



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia de Alimentos

NATHAN HARGREAVES NOGUERA

PRODUÇÃO DE MICROPARTÍCULAS DE ÓLEO DE FARELO DE ARROZ (*Oryza sativa* L.) POR ATOMIZAÇÃO COM APROVEITAMENTO DO POTENCIAL TECNOLÓGICO DE COPRODUTOS DO CEREAL

CAMPINAS

2021

NATHAN HARGREAVES NOGUERA

PRODUÇÃO DE MICROPARTÍCULAS DE ÓLEO DE FARELO DE ARROZ (*Oryza sativa* L.) POR ATOMIZAÇÃO COM APROVEITAMENTO DO POTENCIAL TECNOLÓGICO DE COPRODUTOS DO CEREAL

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do Título de Mestre em Alimentos e Nutrição.

Orientador: Prof. Dr. Rodney Alexandre Ferreira Rodrigues

ESTE ARQUIVO DIGITAL CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO NATHAN HARGREAVES NOGUERA E ORIENTADA PELO PROF. DR. RODNEY ALEXANDRE FERREIRA RODRIGUES.

CAMPINAS

2021

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Claudia Aparecida Romano - CRB 8/5816

N689p Noguera, Nathan Hargreaves, 1990-
Produção de micropartículas de óleo de farelo de arroz (*Oriza sativa* L.) por atomização com aproveitamento do potencial tecnológico de coprodutos do cereal / Nathan Hargreaves Noguera. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Rodney Alexandre Ferreira Rodrigues.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Acido linoleico. 2. Emulsões. 3. Encapsulação. 4. Estabilidade oxidativa. 5. Gama-orizanol. I. Rodrigues, Rodney Alexandre Ferreira. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Production of rice bran oil (*Oriza sativa* L.) microparticles by atomization taking advantage of the technological potential of cereal co-products

Palavras-chave em inglês:

Emulsions

Encapsulation

Gamma-oryzanol

Linoleic acid

Oxidative stability

Área de concentração: Consumo e Qualidade de Alimentos

Títuloção: Mestre em Alimentos e Nutrição

Banca examinadora:

Rodney Alexandre Ferreira Rodrigues [Orientador]

Mirna Lúcia Gigante

Samantha Cristina de Pinho

Data de defesa: 05-05-2021

Programa de Pós-Graduação: Alimentos e Nutrição

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-2871-043X>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/8345007188415868>

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rodney Alexandre Ferreira Rodrigues

Orientador – CPQBA/UNICAMP

Prof. Dra. Mirna Lúcia Gigante

Membro Titular – FEA/UNICAMP

Prof. Dra. Samantha Cristina de Pinho

Membro Titular – FZEA/USP

A Ata da Defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes.”

Marthin Luther King

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação aos meus avós Dirceu Ferreira Hargreaves e Marly Hargreaves, aos meus pais Willton Noguera e Denise Hargreaves Noguera, à minha noiva Dyana Lima, a todos os Professores e a Deus.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, o apoio incondicional de meus pais Willton e Denise, que me proporcionaram a educação e as condições necessárias para que eu alcançasse este objetivo. Além disso, acreditaram no meu projeto de vida e, mesmo distantes fisicamente nesses últimos 8 anos, sempre os senti por perto. Aos meus avós, agradeço por seus lares representarem a união da família. Ao meu vózão Dirceu (*in memorian*), por sua generosidade e integridade; à minha vózinha Marly, por seu cuidado. Eu sempre seguirei vossos caminhos.

À minha noiva Dyana Lima, pelo amor, pelo companheirismo diário, pela paciência e pela compreensão nesses últimos 7 anos. Certamente, essa jornada se tornou mais agradável e gratificante ao seu lado. Sua criação, sua educação e seu caráter me inspiram e, por isso, estendo meu agradecimento à minha amiga e sogra Márcia Lima.

Aos amigos de Fortaleza (CE), cidade na qual tive o prazer de viver por 5 anos e me formar Engenheiro de Alimentos pela Universidade Federal do Ceará. Aos amigos Angela e José de Campinas (SP), que desde o início demonstraram gentileza e ajudaram na adaptação e na aprendizagem no CPQBA. Vocês foram muito importantes nessa caminhada.

Aos meus professores, que me despertaram o desejo e a vocação pela pesquisa e pela docência. Um agradecimento especial à Prof. Dra. Maria Lúcia Nunes (*in memorian*) pela monitoria no Programa de Iniciação à Docência (PID), à Prof. Dra. Sueli Rodrigues pela oportunidade de Iniciação Científica (PIBIC), ao Prof. Dr. Rafael Zambelli pelos incentivos às participações em Congressos e ao meu amigo Prof. Dr. Rodney Rodrigues pela orientação de Mestrado.

Agradeço à Prof. Dra. Mirna Lúcia Gigante pela 1ª oportunidade no Programa de Estágio à Docência (PED). Agradeço, também, ao Programa de Pós-Graduação em Alimentos e Nutrição pela estrutura e pela qualidade de ensino. Em especial, agradeço à Prof. Dra. Lilian Mariutti, a qual também me orientou academicamente e, pessoalmente, me ajudou a encontrar soluções para as dificuldades que surgiram.

Por fim, agradeço ao CNPQ (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela Bolsa de Estudos e auxílio financeiro (Processo 131589/2019-9) que possibilitou a dedicação integral ao Programa de Pós-graduação e à Pesquisa.

RESUMO

A cadeia produtiva do arroz (*Oryza sativa* L.) gera uma das maiores quantidades de resíduos do planeta, além de vários coprodutos. A proteína (PA) e a farinha de arroz (FA) podem atuar como estabilizantes em sistemas alimentícios. O farelo de arroz, por sua vez, apresenta um óleo rico nutricionalmente, o óleo de farelo de arroz. Este coproduto possui uma classe especial de substâncias fenólicas: o γ -orizanol. Contudo, óleos vegetais ainda que apresentem compostos antioxidantes, estão susceptíveis à oxidação lipídica por luz, calor e oxigênio. Diante disso, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a estabilidade oxidativa do óleo de farelo de arroz microencapsulado com aproveitamento do potencial tecnológico de coprodutos do cereal. Utilizou-se, para isso, a técnica de encapsulação por *spray drying*. O óleo de farelo de arroz apresentou 0,33 mg α -tocoferol/100g e 1,75 % (m/m) de γ -orizanol. Em um modelo de inversão de fases, quatro emulsões óleo-água compostas majoritariamente de goma arábica (GA) foram propostas: GA, GA/FA/PA, GA/FA e GA/PA. A emulsão GA/PA foi a única estável, macroscopicamente, após 24 horas. Entretanto, todas as emulsões apresentaram-se adequadas para atomização, quando avaliadas por turbidimetria dinâmica. Observou-se aumento significativo no potencial zeta das dispersões quando se substituiu goma arábica pelos coprodutos do cereal. A emulsão GA apresentou diâmetro médio ($D_{3,2}$) de gotas de $1,091 \pm 0,001 \mu\text{m}$. Em relação às partículas, os valores obtidos para eficiência de encapsulação e retenção de óleo estão de acordo com a técnica utilizada. A densidade real das partículas variou entre $1,188^{\text{d}}$ (GA) e $1,275^{\text{a}}$ (GA/PA) $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e a porosidade do leito da formulação GA foi a menor dentre as analisadas. GA/PA apresentou o menor tamanho médio de partícula ($D_{4,3}$) com valor de $8,273 \pm 0,125 \mu\text{m}$. FTIR comprovou a obtenção de partículas de óleo de farelo de arroz e a estabilidade química dos componentes. A microscopia eletrônica, por sua vez, revelou morfologia típica de pós produzidos por *spray drying*. Atividade de água, umidade, higroscopicidade, molhabilidade e solubilidade dos pós também foram parâmetros avaliados. A partir do índice de peróxido, foi possível verificar que todas as partículas protegeram o óleo, considerando o estágio inicial de oxidação (iniciação e propagação). Através do monitoramento de hexanal, observou-se que a farinha de arroz parece contribuir para desacelerar o processo oxidativo em estágio avançado (terminação). Diante disso, a proteína de arroz foi o coproduto capaz de estabilizar a emulsão e, em termos oxidativos, a combinação de materiais de parede mostrou-se mais eficaz na proteção do ativo.

PALAVRAS-CHAVE: ácido linoleico, emulsões, encapsulação, γ -orizanol e estabilidade oxidativa

ABSTRACT

The rice production chain (*Oryza sativa* L.) generates one of the largest amounts of waste on the planet, in addition to several co-products. Rice protein (RP) and rice flour (RF) can act as stabilizers in food systems. Rice bran, in turn, has a nutritionally rich oil, the rice bran oil. This co-product has a special class of phenolic compounds: γ -oryzanol. However, vegetable oils, even in the presence of antioxidant compounds, are susceptible to lipid oxidation by light, heat, and oxygen. Therefore, this study aimed to evaluate the oxidative stability of microencapsulated rice bran oil, taking advantage of the technological potential of cereal co-products. For this, the encapsulation technique by spray drying was used. Rice bran oil showed 0.33 mg α -tocopherol/100g and 1.75 % (m/m) γ -oryzanol. In a phase inversion model, four oil-water emulsions composed mainly of gum arabic (GA) were proposed: GA, GA/RF/RP, GA/RF, and GA/RP. The GA/RP emulsion was the only stable, macroscopically, after 24 hours. However, all emulsions were suitable for atomization when evaluated by dynamic turbidimetry. There was a significant increase in the zeta potential of the dispersions when gum arabic was replaced by the cereal co-products. The GA emulsion had an average droplet diameter ($D_{3,2}$) of $1.091 \pm 0.001 \mu\text{m}$. Regarding particles, the values obtained for encapsulation efficiency and oil retention are following the technique used. The true particle density ranged between 1.188^{d} (GA) and 1.275^{a} (GA/RP) $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ and the bed porosity GA sample was the lowest among those analyzed. The GA/RP treatment had the smallest mean particle size ($D_{4,3}$) with value of $8.273 \pm 0.125 \mu\text{m}$. FTIR proved the obtainment of rice bran oil particles and the chemical stability of the components. Electron microscopy, in turn, revealed typical morphology of powders produced by spray drying. Water activity, moisture, hygroscopicity, wettability, and solubility of powders were also evaluated. From the peroxide index, it was possible to verify the oil protection by all particles, considering the initial oxidation stage (initiation and propagation). Through hexanal monitoring, it was observed that rice flour seems to contribute to slow down the oxidative process in advanced stage (termination). Therefore, rice protein was the co-product capable of stabilizing the emulsion and, concerning oxidation, the combination of wall materials proved to be more effective in protecting the active.

KEYWORDS: emulsions, encapsulation, gamma-oryzanol, linoleic acid and oxidative stability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura do grão de arroz pós colheita	19
Figura 2. Diagrama de fluxo do processo produtivo do arroz	21
Figura 3. Principais estruturas químicas do γ -orizanol	27
Figura 4. Cromatograma do padrão analítico α -tocoferol obtido por CLAE	48
Figura 5. Cromatograma do óleo de farelo de arroz obtido por CLAE	48
Figura 6. Imagens do teste em proveta para as emulsões óleo em água: A) recém-preparadas e B) após 24 h de estocagem.....	52
Figura 7. Curvas de retroespalhamento de luz (%) em função da altura da célula (mm) que contém as emulsões	57
Figura 8. Desestabilização cinética global das emulsões em função do tempo	59
Figura 9. Imagens obtidas no teste em proveta para as quatro emulsões propostas após 1 h de estocagem em temperatura ambiente	59
Figura 10. Gráfico da distribuição do tamanho das gotas para emulsão goma arábica (GA)	60
Figura 11. Gráfico da distribuição de tamanho para a emulsão GA/PA e para a dispersão PA	61
Figura 12. Curvas de distribuição do tamanho para as quatro emulsões propostas	62
Figura 13. Imagens das partículas GA (à esquerda) e GA/PA (à direita) após atomização	67
Figura 14. Curvas de distribuição de tamanho de partícula para os pós obtidos	75
Figura 15. Curvas de distribuição acumulada em relação ao tamanho das partículas para as quatro formulações propostas	76
Figura 16. Espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier das matérias-primas	81
Figura 17. Espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier das partículas obtidas	83
Figura 18. Morfologia das partículas em aumentos de 500x e 1500x – características comuns	84
Figura 19. Gráfico com valores médios e desvios-padrão para os índices de peróxido do óleo livre e das partículas de óleo farelo de arroz	86
Figura 20. Uma via de oxidação lipídica do ácido linoleico: do ácido graxo ao hexanal ...	90
Figura 21. Cromatograma obtido por CG/espaco confinado em relação à detecção de hexanal para os tratamentos GA/FA e óleo livre na 1ª e na 9ª semana	91
Figura 22. Áreas do pico de hexanal (CG/espaco confinado) para as partículas e para o óleo livre	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição nutricional do farelo de arroz integral	23
Tabela 2. Composição dos ácidos graxos majoritários do óleo de farelo arroz	26
Tabela 3. Formulações das emulsões a serem atomizadas (g/100 mL)	36
Tabela 4. Valores médios obtidos para as características físico-químicas do óleo de arroz	45
Tabela 5. Composição em ácidos graxos do óleo de farelo de arroz	47
Tabela 6. Valores médios percentuais e desvios-padrão para os índices de absorção de óleo (IAO) e de água (IAA) dos materiais de parede	51
Tabela 7. Valores médios percentuais e desvios-padrão para o índice de cremeação (%) das emulsões O/A	53
Tabela 8. Valores médios e desvios-padrão para o potencial zeta (mV) das emulsões	55
Tabela 9. Valores médios percentuais e desvios-padrão para os teores dos óleos superficial (OS) e óleo total (OT) e para os parâmetros de retenção de óleo (RO) e eficiência de encapsulação global (EEG) das partículas.....	64
Tabela 10. Valores médios e desvios-padrão para umidade e atividade de água (A_w) das partículas obtidas	66
Tabela 11. Valores médios e desvios-padrão para molhabilidade (em segundos) e higroscopicidade (g/100 g em base seca) para as diferentes partículas produzidas	69
Tabela 12. Valores médios percentuais e desvios-padrão para solubilidade das diferentes partículas obtidas	71
Tabela 13. Valores médios e desvios-padrão para o tamanho médio das partículas (μm) e para o índice de polidispersidade	72
Tabela 14. Valores médios e desvios-padrão para as densidades ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e para a porosidade do leito de partículas (%) para as diferentes formulações	78

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1. OBJETIVO GERAL	17
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. O ARROZ	18
3.1.1. Aspectos Gerais do Grão	18
3.1.2. Coprodutos do Cereal	19
3.1.2.1. Farinha de Arroz	22
3.1.2.2. Proteína de Arroz	22
3.1.2.3. Óleo de Farelo de Arroz	25
3.2. DETERIORAÇÃO EM ÓLEOS E GORDURAS	27
3.3. MICROENCAPSULAÇÃO APLICADA AOS ALIMENTOS	28
3.3.1. Aplicações e Técnicas	28
3.3.2. Secagem por Atomização	29
3.3.2.1. Emulsões	30
3.3.2.2. Material de Parede e Ativo	32
4. MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1. MATERIAL	33
4.2. MÉTODOS	33
4.2.1. Caracterização dos Materiais	33
4.2.1.1. Óleo de Farelo de Arroz	33
4.2.1.1.1. Características Físico-Químicas	33
4.2.1.1.2. Identificação e Quantificação de Ácidos Graxos	34
4.2.1.1.3. Identificação e Quantificação de γ -orizanol e α -tocoferol	34
4.2.1.2. Materiais de Parede	35

4.2.1.2.1.	Solubilidade em Água destilada	35
4.2.1.2.2.	Índices de Absorção de Água e de Óleo	35
4.2.2.	Produção e Caracterização das Emulsões	36
4.2.2.1.	Planejamento das Emulsões	36
4.2.2.2.	Preparo das Emulsões O/A	37
4.2.2.3.	Tamanho e Distribuição do Tamanho das Gotas	38
4.2.2.4.	Índice de Cremeação	38
4.2.2.5.	Potencial Zeta	38
4.2.2.6.	Turbidimetria Dinâmica	39
4.2.3.	Produção e Caracterização das Micropartículas	39
4.2.3.1.	Microencapsulação por <i>Spray Drying</i>	39
4.2.3.2.	Extrações dos Óleos Superficial e Total	39
4.2.3.3.	Retenção de Óleo e Eficiência de Encapsulação	40
4.2.3.4.	Umidade e Atividade de Água	41
4.2.3.5.	Tamanho e Distribuição do Tamanho das Partículas	41
4.2.3.6.	Densidades e Porosidade	41
4.2.3.7.	Molhabilidade e Higroscopicidade	42
4.2.3.8.	Solubilidade em Água destilada	42
4.2.3.9.	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	43
4.2.3.10.	Microscopia Eletrônica de Varredura	43
4.2.4.	Estudo de Estabilidade Oxidativa Acelerado	43
4.2.4.1.	Índice de Peróxido	43
4.2.4.2.	Monitoramento da Produção de Hexanal	44
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	45
5.1.1.	Óleo de Farelo de Arroz	45

5.1.1.1.	Características Físico-Químicas	45
5.1.1.2.	Composição em Ácidos Graxos	47
5.1.1.3.	Teores de γ -orizanol e α -tocoferol	48
5.1.2.	Materiais de Parede	49
5.1.2.1.	Solubilidade em Água destilada	49
5.1.2.2.	Índices de Absorção de Água e de Óleo	50
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES	52
5.2.1.	Índice de Cremeação	52
5.2.2.	Potencial Zeta	55
5.2.3.	Turbidimetria Dinâmica	56
5.2.4.	Tamanho e Distribuição do Tamanho das Gotas	60
5.3.	CARACTERIZAÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS	64
5.3.1.	Retenção de Óleo e Eficiência de Encapsulação	64
5.3.2.	Umidade e Atividade de Água	66
5.3.3.	Molhabilidade e Higroscopicidade	69
5.3.4.	Solubilidade em Água destilada	71
5.3.5.	Tamanho e Distribuição do Tamanho das Partículas	72
5.3.6.	Densidades e Porosidade	78
5.3.7.	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	81
5.3.8.	Morfologia	84
5.3.9.	Estabilidade Oxidativa	85
5.3.9.1.	Índice de Peróxido	85
5.3.9.2.	Monitoramento da Produção de Hexanal	89
6.	CONCLUSÃO	94
	REFERÊNCIAS	95
	ANEXO I	112

1. INTRODUÇÃO

O arroz (*Oryza sativa* L.) é a segunda cultura mais produzida no mundo, sendo consumido por bilhões de pessoas diariamente. É um cereal altamente energético e sua versão integral é fonte de diversas substâncias que permite classificá-lo como alimento funcional. A cadeia produtiva do arroz gera inúmeros resíduos e coprodutos, os quais muitas vezes são descartados ou desvalorizados. Entretanto, diante do potencial tecnológico que apresentam, há espaço para aproveitamento integral (AMAGLIANI *et al.*, 2017; LIM *et al.*, 2013; NAKHSHINIEV *et al.*, 2014; NESTERENKO *et al.*, 2013; SALEH *et al.*, 2019).

O produto mais consumido da cadeia produtiva desse cereal é o arroz branco obtido a partir do polimento, etapa mecânica na qual é removido o farelo de arroz. Durante essa etapa, parte do arroz quebra-se, resultando em um coproduto denominado arroz quebrado. A partir, simplificada, da moagem dos grãos de arroz quebrado, pode-se obter a farinha de arroz. Este coproduto pode funcionar como estabilizante em sistemas alimentícios (por exemplo, em emulsões óleo em água) através da atuação como modificador de textura, espessando e modificando a viscosidade (BAO; BERGMAN, 2018).

A partir do farelo de arroz, pode-se obter dois outros coprodutos de interesse de tecnológico e nutricional. O primeiro são as proteínas, as quais apresentam funcionalidades importantes, como a possibilidade de atuarem como emulsificantes (agentes de superfície ativa), promovendo a estabilidade de emulsões. O segundo é um óleo, pouco produzido mundialmente, mas que apresenta diversos efeitos benéficos a saúde (ZULLAIKAH *et al.*, 2005).

O óleo de farelo de arroz apresenta composição rica em ácidos graxos insaturados (com presença de ômega 3, 6 e 9) e, também, compostos antioxidantes, tais como o γ -orizanol e os tocoferóis. O consumo dessas substâncias, consideradas compostos bioativos, está associado à prevenção de doenças crônicas-degenerativas, tais como diabetes, câncer, obesidade e problemas cardiovasculares. Além disso, o óleo de arroz pode interessar às indústrias alimentícias, uma vez que sendo fonte de antioxidantes naturais, é possível utilizá-los para preservar e prolongar a vida de prateleira de alimentos (NANTIYAKUL *et al.*, 2012; PAUCAR-MENACHO *et al.*, 2007).

Um desafio que a indústria de alimentos se depara é a dificuldade em se adicionar óleos vegetais em produtos alimentícios, dado a natureza dessa matéria-prima (aspectos

relacionados à viscosidade e lipofilicidade) que dificulta processos de homogeneização e solubilização. Assim, para se adicionar óleos vegetais de modo a fornecer características nutricionais e funcionais, pode-se recorrer ao uso deles em uma forma que não seja a natural. Uma das alternativas é através da produção de partículas por *spray drying*, a qual pode permitir a redução da característica hidrofóbica dessas matérias-primas, utilizando-se de materiais de parede hidrofílicos (COMUNIAN, 2017).

A tecnologia da secagem por atomização possibilita, a partir da elaboração de emulsões óleo-água (O/A), a produção de partículas sólidas carregadas de determinado ativo. Essa técnica tem por princípio a utilização de uma corrente de ar aquecida para remoção do solvente de pequenas gotas atomizadas. As gotículas são tão pequenas e o ar tão aquecido que a evaporação ocorre quase que instantaneamente, promovendo uma secagem eficiente. Para garantir um processo eficiente, alguns parâmetros devem ser controlados como, por exemplo, a temperatura do ar de entrada e as vazões de alimentação e do ar de secagem (GHARSALLAOUI *et al.*, 2007; OZKAN *et al.*, 2019; ZUIDAM; NEDOVIC, 2007).

Uma vez que a composição da emulsão é um pré-requisito para processos de atomização eficientes, é necessário a utilização de materiais apropriados e em proporções adequadas, além de processo de homogeneização que garanta que as gotas de óleo apresentem tamanhos suficientes para ação dos emulsificantes na interface óleo-água (recobrimento), reduzindo fenômenos de instabilidade. Além disso, é importante o controle da viscosidade das emulsões, pois esse parâmetro influenciará no tamanho das gotículas atomizadas, podendo acelerar ou retardar o processo de secagem (JAFARI *et al.*, 2008; MCCLEMENTS, 2007; SHISHIR *et al.*, 2018a).

Os óleos vegetais, ainda que apresentem compostos antioxidantes, são susceptíveis ao processo de deterioração oxidativa (JORGE, 2009), tornando-se necessário protegê-los. Assim, a técnica de *spray drying*, com direcionamento para encapsulação, permite a proteção do ativo diante de fatores externos, tais como luz, calor e oxigênio, sendo uma técnica bem relevante quando se trata de material lipídico. Dessa maneira, pode-se estender a estabilidade de matérias-primas dessa natureza com um processo rápido, bem estabelecido e de baixo custo comparativo. Diversos autores utilizaram-se da encapsulação como forma de ampliar a barreira contra a oxidação dos óleos vegetais, com destaque para proteção dos óleos de peixe, de chia e de linhaça (ALVARENGA *et al.*, 2017; CARNEIRO *et al.*, 2013; CARVALHO; SILVA; HUBINGER, 2014a; DRUSCH *et al.*, 2007).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Aproveitar do potencial tecnológico de coprodutos da cadeia produtiva do cereal para produção de micropartículas de óleo de farelo de arroz, através de secagem por atomização, com direcionamento para um estudo de estabilidade oxidativa em tempo acelerado.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o óleo em termos das características físico-químicas principais, além de identificar e quantificar os ácidos graxos e os antioxidantes γ -orizanol e α -tocoferol;
- Caracterizar os materiais de parede quanto à solubilidade em água destilada e quanto aos índices de absorção de água e de óleo;
- Caracterizar as emulsões em relação à estabilidade utilizando-se, para isso, o índice de cremeação, a turbidimetria dinâmica, o potencial zeta e o tamanho e distribuição do tamanho das gotas;
- Caracterizar as micropartículas formadas em relação à (ao): eficiência de encapsulação, tamanho e distribuição do tamanho das partículas, densidades, porosidade, umidade, atividade de água, molhabilidade, higroscopicidade, solubilidade em água destilada, morfologia e espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier;
- Estudo de estabilidade oxidativa em tempo acelerado: comparação entre o óleo livre e o óleo encapsulado em relação à produção de peróxidos (produtos de oxidação primários) e hexanal (produto de oxidação secundário).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O ARROZ

3.1.1. Aspectos Gerais do Grão

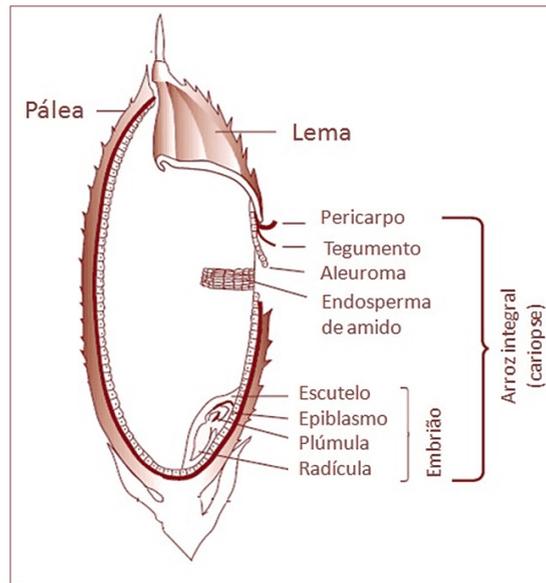
O arroz é uma planta da família das gramíneas, pertencente ao gênero *Oryza* e composto de mais de 20 espécies, sendo a principal *Oryza sativa* L. O cultivo de arroz iniciou-se na Ásia, entretanto, atualmente, é cultivado em diversos locais do mundo – mais de 100 países. O arroz é considerado uma cultura singular, devido à possibilidade de crescer em diversos ambientes e sob diversas condições. Esse cereal é considerado o alimento básico de bilhões de pessoas ao redor do mundo, especialmente em países em desenvolvimento (AMAGLIANI *et al.*, 2017; JULIANO, 1993; KRAEHMER *et al.*, 2016).

Em 2018, a produção mundial estimada foi de 769,9 milhões de toneladas de arroz com casca (510,6 Mt de arroz beneficiado), 1,3 % a mais do que em 2017 (FAO, 2018). Exceto por alguns países asiáticos, o Brasil é o maior produtor e consumidor de arroz do mundo alcançando, na safra 2017/2018, a produção de 11,53 milhões de toneladas. Os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina preenchem mais do que 75,0 % dessa produção (MAPA, 2018).

O grão de arroz é composto basicamente de gérmen (embrião), endosperma e casca. O endosperma, rico em amido, fornece grande parte da energia contida nesse grão. O gérmen, por outro lado, é rico em lipídeos e proteínas. Por fim, a casca, constituída por pálea e lema, protege o grão e é retirada no início do beneficiamento do cereal.

Outras camadas estruturais compõem o grão de arroz. O tegumento envolve a semente e está ligado ao pericarpo, que é a membrana mais externa em contato com o cereal. O aleurona é a camada mais interna em contato com o grão e, junto com o pericarpo, tegumento e germen, constituem o farelo de arroz. A Figura 1 apresenta a estrutura do grão de arroz pós colheita (BASSINELLO; CASTRO, 2004; GUIMARÃES; FAGERIA; FILHO, 2002).

Figura 1. Estrutura do grão de arroz pós-colheita.



Fonte: MACLEAN *et al.* (2002)

A composição nutricional do arroz integral varia de acordo com aspectos relacionados ao grão e ao processo produtivo, entretanto algumas considerações gerais podem ser feitas. Os componentes majoritários desse cereal são os carboidratos (aprox. 74,10 % m/m), dos quais o mais importante é o amido, seguido das fibras dietéticas (11,80 %). Após, estão as proteínas (10,50 %), divididas em quatro frações principais (albumina, globulina, glutenina e prolamina). Por fim, os lipídeos (2,50 %), constituídos principalmente dos ácidos oleico e linoleico, e as cinzas (1,10 %) (BRUSCATTO, 2008; STORCK, 2004).

