL, H.; CANSIAN, R.L.; OLIVEIRA, J.V.; OLIVEIRA, D. Solvent-Free Production of Bioflavors by enzymatic Esterification of Citronella (*Cymbopogon winterianus*) Essential Oil. **Applied Biochemistry and. Biotechnology**, v. 166, p. 13–21, 2012.

PINHEIRO, P. F.; QUEIROZ, V. T.; RONDELLI, V. M.; COSTA, A. V.; MARCELINO, T. P.; PRATISSOLI, D. Insecticidal activity of citronella grass essential oil on *Frankliniella schultzei* and *Myzus persicae*. **Ciência e Agrotecnologia**. Lavras, v. 37, n. 2, p. 138-144, 2013.

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

RÉ, M. I. Microencapsulation by spray drying. **Drying Technology: An International Journal**, v. 16, n. 6, p. 1195-1236, 1998.

REIS, G. G.; PEISINO, A. L.; ALBERTO, D. L.; MENDES, M. F.; CALÇADA, L. A. Estudo do efeito da secagem em convecção natural e forçada na composição do óleo essencial da citronela (*Cymbopogon nardus*). **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu, v. 8, n. 4, p. 47-55, 2006.

REIS, J. M.; COSTA, W. F.; MINGUZZI, S.; SILVA, R. C. L. Avaliação da composição química e da toxicidade do óleo essencial de folhas e frutos de *Jatropha gossypifolia* L. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 34, n. 2, p. 185-192, 2013.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. Química de Alimentos. São Paulo: Edgard Blücher: Instituto Mauá de Tecnologia, 2004, p. 182.

RIBEIRO, F. W. M.; LAURENTINO, L. S.; ALVES, C. R.; BASTOS, M. S. R.; COSTA, J. M. C.; CANUTO, K. M.; FURTADO, R. F. Chemical modification of gum arabic and its application in the encapsulation of *Cymbopogon citratus* essential oil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 41519, p. 1-7, 2015.

RODKLONGTAN, A.; CHITPRASERT, P. Combined effects of holy basil essential oil and inlet temperature on lipid peroxidation and survival of *Lactobacillus reuteri* KUB-AC5 during spray drying. **Food Research International**, v. 100, p. 276–283, 2017.

RODRÍGUEZ, J.; MARTÍN, M. J.; RUIZ, M. A.; CLARES, B. Current encapsulation strategies for bioactive oils: From alimentary to pharmaceutical perspectives. **Food Research International**, v. 83, p. 41–59, 2016.

SALEMO, R. A.; AGOSTINI, I.; JÚNIOR, A. A. S. Normas técnicas para cultivo de capim-limão, citronela, palma-rosa e patchuli. Florianópolis: EPAGRI. Sistema de produção, 2004, p. 58.

SAMAVATI, V.; EMAN-DJOMEH, Z.; MOHAMMADIFAR, M. A.; OMID, M.; MEHDINIA, A. L. I. Stability and rheology of dispersions containing polysaccharide, oleic acid and whey protein isolate. **Journal of Texture Studies**, v. 43, p. 63–76, 2012.

SANTOS, A. C. A.; SERAFINI, L. A.; CASSEL, E. Estudo de processos de extração de óleos essenciais e bioflavonóides de frutas cítricas. Caxias do Sul: EducS, 2003, p. 112.

SANTOS, A. S.; ANTUNES, A. M. S.; BIZZO, H. R.; D'AVILA, L. A.; SANTOS, L. C. S.; SOUZA, R. C. Analysis of uses of essential oils and terpenics/terpenoids compounds by pharmaceutical industry through USPTO granted patents. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu, v. 10, n. 1, p. 8-15, 2008.

SCHERER, R.; WAGNER, R.; DUARTE, M. C. T.; GODOY, H. T. Composição e atividades antioxidante e antimicrobiana dos óleos essenciais de cravo-da-índia, citronela e palmarosa. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu, v. 11, n. 4, p. 442-449, 2009.

SILLICK, M.; GREGSON, C. M. Spray chill encapsulation of flavors within anhydrous erythritol crystals. **LWT – Food Science and Technology**, v. 48, p. 107-113, 2012.

SILVA, S. M.; CUNHA, J. P. A. R.; CARVALHO, S. M.; ZANDONADI, C. H. S.; MARTINS, R. C.; CHANG, R. *Ocimum basilicum* essential oil combined with deltamethrin to improve the management of *Spodoptera frugiperda*. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 41, n. 6, p. 665-675, 2017.