O arroz é altamente nutritivo e energético, além de ser de fácil digestão. A versão integral é nutricionalmente melhor, devido à presença de maiores quantidades de proteínas, fibras, vitaminas, minerais e lipídeos insaturados (SALEH *et al.*, 2019). Contudo, atenção especial tem sido dada a outros componentes, como aqueles que apresentam atividade antioxidante, tais como ácidos fenólicos, flavonóides, γ -orizanol, ácido aminobutírico (GABA), α -tocoferol e γ -tocotrienol. Diante da composição do grão de arroz integral, é possível inferir que existem potenciais benefícios para a saúde dos consumidores (GONG *et al.*, 2017; PANG *et al.*, 2018).

3.1.2. Coprodutos do Cereal

Segundo a Instrução Normativa N° 81, de 19 de Dezembro de 2018 (MAPA), existe diferença entre os termos resíduos sólidos, subprodutos e coprodutos das cadeias produtivas, os quais têm como destino à alimentação animal. Diante disso, é necessário

defini-los separadamente. Entende-se por subproduto, o produto ou substância resultante de um processo produtivo cujo principal objetivo não seja sua produção, podendo ser utilizado diretamente na alimentação animal, sem qualquer outro processamento. Diferentemente, o coproduto é o produto destinado à alimentação animal obtido a partir do processamento de resíduos sólidos provenientes da indústria alimentícia.

Apesar da IN N° 81 tratar especificamente da alimentação animal, isso não inviabiliza o uso deles para outro fins, como para o aproveitamento do potencial tecnológico e como fonte nutricional para seres humanos. Assim, para este estudo, coprodutos são aqueles resultantes do beneficiamento do arroz com casca (exceto o próprio arroz), sendo alguns deles obtidos diretamente de uma etapa da cadeia produtiva (farelo de arroz e arroz quebrado) e outros obtidos indiretamente a partir de processamentos específicos (farinha, óleo e proteína).

Para estar pronto para consumo, o arroz passa por diversas operações unitárias após a colheita, tais como a secagem, o armazenamento, o descasque e o polimento. A secagem e o armazenamento dos grãos são importantes não só para garantir a qualidade do produto acabado (p. ex., o controle do teor de umidade final dos grãos), como também para assegurar um suprimento anual desse cereal, tendo em vista a sazonalidade da cultura e eventuais inconvenientes climáticos que possam afetar as lavouras (TONG *et al.*, 2019).

O processo de secagem também evita a proliferação de fungos, a infestação de insetos, as fissuras e as mudanças na coloração dos grãos, além de reduzir a taxa de respiração deles (AMBARDEKAR; SIEBENMORGEN, 2012). Por outro lado, o armazenamento melhora as propriedades tecnológicas e sensoriais, através de mudanças nas estruturas celulares, as quais resultam em modificações nas propriedades físico-químicas. Essas modificações ocorrem tanto por ação enzimática quanto pelas condições de estocagem aplicadas, tais como tempo, temperatura e umidade (SAIKRISHNA *et al.*, 2018).

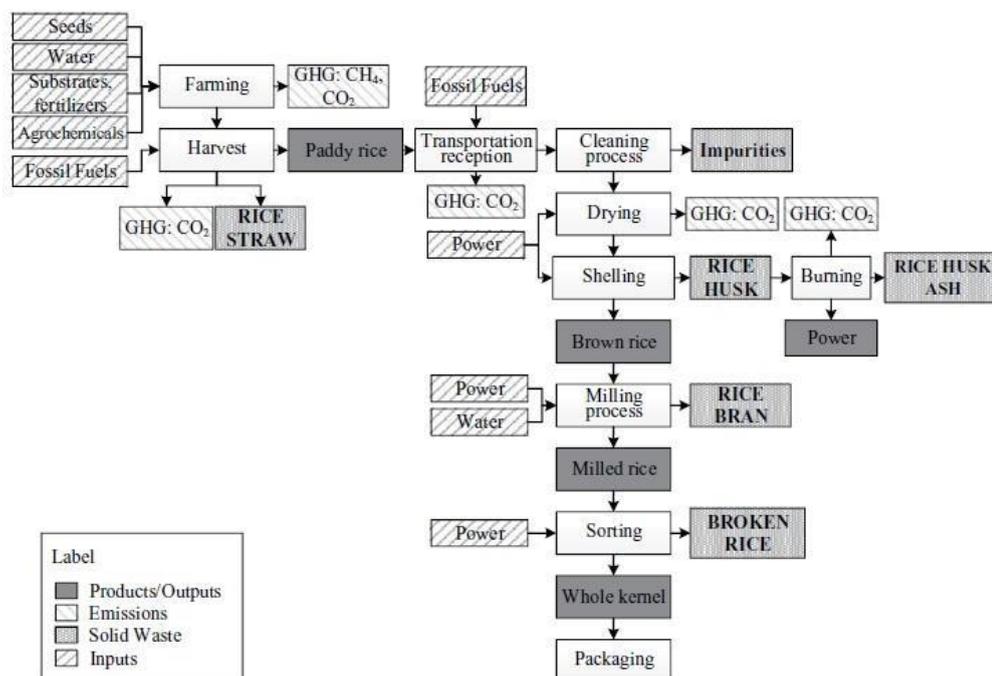
Após a etapa de armazenamento, ocorre a remoção da casca para obtenção do arroz integral. Em seguida, através de um processo mecânico denominado polimento, obtém-se o arroz polido branco. Neste processo, retira-se a camada externa do grão integral, conhecida como farelo de arroz. O arroz com casca passa por sucessivas “remoções estruturais” até a obtenção de arroz branco, de modo que o rendimento em massa dos constituintes é, aproximadamente, 20 % casca, 10 % farelo de arroz e 70 % arroz polido branco. Para a proporção de arroz polido branco, inclui-se tanto arroz inteiro quanto arroz quebrado, sendo a proporção deles de aproximadamente 4:1, respectivamente (CASTRO *et*

al., 1999; LIM *et al.*, 2013). Desse modo, considera-se que cada 100 g de arroz com casca beneficiado, obtém-se um total de 24 g dos coprodutos farelo de arroz e arroz quebrado.

O arroz é a segunda cultura mais cultivada do mundo e produz uma das maiores quantidade de resíduos do planeta (NAKSHINIEV *et al.*, 2014). Como resultado, as indústrias desse cereal, principalmente aquelas de países em desenvolvimento, enfrentam o desafio de destinar apropriadamente os resíduos gerados, devido à falta e/ou ao alto custo das tecnologias necessárias para processar o material produzido. Diante disso, as indústrias optam, muitas vezes, por vender os resíduos a preços baixos, de forma a obterem algum retorno financeiro e reduzirem os impactos ambientais (LIM *et al.*, 2013).

As principais saídas (*outputs*) de uma cadeia produtiva típica desse cereal, além do arroz branco, são: palha, impurezas, casca, cinzas, farelo e arroz quebrado (MORAES *et al.*, 2014). Existem, também, produtos resultantes de processos industriais mais refinados, tais como amido e farinha de arroz, arroz pré-cozido, arroz expandido, cereais matinais, proteína de arroz, saquê e óleo de farelo de arroz (BASSINELLO; CASTRO, 2004). A Figura 2 apresenta o diagrama de fluxo do processo produtivo do arroz, merecendo destaque o arroz quebrado (*broken rice*) e o farelo de arroz (*rice bran*), coprodutos a partir dos quais é possível se obter a farinha de arroz e a proteína/óleo de farelo de arroz, respectivamente.

Figura 2. Diagrama de fluxo do processo produtivo do arroz.



Fonte: MORAES *et al.* (2014)

3.1.2.1. Farinha de Arroz

A farinha de arroz é obtida da moagem de grãos de arroz quebrado, coproduto resultante da etapa de polimento do arroz integral. A farinha de arroz apresenta, em média, 90 % de amido e vem sendo utilizada, tecnologicamente, por sua capacidade em modificar a viscosidade (estabilizante/espessante), a absorção de óleo e a transferência de umidade em sistemas alimentícios. Esse alimento apresenta maiores teores de proteínas e lipídeos residuais, quando comparado ao amido de arroz propriamente dito (> 95 % de amido). Para produção de amido de arroz, as proteínas podem ser removidas por métodos alcalinos e/ou enzimáticos (BAO; BERGMAN, 2018).

Os grânulos de amido localizados no endosperma do cereal formam *clusters* de 20 a 60 grânulos individuais, atingindo tamanhos de até 150 μm e apresentando formato poliédrico. Quimicamente, o amido é composto de cadeias de alta ramificação (amilopectina) e baixa ramificação (amilose). A depender da variedade botânica do arroz, pode-se obter farinhas com diferentes proporções de amilose e amilopectina, o que reflete em alterações nas propriedades tecnológicas, tais como solubilidade, inchaço e gelatinização. A modificação da farinha de arroz tem sido proposta com a intenção de promover interações físico-químicas dessa matéria-prima com gotículas de óleo, possibilitando a atuação dela como emulsificante (AMAGLIANI *et al.*, 2016; BAO; BERGMAN, 2018; ZHOU, W. *et al.*, 2019).

Ainda com relação às aplicações alimentícias, os grânulos de amido de arroz apresentam tamanho similar ao do glóbulo de gordura, sendo assim utilizados como substitutos de gordura em produtos dos setores de panificação, lácteos e cárneos, assim como em sopas e molhos, para manutenção da sensação de preenchimento. Além disso, as proteínas residuais da farinha de arroz são consideradas hipoalergênicas, podendo ser utilizadas no desenvolvimento de produtos destinados ao público infantil. Nesse caso, esse ingrediente pode atuar como agente texturizante, melhorar a estabilidade em termos de viscosidade, reduzir sinerese, aumentar a vida de prateleira e aportar calorias (AMAGLIANI *et al.*, 2016).

3.1.2.2. Proteína de Arroz

Antes de apresentar aspectos dessa matéria-prima, é importante comentar a respeito do farelo, coproduto abundante e de baixo valor comercial relativo, a partir do qual é possível obter tanto a proteína quanto o óleo de arroz.

Em decorrência do conteúdo lipídico, o farelo de arroz está sujeito à rápida elevação do conteúdo de ácidos graxos livres, principalmente após a etapa de polimento, na qual as enzimas lipase e lipooxigenase entram em contato com o substrato lipídico, resultando em acelerada hidrólise enzimática. Esse problema tecnológico é um dos motivos pelo qual 90 % do farelo de arroz é destinado à alimentação animal, restando uma pequena porção que é destinada ao consumo humano (ZULLAIKAH *et al.*, 2005).

O farelo de arroz é rico em fibras, proteínas e aminoácidos essenciais, vitaminas, lipídeos insaturados, antioxidantes e fitoquímicos (tocoferol, tocotrienol, orizanol e sitosterol). Diante dessa variedade de compostos, as comunidades científicas e as indústrias de alimentos têm investigado mais profundamente essa matéria-prima, de modo a aproveitá-la integral e adequadamente (HU *et al.*, 2019; KAHLON, 2009; ARDIANSYAH *et al.*, 2006). A Tabela 1 apresenta a composição nutricional do farelo de arroz integral.

Tabela 1. Composição nutricional do farelo de arroz integral.

Constituinte	Porcentagem (%)
Fibra dietética	28,6
Lipídeos	20,3
Carboidratos digeríveis	17,9
Proteínas	12,3
Umidade	12,1
Cinzas	8,7

Fonte: CHOI *et al.* (2011)

Diante da composição nutricional e do potencial de aproveitamento do farelo de arroz, métodos de estabilização (aquecimento, uso de microondas e alteração pH) foram desenvolvidos de modo não só a garantir o consumo humano seguro, como também para permitir a obtenção de derivados de interesse tecnológico, nutricional e terapêutico. Dentro desse contexto, insere-se a proteína e o óleo de arroz (SHARIF *et al.*, 2014; KAHLON, 2009).

Algumas das alternativas para obtenção da proteína de arroz são submeter o farelo aos tratamentos alcalinos (por exemplo, por precipitação isoelétrica) ou aos métodos físicos e enzimáticos. A avaliação das propriedades funcionais das proteínas, tais como a propriedade emulsificante e a solubilidade, é importante quando se deseja utilizá-las com função tecnológica em sistemas alimentícios. Essas propriedades, por sua vez, são dependentes das

propriedades físico-químicas, das quais é possível citar: tamanho, forma, composição, sequência de aminoácidos e estrutura proteica; distribuição de cargas elétricas e carga total; flexibilidade e rigidez molecular; capacidade de interação com outros componentes; e padrão de distribuição de segmentos hidrofóbicos e hidrofílicos (AMAGLIANI *et al.*, 2017).

A solubilidade é uma manifestação termodinâmica de equilíbrio entre interações proteína-proteína e interações proteína-água, de modo que a solubilidade proteica aumenta quando há um deslocamento de equilíbrio no sentido das interações proteína-água. Esse equilíbrio é afetado por diversos fatores, tais como pH, força iônica e temperatura. De maneira geral, quando as dispersões apresentam pH distante do ponto isoelétrico das proteínas, as cadeias polipeptídicas tornam-se carregadas e aumenta-se a solubilidade. Isso ocorre tanto por redução das interações proteína-proteína (através de repulsão eletrostática) quanto por aumento das interações proteína-água por hidratação dos resíduos carregados (DAMODARAM; PARKIN, 2019).

Ao mesmo tempo, para que as proteínas atuem como emulsificantes, por exemplo em emulsões óleo-água, elas devem apresentar certa hidrofobicidade de superfície. Em outras palavras, o padrão de distribuição entre segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos da superfície proteica deve ser adequado para que ocorra rápida adsorção à interface, mudança conformacional (relacionada à flexibilidade molecular) e reorientação dos segmentos para as fases água e óleo. Dessa maneira, consegue-se reduzir a tensão interfacial e promover a estabilidade das emulsões (DAMODARAM; PARKIN, 2019).

De acordo com a solubilidade, as proteínas são classificadas em quatro frações principais: albumina (solúvel em água, pH próximo a neutralidade), globulina (solúvel em soluções salinas), glutenina (solúvel em soluções ácidas e básicas) e prolamina (solúvel em álcool). A depender da matéria-prima da qual foi extraída, tais como arroz branco, arroz integral ou farelo, e do método de obtenção, existirá variação na proporção das frações protéicas, norteando a aplicação como ingrediente alimentício tecnológico ou nutricional (AMAGLIANI *et al.*, 2017; KIM; WANG; SELOMULYA, 2020).

A proteína de arroz pode se inserir em um contexto de utilização racional de proteínas vegetais em substituição às proteínas de origem animal. Essas fontes vegetais também apresentam propriedade emulsificante, formando películas visco-elásticas ao redor das gotas de óleo e promovendo a estabilidade de emulsões. Além disso, são consideradas

menos alergênicas e refletem o atual cenário de sustentabilidade e alimentação baseado em plantas (NESTERENKO; ALRIC; DURRIEU, 2013).

A proteína de arroz, em comparação às proteínas de outros cereais, é rica no aminoácido essencial lisina e seu consumo tem sido associado a efeitos benéficos à saúde como, por exemplo, a redução do colesterol e o efeito antioxidante. Com relação às propriedades funcionais, estudos têm sugerido a necessidade de modificações em proteínas vegetais a fim de garantir maior solubilidade e melhor propriedade emulsificante. A modificação de pH e a aplicação de ultrassom são algumas das alternativas tecnológicas para melhorar o aproveitamento de proteínas dessa natureza (LUISA *et al.*, 2018; ROMERO *et al.*, 2012; VIEIRA *et al.*, 2008).

3.1.2.3. Óleo de Farelo de Arroz

A produção mundial de óleos vegetais tem crescido 5 % anualmente desde 2007. Apenas no período 2016/2017, a produção alcançou a marca de 186 milhões de toneladas métricas de óleo. Apesar dessa elevada produção, a demanda por óleos vegetais saudáveis tem crescido constantemente, demonstrando a necessidade de se buscar fontes vegetais não convencionais (GARBA; SINGANUSONG; ISAMIL, 2019; YANG *et al.*, 2018).

O óleo de farelo de arroz é considerado uma das *commodities* menos utilizadas da agricultura mundial, entretanto é bastante popular em diversos países asiáticos, tais como Japão, Índia, China, Coreia e Indonésia (GHOSH, 2007). A produção mundial estimada desse óleo foi de 1,76 milhões de toneladas em 2017, com a Índia produzindo mais da metade de toda a produção (GARBA; SINGANUSONG; ISAMIL, 2019).

Para obtenção do óleo deve-se submeter o farelo à extração com solventes de grau alimentício, tais como n-hexano e etanol. Outra alternativa são os processos livres de solvente, tais como a prensagem a frio e a extração por fluido supercrítico. A extração por n-hexano é a mais comum e relativamente menos custosa, obtendo-se o maior rendimento em óleo. Por outro lado, a extração sem utilização de solvente, principalmente por prensagem a frio, tem sido muito requisitada por ambientalistas, pesquisadores e consumidores, uma vez que se evita a geração de resíduos tóxicos (PATEL; NAKI, 2004).

De acordo com GHOSH (2007), a fração lipídica do óleo bruto de farelo de arroz varia de 81 – 84 % em glicerídeos, 2 – 6 % em ácidos graxos livres, 3 – 4 % em ceras, 2 – 3 % em glicolípídeos e fosfolípídeos e em torno de 4% para matéria-insaponificável. A Tabela

2 apresenta a composição dos ácidos graxos majoritários do óleo de farelo de arroz, destacando o tamanho da cadeia carbônica e o número de insaturações de cada ácido graxo.

Tabela 2. Composição dos ácidos graxos majoritários do óleo de farelo arroz.

Ácido graxo	Porcentagem (%)
C 16:0	15,4 – 20,6
C 18:0	1,6 – 2,2
C 18:1	41,1 – 46,7
C 18:2	29,6 – 34,9
C 18:3	1,0 – 1,5

Fonte: JESUS; GRIMALDI; HENSE, 2010.

O interesse nesse óleo deve-se não só à presença de ácidos graxos insaturados nutricionalmente relevantes, como também se deve à presença minoritária de potentes fitoquímicos na fração insaponificável. Essa fração contém principalmente tocoferóis e tocotrienóis (vitamina E), fitosteróis, esqualeno e γ -orizanol. Todos esses compostos são considerados bioativos, apresentando propriedades antioxidantes e quimo-preventivas (NANTIYAKUL *et al.*, 2012).

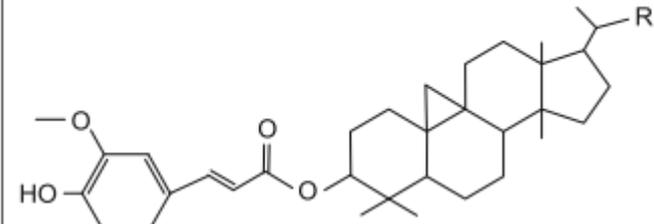
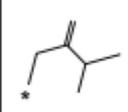
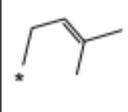
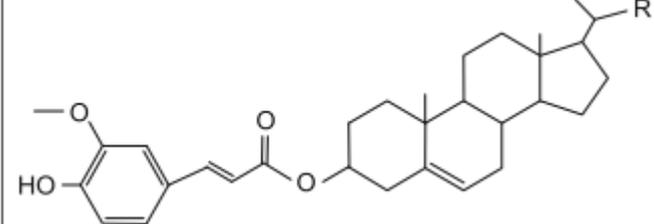
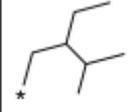
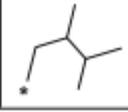
Dessa forma, tem sido relatado que o consumo deste óleo pode trazer benefícios à saúde, tais como efeito hipolipidêmico, redução do colesterol total, atividade antioxidante e estimulante do hipotálamo, efeitos antibacterianos e antifúngicos, efeitos antitumorais e anticâncer, além de efeito anti-inflamatório (GARBA; SINGANUSONG; ISAMIL, 2019; NAGENDRA PRASAD MN; KR; KHATOKAR M, 2011).

Apesar de existirem diversas substâncias com efeitos promotores da saúde, o γ -orizanol tem sido alvo de estudos mais profundos pelo fato de ser encontrado quase que exclusivamente neste cereal. O γ -orizanol é uma classe de substâncias fenólicas, com potentes efeitos antioxidantes, que está presente em concentrações de até 2,9 % m/m no óleo de arroz, podendo representar mais de 70 % da matéria insaponificável (PAUCAR-MENACHO *et al.*, 2007).

Quimicamente, o γ -orizanol é composto de ésteres de ácido trans-ferúlico (ácido trans hidroxicinâmico) com fitosteróis (esteróis e álcoois triterpênicos). As quatro estruturas químicas principais são: 24-metileno-ciclo-artenilferulato, cicloartenilferulato, β -sitosterilferulato e campesterilferulato (LERMA-GARCÍA *et al.*, 2009; NASHIHAH *et al.*,

2018). A Figura 3 apresenta os principais constituintes químicos da classe do γ -orizanol, sendo possível observar que existem duas estruturas moleculares básicas, com cada uma dando origem a dois compostos que se diferem pelo radical (R).

Figura 3. Principais estruturas químicas do γ -orizanol.

Molecular structure	R	Compound
		24-Methylen-cyclo-artanylferulate
		Cycloartenylferulate
		β -Sitosterylferulate
		Campesterylferulate

Fonte: LERMA-GARCÍA *et al.* (2009)

Vale ressaltar que o teor de γ -orizanol (e até de outros compostos bioativos) no óleo de farelo de arroz dependerá do método de refino utilizado, sendo a escolha muito importante do ponto de vista nutricional, pois permitirá maior ou menor retenção desses componentes. No óleo refinado quimicamente, praticamente todo o γ -orizanol é perdido na borra, conhecida como *soap stock* (PAUCAR-MENACHO *et al.*, 2007). Ao contrário, no óleo refinado fisicamente mantém-se a qualidade nutricional através da retenção, quantitativa e qualitativa, dos compostos bioativos. Em particular, retém as substâncias fenólicas que compõem o γ -orizanol (GOPALA KRISHNA *et al.*, 2001).

3.2. DETERIORAÇÃO EM ÓLEOS E GORDURAS

Em termos nutricionais, o consumo de óleos vegetais em porções adequadas está associado à uma dieta equilibrada. Entretanto, tecnologicamente, óleos e gorduras são conhecidos pela instabilidade e possibilidade de deterioração química. A deterioração que resulta, progressivamente, em mudanças sensoriais perceptíveis e rejeição desses alimentos por parte dos consumidores é denominada genericamente de rancidez. Existem dois mecanismos de rancidez descritos, os quais ocorrem por via enzimática e por via química: a rancidez hidrolítica e a rancidez oxidativa (JORGE, 2009).

Na rancidez hidrolítica ocorre, tipicamente, a produção de ácidos graxos livres a partir da hidrólise dos glicerídeos em meio aquoso, com ou sem auxílio de enzimas (p. ex., lipase). Na rancidez oxidativa, por outro lado, reações entre o oxigênio atmosférico e os ácidos graxos insaturados são responsáveis pela oxidação. Neste tipo de rancidez ocorre, inicialmente, a produção de peróxidos (produtos de oxidação primários) e, posteriormente, com o avanço da oxidação, nota-se a produção de compostos secundários voláteis, tais como aldeídos, cetonas e álcoois. Essas substâncias conferem alterações sensoriais, resultando em sabor de ranço e modificação na textura dos alimentos (JACOBSEN, 2019).

Diversos fatores interferem na oxidação dos lipídeos, dos quais é possível citar a constituição em ácidos graxos, a pressão de oxigênio no material, a temperatura de processamento e armazenamento, a exposição à luz, a presença de agentes pró-oxidantes (metais de transição), a atividade de água, a área superficial exposta, a presença de enzimas e a presença de antioxidantes (ANTONIASSI, 2001).

Além de alterações sensoriais, processos oxidativos dessa natureza resultam na produção de radicais livres que, uma vez acumulados no organismo em quantidades significativas, resultam em aumento do estresse oxidativo celular. Esse processo de desequilíbrio entre compostos oxidantes e antioxidantes pode resultar na oxidação de biomoléculas celulares e na perda de função biológica. A longo prazo, esse desbalanço pode favorecer o desenvolvimento de doenças crônicas não transmissíveis, tais como diabetes, obesidade e câncer (BARBOSA, K. B. F. *et al.*, 2010).

3.3. MICROENCAPSULAÇÃO APLICADA AOS ALIMENTOS

3.3.1. Aplicações e Técnicas

A indústria de alimentos utiliza a encapsulação por diversas razões, das quais é possível citar: separação de componentes que de outra forma reagiriam mais facilmente; proteção do ativo contra fatores externos, aumentando a estabilidade; redução da taxa de evaporação para o ambiente; liberação controlada/prolongada do recheio em determinada condição pré-estabelecida; mascarar aromas indesejáveis; melhorar a solubilidade do material encapsulado; e modificação das características físicas da matéria-prima, de modo a diversificar e facilitar a aplicação em outros produtos (GOUIN, 2004; RAY; RAYCHAUDHURI; CHAKRABORTY, 2016; WILSON; SHAH, 2007).

Existem diversas técnicas de encapsulação, as quais podem ser classificadas nos seguintes grupos: químicos, físicos e físico-químicos. Dentre os métodos químicos, é possível citar a inclusão molecular e a polimerização interfacial; dentre os métodos físicos, incluem-se a liofilização, o *spray drying*, o *spray chilling*, a evaporação por solvente e a precipitação por fluido supercrítico; por fim, dentre os métodos físico-químicos, as técnicas de coacervação complexa, de geleificação iônica e de lipossoma são as mais comuns (OZKAN *et al.*, 2019; TYAGI *et al.*, 2011).

É importante ressaltar que a escolha por determinada técnica dependerá não só das propriedades do material que se pretende encapsular, como também das características que se deseja para o produto final (por exemplo, estado sólido ou estado gel). Além disso, deve-se levar em consideração a possível aplicação das partículas produzidas (RAY; RAYCHAUDHURI; CHAKRABORTY, 2016; SERVAT *et al.*, 2010).

3.3.2. Secagem por Atomização

A microencapsulação através de secagem por atomização pode ser entendida como uma tecnologia de produção de partículas sólidas de poucos microns de diâmetro, as quais são formadas por determinadas substâncias (núcleo, ativo ou recheio) que estão aprisionadas ou envolvidas por uma ou mais matrizes de revestimento – materiais de parede ou materiais encapsulantes (RÉ, 1998; GHARSALLAOUI *et al.*, 2007).

A partícula produzida por essa técnica pode ser classificada de acordo com o tamanho e a morfologia. Em relação ao tamanho das partículas, elas podem ser classificadas, de maneira simplificada, em micropartículas (entre 1 e 1000 μm) e nanopartículas ($< 1 \mu\text{m}$) (SHISHIR *et al.*, 2018b).

A morfologia, por sua vez, depende do arranjo entre o núcleo e o material de parede, sendo classificada em dois grandes grupos: as cápsulas e as esferas. A morfologia do tipo cápsula apresenta uma delimitação clara entre material encapsulante e ativo, enquanto na morfologia do tipo esfera, o recheio está distribuído uniformemente ou disperso no material de parede. Além disso, outras variações morfológicas podem ocorrer como, por exemplo, a presença de um ou mais núcleos e/ou um ou mais materiais de parede. Contudo, genericamente, todas as variantes podem ser denominadas como partículas (NESTERENKO; ALRIC; DURRIEU, 2013; SAIFULLAH *et al.*, 2019).

Essa técnica de secagem, também conhecida como *spray drying*, é amplamente utilizada na indústria de alimentos devido à simplicidade, flexibilidade, rapidez e baixo custo relativo de operação. Nesse processo, líquidos são atomizados e secos quase que instantaneamente em uma corrente de ar quente, resultando em secagem eficiente e produzindo-se partículas sólidas de alta qualidade tecnológica (GHARSALLAOUI *et al.*, 2007; REZAUL; SHISHIR; CHEN, 2017)

No caso de óleos vegetais, essa técnica em particular permite a incorporação dessa matéria-prima em um produto final na forma de pó, facilitando sua manipulação e aplicação em outros alimentos. Além disso, fazendo uso dessa tecnologia, é possível proteger os lipídeos da ação de fatores externos, tais como luz, temperatura e oxigênio atmosférico garantindo, conseqüentemente, maior estabilidade oxidativa e maior vida de prateleira (CARVALHO; SILVA; HUBINGER, 2014b).

O princípio básico de funcionamento do *Spray Dryer* é a remoção do solvente por secagem e envolve basicamente quatro etapas: preparo e homogeneização da dispersão; atomização da dispersão em pequenas gotículas; evaporação do solvente utilizando corrente de ar quente; obtenção das partículas sólidas. Durante o processo de secagem, um filme é formado na superfície da gota ao mesmo tempo em que ocorre a evaporação do solvente por transferência de calor. Finalmente, uma partícula seca e porosa é formada (OZKAN *et al.*, 2019; ZUIDAM; NEDOVIC, 2007).