SILVEIRA, S. M.; CUNHA, A. J.; SCHEUERMANN, G. N.; SECCHI, F. L.; VERRUCK, S.; KROHN, M.; VIEIRA, C. R. W. Composição química e atividade antibacteriana dos óleos essenciais de *Cymbopogon winterianus* (citronela), *Eucalyptus paniculata* (eucalipto) e *Lavandula angustifolia* (lavanda). **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 71, n. 3, p. 471-80, 2012.

SINGH, M. N.; HEMANT, K. S. Y.; RAM, M.; SHIVAKUMAR, H. G. Microencapsulation: a promising technique for controlled drug delivery. **Research in Pharmaceutical Sciences**, v. 5, n. 2, p. 65-77, 2010.

SITTIPUMMONGKOL, K.; PECHYEN, C. Production, characterization and controlled release studies of biodegradable polymer microcapsules incorporating neem seed oil by spray drying. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 18, p. 131-139, 2018.

SOLOMON, B.; SAHLE, F. F.; GEBRE-MARIAM, T.; ASRES, K.; NEUBERT, R. H. H. Microencapsulation of citronella oil for mosquito-repellent application: Formulation and in vitro permeation studies. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 80, p. 61–66, 2012.

SOUZA, A. L. R.; HIDALGO-CHÁVEZ, D. W.; PONTES, S. M.; GOMES, F. S.; CABRAL, L. M. C.; TONON, R. V. Microencapsulation by spray drying of a lycopene-rich tomato concentrate: Characterization and stability. **Food Science and Technology**, v. 91, p. 286-292, 2018.

TAMIME, A. Y. Dairy Powders and Concentrated Products. Ayr: Artmed – Dairy Science and Technology Consultant, 2009, p. 370.

- TOMAZELLI JÚNIOR, O.; KUHN, F.; PADILHA, P. J. M.; VICENTE, L. R. M.; COSTA, S. W.; BOLIGON, A. A.; SACAPINELLO, J.; NESI, C. N.; DAL MAGRO, J.; CASTELLVI, S. L. Microencapsulation of essential thyme oil by spray drying and its antimicrobial evaluation against *vibrio alginolyticus* and *vibrio parahaemolyticus*. **Brazilian Journal of Biology**, v. 78, n. 2, p. 311-317, 2018.
- TONON, R. V.; PEDRO, R. B; GROSSO, C. R. F.; HUBINGER, M. D. Microencapsulation of flaxseed oil by spray drying: Effect of oil load and type of wall material. **Drying Technology**, v. 30, p. 1491–1501, 2012.
- TRONGTOKIT, Y.; RONGSRIYAM, Y.; KOMALAMISRA, N.; APIWATHNASORN, C. Comparative repellency of 38 oils against mosquito bites. **Phytotherapy Research**, v. 19, p. 303-309, 2005.
- TURCHIULI, C.; MUNGUÍA, M. T. J.; SANCHEZ, M. H.; FERRE, H. C.; DUMOULIN, E. Use of diferente supports for oil encapsulation in poder by spray drying. **Powder Technology**, v. 255, p. 103-108, 2014.
- VANISKI, R., CORTI, D.; DRUNKLER, D. A. Técnicas e materiais empregados na microencapsulação de probióticos. **Brazilian Journal of Food Research**, Campo Mourão, v. 8, n. 1, p. 156-184, 2017.
- VICENTINI, V. B.; PRATISSOLI, D.; QUEIROZ, V. T.; COSTA, A. V.; PINHEIRO, P. F.; ZINGER, F. D.; RONDELLI, V. M. Ethanol extract of *Cymbopogon winterianus* on mortality and number of eggs of *Tetranychus urticae*. **Ciência Rural**, v. 45, n. 7, 2015.
- WONG, K. K. Y.; SIGNAL, F. A.; CAMPION, S. H.; MOTION, R. L. Citronella as an insect repelente in food packaging. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 53, n.11, p. 4633–4636, 2005.
- ZHANG, L.; ZENG, X.; FU, N.; TANG, X.; SUN, Y.; LIN, L. Maltodextrin: A consummate carrier for spray-drying of xylooligosaccharides. **Food Research International**, v. 106, p. 383–393, 2018.

ANEXO

Laudo Técnico do óleo essencial de citronela (*Cymbopogon winterianus*).