3.3.2.1. Emulsões

Emulsões são dispersões coloidais formadas por dois líquidos imiscíveis, dos quais um deles está disperso como partículas esféricas (gotículas) no outro. A indústria de alimentos utiliza as emulsões, com bastante frequência, para o desenvolvimento de produtos. Uma das emulsões mais comuns é a emulsão óleo-em-água (O/A), com o óleo sendo considerado a fase dispersa e a água a fase dispersante (GHARSALLAOUI *et al.*, 2007).

As emulsões podem ser classificadas de acordo com o diâmetro das gotas, de modo que as macroemulsões apresentam tamanho variando de 0,1 a 100 μm , as nanoemulsões variando entre 20 e 100 nm e as microemulsões variando entre 5 e 50 nm. As macroemulsões são termodinamicamente instáveis e tendem a ser opticamente túrbidas ou opacas, uma vez que o comprimento de onda apresenta tamanho próximo ao da gota e dispersa fortemente a luz (MCCLEMENTS, 2010).

O processo de homogeneização de dois líquidos imiscíveis para se obter emulsões é denominado emulsificação. Esse processo tem por objetivo principal a redução do tamanho dos glóbulos de gordura a fim de reduzir os mecanismos de instabilidade próprios das emulsões. Existem diversas formas de homogeneização, as quais se diferenciam pelo nível de energia empregado às dispersões. Dentre elas, é possível citar o uso de homogeneizador de alta-pressão, ultrassom, rotor-estator e microfluidizador. A estabilidade e as propriedades das emulsões dependem do método de emulsificação, das condições de operação do homogeneizador e do tipo/proporção de emulsificante em relação à quantidade de óleo adicionado (SHISHIR *et al.*, 2018b).

A obtenção de emulsões cineticamente estáveis por determinado tempo pode ser alcançada pelo uso de estabilizantes, os quais podem ser classificados em emulsificantes e modificadores de textura, de acordo com suas propriedades tecnológicas. Os emulsificantes apresentam atividade de superfície e reduzem a tensão interfacial, enquanto os modificadores de textura podem aumentar a viscosidade do sistema, desacelerando o movimento das gotículas. Como resultado do uso dos estabilizantes, é possível reduzir fenômenos de instabilidade típicos de emulsões alimentícias (MCCLEMENTS, 2007)

Ainda de acordo com MCCLEMENTS (2007), a estabilidade é referida como a habilidade da emulsão em resistir às mudanças em suas propriedades físico-químicas ao longo do tempo. Em geral, a instabilidade está associada aos mecanismos físico-químicos de cremação, sedimentação, floculação e coalescência. Cremação e sedimentação são processos de separação gravitacional relacionados ao movimento das partículas por diferença de densidade.

A floculação ocorre quando duas ou mais gotículas se agregam, de modo que cada uma mantém sua integridade física inicial. A coalescência, por sua vez, é tida como a fusão de duas ou mais gotículas para formação de uma gota maior. Baixo nível de agregação pode resultar em coalescência e, em seguida, em cremação. Por outro lado, alto nível de agregação pode resultar no fenômeno de cremação diretamente (DAMODARAN; PARKIN, 2019).

Além do método de homogeneização e do uso de estabilizantes, outros parâmetros que dizem respeito à emulsão devem ser considerados para se alcançar uma estabilidade adequada e um processo de encapsulação eficiente. Dentre esses parâmetros, podemos citar a concentração total de sólidos, a viscosidade, o tamanho das gotículas e a carga elétrica das partículas (JAFARI *et al.*, 2008).

3.3.2.2. Material de parede e Ativo

Os materiais de parede para encapsulação, utilizados na área de alimentos, são normalmente polímeros naturais ou sintéticos. Dentre as diversas opções de materiais de revestimento, destacam-se as gomas, o amido nativo, os amidos modificados (como a maltodextrina), as proteínas e os lipídeos. A escolha de determinado material encapsulante pode garantir não só a formação de uma emulsão com maior estabilidade, como também permitir a produção de partículas com alta eficiência de encapsulação e estáveis durante o armazenamento (SHISHIR *et al.*, 2018b).

As propriedades dos materiais de parede, tais como solubilidade, peso molecular, temperatura de transição vítrea, cristalinidade, difusibilidade, capacidade de formar filmes, propriedade estabilizante e custo devem ser o eixo norteador da escolha de determinado material de revestimento (GHARSALLAOUI *et al.*, 2007). Em geral, os materiais de parede devem apresentar boa solubilidade em água, capacidade emulsificante, habilidade de formar filmes, baixa viscosidade nas proporções normalmente utilizadas e baixo custo (REINECCIUS, 2004).

Além das propriedades dos materiais encapsulantes, certos cuidados também devem ser tomados ao escolher o ativo que se deseja encapsular. Um dos fatores a se considerar é o peso molecular do material encapsulado, o qual representa o tamanho da molécula e pode influenciar na secagem do material. Outro aspecto importante é a concentração do material do núcleo em relação às quantidades de solvente e de material de parede. Em geral, existe uma proporção “ótima” entre eles que garante a formação de emulsões mais estáveis, além de boa eficiência de encapsulação e redução do teor de óleo superficial das partículas produzidas (JAFARI *et al.*, 2008).

A eficiência de encapsulação é uma forma de se quantificar o teor de óleo que, de fato, encontra-se localizado mais internamente às partículas. Esse parâmetro traduz as escolhas relacionadas à emulsão (composição e preparo) e ao processo de secagem. Em contrapartida, o óleo não encapsulado está localizado mais superficialmente e sua presença pode modificar as propriedades tecnológicas das partículas obtidas (p. ex., solubilidade, higroscopicidade e molhabilidade), uma vez que esse material apresenta caráter hidrofóbico. Além disso, este óleo está mais sujeito aos fatores externos, os quais podem promover mais rapidamente a oxidação lipídica (BOTREL *et al.*, 2014; GHARSALLAOUI *et al.*, 2007; MATTOS, 2012).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. MATERIAL

O óleo de farelo de arroz prensado e refinado fisicamente foi fornecido pela Helmut Tessmann Nutri[®] (Camaquã, Rio Grande do Sul, Brasil). A farinha de arroz extra fina (≥ 90 % em amido) foi fornecida pela Glúten Free Alimentos[®] (Jundiaí, São Paulo, Brasil) e o concentrado protéico de arroz (≥ 80 % em proteína) foi adquirido no comércio varejista, sendo de procedência da Jinnong Biotechnology[®] (Província de Wuxi Jiangsu, China). A goma arábica foi adquirida da Sinergia Científica[®] (Campinas, São Paulo, Brasil). O padrão analítico α -tocoferol (≥ 95 % de pureza) é da estadunidense Sigma-Aldrich[®] e os demais materiais e reagentes são todos de grau analítico.

4.2. MÉTODOS

O Anexo I (página 112) apresenta o diagrama de fluxo das etapas que foram desenvolvidas no presente trabalho.

4.2.1. Caracterização dos Materiais

4.2.1.1. Óleo de Farelo de Arroz

4.2.1.1.1. Características Físico-Químicas

A partir de experimentos em triplicata e de acordo com as metodologias oficiais estabelecidas pelo Instituto Adolfo Lutz (São Paulo, Brasil), as seguintes propriedades físico-químicas do óleo de farelo de arroz foram avaliadas: índice de acidez (325-IV), acidez em ácido oleico (325-IV), umidade (334-IV) e índice de peróxido por titulação (326-IV).

A matéria insaponificável foi determinada de acordo com metodologia adaptada de PESTANA (2007). Para tanto, pesou-se 5 g de óleo e adicionou-se 60 mL de KOH alcoólico (50 mL etanol + 10 mL de solução de KOH preparada a partir de 15 g de KOH e 10 mL água destilada). A mistura foi agitada periodicamente durante 1 hora e deixada em repouso ao abrigo de luz (*over night*). Em seguida, transferiu-se a mistura para funil de separação e adicionou-se 80 mL de água e 80 mL de éter de petróleo. Então, agitou-se por 1 min e deixou em repouso até separação das fases. Após, transferiu-se a fase inferior (fase

aquosa) para outro funil e adicionou-se 40 mL de éter de petróleo. Na fase etérea, por sua vez, adicionou-se 40 mL de água. Ambas as fases etéreas foram coletadas em Erlenmeyer previamente tarado e seguiu-se para evaporação do solvente em banho-maria a 60 °C. O resíduo final foi pesado e considerado como a matéria insaponificável.

4.2.1.1.2. Identificação e Quantificação de Ácidos Graxos

Primeiramente, o óleo de farelo de arroz foi esterificado de acordo com metodologia de HARTMAN (1973). Em seguida, a amostra foi injetada em cromatógrafo a gás Agilent® modelo HP6890 equipado com detector seletivo de massas Agilent® modelo HP 5975 e coluna capilar HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Os cromatogramas foram interpretados com auxílio do *software* GC/MSD e a biblioteca NIST-11. Condições de operação: temperaturas de 220 °C para injetor e 270 °C para detector; taxa de aquecimento de 10 °C/min até 220 °C (30 min); e o gás hélio foi utilizado como gás de arraste na vazão de 1 mL/min.

4.2.1.1.3. Identificação e Quantificação de γ -orizanol e α -tocoferol

A identificação e quantificação de γ -orizanol foi realizada, em triplicata, a partir de espectrofotometria com leitura em 315 nm em cubeta de quartzo (raio óptico de 1 cm). O experimento foi realizado de acordo com a metodologia proposta no CODEX STAN 210-1999 (AOCS Cd 5-40-97). O conteúdo de γ -orizanol foi determinado a partir da Equação 1:

$$\gamma - orizanol (\%) = 25 \times \left(\frac{1}{P}\right) \cdot A \cdot \left(\frac{1}{E}\right) \quad (1)$$

sendo: P = massa da amostra (g); A = extinção (absorbância) da solução; E = extinção específica ($E_{1\text{cm}}^{1\%} = 359$).

A identificação e quantificação de α -tocoferol foi realizada a partir de metodologia proposta pela INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC 2432, 1987). Para tanto, utilizou-se de Sistema de Cromatografia a Líquido de Alta Eficiência (CLAE) com padrão analítico de α -tocoferol de alta pureza $\geq 95\%$ (Sigma Aldrich, EUA). Foi utilizada coluna analítica de CLAE (250 mm x 4 mm) empacotada com micropartículas de sílica de 5 µm e espectrofotômetro UV/VIS (ajustado em 292 nm). A fase móvel foi constituída de n-hexano-isopropanol (99,5 : 0,5) com fluxo de 1 mL/min e, para quantificação do antioxidante, foi construída curva analítica a partir de solução estoque de α -tocoferol padrão.

4.2.1.2. Materiais de Parede

4.2.1.2.1. Solubilidade em Água destilada

A solubilidade em água destilada foi determinada de acordo com metodologia adaptada (EASTMAN; MOORE, 1984; LING; OUYANG; WANG, 2019a). Para tanto, 1 g de amostra foi adicionado a Becker contendo 100 mL de água destilada ($T = 25^{\circ}\text{C}$) e mantido sob agitação magnética a 1500 rpm por 30 min. Em seguida, a amostra foi centrifugada em centrífuga CIENTEC 5500D a 3000 g por 10 min. Por fim, 25 mL do sobrenadante foram recolhidos, transferidos para Placas de Petri e imediatamente levados à estufa (105°C) para secagem até peso constatante. A solubilidade em água foi calculada percentualmente a partir da Equação 2:

$$SA (\%) = \left[4 \cdot \frac{m_{\text{sólidos solúveis}}}{m_{\text{inicial}}} \right] \cdot (100) \quad (2)$$

sendo: $m_{\text{sólidos solúveis}}$ = massa da amostra após secagem em estufa; m_{inicial} = massa inicial da amostra.

4.2.1.2.2. Índices de Absorção de Água e de Óleo

O índice de absorção de água e o índice de absorção de óleo foram determinados de acordo com metodologia descrita por LING, OUYANG, WANG (2019b). Para tanto, amostras de 0,5 g foram suspensas em 10 mL de água destilada e em 10 mL de óleo de farelo de arroz em tubos de ensaio de pesos conhecidos. Cada amostra foi mantida sob agitação em vórtex por 5 min em temperatura ambiente (25°C). Em seguida, as amostras foram centrifugadas em centrífuga CIENTEC 5500D a 3000 g por 5 min e o excesso de água e de óleo foram drenados. Os índices de absorção de água (IAA) e de óleo (IAO) foram calculados a partir da Equação 3:

$$IAA \text{ ou } IAO \left(\frac{g_{\text{óleo ou água}}}{g_{\text{matéria seca}}} \right) = \frac{m_3 - m_2 - m_1}{m_1} \quad (3)$$

sendo: m_3 = massa (tubo de ensaio + matéria úmida pós drenagem); m_2 = massa do tubo de ensaio; m_1 = massa de matéria seca.

4.2.2. Produção e Caracterização das Emulsões

4.2.2.1. Planejamento das Emulsões

A partir de testes preliminares, as formulações foram desenvolvidas com diferentes proporções dos materiais de parede, utilizando-se uma concentração de sólidos totais (goma arábica, farinha, proteína e óleo de arroz) fixada em 30 % m/v.

Quatro formulações foram propostas com a goma arábica sendo a matriz de revestimento base. Optou-se por essa goma por ser um hidrocolóide de superfície ativa, apresentando boa propriedade emulsificante (DICKINSON, 2003). Quimicamente, a goma arábica é formada por uma mistura de três frações: polissacarídeo arabinogalactano (88 %), polissacarídeo conjugado com proteínas (10 %) e uma fração de glicoproteínas (2 %) (ATGIÉ *et al.*, 2019). Utilizou-se, também, a proteína e a farinha de arroz como materiais de parede coadjuvantes com função tecnológica, uma vez que podem exercer efeito estabilizante do tipo emulsificante e modificador de textura, respectivamente.

Além disso, foram adicionados surfactantes não-iônicos de pequenas moléculas (Tween 80[®] e Span 80[®]), os quais têm a capacidade de reduzir mais rapidamente a tensão interfacial, devido à maior velocidade de migração para a interface (DAMODARAM; PARKIN, 2019). Combinou-se as quantidades desses surfactantes de modo a promover não só uma melhoria na estabilidade, como também para alcançar um valor de EHL de emulsão O/A. Assim, utilizou-se concentração máxima combinada de 1 g/100 mL, valor considerado compatível com a área de alimentos de acordo com a RDC N° 239, de 26 de Julho de 2018, a qual estabelece os aditivos alimentares e os coadjuvantes tecnológicos autorizados.

A Tabela 3 apresenta as diferentes formulações propostas (g/100 ml) com as respectivas quantidades mássicas de cada componente. As quantidades de óleo de arroz e de surfactantes não-iônicos foram mantidas constantes em todas as amostras.

Tabela 3. Formulações das emulsões a serem atomizadas (g/100 mL).

Composição	F1 (GA)	F2 (GA/FA/PA)	F3 (GA/FA)	F4 (GA/PA)
Goma arábica	25,00	22,50	22,50	22,50
Farinha de Arroz	0,00	1,25	2,50	0,00
Proteína de Arroz	0,00	1,25	0,00	2,50
Óleo de Arroz	5,00	5,00	5,00	5,00
Tween 80 [®]	0,65	0,65	0,65	0,65
Span 80 [®]	0,35	0,35	0,35	0,35

GA: Goma Arábica; FA: Farinha de Arroz; PA: Proteína de Arroz.

4.2.2.2. Preparo das Emulsões O/A

De acordo com as proporções estabelecidas, a goma arábica e a água destilada foram mantidas sob agitação durante 12 horas para hidratação do hidrocolóide. Em seguida, foi adicionado o Tween 80[®] à solução de goma arábica (fase aquosa). Paralelamente, pesou-se o óleo de arroz em Bécker e adicionou-se o Span 80[®] (fase oleosa). Posteriormente, em chapas aquecedoras magnéticas foram agitadas e aquecidas, separadamente, as fases oleosa e aquosa até temperaturas de 70°C e 75°C, respectivamente. Em seguida, em um modelo de inversão de fases, adicionou-se lentamente a fase aquosa na fase oleosa sob agitação. Assim, obteve-se uma pré-emulsão (PINTON; BULHÕES, 2015; ZANIN *et al.*, 2002).

Em seguida, promoveu-se a homogeneização das pré-emulsões em duas etapas sob diferentes temperaturas – para todos os tratamentos. Para tanto, utilizou-se de dispersor rotor estator modelo IKA T 25 digital ULTRA-TURRAX[®]. A metodologia de emulsificação foi determinada a partir dos seguintes critérios: testes preliminares de estabilidade, no qual monitorou-se visualmente a desestabilização das emulsões; aspectos tecnológicos relacionados às matérias-primas, como as possibilidades de gelatinização do amido e de desnaturação proteica; e tempo de atomização, o qual poderia desencadear fenômeno oxidativo caso a atomização da emulsão ocorresse em temperatura elevada e constante.

O processo de obtenção da emulsão que contém todos os materiais de parede (caso geral) ocorreu da seguinte forma: obtenção da pré-emulsão de GA por inversão de fases a 70 – 75 °C; resfriamento da pré-emulsão de GA até 50 °C; adição da farinha de arroz; homogeneização a 22000 rpm por 60 s; resfriamento da pré-emulsão GA/FA até 25 °C; adição de proteína de arroz; homogeneização a 22000 rpm por 60 s; obtenção da emulsão

GA/FA/PA. A depender dos materiais de parede integrantes das demais emulsões, a etapa de adição era desconsiderada. Assim, seguia-se diretamente para a respectiva etapa de homogeneização.

4.2.2.3. Tamanho e Distribuição do Tamanho das Gotas

O tamanho e a distribuição do tamanho das gotas foram determinados em equipamento Mastersizer® 2000 Malvern (Malvern, Reino Unido), o qual utiliza o método de difração a laser para determinação dos tamanhos. O tamanho médio das gotas, calculado com base no Diâmetro Médio de Sauter ($D_{3,2}$), foi obtido a partir da Equação 4:

$$D_{3,2} (\mu m) = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^2} \quad (4)$$

onde: n_i é o número de partículas com diâmetro d_i ;

4.2.2.4. Índice de Cremeação

A estabilidade macroscópica das emulsões foi determinada, em triplicata, através do teste em proveta, o qual permite visualizar e medir a separação de fases no período de 24 horas. Para tanto, alíquotas de 25 mL das emulsões recém-preparadas foram transferidas para provetas graduadas de 50 mL. As provetas foram estocadas seladas, ao abrigo de luz e em temperatura ambiente (25 °C), sendo o Índice de Cremeação (IC) calculado pela Equação 5, com base na fase cremeada.

$$IC (\%) = \frac{H}{H_0} \times 100 \quad (5)$$

onde: H é a altura da fase cremeada em $t = 24$ h e H_0 é a altura da emulsão em $t = 0$ h.

4.2.2.5. Potencial Zeta

Para determinação da magnitude de interação entre as partículas que compõem a emulsão foi determinado o potencial zeta (ζ), o qual funciona como um potencial indicador da estabilidade de dispersões. Para tanto, preparou-se 1000 μ L de dispersão (10 μ L de emulsão + 990 μ L de água deionizada) e determinou-se a carga superficial em equipamento Zetasizer® Nano ZS90 (Malvern, Reino Unido). O experimento foi realizado em triplicata.

O potencial zeta é compreendido como o potencial elétrico no plano de cisalhamento, sendo definido como a distância da superfície da gota abaixo da qual os contra-íons permanecem fortemente ligados quando a gota se move em um campo elétrico (MCCLEMENTS, 2010). O plano de cisalhamento também pode ser entendido como o plano limítrofe entre a Camada de Stern e a Camada Difusa.

4.2.2.6. Turbidimetria Dinâmica

O objetivo desta análise foi identificar e comparar fenômenos de desestabilização das emulsões que se intensificam com o decorrer do tempo. Para tanto, 20 mL de cada emulsão foram submetidos à leitura em equipamento Turbiscan LAB[®] Expert Formulacion (L'Union, França). O acompanhamento da estabilidade foi realizado durante 1 hora, com marcações em intervalos de 12 minutos, resultando em gráficos de retroespalhamento de luz (%) em função da altura da célula (mm) e de desestabilização cinética global.

4.2.3. Produção e Caracterização das Micropartículas

4.2.3.1. Microencapsulação por *Spray Drying*

As micropartículas de óleo de farelo de arroz foram obtidas em equipamento Mini Spray Dryer B-290 Buchi[®] com bico atomizador duplo fluido de 0,5 mm de diâmetro. Os parâmetros de operação estabelecidos foram: temperatura de entrada de ar de 180 °C, temperatura de saída de ar de 105 °C ± 5 °C, vazão de alimentação da emulsão de 5 mL/min, vazão de ar para atomização de 600 L/h e vazão de ar de secagem 30 m³/h.

4.2.3.2. Extrações dos Óleos Superficial e Total

Para extração do óleo superficial presente nas partículas foi utilizada metodologia descrita por BAE e LEE (2008) com modificações. Inicialmente, 30 mL de hexano foram adicionados em uma amostra de 2 g de partículas e, posteriormente, agitados magneticamente em baixa intensidade por 5 minutos. Em seguida, a mistura foi filtrada a vácuo em papel-filtro Whatman nº 1 e o filtrado foi colocado em balão de fundo redondo para rotaevaporação sob vácuo. O óleo remanescente da evaporação do solvente foi pesado e considerado como óleo superficial (OS), sendo expresso em porcentagem a partir da massa de partícula utilizada para esse ensaio. O experimento foi realizado em triplicata.

Para extração do óleo total, utilizou-se metodologia proposta por YILDIZ *et al.* (2018). Assim, primeiramente, adicionou-se 20 mL de água destilada (60 °C) em 2 g de amostra, submetendo a mistura à agitação magnética por 10 minutos. Após a suspensão do material, adicionou-se 80 mL de n-hexano-isopropanol (3:1) e agitou-se novamente por 15 minutos. Em seguida, transferiu-se toda a dispersão para funil de separação e recolheu-se o sobrenadante orgânico, o qual foi rotaevaporado. O óleo remanescente foi pesado e considerado como óleo total (OT). Por fim, o óleo total foi expresso em porcentagem a partir da massa de partícula utilizada para esse ensaio. O experimento foi realizado em triplicata.

O óleo encapsulado (OE) foi considerado como a diferença entre o óleo total e o óleo superficial.

4.2.3.3. Retenção de Óleo e Eficiência de Encapsulação

A partir dos valores obtidos em 4.2.3.2., dois parâmetros importantes foram determinados: a retenção de óleo e a eficiência de encapsulação. A retenção de óleo baseia-se na quantidade de óleo que foi carregada para as partículas após o processamento, independente da localização do óleo (interna ou externamente às partículas). Esse parâmetro indica a perda de ativo que ocorre durante o processamento, sendo calculado a partir da Equação 6:

$$RO (\%) = \frac{OT}{OAE} \cdot 100 \quad (6)$$

onde: OT é o óleo total recuperado e OAE é o óleo inicialmente adicionado à emulsão.

Por outro lado, a eficiência de encapsulação é tradicionalmente obtida pela Equação 7:

$$EE (\%) = \frac{OT - OS}{OT} \cdot 100 \quad (7)$$

onde: OT é o óleo total recuperado e OS é o óleo superficial.

Entretanto, a eficiência de encapsulação, de maneira ampla, deve considerar aspectos do processamento, como as perdas de óleo que podem ocorrer durante a secagem por atomização. Dessa forma, a eficiência de encapsulação global do processo foi calculada utilizando-se da relação entre o óleo encapsulado e o óleo inicialmente adicionado à emulsão. A Equação 8 apresenta a Eficiência de Encapsulação Global (EEG).

$$EEG (\%) = \frac{(OT - OS)}{OAE} = \frac{OE}{OAE} \quad (8)$$

onde: OE é o óleo encapsulado e OAE é o óleo inicialmente adicionado à emulsão.

4.2.3.4. Umidade e Atividade de Água

A partir de 1 g de amostra, a umidade foi determinada por dessecação direta em estufa a 105 °C até peso constante, sendo calculada percentualmente por diferença de massa. A atividade de água foi determinada a 25 °C em higrômetro digital Aqualab® Modelo 3TE. Ambos os ensaios foram realizados em triplicata.

4.2.3.5. Tamanho e Distribuição do Tamanho das Partículas

O tamanho e a distribuição do tamanho das partículas foram determinados em equipamento Horiba® modelo LV 950-V2 (Quioto, Japão). O tamanho médio, expresso como Diâmetro Médio de Brouckere ($D_{4,3}$), e a polidispersidade da distribuição, expressa como *span*, foram calculadas a partir das Equações 9 e 10.

$$D_{4,3} (\mu m) = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^4}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3} \quad (9)$$

$$span = \frac{d_{0,9} - d_{0,1}}{d_{0,5}} \quad (10)$$

onde: n_i é o número de partículas com diâmetro d_i ; $d_{0,9}$, $d_{0,1}$ e $d_{0,5}$ representam o diâmetro da distribuição acumulada de 90, 10 e 50% do total de partículas, respectivamente.

4.2.3.6. Densidades e Porosidade

Para a densidade aparente compactada, também conhecida como densidade do leito de partículas, 2 g de sólidos foram transferidos para uma proveta de 25 mL. A massa foi acomodada de forma a ocupar o volume do cilindro sem deixar espaços aparentes. Para isso, foi necessário bater a proveta em superfície lisa até não se observar mais variação de volume. Após essa etapa, a densidade aparente compactada foi calculada através da relação entre a massa das partículas e o volume ocupado pelas mesmas. Esse parâmetro considera os espaços existentes entre as partículas.

A densidade real (ou absoluta), que considera apenas a massa e o volume ocupado por cada partícula, foi determinada a 25 °C em picnômetro de gás hélio automático AccuPyc 1330 V2.02 modelo 2399 (Norcross, USA). Os experimentos para ambas as densidades foram realizados em triplicata. A porosidade do leito, por sua vez, foi calculada através da relação entre a densidade do leito e a densidade real das partículas, a partir da Equação 11:

$$\varepsilon (\%) = \left(1 - \frac{\rho_l}{\rho_r}\right) \cdot 100 \quad (11)$$

onde: ε é a porosidade do material, ρ_l é a densidade do leito de partículas e ρ_r é a densidade real (FERRARI, 2012).

4.2.3.7. Molhabilidade e Higroscopicidade

A partir de experimentos em triplicata, a molhabilidade e a higroscopicidade foram avaliadas. A molhabilidade foi determinada através do teste de molhamento estático, no qual avaliou-se o tempo necessário para que 1 g de partícula desaparecesse da superfície de um Bécker contendo 100 mL de água destilada (FUCHS *et al.*, 2006).

Para avaliar a higroscopicidade, amostras contendo 2 g de partículas foram uniformemente espalhadas sobre Placas de Petri e colocadas em Câmara Climática Tecna[®] TE4001 com controle de temperatura e umidade (25 °C e 75 % UR) durante uma semana (CAI; CORKE, 2000). Em seguida, as amostras foram pesadas e a higroscopicidade foi determinada percentualmente em base seca (g de água adsorvida / 100g de sólido).

4.2.3.8. Solubilidade em Água destilada

Para avaliação da solubilidade das partículas utilizou-se metodologia proposta por CANO-CHAUCA *et al.* (2005). Nesta metodologia, para cada tratamento, 3 tubos Falcon contendo cada um 100 mL de água destilada e 1 g de amostra foram agitados vigorosamente em vórtex por 5 min. Em seguida, cada dispersão foi transferida para tubo apropriado e centrifugada a 3000 g por 5 min. Logo após, alíquotas de 25 mL dos sobrenadantes foram retiradas e transferidas para Placas de Petri. Por fim, as amostra foram introduzidas em estufa a 105 °C para secagem do material até peso constante, sendo a solubilidade final calculada por diferença de massa (%).

4.2.3.9. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Com o objetivo de verificar a existência de interações entre os componentes das partículas (em decorrência do processo de atomização), assim como caracterizar os materiais através de grupamentos químicos específicos, utilizou-se a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier. Para isso, não só as matérias-primas (óleo, goma arábica, proteína e farinha de arroz), como também as quatro diferentes partículas foram analisadas em equipamento Jasco FT/IR-6100 (USA). Os resultados foram expressos graficamente em reflectância total atenuada (%) em função do número de onda (cm^{-1}), sendo realizadas 100 varreduras variando entre 550 e 4000 cm^{-1} no modo ATR (resolução 4,0 cm^{-1}).

4.2.3.10. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para avaliação da morfologia das partículas utilizou-se Microscópio Eletrônico de Varredura. Para tanto, as amostras foram fixadas em porta espécimes metálicos (*stubs*) utilizando fita de carbono dupla face. Em seguida, em equipamento Sputter BAL-TEC modelo Balzers SCD050, ocorreu o processo de deposição a vácuo de íons ouro (*sputtering*) sob as amostras, com recobrimento durante 150 s. Após a metalização, as partículas foram observadas em equipamento JEOL[®] modelo JSM 5800LV (Massachusetts, USA) que operou sob tensão de 10 kV e corrente de 60 pA.

4.2.4. Estudo de Estabilidade Oxidativa Acelerado

A partir da hipótese de que partículas sólidas carregadas de óleos vegetais são menos susceptíveis à oxidação quando comparadas ao óleo livre, propôs-se o estudo do processo de rancidez oxidativa em duas etapas: avaliação da formação de produtos de oxidação primários, conhecidos genericamente como peróxidos, e avaliação da formação de um dos produtos de oxidação secundários, o hexanal.

4.2.4.1. Índice de Peróxido

De acordo com AHN *et al.* (2008), a vida de prateleira de óleos comestíveis pode ser predizida por testes acelerados conduzidos em altas temperaturas como, por exemplo, o teste em estufa a 60 °C.

Diante disso, inicialmente, o óleo livre e as amostras na forma de partículas foram alocadas em frascos de vidro e fechadas hermeticamente com tampa *flip off* através do uso de

recrave rosca. Para o tratamento “óleo livre”, a quantidade de óleo armazenada em cada um dos três recipientes foi de 0,5 g, enquanto para as partículas, a quantidade de pó armazenada respeitou a quantidade de óleo total presente em cada formulação, de forma a garantir a presença de 0,5 g de óleo, por recipiente, na forma de partícula. Utilizou-se frascos de 10 mL para o óleo livre e de 15 mL para os pós, de modo que o volume do espaço confinado (preenchido com ar) fosse bem semelhante entre os tratamentos. Em seguida, os recipientes foram armazenados em estufa a 60 °C durante 8 semanas e, uma vez por semana, eram retirados para quantificação de peróxido, de acordo com a metodologia estabelecida em 4.2.1.1.1. Para as amostras na forma de partículas foi necessário, primeiramente, a remoção do óleo total utilizando-se da metodologia proposta em 4.2.3.2.

4.2.4.2. Monitoramento da Produção de Hexanal

Foi adotada a mesma metodologia de armazenamento de amostras proposta para o experimento do índice de peróxido, contudo as amostras foram armazenadas durante 9 semanas (60 °C). A partir da 1ª semana e, em intervalos de 14 dias, o *headspace* das amostras eram injetados (1 mL) em cromatógrafo à gás Agilent® modelo HP6890 equipado com detector seletivo de massas Agilent® modelo HP 5975 e coluna capilar HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Os cromatogramas foram interpretados com auxílio do software GC/MSD e da biblioteca NIST-11. Condições de operação: modo split 1:40, temperaturas de 220 °C para injetor e 250 °C para detector; temperatura inicial da coluna de 35 °C; taxa de aquecimento de 3 °C/min até 150 °C (2 min). O gás hélio foi utilizado como gás de arraste na vazão de 1 mL/min. Essa análise foi conduzida semi-analiticamente com direcionamento para o monitoramento do hexanal.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) para verificar a existência de diferença significativa entre os tratamentos e ao Teste de Tukey para comparação de médias duas a duas. O *software* utilizado foi o MiniTab® versão 19.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1. Óleo de Farelo de Arroz

5.1.1.1. Características Físico-Químicas

As características físico-químicas do óleo de farelo de arroz foram determinadas assim que a matéria-prima foi recebida. Os valores médios para umidade, acidez em ácido oléico, índice de acidez, índice de peróxido e matéria insaponificável estão disponíveis na Tabela 4.

Tabela 4. Valores médios obtidos para as características físico-químicas do óleo de arroz.

Característica Físico-Química	Resultado
Umidade (%)	0,11
Acidez em ácido oléico (%)	1,64
Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)	3,26
Índice de Peróxido (meq/Kg óleo)	2,68
Matéria Insaponificável (%)	2,51

A Resolução de Diretoria Colegiada N° 481, de 15 Março de 2021 e a Instrução Normativa N° 87, de 15 de Março de 2021 (publicado no DOU N° 51, de 17 de Março de 2021) são as responsáveis por dispor sobre os requisitos sanitários para óleos e gorduras vegetais e por estabelecer a lista de espécie vegetais autorizadas, bem como suas designações, composição em ácidos graxos e valores máximos de acidez e de índice de peróxido para óleos e gorduras vegetais. Essa nova legislação é importante porque retoma aspectos específicos de diversos óleos vegetais, os quais tinham sido relegados na RDC N° 270, de 22 de setembro de 2005 (agora extinta), publicada no Diário Oficial da União n° 184, de 23 de setembro de 2005, Seção 1, pág.372.

De acordo com essa nova legislação, o valor máximo de acidez para óleos refinados é de 0,6 mg KOH/g. Dessa forma, de acordo com o resultado obtido para o óleo de farelo de arroz (Tabela 4), observa-se que essa matéria-prima apresentou acidez maior do que a máxima estipulada, muito provavelmente devido ao refino físico pelo qual esse óleo foi submetido, não sendo capaz de remover substancialmente os ácidos graxos livres.

BRUSCATTO (2008), em seu estudo intitulado ‘Estabilidade de biofenóis no óleo de arroz submetido ao aquecimento em diferentes temperaturas’, observou valor de acidez maior do que o permitido para óleo de arroz refinado fisicamente (acidez em ácido oleico de 1,10 %) demonstrando, também, a influência do tipo de refino para o valor desse parâmetro. Além disso, o autor verificou valor de 2,62 % para matéria insaponificável. No presente estudo, obteve-se valores de 1,64 % para acidez em ácido oléico e 2,51 % para matéria insaponificável, aproximando-se dos resultados obtido pelo autor.

A acidez em ácido oleico e o índice de acidez estão associados ao processo de rancidez hidrolítica (enzimática ou não) dos triglicerídeos, os quais resultam na produção de ácidos graxos livres. No caso específico do óleo de farelo de arroz, o maior problema reside no farelo de arroz, que é a matéria-prima para obtenção do óleo. Assim, quando o farelo é removido do cereal, deve-se prontamente promover sua estabilização pois, do contrário, as enzimas rapidamente promoverão a degradação lipídica dos glicerídeos, ocasionando aumento no teor de ácidos graxos livres e aumento nos índices de acidez (ZULLAIKAH *et al.*, 2005).

Em relação ao índice de peróxido, obteve-se valor de 2,68 meq/Kg para o óleo de farelo de arroz, estando dentro do limite estabelecido pela legislação para óleos refinados física ou quimicamente (≤ 10 meq/Kg). PESTANA (2007), ao estudar a qualidade do óleo de arroz durante o processo de refino, verificou redução do índice de peróxido de 8,54 no óleo bruto para 0,28 meq/Kg após a etapa de desodorização. O índice de peróxido correlaciona-se ao estado oxidativo do óleo indicando, em alguns casos, possíveis alterações de sabor e aroma decorrentes da produção de compostos de baixo peso molecular.

Em relação à umidade, obteve-se valor de de 0,11 %, próximo ao observado por LÜDTKE (2016), que avaliou a umidade em óleo de farelo de arroz clarificado (0,13 %). O conteúdo de água também está associado à rancidez hidrolítica, processo de degradação lipídica que ocorre na presença de água e enzimas. Dessa maneira, torna-se relevante a determinação desse parâmetro e, tecnologicamente, a manutenção de valores baixos de umidade é uma das formas de se garantir a qualidade dos óleos vegetais (TOFANINI, 2004).

5.1.1.2. Composição em Ácidos Graxos

A Tabela 5 apresenta a porcentagem média relativa dos ácidos graxos que compõem o óleo de farelo de arroz utilizado no presente trabalho.

Tabela 5. Composição em ácidos graxos do óleo de farelo de arroz.

Ácido Graxo	Porcentagem (%)
C 14:0 – Ácido Mirístico	0,15
C 16:0 – Ácido Palmítico	20,43
C 16:1 – Ácido Palmitoléico	0,13
C 18:0 – Ácido Esteárico	2,09
C 18:1 – Ácido Oleico (ômega 9)	43,48
C 18:2 – Ácido Linoleico (ômega 6)	31,87
C 18:3 – Ácido α -Linolênico (ômega 3)	0,38
C 20:0 – Ácido Eicosanóico	0,83
C 20:1 – Ácido Eicosenóico	0,64

A composição e a proporção dos ácidos graxos estão de acordo com o estabelecido pela Instrução Normativa N° 87 (2021), que estabelece a composição dos constituintes graxos do óleo de arroz. De acordo com JESUS, GRIMALDI e HENSE (2010), a composição em ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados encontra-se na faixa de 18,80 – 25,30 %, 41,60 – 47,70 % e 30,60 – 36,40 %, respectivamente. Esses valores estão em consonância com os resultados observados no presente estudo.

Os ácido graxos encontrados em maior proporção no óleo de farelo de arroz foram os ácidos oleico (43,48 %), linoleico (31,87 %) e palmítico (20,43 %), os quais representam mais de 95 % dos triglicerídios. CAPELLINI (2013), ao estudar a extração de óleo de farelo de arroz utilizando solventes alcoólicos, encontrou valores de 20,36, 39,54, 33,82 e 0,49 % para os ácidos palmítico, oleico, linoleico e linolênico, respectivamente.

A porcentagem relativa de ácido graxo essencial linoleico e a presença de baixos teores do ácido graxo essencial α -linolênico são importantes do ponto de vista nutracêutico, uma vez que estudos comprovam os potenciais benefícios do consumo, em proporções adequadas, de ácidos graxos de natureza ômega 6 e ômega 3 para prevenção de doenças crônico-degenerativas (INNES; CALDER, 2018; MARANGONI *et al.*, 2020; SCHULZE *et al.*, 2020).

5.1.1.3. Teores de γ -orizanol e α -tocoferol

De acordo com a metodologia e a equação apresentada em 4.2.1.1.3, o teor médio de γ -orizanol no óleo de farelo de arroz foi de 1,75 %. Esse resultado confirma a importância do tipo de refino para manutenção da qualidade nutricional do óleo. Diferentemente do refino químico, o refino físico desse óleo permite a manutenção do conteúdo em orizanol, o qual pode variar desde 0,9 até 3,0 % (LERMA-GARCÍA *et al.*, 2009; PATEL; NAKI, 2004).

PAUCAR-MENACHO *et al.* (2007), ao determinarem o teor de γ -orizanol por CLAE, verificaram que o óleo de farelo de arroz refinado fisicamente em condições brandas foi capaz de reter mais de 90 % do orizanol em relação ao óleo bruto, atingindo valores por volta de 1 % e demonstrando, mais uma vez, a importância do método de refino.

Os cromatogramas das Figura 4 e 5 (detecção em 292 nm) referem-se ao padrão analítico α -tocoferol e ao óleo de farelo de arroz, respectivamente.

Figura 4. Cromatograma do padrão analítico α -tocoferol obtido por CLAE.

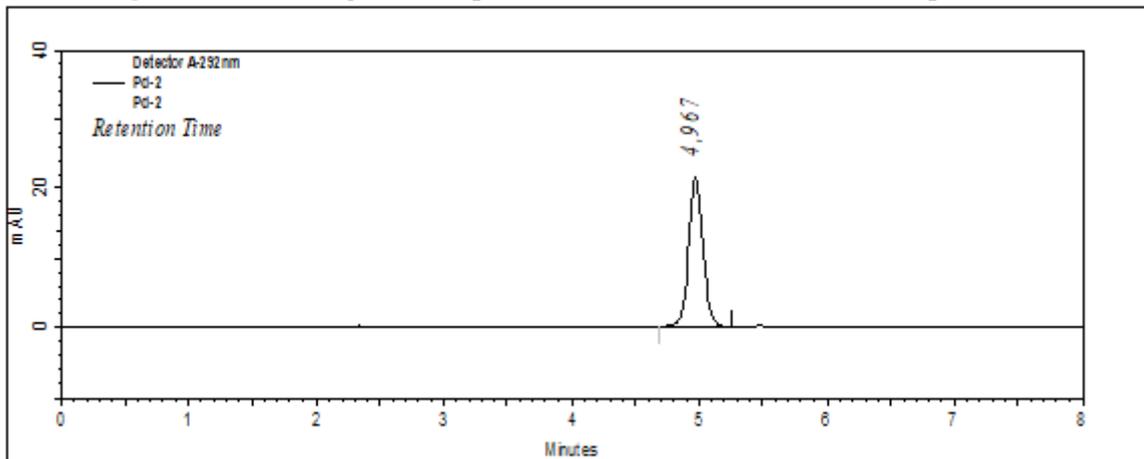
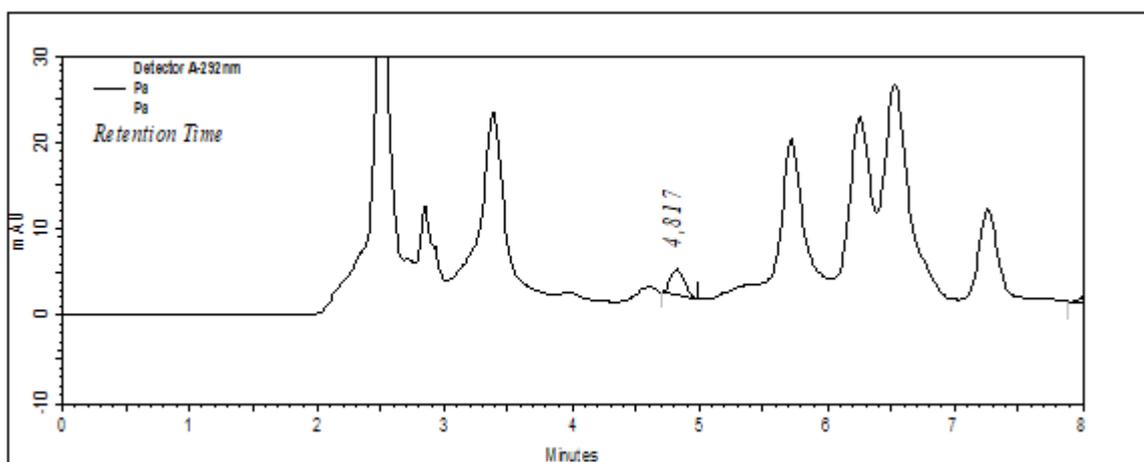


Figura 5. Cromatograma do óleo de farelo de arroz obtido por CLAE.



Em relação ao teor de α -tocoferol, a análise por CLAE retornou o valor de 0,33 mg de α -tocoferol/100 g de óleo. PESTANA (2007), ao avaliar a qualidade do óleo de arroz e do conteúdo de tocoferóis e orizanolis durante o processo de refino, encontrou valores entre 16,11 e 21,54 mg de α -tocoferol por 100 g de óleo a depender da etapa do refino. KUMAR *et al.* (2006), por outro lado, obtiveram valores entre 0,1 e 12,6 mg de α -tocoferol por 100 g de óleo a depender do pré-tratamento pelo qual foi submetido o farelo de arroz.

As concentrações dos componentes presentes na matéria insaponificável do óleo de arroz (e de outros óleos vegetais) podem variar tanto por fatores genéticos e ambientais, quanto pelo estado oxidativo e pelos diferentes métodos de processamento aplicados à matéria-prima. O tipo de refino utilizado (químico ou físico) é um dos fatores capazes de modificar qualitativa e quantitativamente os compostos bioativos presentes na matéria insaponificável (LERMA-GARCÍA *et al.*, 2009; LLOYD; SIEBENMORGEN; BEERS, 2000).

5.1.2. Materiais de Parede

5.1.2.1. Solubilidade em Água destilada

A goma arábica se solubilizou totalmente em água destilada nas condições estabelecidas. Para esse material, portanto, a solubilidade foi considerada igual a 100 %. Uma vez que a goma é formada majoritariamente por polissacarídeo arabinogalactano, composto principalmente por D-galactose e L-arabinose, ele apresenta numerosas ramificações contendo grupamentos hidroxila (- OH), os quais funcionam como “sítios” para ligações de H, podendo facilmente interagir com a água, o que resulta em alta solubilidade.

Com relação à proteína de arroz, verificou-se solubilidade média de 9,47 %. Os valores de solubilidades para proteínas variam bastante e estão associados ao pH do meio em que estão inseridas, aos métodos de obtenção/extração e à composição em termos das frações proteicas. Como abordado, as frações proteicas apresentam diferentes solubilidades, de modo que a albumina apresenta melhor solubilidade em água, enquanto a globulina, a prolamina e a glutenina apresentam-se mais solúveis em sais, álcool e álcali/ácido, respectivamente (FABIAN; JU, 2011).

A farinha de arroz apresentou solubilidade média de 2,26 %. Essa baixa solubilidade era de se esperar, uma vez que se trata majoritariamente de amido nativo, o qual apresenta baixa capacidade de interação com o solvente. Isso é resultado de interações entre as cadeias de amilopectina, resultando em estrutura molecular parcialmente ordenada e cristalina, que impede as ligações de hidrogênio entre o solvente e o amido, impossibilitando a solubilidade em água. Em alguns casos, interações entre cadeias externas de amilopectina e amilose podem levar à formação de estruturas dupla hélice que, também, resultam em domínios cristalinos (AMAGLIANI *et al.*, 2016; DAMODARAM; PARKIN, 2019; DONMEZ *et al.*, 2021).

A solubilidade é um parâmetro importante a se determinar quando se deseja utilizar proteínas e carboidratos com função tecnológica estabilizante de emulsões.

No caso das proteínas, é necessário que a fração que atuará como emulsificante seja solúvel, de modo que possa migrar para interface óleo-água, se adsorvendo e se desdobrando, o que permitirá a redução dos fenômenos de instabilidade, tais como a recoalescência (que ocorre durante a emulsificação) e a cremeação, floculação e coalescência (que ocorrem após a formação da emulsão). No caso dos amidos nativos, como a farinha de arroz, têm se buscado a modificação química ou física de modo a conferir maior solubilidade a esses materiais. Assim, torna-se mais provável que atuem como espessantes e modificadores de viscosidade, o que pode auxiliar na estabilização de emulsões através da desaceleração do movimento das gotículas de óleo (AMAGLIANI *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2008; SINGH; KAUR; MCCARTHY, 2007).

5.1.2.2. Índices de Absorção de Água e de Óleo

Como comentado, a goma arábica se solubilizou totalmente em água destilada. Assim, o índice de absorção de água não é aplicável para esse material ou pode ser considerado como igual a zero. FRANCISCO (2020), ao produzir partículas de d-limoneno verificou, a partir da mesma metodologia, que a maltodextrina apresenta índice de absorção de água tendendo a zero. Ele também relacionou esse fato à solubilidade do material em água destilada.

Para o índice de absorção de óleo, a goma arábica apresentou valor de 1,53 g óleo/g amostra. A Tabela 6 apresenta os valores médios dos índices de absorção de óleo (IAO) e de água (IAA) para os materiais de parede utilizados.

Tabela 6. Valores médios percentuais e desvios-padrão para os índices de absorção de óleo (IAO) e de água (IAA) dos materiais de parede.

Material de Parede	ÍNDICE (g.g ⁻¹)	
	Absorção de óleo	Absorção de água
Goma Arábica	1,53 ^a ± 0,10	-
Proteína de Arroz	1,63 ^a ± 0,11	2,14 ^a ± 0,13
Farinha de Arroz	1,26 ^b ± 0,12	1,34 ^b ± 0,09

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras (p < 0,05).

De acordo com a Tabela 6, a proteína de arroz apresentou valores de 2,14 g de água/g de amostra e 1,63 g de óleo/g de amostra para os índices de absorção de água e de óleo, respectivamente. De acordo com CAO *et al.* (2009), o índice de absorção de água sofre influência da matéria-prima da qual foi extraída a proteína de arroz. Esses autores encontraram IAA de 3,54 g.g⁻¹ para proteínas extraídas do farelo de arroz, 1,96 g.g⁻¹ para proteínas do arroz integral e 1,78 g.g⁻¹ para proteínas do arroz branco. Além disso, verificaram valores para o índice de absorção de água entre 2,60 e 3,80 g.g⁻¹ em proteínas extraídas do farelo de arroz estabilizado termicamente.

LING, OUYANG e WANG (2019a) encontraram resultado de 2,20 g.g⁻¹ para o índice de absorção de água da proteína isolada do farelo de arroz sem aquecimento por rádio frequência. Ainda, ao avaliarem o índice de absorção de óleo da mesma amostra, obtiveram valor de 3,50 g.g⁻¹. ZHAO *et al.* (2013) encontraram valores de IAO de 2,38 e 1,16 g.g⁻¹ para proteína isolada de arroz preparada a partir da técnica de *freeze drying* e *spray drying*, respectivamente.

Em relação às propriedades da farinha de arroz, os índices de absorção de água e de óleo calculado para esse material foi de 1,34 e 1,26 g.g⁻¹, respectivamente. VERDALET-GUZMÁN, MARTÍNEZ-ORTIZ e MARTÍNEZ-BUSTOS (2013), ao caracterizarem novas fontes derivadas de amido para fins de encapsulação, afirmaram que o amido de arroz nativo apresentou índice de absorção de água de 4,10 g.g⁻¹, resultado maior que o verificado no presente estudo.

O amido de arroz nativo não apresenta residuais lipídicos e proteicos consideráveis, diferente do que ocorre na farinha de arroz. Interações entre amilose e lipídeos impactam as propriedades e funcionalidades do amido, de modo que a complexação pode

resultar na redução de afinidade da água pelo material, reduzindo a capacidade de inchamento dos grânulos e reduzindo a absorção de água (AMAGLIANI *et al.*, 2016).

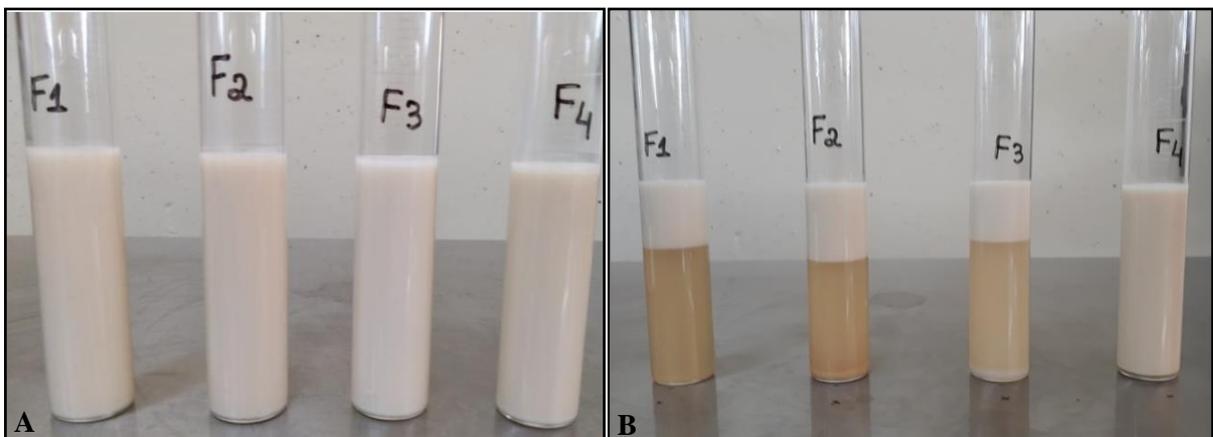
O estudo desses índices é importante quando se pretende utilizar ingredientes com determinada função tecnológica na área de alimentos. O índice de absorção de água, por exemplo, pode ser útil quando se tem a intenção de escolher matérias-primas que forneçam viscosidade em sistemas alimentícios. A farinha de arroz, por exemplo, confere viscosidade através da absorção de água pelos grânulos de amido. Por outro lado, a interpretação do índice de absorção de óleo pode ajudar em funções como a sensação de preenchimento na boca e a retenção de sabor (AMAGLIANI *et al.*, 2017; KHAN *et al.*, 2011).

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES

5.2.1. Índice de Cremeação

No caso da técnica de *spray drying*, é relevante que a estabilidade das emulsões se sustente, fundamentalmente, durante o tempo de atomização, pois isso influenciará nas propriedades dos pós. Contudo, caso a emulsão fosse o produto final, a avaliação da estabilidade por períodos maiores se tornaria ainda mais importante. Assim, o índice de cremeação (IC) é interessante tanto do ponto de vista das partículas quanto das emulsões. A Figura 6 apresenta as imagens das emulsões recém-preparadas e das emulsões após 24 h de estocagem em temperatura ambiente.

Figura 6. Imagens do teste em proveta para as emulsões óleo em água: A) recém-preparadas e B) após 24 h de estocagem.



Emulsões O/A: F1 = GA (Goma Arábica); F2 = GA/FA/PA (Goma Arábica/Farinha de Arroz/Proteína de Arroz); F3 = GA/FA (Goma Arábica/Farinha de Arroz); F4 = GA/PA (Goma Arábica/Proteína de Arroz).

Como é possível observar na Figura 6, apenas a emulsão GA/PA manteve-se estável macroscopicamente após 24 h de estocagem em temperatura ambiente (25 °C). As demais formulações desestabilizaram após esse período, demonstrando separação das fases soro (inferior) e creme (superior). Foi possível notar os fenômenos de cremeação e de clarificação nas formulações F1, F2 e F3 e precipitação nas formulações F2 e F3, que está associada à presença de farinha/proteína de arroz e apenas farinha de arroz, respectivamente.

A Tabela 7 apresenta, em porcentagem, o índice de cremeação das emulsões. A partir dos resultados, é possível inferir qual das formulações apresentou maior cremeação.

Tabela 7. Valores médios percentuais e desvios-padrão para o índice de cremeação (%) das emulsões O/A.

Emulsão	Índice de Cremeação (%)
GA	31,25 ^c ± 0,25
GA/FA/PA	38,00 ^d ± 0,53
GA/FA	28,00 ^b ± 0,50
GA/PA	00,00 ^a ± 0,00

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os tratamentos ($p < 0,05$). Emulsões O/A: GA = Goma Arábica; GA/FA/PA = Goma Arábica/Farinha de Arroz/Proteína de Arroz; GA/FA = Goma Arábica/Farinha de Arroz; GA/PA = Goma Arábica/Proteína de Arroz.

As emulsões GA, GA/FA e GA/FA/PA apresentaram IC significativamente diferentes, sendo a maior desestabilização por cremeação relacionada à presença simultânea de todos os materiais de parede (GA/FA/PA). Esse resultado talvez possa ser explicado pela baixa solubilidade dos materiais nessa dispersão e/ou pela adição deles em pequenas quantidades, os quais não foram capazes de exercer efeito sustentado de estabilização, resultando em precipitação dos materiais após 24 h. Em suma, a substituição da goma arábica pelos coprodutos, nessas condições, não foi capaz de estabilizar a emulsão.

No caso da emulsão contendo apenas goma arábica (GA), esperava-se uma melhor estabilidade, uma vez que esse hidrocolóide tem potencial para estabilizar emulsões através de um mecanismo duplo, conhecido como efeito eletro-estérico. Assim, fazendo parte da emulsão, a goma migra para interface e reorienta suas proteínas para a fase óleo e seus blocos de carboidratos para a fase água, exercendo o efeito combinado (DICKINSON, 2003). Contudo, é possível que a concentração desse material associado às condições de preparo das emulsões, como a etapa de homogeneização, impediram um recobrimento adequado e

completo das gotas de óleo, resultando em fenômenos de recoalescência (aumento do tamanho das gotas durante a emulsificação) e desestabilização geral (DAMODARAM; PARKIN, 2019).

Por outro lado, ao analisarmos a estabilidade da formulação GA/PA, verificamos que a substituição parcial da goma arábica apenas por proteína de arroz foi capaz de estabilizar, ao menos visualmente, a emulsão após 24 h. De acordo com SHAO *et al.* (2020), a goma arábica interage com outras proteínas, através de interação eletrostática, para formar um complexo que promove mais rapidamente a adsorção das proteínas na interface óleo-água, o que permite a formação de filme viscoelástico adequado ao redor das gotas. (MCCLEMENTS, 2007; TAHERI; JAFARI, 2019). Assim, como resultado da associação entre goma arábica e proteína, a emulsão torna-se estável.

De acordo com DICKINSON (2003), o que é realmente relevante para a estabilidade a longo prazo, após a formação da emulsão, é o quão bem o biopolímero adsorvente produz uma barreira macromolecular robusta na interface. Diante disso, é possível supor que a proteína de arroz combinada com a goma arábica exerceu esse efeito de barreira.

Não é possível estabelecer, nesse caso, “a grandeza” da contribuição dos surfactantes não-iônicos na estabilidade da emulsão GA/PA. Contudo, avaliando as demais emulsões, as quais desestabilizaram na presença de teores iguais desses surfactantes, é possível dizer que, existindo contribuição dessas substâncias, o efeito está muito mais relacionado à formação da emulsão ao invés da estabilidade propriamente dita. Assim, a proteína de arroz é, de fato, a principal responsável pelo efeito estabilizante dessa emulsão.