LAUDO TÉCNICO
Óleo Essencial de Citronela
(Cymbopogon winterianus)

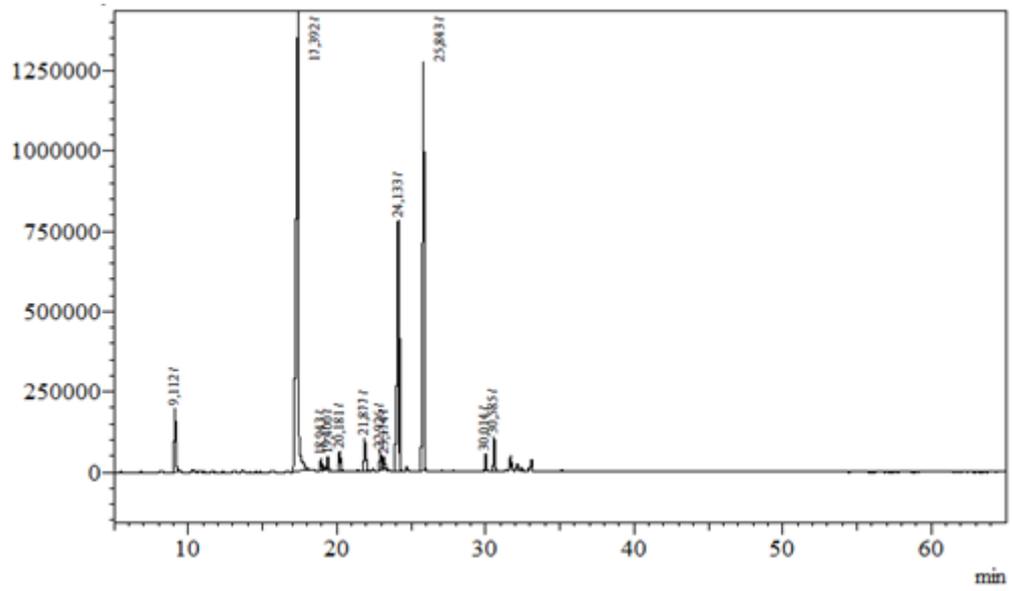
Lote: 148	CAS Number: 8000-29-1
Fabricação: Março/2016	Validade: Março/2019

Itens Controlados	Resultados	Especificações
Aparência	Líquido	Líquido
Cor	Castanho	Amarelo claro a castanho
Impurezas	Isento	Isento
Odor	Característico	Característico
Densidade (20°C)	0,887	0,875 – 0,895
Índice de Refração (20°C)	1,4704	1,463 – 1,473
Rotação Ótica (20°C)		[-8° ; +2°]
Data da Análise	20/03/2017	
Resultado	Aprovado	
Extração	Destilação a vapor das folhas	
Obs.: não contem OGM nem foi utilizado para teste em animais.		

APÊNDICE

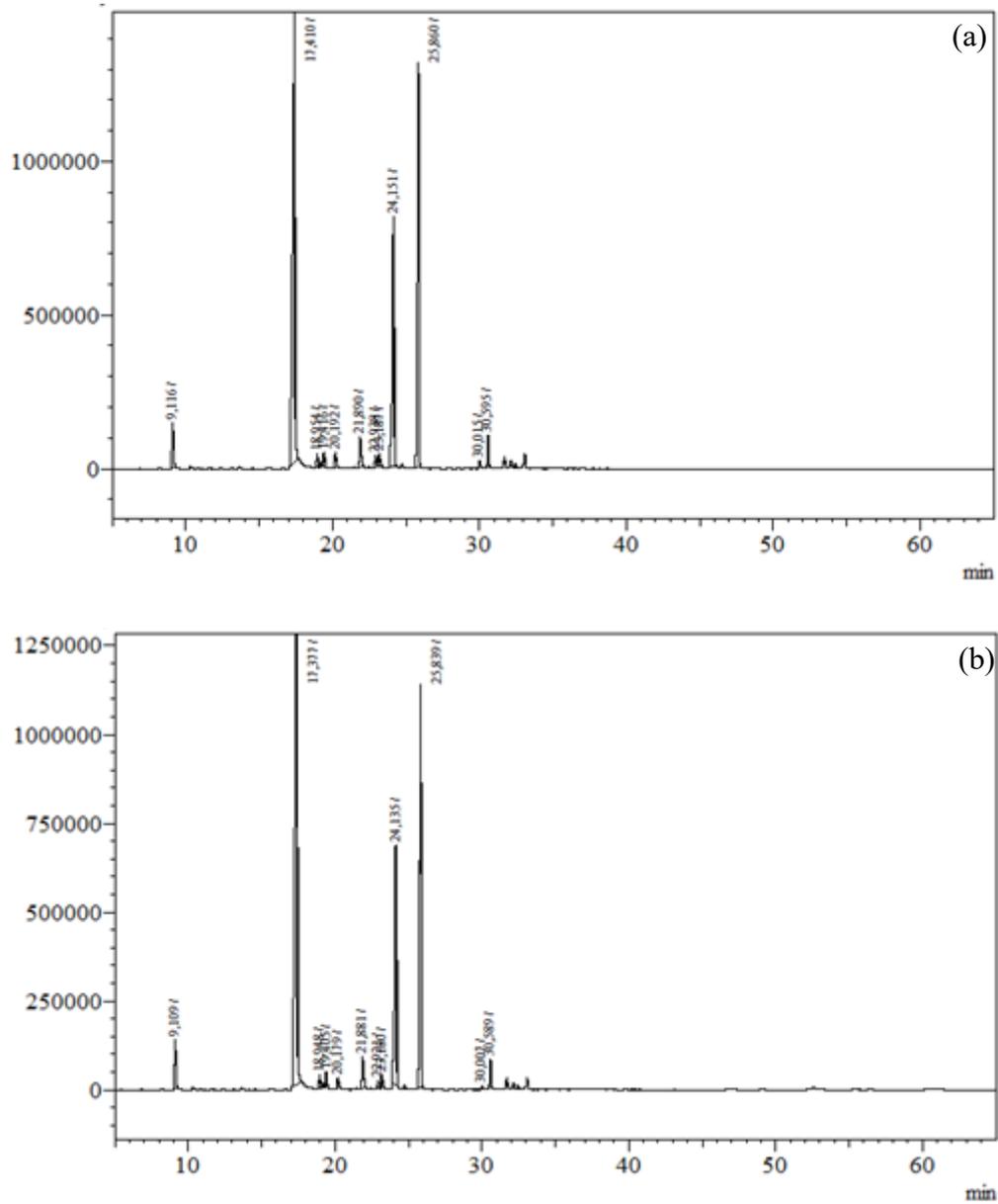
Apêndice I:

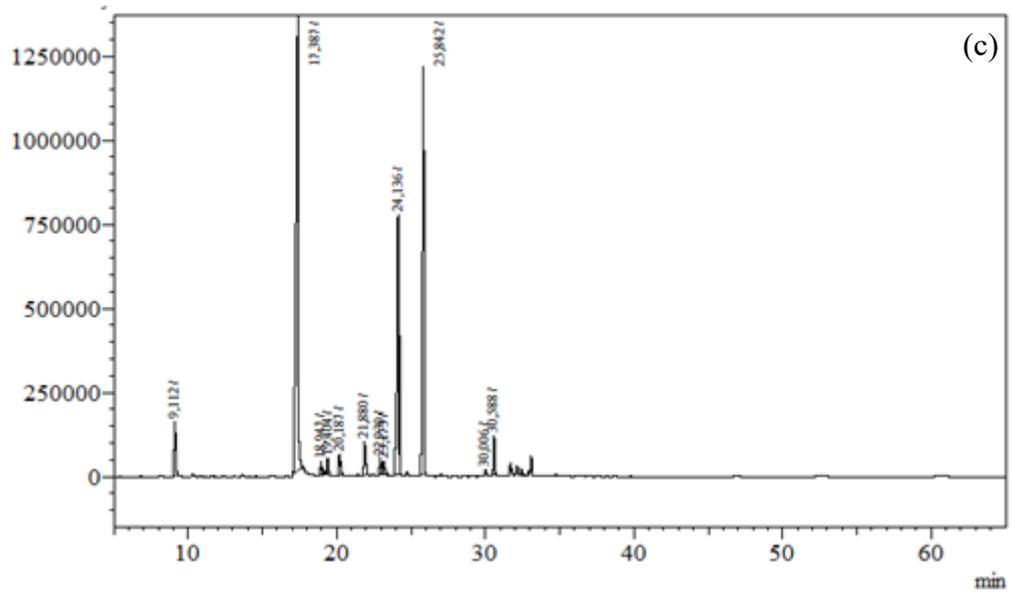
Figura 20. Cromatograma do óleo essencial de citronela.



Apêndice II:

Figura 21. Cromatogramas dos encapsulados de Goma arábica + maltodextrina 110°C (a), Goma arábica + maltodextrina 120°C (b) e Goma arábica + maltodextrina 130°C (c).





Apêndice III:

Figura 22. Efeito da toxicidade do óleo essencial de citronela (a), encapsulados de goma arábica + maltodextrina 110°C (b), goma arábica + maltodextrina 120°C (c) e goma arábica + maltodextrina 110°C (d) sobre a mortalidade da *Artemia salina*.