Diversos autores relataram fenômenos de instabilidade e a dificuldade em produzirem emulsões estáveis de natureza óleo em água. Por isso, pesquisadores procuram tanto aperfeiçoar métodos de homogeneização já existentes quanto encontrar métodos alternativos, tais como o ultrassom e o homogeneizador de alta pressão. Além disso, os pesquisadores buscam otimizar a concentração de sólidos e a proporção de material de parede em relação ao ativo e acreditam que a escolha do material polimérico e a viscosidade das emulsões são fundamentais para alcançar a estabilidade das emulsões a longo prazo (ALCÂNTARA *et al.*, 2019; CARNEIRO *et al.*, 2013; GOMES; KUROZAWA, 2020; LEE *et al.*, 2016; SILVA, V. M.; VIEIRA; HUBINGER, 2014).

De acordo com GHARSALLAOUI *et al.* (2007), a estabilidade das emulsões é importante para a qualidade tecnológica das partículas obtidas por *spray drying*. Para eles, partículas provenientes de emulsões estáveis podem resultar em maior eficiência de encapsulação e maior retenção do ativo, permitindo maior proteção do material encapsulado frente a fatores externos.

As análises a seguir (potencial zeta, turbidimetria dinâmica e tamanho das gotas) têm por objetivo não só a discussão sobre a estabilidade das diferentes emulsões, como também a correlação posterior com as propriedades tecnológicas das partículas obtidas.

5.2.2. Potencial Zeta

A Tabela 8 apresenta o potencial zeta das emulsões recém-preparadas.

Tabela 8. Valores médios e desvios-padrão para o potencial zeta (mV) das emulsões.

Emulsão	Potencial Zeta (mV)
GA	- 10,32 ^a ± 0,39
GA/FA/PA	- 21,37 ^c ± 0,25
GA/FA	- 17,04 ^b ± 0,15
GA/PA	- 29,09 ^d ± 0,67

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os tratamentos ($p < 0,05$). Emulsões O/A: GA = Goma Arábica; GA/FA/PA = Goma Arábica/Farina de Arroz/Proteína de Arroz; GA/FA = Goma Arábica/Farina de Arroz; GA/PA = Goma Arábica/Proteína de Arroz

Os grupamentos químicos que fazem parte da composição dos materiais de parede podem se dissociar, resultando em polímeros com cargas elétricas de natureza e de intensidade diferentes (TAHERI; JAFARI, 2019). No caso da emulsão GA, a contribuição de carga para o potencial foi significativamente pequena, o que pode estar associado ao pH dessa emulsão, que apresentou valor de 4,6 quando medido em pHmetro (25 °C). Segundo DICKINSON (2003), o efeito emulsificante da goma arábica em emulsões O/A não se deve, primordialmente, ao efeito eletrostático resultante de cargas elétricas, mas sim ao efeito estérico conferido pelos carboidratos hidrofílicos protuberantes que adentram a fase aquosa.

Por outro lado, as formulações contendo proteína de arroz apresentaram os maiores potenciais zeta. Nesse caso, provavelmente o pH das emulsões apresentaram valores maiores que o ponto isoelétrico da proteína de arroz (pI em torno de 4,0 para proteínas

vegetais), permitindo que ela se carregasse negativamente, o que contribuiu para o aumento negativo do potencial zeta (NESTERENKO; ALRIC; DURRIEU, 2013).

Dentre as formulações, apenas a emulsão GA/PA poderia ser considerada estável, uma vez que se aproxima de valores de $|30,00 \text{ mV}|$, faixa a partir da qual dispersões coloidais são consideradas estáveis (CONSOLI *et al.*, 2017). Assim, pode-se correlacionar a estabilidade à ação emulsificante da proteína de arroz, a qual pode ser resumida da seguinte forma: a fração solúvel proteica (carregada negativamente) migra para interface e ocorre mudança conformacional a partir da qual os segmentos hidrofóbicos se reorientam para fase óleo e os hidrofílicos para a fase aquosa, formando um filme viscoelástico, que reduz a tensão interfacial e promove maior repulsão eletrostática entre as gotículas (CHANG; NICKERSON, 2018; XIA *et al.*, 2012).

O potencial zeta da emulsão GA/FA foi significativamente maior quando comparado à emulsão GA. Esse resultado pode ser explicado através da Equação de Smoluchowski: $\zeta = \frac{4\pi\eta v}{\epsilon_d \cdot \epsilon_0}$, onde ζ é o potencial zeta, η é a viscosidade do meio, v é a mobilidade eletroforética, ϵ_d é a constante dielétrica e ϵ_0 é a permissividade do ar no vácuo (MACHADO, 2019; RIUL, 2013; WEINER; TSCHARNUTER; FAIRHURST, 1993).

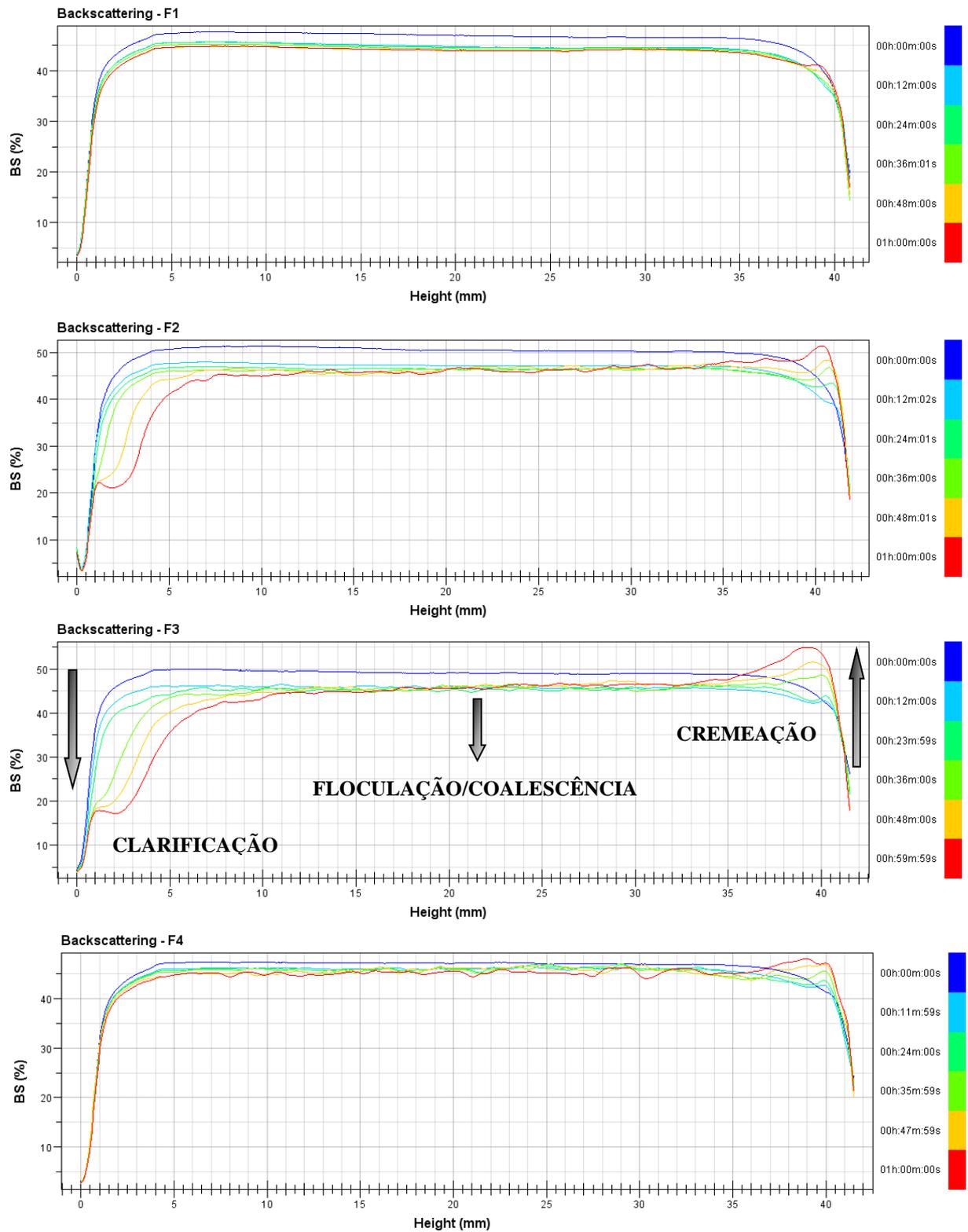
Assim, ao se substituir parcialmente a goma arábica (que promove baixa viscosidade e baixo potencial) por farinha de arroz, que é um modificador de textura, promoveu-se aumento na viscosidade da emulsão. Dessa forma, como o potencial zeta é diretamente proporcional à viscosidade do meio (de acordo com a Equação de Smoluchowski), o potencial elétrico se tornou maior negativamente.

GOMES & KUROZAWA (2020), ao avaliarem emulsões contendo óleo de linhaça estabilizadas pela proteína de arroz, encontraram valor máximo para potencial zeta de $-44,20 \text{ mV}$. SILVA, VIEIRA e HUBINGER (2014) microencapsularam óleo de café verde por *spray drying* e observaram valores variando entre $-26,00$ e $-12,10 \text{ mV}$. Os autores afirmam que a combinação de material de parede e o método de homogeneização são fatores que influenciam no potencial zeta.

5.2.3. Turbidimetria Dinâmica

A Figura 7 apresenta as curvas turbidimétricas dinâmicas, as quais relacionam o retroespalhamento de luz (%) e a altura da célula (mm) que contém as emulsões.

Figura 7. Curvas de retroespalhamento de luz (%) em função da altura da célula (mm) que contém as emulsões.



Emulsões O/A: F1 = Goma Arábica (GA); F2 = Goma Arábica, Farinha de Arroz e Proteína de Arroz (GA/FA/PA); F3 = Goma Arábica e Farinha de Arroz (GA/FA); F4 = Goma Arábica e Proteína de Arroz (GA/PA).

As emulsões recém-preparadas foram submetidas à análise de turbidimetria dinâmica para verificar a ocorrência de fenômenos de desestabilização. A curta duração do experimento é explicada pelo seguinte fato: os processos descontínuos de secagem das emulsões (200 mL) apresentavam duração máxima de 60 minutos. Portanto, o tempo foi considerado suficiente para avaliação do estado das emulsões atomizadas.

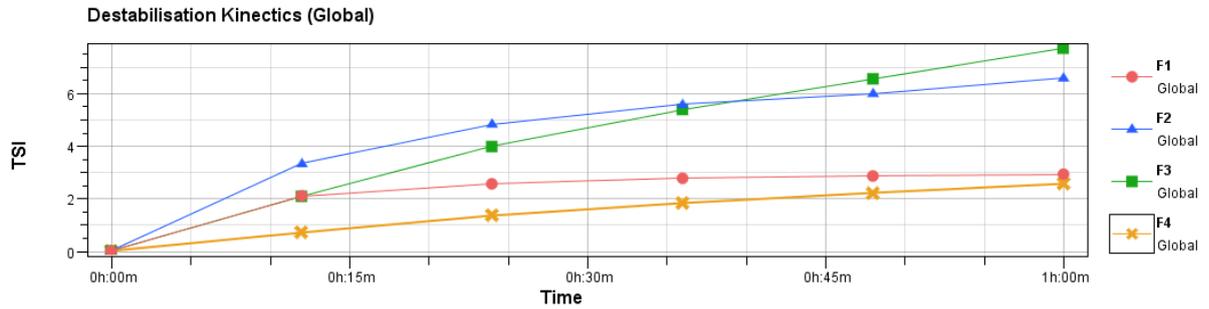
A emulsão GA/FA (F3) serve de modelo para compreensão dos fenômenos de desestabilização. É possível observar na curva turbidimétrica dessa amostra, redução no retroespalhamento de luz na porção central da célula, indicando fenômenos de floculação e coalescência, aumento do retroespalhamento no topo da célula, indicando cremação na fase superior da emulsão e redução do retroespalhamento na base, indicando clarificação na fase inferior dessa amostra. Os mesmos fenômenos foram observados para a emulsão GA/FA/PA. Contudo, a cremação ocorreu mais lentamente e com menor intensidade, apresentando-se apenas ao fim do experimento.

A emulsão GA/PA não apresentou nem clarificação nem floculação e coalescência consideráveis. Além disso, o fenômeno de cremação foi extremamente reduzido, sendo impossível observá-lo visualmente. Por fim, observando o gráfico da emulsão GA, nota-se que os fenômenos de floculação e coalescência foram muito pouco representativos e que a clarificação e a cremação foram ainda menos relevantes.

O fenômeno de cremação está associado à migração das gotículas de óleo da porção inferior da emulsão para a parte superior, tornando esta região mais concentrada de gotas. Isso resulta em aumento do retroespalhamento de luz no topo da célula e a redução do mesmo na base. Além disso, a redução de retroespalhamento de luz que se observa por quase toda a célula é indicativo ou de floculação, por aglomeração de gotas que mantém cada uma sua integridade física, ou de coalescência, por aumento do tamanho das gotas de óleo por fusão de duas ou mais gotas (FRANCISCO, 2020; GOMES; KUROZAWA, 2020).

Uma outra maneira de verificar e comparar a estabilidade das emulsões é através do *turbiscan stability index* (TSI), o qual representa numericamente a compilação de todos os fenômenos de desestabilização das emulsões. Quanto maior o valor de TSI, maior é a desestabilização geral da amostra no tempo considerado. A Figura 8 apresenta a desestabilização cinética global das emulsões em função do tempo, com marcações em intervalos de 12 minutos.

Figura 8. Desestabilização cinética global das emulsões em função do tempo.

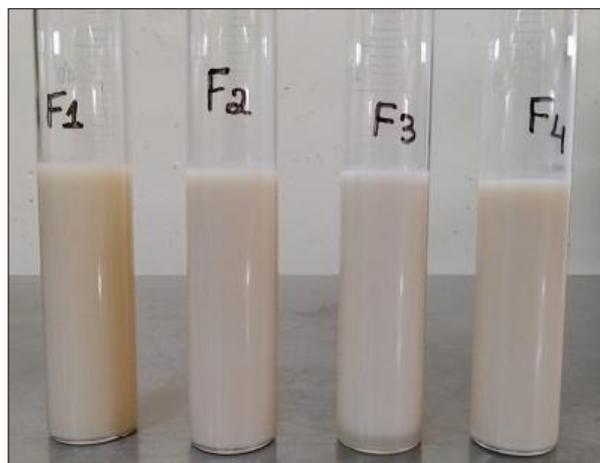


Emulsões O/A: F1 = Goma Arábica (GA); F2 = Goma Arábica, Farinha de Arroz e Proteína de Arroz (GA/FA/PA); F3 = Goma Arábica e Farinha de Arroz (GA/FA); F4 = Goma Arábica e Proteína de Arroz (GA/PA).

Como é possível observar na Figura 8, a emulsão GA/PA apresentou a melhor estabilidade geral durante todo o experimento, seguida por aquela composta apenas por goma arábica (GA). Deve-se chamar atenção, também, a um fato interessante: até 36 minutos (quarta leitura) a emulsão GA/FA apresentou-se mais estável que a emulsão GA/FA/PA, ao passo que, após 36 minutos, inverteu-se esse comportamento, demonstrando a ocorrência de velocidades diferentes de desestabilização para diferentes formulações. Essa análise comportamental das emulsões é relevante quando se deseja correlacionar estabilidade e tempo de atomização para produção de partículas por *spray drying*.

A Figura 9 apresenta imagens das emulsões após 1 h de estocagem em temperatura ambiente (25 °C), revelando o bom estado geral das emulsões para atomização.

Figura 9. Imagens obtidas no teste em proveta para as quatro emulsões propostas após 1 h de estocagem em temperatura ambiente.

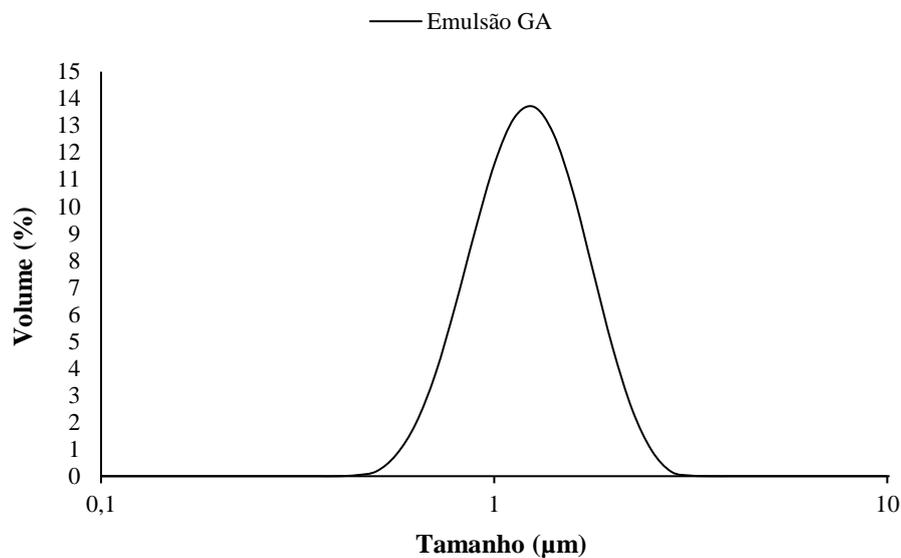


Emulsões O/A: F1 = Goma Arábica (GA); F2 = Goma Arábica, Farinha de Arroz e Proteína de Arroz (GA/FA/PA); F3 = Goma Arábica e Farinha de Arroz (GA/FA); F4 = Goma Arábica e Proteína de Arroz (GA/PA).

5.2.4. Tamanho e Distribuição do Tamanho das Gotas

A Figura 10 apresenta a curva de distribuição do tamanho das gotas para a emulsão GA contendo óleo de farelo de arroz. De acordo com o gráfico, é possível visualizar uma distribuição de tamanho unimodal, com presença de único pico. Os diâmetros das gotas variaram entre 0,45 e 3,17 μm , o índice de polidispersidade calculado foi de 0,85 e os tamanhos médios $D_{3,2}$ e $D_{4,3}$ foram de 1,09 e 1,21 μm , respectivamente.

Figura 10. Gráfico da distribuição do tamanho das gotas para emulsão goma arábica (GA).



O estudo do tamanho das gotas é importante pois influencia, dentre outros aspectos, a estabilidade das emulsões e a eficiência de encapsulação. Em geral, gotas de tamanhos menores resultam em emulsões mais estáveis e partículas com maior retenção de óleo e menor quantidade de óleo superficial (JAFARI *et al.*, 2008; MCCLEMENTS, 2007). O valor de *span* (índice de polidispersidade), por sua vez, indica a amplitude da distribuição do tamanho, de forma que valores maiores significam emulsões com tamanhos de gota mais variados (TONON *et al.*, 2012).

FRASCARELI *et al.* (2011), ao estudarem os efeitos das condições de processamento na encapsulação de óleo de café verde, encontraram tamanho de gota variando entre 2,90 e 5,18 μm , a depender das concentrações de sólidos totais e de óleo utilizadas. TONON *et al.* (2012), fazendo uso de goma arábica como material de parede, encontraram valores para o índice de polidispersidade de 0,88 e 1,09, ao utilizarem 10 e 20 % de óleo de linhaça, respectivamente. BÖGER, GEORGETTI e KUROZAWA (2018) observaram gotas

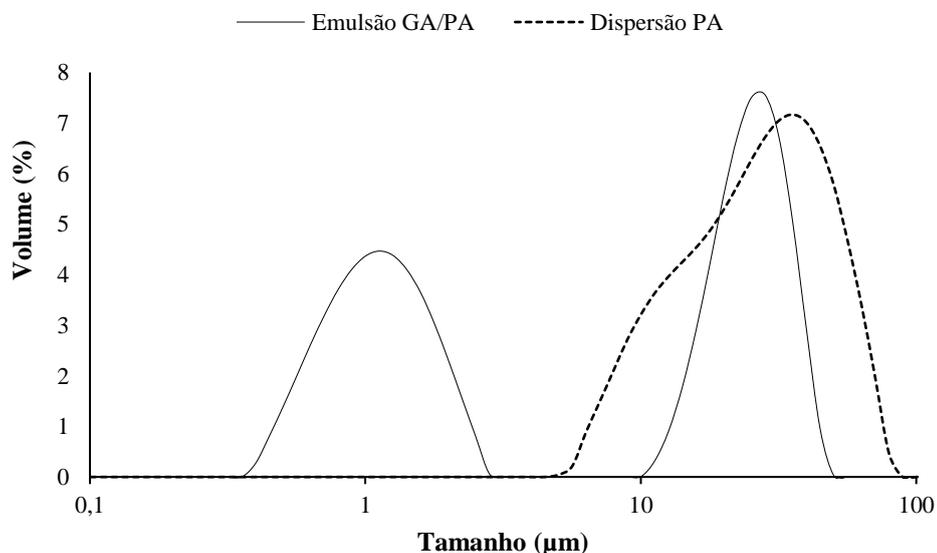
com tamanho máximo de 11,00 μm (tamanho médio de 6,47 μm), ao produzirem emulsões de óleo de uva utilizando goma arábica como material de revestimento para as partículas.

DI GIORGIO, SALGADO e MAURI (2019) utilizaram rotor-estator como método de homogeneização para produzir emulsões contendo óleo de peixe e proteína de soja e observaram distribuições de tamanho de gota bimodais e unimodais para razões mássicas de proteína e óleo de 1:1/2:1 e 3:1/4:1, respectivamente. Para as distribuições unimodais, observou-se tamanho médio de 28 μm .

Ao avaliar as demais emulsões quanto à distribuição, não foi possível obter dados conclusivos como aqueles obtidos para a formulação contendo apenas goma arábica. A técnica de difração a *laser* pode detectar materiais em suspensão e/ou insolúveis e, diante da utilização da proteína e da farinha de arroz, pouco solúveis em água destilada, a análise acaba retornando não só valores que representam tamanho de gota, como também aqueles que representam tamanho de partícula.

Assim, como é possível observar na Figura 11, a qual apresenta as curvas de distribuição de tamanho para a emulsão GA/PA (22,50 e 2,50 g/100 mL, respectivamente) e para a dispersão PA (2,50 g/100ml), o intervalo de tamanho ocupado pelas partículas de proteína de arroz (10,02 – 50,24 μm) também foi observado na emulsão GA/PA, demonstrando que essa segunda distribuição (à direita), muito provavelmente, refere-se às dimensões das partículas proteicas insolúveis e/ou em suspensão.

Figura 11. Gráfico da distribuição de tamanho para a emulsão GA/PA e para a dispersão PA.

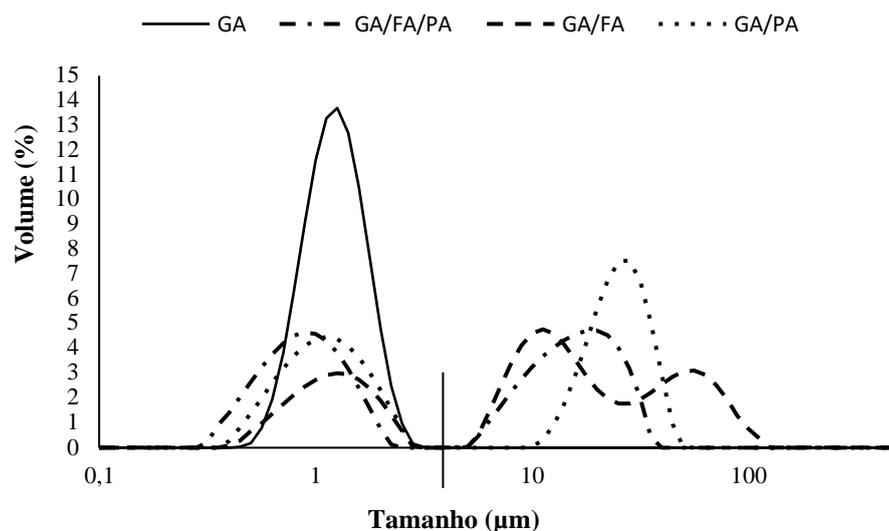


Fato semelhante foi relatado por FRANCISCO (2020), ao produzir partículas de d-limoneno, constituídas de maltodextrina e proteína de ervilha, através de secagem por atomização. Esse autor observou distribuição bimodal das emulsões (a partir de concentrações de proteína de 1,2 % m/m_{emulsão}) e inferiu, a partir da mesma metodologia, que a distribuição de menor tamanho médio referia-se às gotas e a de maior tamanho referia-se, primordialmente, à fração insolúvel da proteína de ervilha.

Dessa forma, o tamanho das gotas da emulsão GA/PA referem-se, quase que inevitavelmente, à primeira distribuição. Assim, ao comparar essa emulsão com aquela considerada padrão (emulsão GA), observa-se uma população de gotas um pouco menores, com dimensões variando entre 0,40 e 2,82 μm .

O mesmo fato foi verificado para as emulsões GA/FA e GA/FA/PA ao plotá-las em conjunto com a dispersão FA (tamanho entre 5,02 e 112,46 μm) e com as dispersões FA e PA, respectivamente. Utilizando-se da mesma consideração, essas emulsões apresentaram os seguintes intervalos para tamanho de gota: 0,40 – 2,82 μm para GA/FA e 0,45 – 3,17 μm para GA/FA/PA. A Figura 12 apresenta as distribuições de tamanho para as emulsões propostas, de modo que as curvas à esquerda da linha divisória representam tamanhos de gota e as curvas à direita representam os tamanhos das partícula de proteína e/ou de farinha.

Figura 12. Curvas de distribuição do tamanho para as quatro emulsões propostas.



Diversos autores observaram diferenças na distribuição do tamanho das gotas, no diâmetro médio e na polidispersidade, quando variaram a combinação dos polímeros de revestimento, a relação mássica entre núcleo e material de parede e a concentração de sólidos.

Eles explicam as diferenças com base na modificação de viscosidade das emulsões e através das propriedades emulsificantes de cada material (CARNEIRO *et al.*, 2013; MCNAMEE; O'RIORDAN; O'SULLIVAN, 1998; RODEA-GONZÁLEZ *et al.*, 2012; SILVA, V. M.; VIEIRA; HUBINGER, 2014).

No presente trabalho, utilizou-se um único polímero base (goma arábica) para todas as formulações e não se modificou nem a concentração de sólidos nem a relação massica entre núcleo e material de parede. Além disso, a quantidade adicionada de cada surfactante também foi constante para as amostras. Assim, a influência que a modificação desses parâmetros poderia ocasionar, se tornou praticamente irrelevante. Assim, de maneira geral, não ocorreram variações relevantes no tamanho das gotas entre as diferentes emulsões. Contudo, pode-se considerar que o tamanho médio das gotas é pequeno, quando comparado aos demais trabalhos e ao intervalo de tamanho para macroemulsões (0,1 – 100 μm).

De acordo com DAMODARAM & PARKIN (2019), a presença de emulsificantes é necessária não somente para formação de emulsão, como também para fornecer estabilidade durante o tempo de estocagem. Provavelmente, o método de emulsificação (temperatura, tempo e intensidade em rotor estator) associado aos surfactantes não iônicos foram os principais responsáveis pela formação da emulsão. Os surfactantes de pequenas moléculas promovem rápida e intensamente a diminuição da tensão interfacial e, por isso, permitem uma maior redução do tamanho das gotas durante a homogeneização (DICKINSON, 2003).

Com relação à estabilidade, seria importante a avaliação do tamanho das gotas 1 h após o preparo das emulsões, que é o tempo máximo necessário para atomização. Dessa forma, seria possível observar o efeito da substituição da goma arábica por proteína e/ou farinha de arroz na estabilidade das emulsões, uma vez que esses materiais influenciaram na estabilidade ao longo do tempo. Essa afirmação é corroborada ao se analisar a turbidimetria dinâmica e o teste em proveta, os quais demonstraram diversos fenômenos de instabilidade que, de certo modo, estão relacionados à modificação no tamanho das gotas.

De agora em diante, os resultados a serem apresentados referem-se à caracterização das micropartículas (propriedades dos pós) e ao estudo de estabilidade oxidativa em tempo acelerado, o qual teve por base a quantificação de peróxido e o monitoramento da produção de hexanal.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS

5.3.1. Retenção de Óleo e Eficiência de Encapsulação

A Tabela 9 apresenta os teores dos óleos superficial (OS) e total (OT), assim como os valores de retenção de óleo (RO) e eficiência de encapsulação global (EEG) das partículas obtidas.

Tabela 9. Valores médios percentuais e desvios-padrão para os teores dos óleos superficial (OS) e óleo total (OT) e para os parâmetros de retenção de óleo (RO) e eficiência de encapsulação global (EEG) das partículas.

Partícula	OS (%)	OT (%)	RO (%)	EEG (%)
GA	2,73 ^b ± 0,14	13,86 ^a ± 0,15	85,93 ^a ± 0,01	69,03 ^b ± 0,01
GA/FA/PA	4,30 ^c ± 0,16	13,78 ^a ± 0,17	85,43 ^a ± 0,01	58,79 ^c ± 0,02
GA/FA	4,56 ^c ± 0,11	13,81 ^a ± 0,16	85,61 ^a ± 0,01	57,30 ^c ± 0,01
GA/PA	2,03 ^a ± 0,11	13,96 ^a ± 0,22	86,54 ^a ± 0,01	73,92 ^a ± 0,01

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os tratamentos ($p < 0,05$).

GA = Goma Arábica; GA/FA/PA = Goma Arábica, Farinha de Arroz e Proteína de Arroz; GA/FA = Goma Arábica e Farinha de Arroz; GA/PA = Goma Arábica e Proteína de Arroz. OAE = 16,13 % $m_{\text{óleo}} / m_{\text{sólidos totais}}$

É possível inferir, a partir dos valores de OT e RO, que o processamento por *spray drying* resultou em perdas de óleo, nesse caso da ordem de 15 % - sem diferença significativa entre os tratamentos. Essas perdas estão associadas à aderência do óleo de farelo de arroz na vidraria que contém a emulsão (antes da atomização), nas mangueiras de sucção e no atomizador (durante a atomização) e na câmara, no ciclone e no recipiente coletor das partículas (após a atomização).

A utilização de parâmetros constantes de processamento, tais como temperatura de entrada e saída de ar, vazão de alimentação da emulsão, vazão de ar de secagem, vazão de ar para atomização e bateladas de mesmo volume, provavelmente foi o fator preponderante para ausência de diferença significativa (OT e RO) entre os tratamentos. A retenção de óleo, nesse caso, se torna dependente unicamente do teor de óleo total, uma vez que o teor de óleo inicialmente adicionado à emulsão (OAE) foi constante para todas as formulações.

A eficiência de encapsulação global, por sua vez, variou entre 57,30 e 73,92 %. A partícula composta de GA/PA foi a que apresentou maior EEG, seguida daquela composta

apenas por GA. As partículas formadas por GA/FA e GA/FA/PA apresentaram os menores valores para eficiência de encapsulação global. A estabilidade das gotas em uma emulsão, que reflete o recobrimento adequado do ativo pelo material encapsulante/emulsificante, influencia na eficiência de encapsulação. Emulsões estáveis, elaboradas com proporção de ativo e material de parede adequada e menores tamanhos de gota, resultam em partículas com maior eficiência de encapsulação. (BARBOSA, M. I. M. J.; BORSARELLI; MERCADANTE, 2005; JAFARI *et al.*, 2008).

Essa interpretação corrobora com o maior valor de EEG da partícula GA/PA, seguida daquela composta apenas por GA, uma vez que foram as formulações que apresentaram as melhores estabilidades em termos das emulsões. Por outro lado, as emulsões compostas de farinha de arroz, mesmo na presença da proteína, parecem dificultar o processo de encapsulação do óleo, o que também pode ser explicado pelo comportamento das dispersões, as quais demonstraram menor estabilidade em comparação às demais.

FRASCARELI *et al.* (2011), ao promoverem variações nas concentrações de sólidos totais e de óleo, assim como na temperatura de entrada de ar para encapsulação de óleo de café verde por *spray drying*, encontraram valores de eficiência de encapsulação variando entre 54,86 e 82,57 % e valores de retenção de óleo no intervalo de 78,44 % a 99,08 %. BÖGER, GEORGETTI, e KUROZAWA (2018) encapsularam óleo de uva por atomização utilizando goma arábica e maltodextrina e observaram retenção de óleo e eficiência de encapsulação de 92,00 % e 67,92 %, respectivamente.

CARNEIRO *et al.* (2013) estudaram os efeitos de diferentes materiais de parede para produção de partículas de óleo de linhaça e encontraram eficiência de encapsulação acima de 95 % para combinação de amido modificado (Hi-Cap[®]) e maltodextrina. Por fim, MURALI *et al.* (2017) observaram eficiência de encapsulação máxima de 87,50 %, ao encapsularem óleo de farelo de arroz utilizando combinação de amido de semente de jaca e proteína do soro do leite.

Os resultados para eficiência de encapsulação obtidos pelos autores parecem ser maiores que os resultados apresentados no presente estudo. Entretanto, há um fato muito relevante a se comentar: os autores não consideraram, para efeitos de cálculo de eficiência, as perdas de óleo durante o processamento. Assim, ao invés de utilizarem o teor de óleo inicialmente adicionado à emulsão como variável para eficiência, utilizam-se do teor de óleo

total. A quantidade de óleo inicialmente adicionada à emulsão é sempre maior que a quantidade de óleo total resultando, portanto, em maiores valores de eficiência. A Seção 4.2.3.3. esclarece as metodologias de cálculo de eficiência de encapsulação e de eficiência de encapsulação global.

5.3.2. Umidade e Atividade de Água

A umidade e atividade de água são parâmetros muito importantes do ponto de vista da estabilidade dos alimentos, uma vez que estão correlacionados com a deterioração. O excesso de umidade, por exemplo, pode acelerar a rancidez hidrolítica. Entretanto, não apenas a quantidade de água, mas o estado em que ela se encontra, interagindo mais ou menos com os demais constituintes, é o que de fato determina a perecibilidade dos alimentos. Este é um conceito simplificado para a atividade de água dos alimentos.

Os valores médios e desvios-padrão de umidade e de atividade de água (A_w) das partículas estão presentes na Tabela 10.

Tabela 10. Valores médios e desvios-padrão para umidade e atividade de água (A_w) das partículas obtidas.

Partícula	Umidade	A_w
GA	4,20 ^a ± 0,08	0,107 ^{bc} ± 0,003
GA/FA/PA	3,87 ^b ± 0,07	0,111 ^b ± 0,001
GA/FA	3,27 ^c ± 0,12	0,104 ^c ± 0,002
GA/PA	4,15 ^a ± 0,07	0,172 ^a ± 0,000

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os tratamentos ($p < 0,05$).

GA = Goma Arábica; GA/FA/PA = Goma Arábica, Farinha de Arroz e Proteína de Arroz; GA/FA = Goma Arábica e Farinha de Arroz; GA/PA = Goma Arábica e Proteína de Arroz.

Com relação à atividade de água, observou-se valores entre 0,107 e 0,172. As partículas GA, GA/FA/PA e GA/FA não diferiram significativamente entre si, indicando que a substituição de goma arábica por farinha de arroz (GA/FA) ou por farinha e menores teores de proteína de arroz (GA/FA/PA) não afetou a atividade de água, mesmo com os coadjuvantes apresentando diferenças em suas estruturas químicas, as quais permitem maior ou menor interação com a água. Por outro lado, a adição de proteína de arroz em concentração mais elevada (GA/PA), resultou em aumento significativo da atividade de água, o que pode estar relacionado, por hipótese, à reação de escurecimento não enzimático.

A Figura 13 apresenta as imagens das partículas GA e GA/PA. Mais de 80% m/m dos pós, após atomização, se encontravam na câmara de secagem (sob altas temperaturas). No caso da formulação GA/PA, era possível notar uma coloração mais escura das partículas na câmara, sugerindo a formação de pigmentos característicos da Reação de Maillard.

Figura 13. Imagens das partículas GA (à esquerda) e GA/PA (à direita) após atomização.



Fonte: Autoria própria.

A Reação de Maillard ocorre entre açúcares redutores (tal como a D-galactose, constituinte da goma arábica) e grupamentos amina primários (tal como o grupo ϵ -amina da lisina, aminoácido constituinte da proteína de arroz) sob determinadas condições como, por exemplo, as altas temperaturas de processamento em *Spray Dryer* e o tempo de contato das partículas com as superfícies aquecidas. Essa reação se desenvolve em diversas etapas das quais, algumas delas, ocorrem sob fortes desidratações moleculares (perda de H_2O), tais como na etapa de formação da Base de Schiff e na etapa de formação das redutonas (GERRARD, 2005).

Assim, é possível que a água formada e liberada no meio (partículas) não se ligue aos constituintes da goma arábica e da proteína, resultando em aumento da atividade de água. Os produtos finais da Reação de Maillard são as melanoidinas, as quais têm em comum a cor escura, a presença de nitrogênio na molécula e a insolubilidade (DAMODARAM; PARKIN, 2019), característica que pode contribuir para a dificuldade em se ligar com a água.

Além disso, antes da reação ocorrer, a água poderia interagir com as carbonilas ($C = O$) através de ligações de H. Contudo, ao se estabelecer as condições necessárias para início da reação de escurecimento não enzimático, é possível que tenha ocorrido rearranjos moleculares os quais deslocaram a água desse sítio de interação, tornando-a livre no meio e resultando em aumento da atividade de água.

De acordo com ZHOU & LANGRISH (2021), a ocorrência e a intensidade da Reação de Maillard em *Spray Dryers* é dependente de alguns fatores (efeitos), tais como: efeito da dispersão atomizada, a qual é dependente da formulação, do pH e da atividade de água; efeito do ar de secagem, representado pela temperatura e composição do ar; efeito segregação, no qual os componentes de uma mistura se separam durante a secagem, tornando diferente a composição (proporção dos materiais de parede) de cada camada de revestimento da partícula, o que pode resultar em distintas taxas da Reação de Maillard.

Os valores de umidade, por sua vez, variaram entre 3,27 e 4,20 %. O menor valor foi observado para o tratamento GA/FA, enquanto os maiores valores foram obtidos para os tratamentos GA e GA/PA sem diferença significativa. A diferença de umidade entre as partículas está associada tanto à afinidade da água pelo material de parede quanto à difusividade dela através da matriz polimérica durante a secagem (ALVARENGA *et al.*, 2017; PRIOL *et al.*, 2019).

Dessa forma, possivelmente, a substituição parcial de goma arábica por farinha de arroz, que é um material de parede de baixa capacidade de interação com o solvente, retardou a formação de crosta ao redor das partículas, facilitando a saída de água e, finalmente, reduzindo a umidade desses pós (GA/FA e GA/FA/PA).

Resultado semelhante para umidade ($3,80 \pm 1,80$ %) foi encontrado por FUCHS *et al.* (2006) quando encapsularam óleo vegetal modelo por atomização, utilizando combinação de maltodextrina e goma arábica. Nesse mesmo estudo, a média da atividade de água obtida para as partículas foi de 0,100. BÖGER, GEORGETTI e KUROZAWA (2018) produziram partículas de óleo de uva utilizando goma arábica e encontraram atividade de água e umidade de 0,210 e 5,51 %, respectivamente.

Apesar de não existir critério universal para atividade de água e umidade de pós na indústria de alimentos, há entendimento de que valores de umidade entre 3,00 e 4,00 % (MASTERS, 1991) e de atividade de água inferior a 0,300 (KLAYPRADIT; HUANG, 2008) são adequados em termos de estabilidade microbiológica e química para estocagem de alimentos secos. Diante dos resultados apresentados, é possível inferir que a tecnologia de secagem por atomização é capaz de produzir partículas com baixa umidade e com baixa atividade de água, podendo ser indicada para produção de partículas sólidas carregadas de materiais lipídicos oleosos.

5.3.3. Molhabilidade e Higroscopicidade

O tempo necessário para que determinada quantidade de sólidos particulados sejam completamente molhados por um líquido é denominado molhabilidade. Essa propriedade é resultado direto das interações moleculares entre as superfícies que estão em contato e está relacionada à reconstituição, em água, de produtos alimentícios desidratados (MATTOS, 2012).

Por outro lado, a habilidade de um material em adsorver umidade da atmosfera circundante, em determinada temperatura e umidade relativa, é denominada higroscopicidade. Valores altos de higroscopicidade podem resultar em agregação das partículas produzidas por *spray drying*, afetando as propriedades nutricionais e de fluidez dos pós (ALI *et al.*, 2020).

Para ZAFAR *et al.* (2017), o fenômeno da aglomeração é definido como a transformação indesejável de um pó de fluxo livre em sólidos. Esses sólidos podem ser quebradiços ou se fundir de maneira irreversível, resultando tanto em perda de qualidade quanto em perda de funcionalidade do material.

A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos para molhabilidade e higroscopicidade das micropartículas de óleo de farelo de arroz obtidas por *spray drying*. A adição de proteína (GA/PA) ou farinha de arroz (GA/FA) resultou em aumento significativo no tempo de molhabilidade, de modo que os valores aproximaram-se de 360 s. Por sua vez, as partículas contendo somente goma arábica (GA) e aquelas contendo os três materiais de parede (GA/FA/PA) não diferiram significativamente entre si, apresentando valores em torno de 250 s.

Tabela 11. Valores médios e desvios-padrão para molhabilidade (em segundos) e higroscopicidade (g/100 g em base seca) para as diferentes partículas produzidas.

Partícula	Molhabilidade (s)	Higroscopicidade (g/100g)
GA	260,00 ^b ± 14,72	11,84 ^a ± 0,90
GA/FA/PA	241,75 ^b ± 12,28	7,24 ^b ± 0,19
GA/FA	357,50 ^a ± 4,93	6,08 ^b ± 0,33
GA/PA	366,75 ^a ± 3,19	12,63 ^a ± 0,90

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os tratamentos ($p < 0,05$).

GA = Goma Arábica; GA/FA/PA = Goma Arábica, Farinha de Arroz e Proteína de Arroz; GA/FA = Goma Arábica e Farinha de Arroz; GA/PA = Goma Arábica e Proteína de Arroz.

A proteína de arroz possui um padrão de grupos hidrofóbicos na superfície e a farinha de arroz, por outro lado, é composta majoritariamente de amido nativo, apresentando estrutura cristalina de difícil acesso aos grupos hidroxila. Esses fatos podem explicar a maior dificuldade das micropartículas GA/FA e GA/PA em se molharem (DENARDIN; DA SILVA, 2009). Para a formulação GA/FA/PA, entretanto, não se observou a mesma resistência ao molhamento, o que pode ser explicado pela adição em menor quantidade de cada componente, sendo insuficiente para causar alterações significativas.

BARROSO *et al.* (2014) produziram partículas por *spray drying* contendo óleo de linhaça e amido modificado e encontraram tempo de molhabilidade de 384 segundos, aproximando-se dos resultados encontrados no presente estudo. BAE e LEE (2008), ao conduzirem pesquisa sobre microencapsulação de óleo de abacate utilizando maltodextrina e proteína do soro do leite, verificaram que a adição de maltodextrina reduziu drasticamente o tempo de molhabilidade (de 18,05 para 7,61 min), o que foi associado às maiores interações desse biopolímero com a água, sendo característico de materiais de alta hidrofilicidade.

Em relação à higroscopicidade, as partículas GA e GA/PA foram aquelas que mais adsorveram água da atmosfera criada, com valores de 11,84 e 12,63 g/100g, respectivamente. De acordo com FRASCARELI *et al.* (2011), a goma arábica é um polímero naturalmente higroscópico, fato que pode ser preocupante do ponto de vista oxidativo, uma vez que a água é substrato para a rancidez hidrolítica (química e/ou enzimática), a qual tem como resultado a produção de ácidos graxos livres.

ENCINA *et al.* (2018) produziram partículas de óleo de peixe a partir de emulsões com diferentes solventes. Eles verificaram higroscopicidade superior a 20 g/100 g para todas os tratamentos, indicando que a utilização do mesmo agente encapsulante (hidroxipropilcelulose) resultou em baixa variação na higroscopicidade das partículas obtidas.

BOTREL *et al.* (2014) encontraram valores de higroscopicidade variando entre 9,1 e 11,9 g/100 g, ao encapsularem óleo de peixe utilizando um sistema combinado de proteína e inulina. Eles afirmam que maiores quantidades de óleo superficial nas partículas resultam em menores higroscopicidades. De fato, as partículas GA/FA e GA/FA/PA apresentaram as menores higroscopicidade, o que pode ser explicado pelos seus maiores teores de óleo superficial (Tabela 9).

5.3.4. Solubilidade em Água destilada

A Tabela 12 apresenta a solubilidade das partículas em água destilada – porcentagem solúvel (%).

Tabela 12. Valores médios percentuais e desvios-padrão para solubilidade das diferentes partículas obtidas.

Partícula	Solubilidade (%)
GA	78,35 ^a ± 1,52
GA/FA/PA	77,22 ^a ± 1,08
GA/FA	71,07 ^b ± 0,75
GA/PA	79,33 ^a ± 0,95

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os tratamentos ($p < 0,05$).

GA = Goma Arábica; GA/FA/PA = Goma Arábica, Farinha de Arroz e Proteína de Arroz; GA/FA = Goma Arábica e Farinha de Arroz; GA/PA = Goma Arábica e Proteína de Arroz.

Diante dos resultados obtidos, é possível notar que apenas o tratamento GA/FA foi diferente significativamente dos demais, apresentando solubilidade média de 71,07 %. As demais partículas apresentaram valores variando entre 77,22 e 79,33 %.

A escolha dos materiais de parede reflete na solubilidade dos pós, a qual é uma propriedade tecnológica muito importante do ponto de vista da aplicabilidade em matrizes alimentícias (MARIA *et al.*, 2013). Essa propriedade está relacionada às propriedades de reconstituição, que sofrem interferência do processo de molhamento dos pós (molhar, afundar, dispersar e solubilizar).

Segundo CANO-CHAUCA *et al.* (2005), a utilização de goma arábica é recomendada como agente encapsulante quando se pretende produzir partículas com maior solubilidade. Dentre os materiais de parede, a farinha de arroz apresenta-se como a menos solúvel (2,26 %), o que pode ter contribuído para a menor solubilidade das partículas GA/FA.

No caso das partículas que foram formuladas com proteína de arroz, a maior solubilidade desse agente encapsulante (9,47 %) quando comparado à farinha de arroz, talvez possa explicar a ausência de diferença significativa entre os tratamentos GA/FA/PA e GA/PA e aquele considerado padrão (GA).

COMUNIAN *et al.* (2019) afirmam que a alta solubilidade de suas partículas de óleo de echium revestidas por goma arábica e obtidas por *spray drying* é um aspecto positivo, indicando que o agente encapsulante permite a dispersibilidade do óleo em água, facilitando a aplicação em alimentos. Os autores apontam que seus pós apresentaram solubilidade máxima de 68,53 %.

Entretanto, uma redução na solubilidade talvez possa ser interessante, pois poderia contribuir para a integridade física das partículas e, conseqüentemente, para manutenção do ativo encapsulado. Nesse caso, a adição de farinha de arroz poderia ser uma solução para permitir a dispersibilidade do pó sem, no entanto, “perder” excessivamente o ativo encapsulado para o meio.

BOTREL *et al.* (2014) encontraram valores de solubilidade entre 71,90 e 84,20 %, ao promoverem modificações nos teores de proteína concentrada do soro do leite e inulina para encapsulação de óleo de peixe. Segundo os autores, uma das justificativas para as diferenças na solubilidade é a presença, em maior ou menor quantidade, de óleo superficial. Como os óleos são de natureza hidrofóbica, eles dificultam a solubilidade das partículas em água. Isso também explica a menor solubilidade das partículas GA/FA, uma vez que essa formulação apresentou o maior teor de óleo superficial.

5.3.5. Tamanho e Distribuição do Tamanho das Partículas

A Tabela 13 apresenta os tamanhos médios das partículas ($D_{4,3}$ – Diâmetro Médio de Brouckere) e o índice de polidispersidade (*span*).

Tabela 13. Valores médios e desvios-padrão para o tamanho médio das partículas (μm) e para o índice de polidispersidade.

Partícula	$D_{4,3}$ (μm)	<i>span</i>
GA	13,49 ^a \pm 0,08	2,38 ^a \pm 0,18
GA/FA/PA	11,41 ^b \pm 0,80	1,76 ^b \pm 0,10
GA/FA	12,03 ^b \pm 0,34	1,97 ^b \pm 0,07
GA/PA	8,27 ^c \pm 0,13	1,37 ^c \pm 0,04

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os tratamentos ($p < 0,05$).

GA = Goma Arábica; GA/FA/PA = Goma Arábica, Farinha de Arroz e Proteína de Arroz; GA/FA = Goma Arábica e Farinha de Arroz; GA/PA = Goma Arábica e Proteína de Arroz.

O índice de polidispersidade (*span*), que demonstra o quão variado é o tamanho das partículas, indica que a formulação GA/PA foi a que apresentou, significativamente, maior uniformidade na distribuição, com valor médio de *span* de 1,37. Em contrapartida, a formulação GA apresentou-se com menor homogeneidade, resultando em valor de *span* de 2,38. Os tratamentos GA/FA/PA e GA/FA apresentaram valores para índice de polidispersidade de 1,76 e 1,97, respectivamente.

Em relação ao tamanho das partículas, observou-se diferença significativa entre as formulações GA/PA e GA, as quais apresentaram o menor e o maior diâmetro médio, com valores de 8,27 e 13,49 μm , respectivamente. Por outro lado, as formulações GA/FA/PA e GA/FA apresentaram diâmetros médios de 11,41 e 12,03 μm , respectivamente, sem diferença significativa entre elas.

De acordo com CAI & CORKE (2000) e JAFARI, HE e BHANDARI (2007), as propriedades físicas das emulsões (tamanho de gota, viscosidade e concentração de sólidos), os parâmetros de operação do *Spray Dryer* (pressão e diâmetro do bico atomizador) e as propriedades funcionais dos materiais de parede são alguns dos fatores que determinam o tamanho das partículas.

TONON *et al.* (2012) encapsularam óleo de linhaça através de secagem por atomização e observaram que o índice de polidispersidade médio variou entre 1,94 e 2,03, quando foi utilizado goma arábica como material de parede e concentração de óleo de 10 e 20 %, respectivamente. FRANCISCO (2020) utilizou proteína de ervilha (2,4 % m/m) e maltodextrina para encapsular d-limoneno, encontrando índice de polidispersidade de 1,44. Os resultados apresentados estão próximos aos obtidos no presente estudo.

FERNANDES, BORGES e BOTREL (2014) encontraram maiores tamanhos de partícula ao utilizar somente goma arábica para encapsular óleo essencial de alecrim ($D_{4,3} = 13,5 \mu\text{m}$). Eles explicam esse resultado através da maior viscosidade (comparativamente) da goma arábica, a qual influencia na formação de gotas maiores durante a atomização. Os autores afirmam, também, que a combinação de polímeros pode ser uma boa solução para a redução do tamanho de partícula. Por certo, isso corrobora com os resultados apresentados, nos quais a combinação de goma arábica com proteína e/ou com farinha de arroz diminuiu significativamente o diâmetro médio das partículas.

MURALI *et al.* (2017) encontraram valores de diâmetro médio variando entre 3,40 e 300,51 μm , ao encapsularem óleo de farelo de arroz (por *spray drying*) utilizando combinação de amido de jaca com proteína concentrada do soro do leite. Dentro dessa faixa de tamanho de partícula, 90% da distribuição incidiu em diâmetro menor que 42,56 μm .

JAFARI, HE e BHANDARI (2007) apontam que existe relação direta entre tamanho de partícula e teor de óleo superficial. Para esses autores, partículas menores resultam do menor tempo para formação de membrana semipermeável ao redor das gotas atomizadas, de modo que se evita perda do óleo para a superfície, permitindo a manutenção do ativo encapsulado.

O presente estudo corrobora com esse achado: a partícula GA/PA apresentou o menor teor de óleo superficial, o que pode ser consequência do menor tamanho de partícula dessa formulação. Entretanto, não corrobora no sentido inverso, ao se verificar essa relação de tamanho e óleo superficial para a partícula GA. Esta formulação apresentou o maior tamanho médio de partícula, contudo não apresentou o maior teor de óleo superficial, demonstrando que o teor de óleo localizado externamente não é dependente apenas do tamanho.

Segundo REINECCIUS (2004), o estudo do tamanho de partículas é importante pois influencia na aparência, fluidez e dispensabilidade dos pós. Além disso, de acordo com PAUCAR *et al.* (2016), se a intenção é a aplicação em produtos alimentícios, deve-se produzir partículas de tamanhos inferiores a 100 μm , de modo a evitar impactos sensoriais significantes nos alimentos, tais como na textura.

As curvas de distribuição de tamanho para as partículas, assim como as curvas de distribuição acumulada estão presentes na Figura 14 e na Figura 15, respectivamente. O índice de polidispersidade pode ser compreendido como a amplitude horizontal (“largura”) das curvas.

Figura 14. Curvas de distribuição de tamanho de partícula para os pós obtidos.

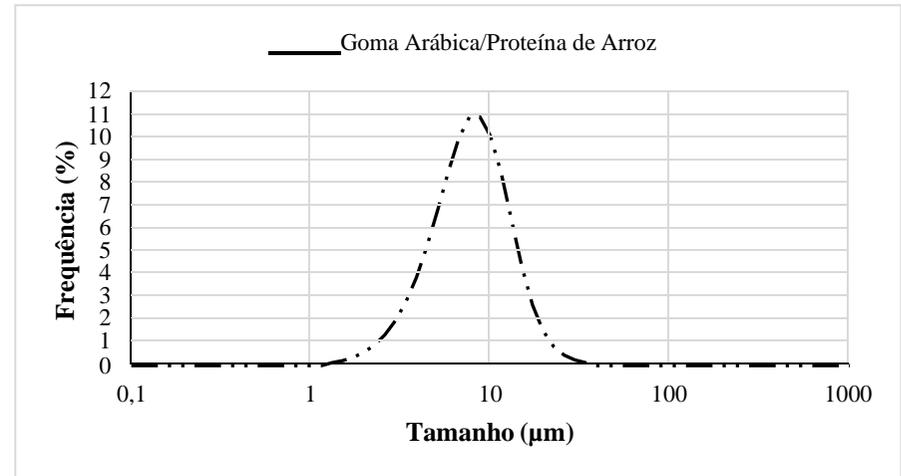
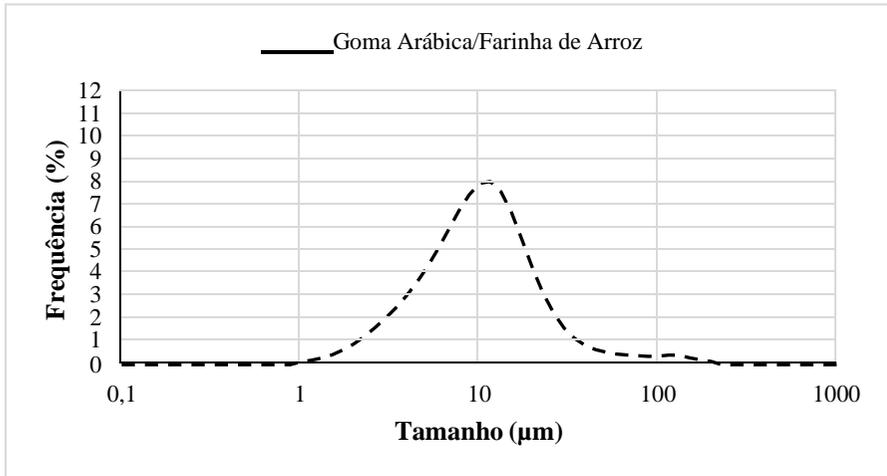
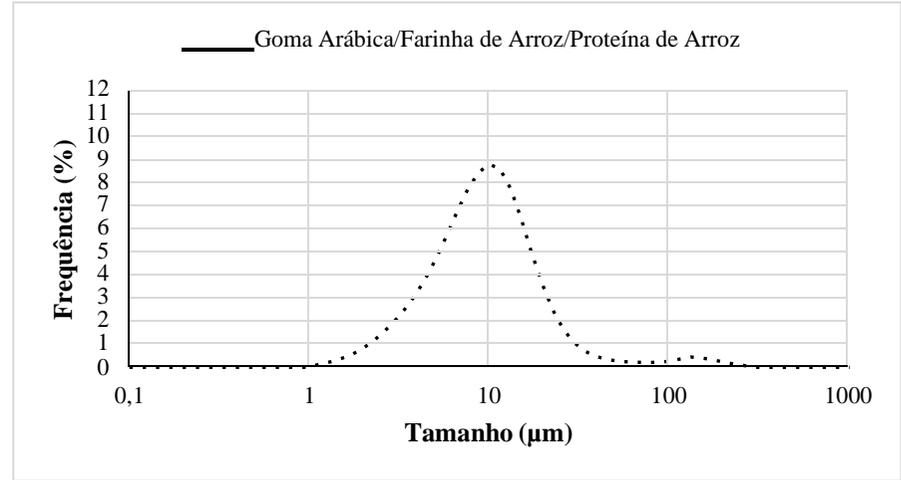
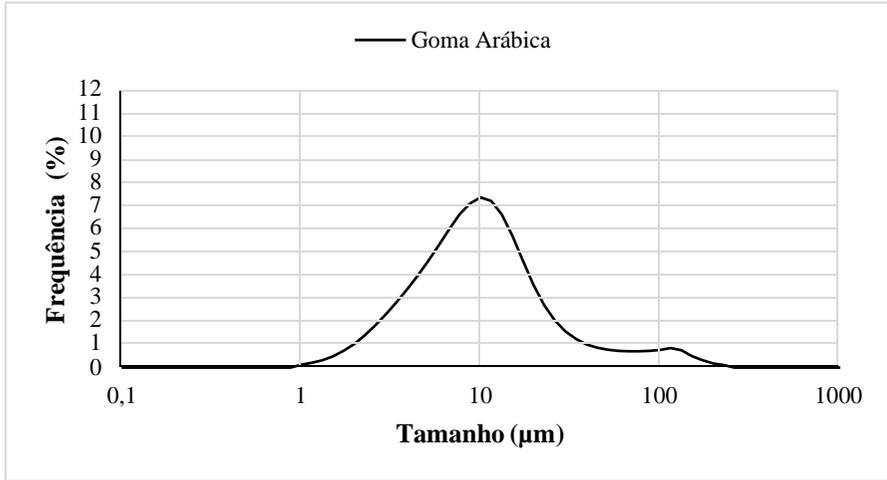
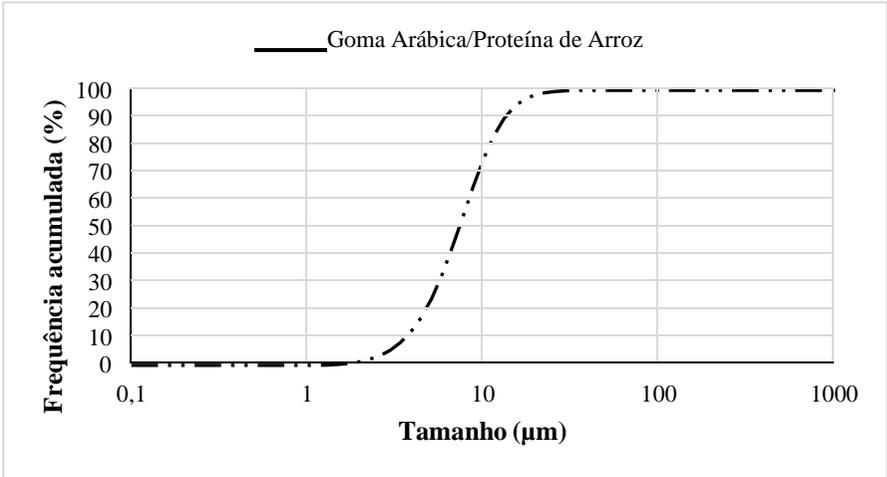
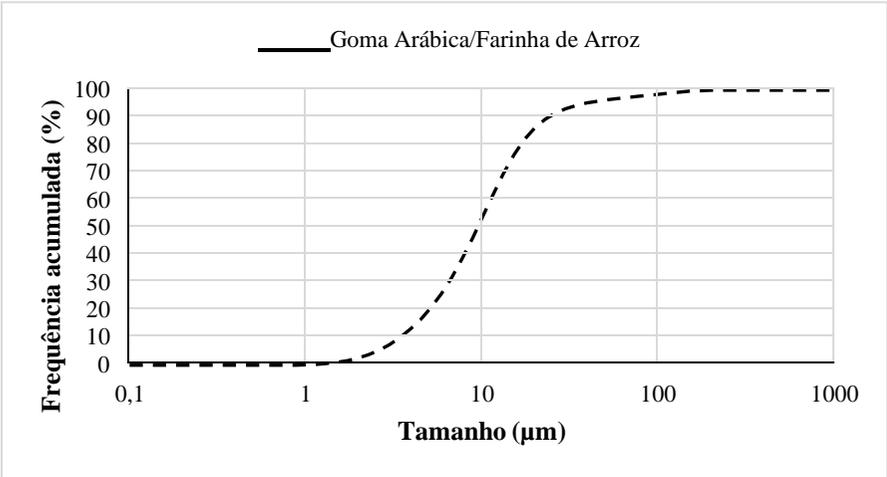
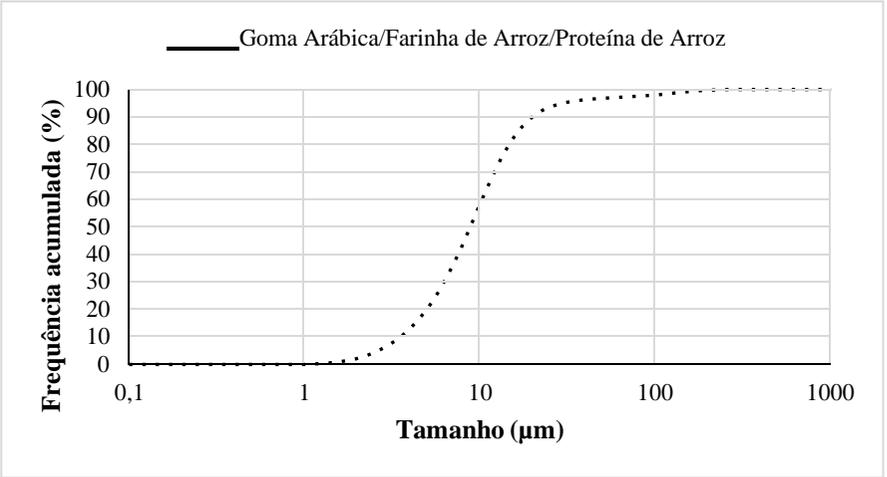
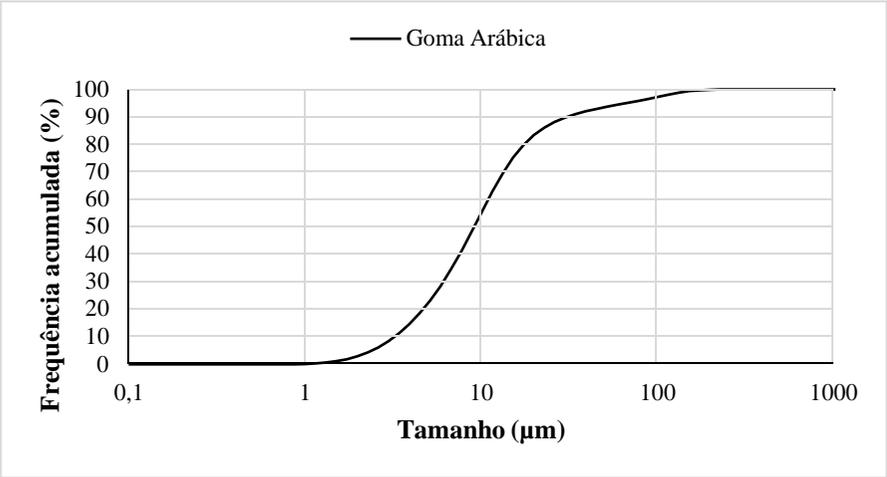


Figura 15. Curvas de distribuição acumulada em relação ao tamanho das partículas para as quatro formulações propostas.



Observa-se na distribuição da partícula GA, após o primeiro pico (1ª moda), uma redução contínua da frequência de partículas de tamanhos maiores, tendência que se estende até 60 μm (aproximadamente). A partir desse valor, inicia-se um aumento na frequência de tamanhos ainda maiores, persistindo até um segundo pico (2ª moda) para, em seguida, reduzir a frequência novamente. Assim, considera-se essa distribuição como bimodal, apresentando duas populações de partículas (1ª população: até 60 μm ; 2ª população: de 60 até 230 μm).

Em comparação à formulação GA, a substituição parcial por farinha de arroz (GA/FA) suavizou a curva na região de tamanhos maiores (mais à direita da distribuição), ou seja, ocorreu diminuição na frequência de partículas grandes, refletindo na ausência do segundo pico e em reduções significativas do diâmetro médio e do índice de polidispersidade. Como resultado, obteve-se uma distribuição unimodal para a amostra GA/FA. Da mesma maneira, quando avaliada a substituição de goma arábica apenas por proteína de arroz (GA/PA), nota-se ausência de uma segunda população, conferindo à essa partícula os menores valores, significativamente, para os parâmetros de diâmetro médio e *span*. A curva de distribuição de tamanho para essa amostra é caracterizada como unimodal.

Por outro lado, quando se adiciona concomitantemente farinha e proteína de arroz (GA/FA/PA) em substituição ao material de parede base, parece existir um somatório de efeitos individuais dos agentes coadjuvantes, de modo que é possível considerar a formação de uma população muito pequena de partículas com tamanhos superiores a 100 μm , caracterizando essa distribuição como bimodal. Diante das distribuições apresentadas, pode-se classificar todos os tratamentos como sendo compostos de partículas de tamanho micro (micropartículas), pois seus diâmetros são todos inferiores a 1000 μm (SHISIR *et al.*, 2018b).

Os gráficos de distribuição acumulada apresentados na Figura 15 indicam, de uma outra maneira, que os coadjuvantes auxiliaram na redução da frequência de partículas de tamanhos maiores obtendo-se, conseqüentemente, tanto distribuições mais homogêneas quanto diâmetros médios menores significativamente. Destaque, de fato, é para o tratamento GA/PA, o qual apresentou 80 % de sua distribuição de partículas com tamanho igual ou inferior a 10 μm . No outro extremo, temos o tratamento GA que exibiu, aproximadamente, 50 % das suas partículas com tamanhos entre 10 e 100 μm . Para as formulações GA/FA e GA/FA/PA, aproximadamente 60 % das partículas apresentaram tamanho inferior ou igual a 10 μm .

5.3.6. Densidades e Porosidade

Os resultados obtidos para densidade aparente compactada (d_{leito}), densidade real das partículas ($d_{\text{partículas}}$) e porosidade do leito (ϵ_{leito}) estão presentes na Tabela 14.

Tabela 14. Valores médios e desvios-padrão para as densidades ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e para a porosidade do leito de partículas (%) para as diferentes formulações.

Partícula	d_{leito}	$d_{\text{partículas}}$	ϵ_{leito}
GA	$0,543^a \pm 0,006$	$1,188^d \pm 0,008$	$54,27^a \pm 0,28$
GA/FA/PA	$0,520^b \pm 0,010$	$1,258^b \pm 0,001$	$58,67^b \pm 0,82$
GA/FA	$0,517^b \pm 0,006$	$1,242^c \pm 0,000$	$58,39^b \pm 0,45$
GA/PA	$0,523^b \pm 0,006$	$1,275^a \pm 0,000$	$58,96^b \pm 0,46$

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os tratamentos ($p < 0,05$).

GA = Goma Arábica; GA/FA/PA = Goma Arábica, Farinha de Arroz e Proteína de Arroz; GA/FA = Goma Arábica e Farinha de Arroz; GA/PA = Goma Arábica e Proteína de Arroz.

Tratando-se da densidade aparente compactada (d_{leito}), esse parâmetro variou entre valores médios de 0,517 (GA/FA) e 0,543 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (GA). A densidade do leito de partículas pode ser afetada, dentre outros fatores, pela densidade real das partículas, pelo volume intersticial de ar, o qual é dependente do formato, tamanho e distribuição do tamanho das partículas, e pela habilidade dos pós em fluir (BAE; LEE, 2008; BARBOSA-CÁNOVAS, G.V.; JULIANO, 2005; SOOTTITANTAWAT *et al.*, 2007; WESTERGAARD, 2004).

De acordo com TONON, FREITAS e HUBINGER (2011), ao se promover a compactação do leito, partículas menores podem ocupar melhor os espaços interparticulares. Por outro lado, a compactação do leito poder ocorrer de maneira mais adequada quando a distribuição do tamanho das partículas é mais heterogênea. Desse modo, leito contendo partículas de tamanhos mais variados podem reduzir os espaços interparticulares através da melhor acomodação entre partículas menores e maiores (DOMIAN *et al.*, 2015; FLORES, 2014). Em qualquer dos casos, o resultado é a redução do volume e leito de maior densidade.

O tratamento GA apresentou o maior diâmetro médio de partícula (Tabela 13). Entretanto, ao mesmo tempo, apresentou-se como a mais heterogênea quando avaliado pelo índice de polidispersidade. O tratamento GA/PA, por sua vez, não só obteve o menor tamanho médio, como também o menor valor de *span*, resultando em distribuição mais homogênea.

Ao correlacionar a densidade do leito de partículas aos seus respectivos diâmetros médios e índices de polidispersidade, verifica-se que ambos influenciam no valor desse parâmetro, corroborando tanto com TONON, FREITAS e HUBINGER (2011) quanto com DOMIAN *et al.* (2015) e FLORES (2014). Entretanto, parece que o aumento da densidade aparente compactada é mais significativa quando se está diante de um conjunto de partículas mais polidispersas (GA), ao invés de quando se está diante de um conjunto de partículas com diâmetros médios menores (GA/PA). Esse fato é comprovado ao se observar os valores de densidade para as formulações GA e GA/PA (0,543 e 0,523 g.cm⁻³, respectivamente).

Os tratamentos GA/FA e GA/FA/PA, apesar de não apresentarem os maiores valores para tamanho médio e índice de polidispersidade dentre as formulações, manifestaram resultados significativamente maiores, para esses parâmetros, quando comparados ao tratamento GA/PA. Isso possivelmente “equilibrou” os efeitos, não sendo observado diferença significativa, para o parâmetro densidade do leito, entre as três formulações.

A densidade aparente é um parâmetro fundamental para compreensão das propriedades do pós e para determinação das condições de transporte, armazenamento e embalagem, de modo que partículas de maior densidade aparente podem ser estocadas em menores volumes, podendo resultar em custo menor para a cadeia produtiva do material particulado (BARBOSA-CÁNOVAS, G.V.; JULIANO, 2005; BÖGER; GEORGETTI; KUROZAWA, 2018; FERNANDES; BORGES; BOTREL, 2014).

FERNANDES, BORGES e BOTREL (2014), ao encapsularem óleo de alecrim por *spray drying*, encontraram valores de densidade aparente compactada variando entre 0,350 e 0,490 g.cm⁻³, sendo o maior valor para a combinação de goma arábica e inulina. BOGER, GEOGETTI, KUROZAWA (2018) encontraram valores de 0,390 e 0,400 g.cm⁻³, ao encapsularem óleo de uva por atomização utilizando goma arábica e goma arábica/malodextrina, respectivamente.

Uma das técnicas de picnometria consiste no preenchimento com gás Hélio dos espaços entre as partículas e também de possíveis poros presentes na superfície das mesmas. Dessa forma, é possível alcançar uma boa aproximação para a densidade real dos pós (SANTOS *et al.*, 2016). A densidade real (g.cm⁻³) variou entre 1,188 e 1,275 g.cm⁻³.

Ao tratar das partículas, deve-se considerar que não só a composição química, como também as condições de secagem (por exemplo, temperatura de entrada de ar) e as

propriedades da dispersão (viscosidade, capacidade de aeração e conteúdo de água) podem afetar a estrutura dos pós obtidos e o parâmetro de densidade (WESTERGAARD, 2004).

Além disso, de acordo com SOOTTITANTAWAT *et al.* (2007), a quantidade de ar ocluso dentro de cada partícula depende do volume de ar presente na dispersão. O crescimento das bolhas de ar é resultado do processo de homogeneização (emulsificação) e da atomização das emulsões, que é influenciada pela vazão de ar de atomização. Assim, maior volume de ar preenchendo as partículas pode resultar em partículas infladas (de maior volume), o que modifica, conseqüentemente, o valor de densidade.

DRUSCH *et al.* (2009) encontraram densidade real variando entre 1,181 e 1,200 g.cm⁻³, ao encapsularem óleo de peixe utilizando maltodextrina DE 18 e maltose, respectivamente. Em outro estudo de produção de partículas de óleo de peixe, valores de densidade no intervalo entre 1,172 e 1,353 g.cm⁻³ foram observados, ao se utilizar pectina de beterraba como carreador. Neste estudo, a maior densidade foi associada à combinação de 20 % de óleo e 2,2 % de pectina e a menor densidade relacionada à utilização de 50 % de óleo e 1,1 % de pectina (DRUSCH, STEPHAN, 2007).

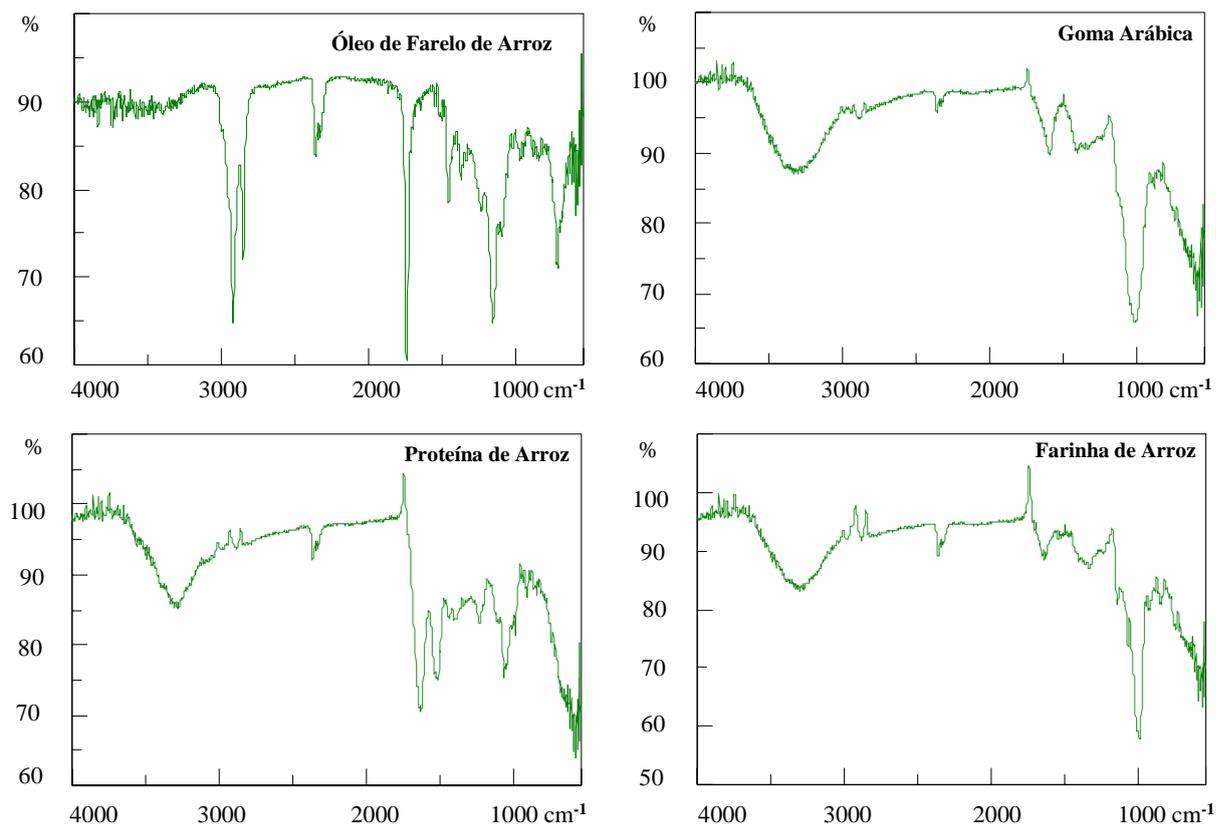
A porosidade do leite, uma relação entre a densidade aparente compactada e a densidade real, variou entre 54,27 e 58,96 %, com a formulação GA apresentando o menor valor significativamente. Os valores de porosidade indicam, indesejavelmente nesse caso, que a maior parte do volume do leite é ocupado por ar. O processamento em *Spray Dryer* produz partículas muito variadas (em formato e em tamanho, por exemplo), as quais podem dificultar a acomodação e a compactação, resultando em leitos muito porosos. A presença de ar nos espaços interparticulares pode promover a oxidação do óleo com maior rapidez (VIGNOLLES *et al.*, 2007), principalmente aquele presente como óleo superficial.

DOMIAN *et al.* (2015), ao encapsularem uma mistura de óleo de colza e de óleo de linhaça utilizando diferentes amidos de milho modificados (Hi-Cap 100, N-Lok, Capsul e CEmCap) e trealose, observaram leitos compactados com porosidade variando entre 42,10 e 54,00 %, um pouco abaixo dos valores encontrados no presente trabalho. TONON, FREITAS e HUBINGER (2011), ao secarem suco de açaí por *spray drying*, obtiveram resultados para porosidade variando entre 68,33 e 75,49 %, quando utilizaram como carreadores a fécula de mandioca e a maltodextrina DE 20, respectivamente.

5.3.7. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 16 apresenta as Espectroscopias de Infravermelho com Transformada de Fourier para as matérias-primas goma arábica, proteína, farinha e óleo de arroz. Os espectros são apresentados em reflectância (%) *versus* número de onda (cm^{-1}).

Figura 16. Espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier das matérias-primas.



Reflectância (%) em função do número de onda (cm^{-1})

De acordo com SZAFRAN, PIKE e SINGH (1991), a espectroscopia de infravermelho baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração molecular específicas, conhecidas como níveis vibracionais. A radiação infravermelha, quando absorvida por uma molécula orgânica, converte-se em energia de vibração molecular, de modo que o espectro reflete o movimento vibracional, aparecendo em forma de bandas que se relacionam a determinados grupamentos químicos.

A vibração é definida como o fenômeno no qual permanece constante a posição e orientação da molécula no espaço, entretanto com modificação na distância entre os átomos e com preservação do centro de massa. Existem dois tipos de vibração: por estiramento, na qual

ocorre variação contínua na distância interatômica do eixo de ligação de dois átomos; e por deformação, vibração que representa a variação no ângulo entre duas ligações (SZAFRAN; PIKE; SINGH, 1991).

Para o presente estudo, essa análise teve por objetivo caracterizar quimicamente as matérias-primas através da presença de determinados grupamentos químicos e verificar os constituintes que compõem os pós, de modo a confirmar a formação de diferentes partículas carregadas do ativo. Além disso, é possível observar a existência de interações e até de possíveis reações entre os materiais de parede e o material encapsulado, caso seja notado a formação de novas bandas vibracionais (COMUNIAN *et al.*, 2019).

De acordo com ZHANG *et al.* (2012), a região de absorção abaixo do número de onda 1600 cm^{-1} é conhecida como impressão digital do analito, sendo muito importante para diferenciação entre os materiais testados. As principais bandas absorptivas de radiação infravermelho observadas na goma arábica ocorreram nos números de onda 1024, 1598, 2884 e 3363 cm^{-1} . Essas absorções podem estar associadas à estiramentos de ligações C – O, estiramentos de ligações C = O, estiramentos de ligações C – H e estiramentos de grupamentos O – H (hidroxila) ou N – H terminal da porção proteica do complexo arabinogalactano, respectivamente (ALI *et al.*, 2020; BASYIGIT *et al.*, 2020).

A farinha de arroz apresentou bandas de absorção muito semelhantes às da goma arábica, apesar de diferenças na intensidade, o que pode estar correlacionado à maior ou menor presença das ligações químicas em comum. Isso ocorre, muito provavelmente, pela natureza dos materiais, os quais sendo formados majoritariamente por carboidratos, apresentam-se como polímeros de monossacarídeos com mesmos tipos de ligações químicas (galactose na goma arábica e glicose no amido da farinha de arroz). COLUSSI *et al.* (2014), ao avaliarem as propriedades físico-químicas, estruturais e morfológicas de amido de arroz, destacaram os picos 3450 cm^{-1} e 2960 cm^{-1} , que parecem estar relacionados à vibração de ligações O – H e C – H, respectivamente.

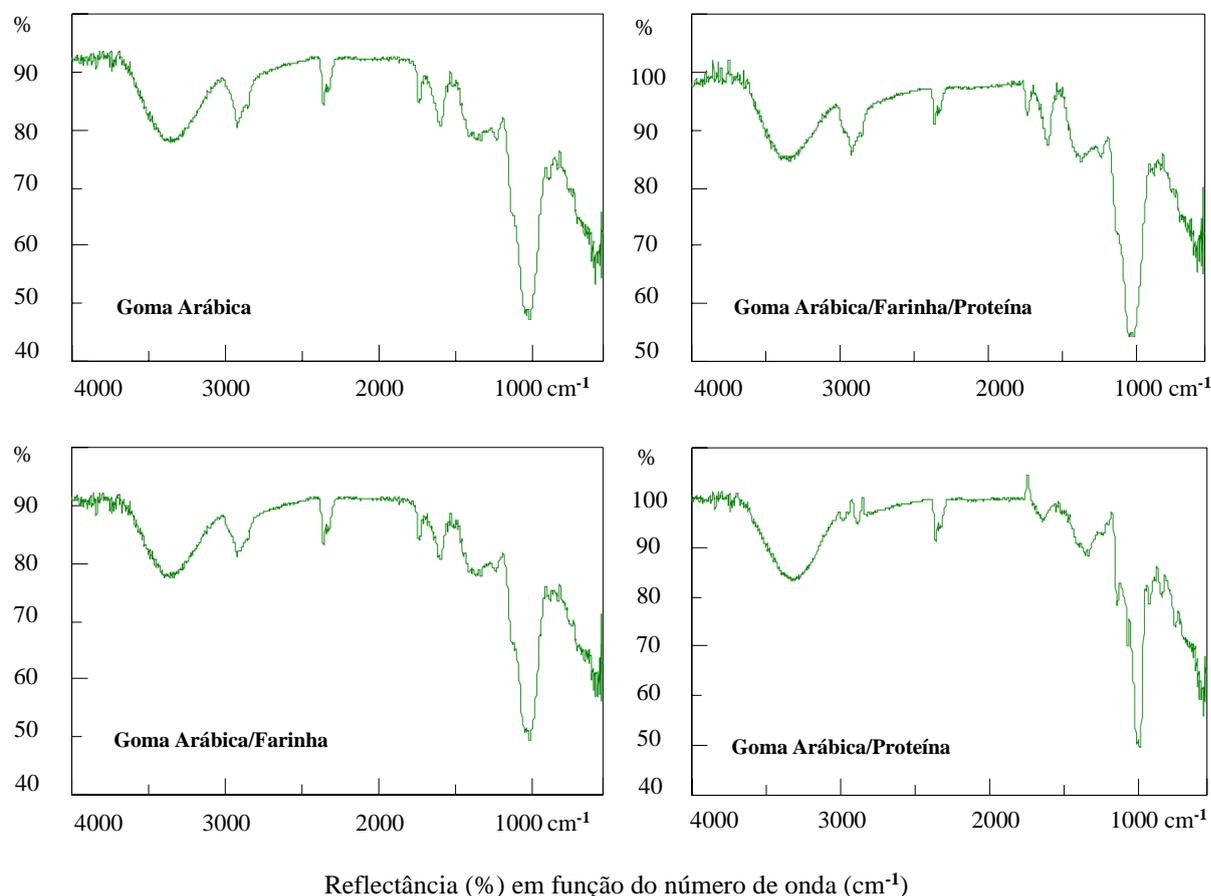
As principais bandas de absorção do óleo de farelo de arroz ocorreram nos números de onda 596, 729, 1159, 1457, 1743, 2364, 2852 e 2929 cm^{-1} . As regiões absorptivas de 2929 e 2852 cm^{-1} referem-se à estiramentos assimétricos e simétricos de ligações C – H em grupos metila, respectivamente. As bandas em 1743 e 1457 cm^{-1} provavelmente se referem à estiramento de ligação C = O e deformação angular (curvatura) de ligação C – H em

grupamento CH_2 , respectivamente; em 1159 cm^{-1} , há indício de estiramento de ligação $\text{C} - \text{O}$ de função éster derivada de ácido graxo e, em 729 cm^{-1} , possível curvatura de grupamento CH_2 de cadeias com mais de 7 átomos de carbono (DE CAMPO *et al.*, 2017).

As principais bandas de absorção da proteína de arroz ocorreram nos números de onda 1070 , 1513 , 1633 , 2366 , 3318 cm^{-1} . PERRECHIL *et al.* (2021), ao avaliarem a absorção na região do infravermelho para concentrado proteico de arroz, apontaram que o pico na região entre 3200 e 3400 cm^{-1} está relacionado às deformações axiais de grupos hidroxilas $\text{O} - \text{H}$ (a outra possibilidade seria o estiramento de ligação $\text{N} - \text{H}$). As bandas observadas entre 1500 e 1657 cm^{-1} , para esses autores, estão associadas ao grupamento amida, que é a função química presente em ligações peptídicas, resultado de reações de condensação de aminoácidos. A banda em 1070 cm^{-1} deve estar relacionada às vibrações de ligações $\text{C} - \text{O}$ em ácidos carboxílicos de cadeias laterais ou de grupo terminal em cadeia polipeptídica.

A Figura 17 apresenta as Espectroscopias de Infravermelho com Transformada de Fourier para as partículas obtidas através de *spray drying*.

Figura 16. Espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier das partículas obtidas.

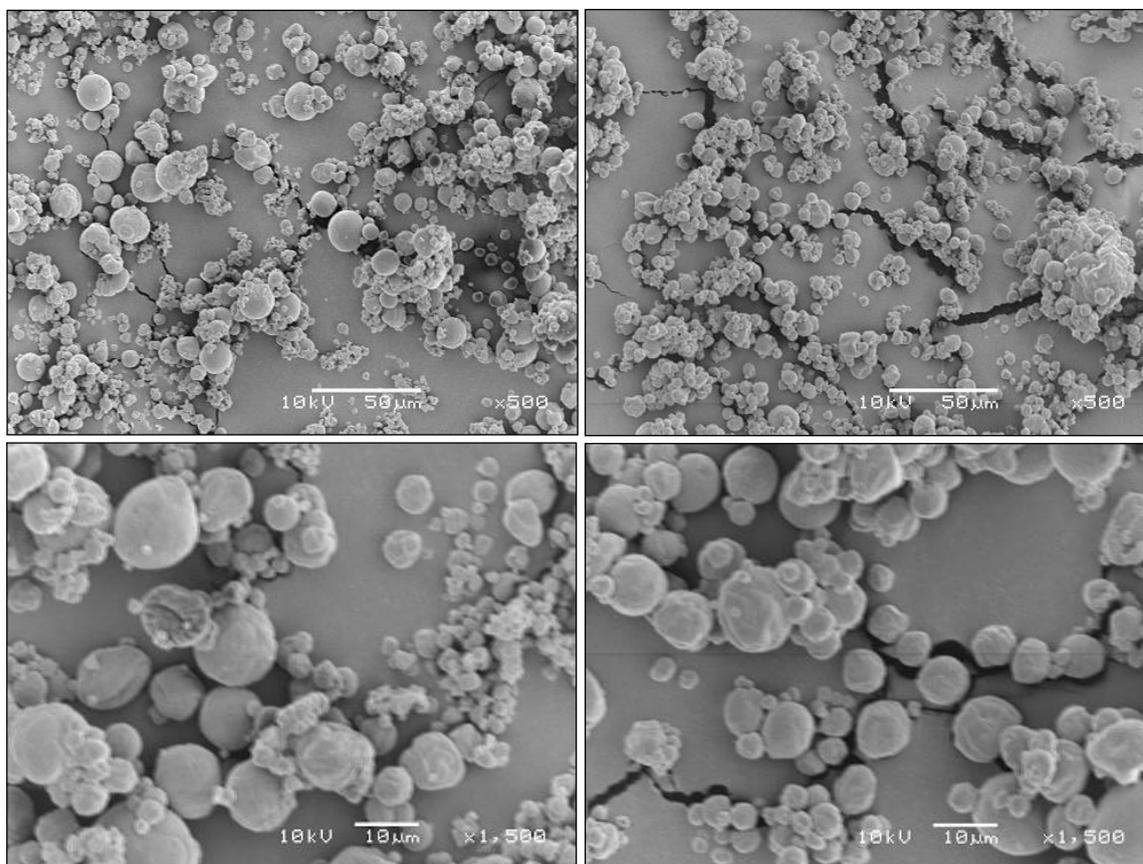


Em relação às partículas formadas, observou-se que, em cada formulação, estavam presentes as bandas de absorção características das matérias-primas utilizadas. Diante disso, é possível afirmar que ocorreu “acoplamento” entre o ativo e os materiais de parede caracterizando, portanto, a formação de diferentes partículas carregadas de óleo de farelo de arroz. De maneira geral, observa-se a estabilidade química dos constituintes dos pós, de modo que as matérias-primas parecem não reagir entre si, contudo, muito provavelmente, ocorrem interações intermoleculares, as quais refletem na largura das bandas observadas nos espectros (SZAFRAN; PIKE; SINGH, 1991).

5.3.8. Morfologia

Não foi possível identificar diferenças morfológicas relevantes entre os tratamentos. Portanto, a Figura 18 apresenta as micrografias obtidas por MEV em aumentos de 500 e 1500 x sem particularização, demonstrando características em comum das partículas de óleo de farelo de arroz produzidas por *spray drying*.

Figura 18. Morfologia das partículas em aumentos de 500x e 1500x – características comuns.



Como é possível observar nas imagens, foram obtidas partículas de diversos tamanhos, entretanto com tendência a apresentarem diâmetros em torno de 10 μm . Algumas partículas apresentaram sinais de depressão superficial e achatamento nas extremidades, resultando em formato oval. Outras apresentaram formato esférico com parede mais uniforme e sem depressão superficial. Em geral, as partículas não apresentaram sinais de fissura. Diante das imagens obtidas, não foi possível comentar sobre a presença ou não de poros na superfície dos pós.

RÉ (1998) comenta que as depressões estão associadas ao processo de encolhimento ou colapso das partículas durante as etapas de secagem e resfriamento. SHEU & ROSENBERG (1998) verificaram que a adição de *whey protein* melhorou a morfologia das partículas em relação à formação de depressões. Ao se avaliar as micrografias obtidas por PRIOL *et al.* (2019), os quais encapsularam óleo de girassol utilizando proteína de ervilha como coadjuvante, foi possível notar depressões e achatamentos. BEIRÃO-DA-COSTA *et al.* (2011) encontraram morfologia esférica ao produzir agregados de amido de arroz por *spray drying*.

Sinais de aglomeração também podem ser vistos nas micrografias. De acordo com BAE e LEE (2008), a aglomeração de partículas pode estar associada à transição vítrea. Assim, a temperatura de secagem utilizada pode ter ocasionado mudança de estado vítreo para estado amorfo, resultando em aumento da aderência entre as partículas e, conseqüentemente, formação de pontes interparticulares. Como resultado, ocorre a aglomeração das partículas.

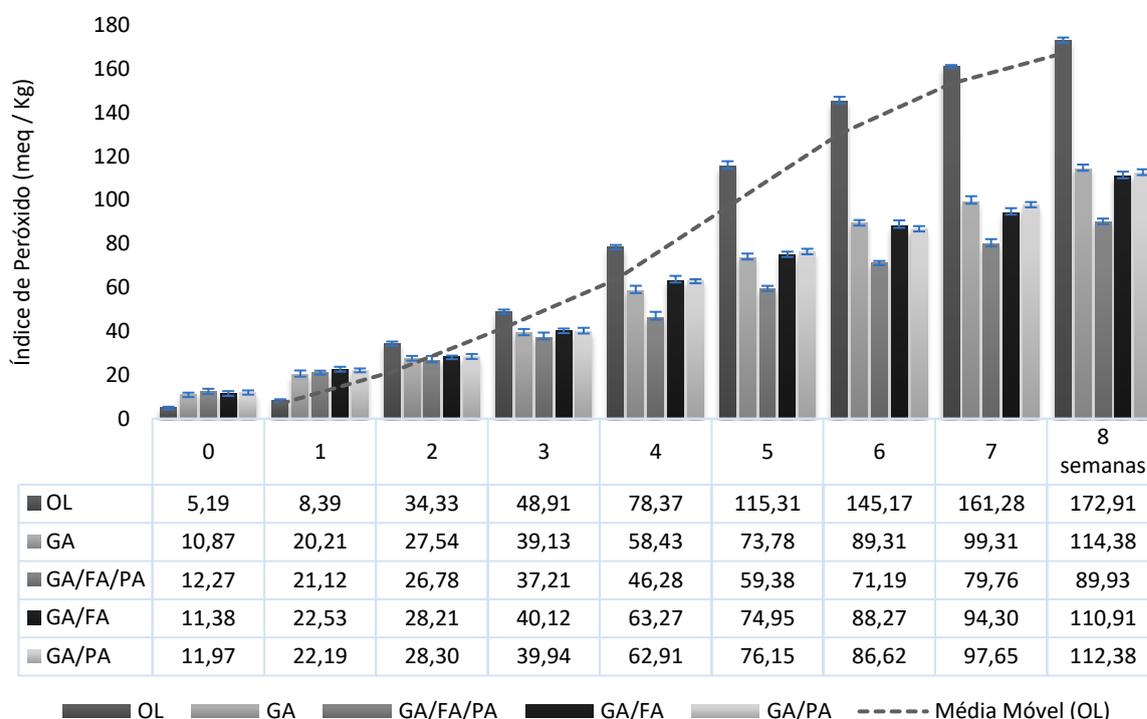
Diversos autores encontraram morfologias semelhantes às apresentadas no presente estudo, demonstrando que a técnica de *spray drying* é uma das principais responsáveis pela produção de partículas com esses aspectos morfológicos (ALCÂNTARA *et al.*, 2019; CARVALHO; SILVA; HUBINGER, 2014b; GONZÁLEZ *et al.*, 2016; PARTANEN *et al.*, 2005).

5.3.9. Estabilidade Oxidativa

5.3.9.1. Índice de Peróxido

A Figura 19 apresenta os índices de peróxido (meq/Kg) das formulações contendo óleo encapsulado e o IP para o óleo livre, considerado como controle. O experimento foi realizado em triplicata, com quantificações semanais e durante 8 semanas.

Figura 19. Gráfico com valores médios e desvios-padrão para os índices de peróxido do óleo livre e das partículas de óleo farelo de arroz.



Letras diferentes nos tratamentos, para um mesmo tempo de avaliação, indicam diferença significativa ($p < 0,05$). OL: Óleo livre; GA: Goma Arábica; GA/FA/PA: Goma Arábica/Farinha de Arroz/Proteína de Arroz; GA/FA: Goma Arábica/Farinha de Arroz; GA/PA: Goma Arábica/Proteína de Arroz.

A discussão inicia-se tratando das diferenças entre os tratamentos dentro de uma mesma semana (letras indicadas no gráfico em barra). Os índices de peróxido das formulações contendo óleo encapsulado, na semana 0, revelaram que a secagem por atomização exerceu um efeito oxidativo inicial, uma vez que o IP do óleo livre foi significativamente menor em relação aos demais tratamentos. Todas as micropartículas apresentaram, no tempo inicial, mais do que o dobro do teor de peróxido do óleo livre.

ALVARENGA *et al.* (2017), ao encapsularem óleo de peixe utilizando goma arábica, goma do cajueiro e amido modificado, também verificaram IP maiores para os encapsulados, quando comparados ao óleo livre, nas primeiras semanas de estudo. Eles relacionam esse fato ao processo de oxidação lipídica induzido pela técnica de *spray drying* (aquecimento, oxigênio e tempo de contato com a câmara aquecida), pelo processo de emulsificação e pela maior área superficial que as gotas de óleo estão expostas nas partículas. SERFERT, DRUSCH e SCHWARZ (2009) também encontraram aumento significativo no IP de óleo de peixe encapsulado, ao compararem com o óleo livre e com a emulsão O/A.

Na 1ª semana, ainda é possível verificar que os pós obtidos apresentaram maior teor de peróxido em relação ao óleo livre. Essa situação inverte-se a partir da 2ª semana, quando se acelera o processo de oxidação do óleo não-encapsulado e quando a proteção do óleo conferida pela encapsulação (efeito barreira), através dos revestimentos poliméricos, passa a apresentar efeitos consideráveis. Nessa 2ª semana, o IP do óleo livre atingiu o valor médio de 34,33 meq/Kg, diferindo significativamente dos demais tratamentos, os quais apresentaram valores entre 26,78 e 28,30 meq/Kg, sem diferença significativa entre eles. O mesmo comportamento foi observado na 3ª semana.

Contudo, a partir da 4ª semana, verificou-se que o tratamento GA/PA/FA passou a diferir significativamente, de todos os demais, até o final do estudo de modo que, na 8ª semana, os índices médios de peróxido dos tratamentos denominados óleo livre, GA, GA/FA/PA, GA/FA e GA/PA foram 172,91^a, 114,38^b, 89,93^c, 110,91^b, 112,38^b meq/Kg, respectivamente. Dessa maneira, é possível inferir que a combinação dos três materiais de parede (goma arábica, proteína e farinha de arroz) foi a melhor opção para proteger o óleo da fase inicial de oxidação lipídica, que resulta na produção de peróxidos a partir das etapas simultâneas e sucessivas de iniciação e propagação.

CARNEIRO *et al.* (2013) verificaram valores de peróxido iniciais variando entre 6,12 e 8,77 meq/Kg e finais variando entre 100,00 e 140,00 meq/Kg, ao armazenarem microcápsulas de óleo de linhaça a 45 °C durante 4 semanas. ALVARENGA *et al.* (2017) observaram após 49 dias de estocagem a 25 °C e 75 % UR, valores de peróxido em torno de 300,00 e de 200,00 meq/Kg para óleo de peixe não encapsulado e encapsulado com goma arábica, respectivamente. DRUSCH *et al.* (2007) armazenaram micropartículas de óleo de peixe carregadas com 50% de óleo e encontraram IP médio de 211,00 meq/Kg após 8 semanas de estocagem em temperatura de 20 °C e sob umidade relativa de 33 %.

A literatura relata que existe relação entre o teor de óleo superficial e a estabilidade oxidativa de modo que, teoricamente, amostras apresentando maior teor desse óleo deveriam ser mais susceptíveis à oxidação lipídica, pois esse óleo não encapsulado estaria mais sujeito à ação do oxigênio (BAIK *et al.*, 2004; TONON *et al.*, 2012; VELASCO; MÁRQUEZ-RUIZ; DOBARGENES, 2000).

Contudo, como reportado por alguns autores, isto nem sempre acontece, demonstrando que outros fatores como, por exemplo, a combinação de material de parede

utilizada, pode ser mais importantes para a estabilidade oxidativa (CARNEIRO *et al.*, 2013; DRUSCH, STEPHAN *et al.*, 2007). De fato, no presente estudo, a amostra que apresentou maior teor de óleo superficial (GA/FA/PA) foi, também, a que apresentou melhor estabilidade oxidativa inicial, contradizendo a “teoria” proposta.

De acordo com trabalhos de MOREAU & ROSENBERG (1996;1998), a permeabilidade das partículas ao oxigênio é afetada pela porosidade dos materiais de revestimento determinando, em parte, a estabilidade oxidativa. Nesse caso, não se trata da porosidade e da densidade do leito. Assim, ao se relacionar a densidade aparente das partículas (valores em torno de $0,600 \text{ g.cm}^{-3}$), as quais foram obtidas pelo volume deslocado por tolueno em picnometria de vidro, e a densidade real (FRANCISCO, 2020), não foram observadas diferenças significativas entre os tratamentos. Dessa forma, não se pode afirmar que exista diferença na permeabilidade ao oxigênio entre as diferentes partículas, pelo menos quando se relaciona com a porosidade delas.

Quando analisada a porosidade do leito (Tabela 14), verificou-se que a formulação GA apresentou o menor valor de porosidade, mas não a melhor estabilidade oxidativa. Por outro lado, a formulação GA/FA/PA apresentou a melhor estabilidade oxidativa, mesmo apresentando valor de porosidade significativamente maior. Assim, observa-se que a ação oxidativa do oxigênio sobre partículas lipídicas, mesmo em maiores pressões de O_2 (em leitos mais porosos), pode ser reduzida através da combinação de diferentes materiais de parede.

Em relação à evolução do índice de peróxido de cada tratamento ao longo do estudo de estabilidade verificou-se, exceto para o óleo livre entre a semana 0 e a 1ª semana, aumento significativo do teor de peróxido durante todo o período considerado. Em outras palavras, em cada semana, o valor médio do IP de determinado tratamento apresentou-se superior ao da semana anterior. Dito isso, é possível inferir que a oxidação lipídica avaliada pelo IP esteve crescendo, ao longo das 8 semanas, para todos os tratamentos.

De acordo com SILVA, BORGES e FERREIRA (1999), o índice de peróxido representa a diferença entre formação e degradação desses compostos. Os autores afirmam que a variação no teor de peróxido, ao longo de um estudo de estabilidade, ocorre de maneira gaussiana e, por isso, deve-se avaliar cuidadosamente os resultados obtidos de modo a inferir em qual estágio do processo oxidativo o óleo se encontra. Dito de outro modo, a partir apenas

de uma única determinação de IP não é possível avaliar o estado oxidativo sendo necessário, portanto, o acompanhamento durante determinado tempo.

A Figura 19 também apresenta a linha de tendência relacionada à média móvel de duas semanas para o óleo livre. Essa curva aparenta um comportamento gaussiano, sendo representativa da fase de produção de peróxido. Assim, ao se avaliar o estágio de oxidação do óleo de arroz por esse índice, sugere-se que o processo de oxidação se encontra em estágio inicial (início da curva gaussiana). Para as partículas, também é possível considerar que se está diante do início do processo oxidativo, uma vez que se observa constante crescimento nos teores de peróxido, ou seja, a formação desses compostos supera a degradação dos mesmos ao longo das 8 semanas.

5.3.9.2. Monitoramento da Produção de Hexanal

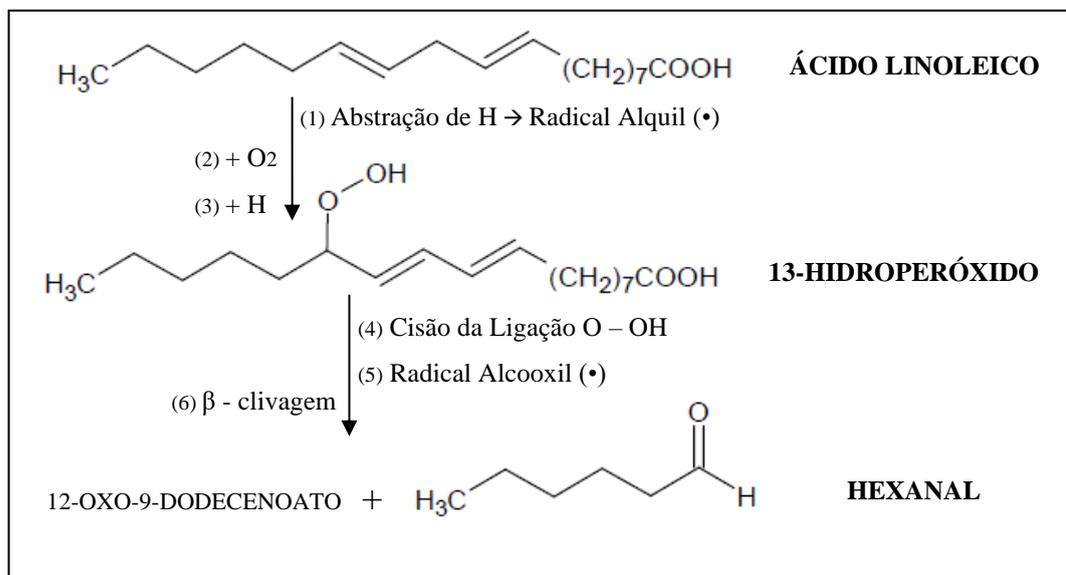
A deterioração química de lipídeos sob ação do oxigênio (rancidez oxidativa) ocorre em três etapas consecutivas e até simultâneas, conhecidas como iniciação, propagação e terminação. A partir da degradação de ácidos graxos esterificados em triacilgliceróis, o processo oxidativo resulta, em muitos casos, na formação de moléculas pequenas e voláteis.

De acordo com SILVA, BORGES e FERREIRA (1999), o hexanal é um produto secundário ou de terminação desse processo oxidativo e é uma das substâncias químicas tradicionalmente escolhidas para monitoramento por cromatografia gasosa utilizando-se do *headspace*. Isso ocorre pois esse aldeído é um dos produtos mais voláteis da degradação oxidativa do ácido linoleico e no óleo de farelo de arroz apresenta-se como o ácido graxo poliinsaturado majoritário ($C_{18:2} = 31,87\%$ e $C_{18:3} = 0,37\%$).

Em ácidos graxos poliinsaturados, as ligações duplas apresentam-se em sistema pentadieno com carbono metilênico intermediário, de modo que essa ligação carbono-hidrogênio torna-se adjacente a duas ligações duplas, enfraquecendo-as e reduzindo a energia de dissociação necessária para formação de radicais (80 kcal.mol^{-1}). Como resultado, a velocidade de abstração de hidrogênio na etapa de iniciação torna-se mais fácil e a oxidação de lipídeos mais rápida. Estima-se que o ácido linoleico ($C_{18:2}$) seja de 10 a 40 vezes mais susceptível à oxidação que o ácido oleico ($C_{18:1}$), o que é mais um motivo para o monitoramento de produtos de oxidação desse ácido graxo (DAMODARAM; PARKIN, 2019).

A Figura 20 apresenta uma via simplificada de oxidação do ácido linoleico, enfatizando as etapas de produção de peróxido e de decomposição dessa substância até hexanal.

Figura 20. Uma via de oxidação lipídica do ácido linoleico: do ácido graxo ao hexanal



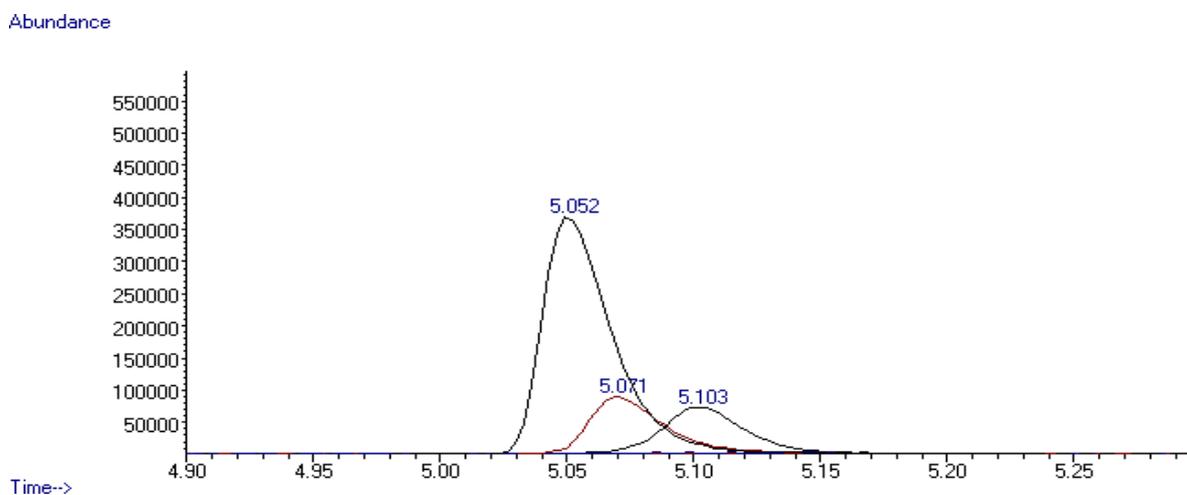
Fonte: Autoria própria.

Em resumo, o ácido linoleico sofre, inicialmente, uma abstração de hidrogênio no sistema pentadieno, formando um radical alquil com as duplas deslocalizadas (iniciação). Em seguida, o oxigênio (O_2) se combina com o radical alquil e, logo após, recebe um H liberado de outro sistema pentadieno (propagação), formando o 13 – hidroperóxido. Este sofre uma cisão na ligação O – OH, formando um radical alcooxil que, por sua vez, passa pelo processo de β -clivagem no terminal ácido, originando os dois produtos finais desta via (terminação).

Em relação ao monitoramento do aldeído hexanal, a Figura 21 apresenta os cromatogramas relacionados à detecção desse composto para os tratamentos GA/FA e óleo livre na 1ª semana e na 9ª semana. O *software* GC-MS identificou o hexanal com confiabilidade maior que 90 % (Biblioteca NIST 11).

Durante o estudo de estabilidade oxidativa por CG/espaco confinado outros compostos foram identificados, tais como pentano, butanal e hexanal. Essas substâncias químicas têm origem em outras vias de oxidação, seja do próprio ácido linoleico seja de outros ácidos graxos. Contudo, não se observou detecções relevantes desses componentes, de modo que é possível correlacionar diretamente um tratamento ao outro em relação ao hexanal.

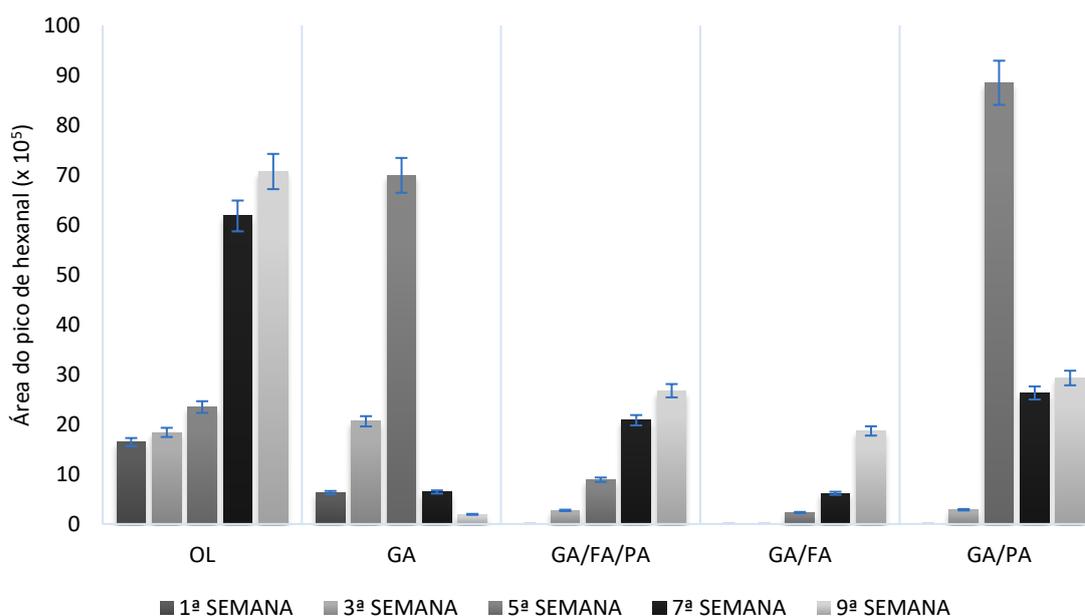
Figura 21. Cromatograma obtido por CG/espaco confinado em relação à detecção de hexanal para os tratamentos GA/FA e óleo livre na 1ª e na 9ª semana.



Os tempos de retenção de 5,103 e 5,052 referem-se à detecção de hexanal para o ÓLEO LIVRE na 1ª e na 9ª semana, respectivamente. O tempo de retenção 5,071 refere-se à detecção de hexanal para a formulação GA/FA na 9ª semana. Não foi detectado hexanal na 1ª semana para este tratamento.

A Figura 22 apresenta, em termos de área do pico de hexanal, a detecção do volátil em intervalos de 2 semanas para todos os tratamentos.

Figura 22. Áreas do pico de hexanal (CG/espaco confinado) para as partículas e para o óleo livre.



OL: Óleo livre; GA: Goma Arábica; GA/FA/PA: Goma Arábica/Farinha de Arroz/Proteína de Arroz; GA/FA: Goma Arábica/Farinha de Arroz; GA/PA: Goma Arábica/Proteína de Arroz. A avaliação do *headspace* na semana 0 não mostrou detecção de hexanal para nenhuma amostra. A variação de detecção foi fixada em 5 %.

Como é possível observar na Figura 22, o óleo livre apresentou crescimento na produção de hexanal durante toda a janela de 8 semanas de monitoramento, apresentando sua maior área de pico na 9ª semana.

A partícula GA apresentou produção máxima de hexanal próxima a do óleo livre, entretanto a área máxima foi observada na 5ª semana e, a partir daí, verificou-se decréscimo na detecção do aldeído. O mesmo comportamento de área máxima seguida de decréscimo na detecção foi observado para a partícula GA/PA, contudo a produção de hexanal iniciou-se, apenas, a partir da 3ª semana nessa formulação. Essa tendência das partículas GA e GA/PA em apresentarem produção muito alta desse volátil em determinado tempo para, em seguida, se observar queda na detecção desse componente também foi relatada por CARNEIRO (2013), sugerindo uma decomposição do hexanal.

Desse modo, em uma espécie de competição, quando diante de concentrações altas do aldeído, o oxigênio passaria a reagir preferencialmente (mas não exclusivamente) com o hexanal ao invés de reagir com o ácido linoleico. Uma reação que poderia explicar essa hipótese é a degradação oxidativa do hexanal em ácido hexanóico na presença de oxigênio. O ácido hexanóico foi observado nos cromatogramas de GA e GA/PA ($t_{\text{retenção}}$ aproximado de 13,60 min) com baixa confiabilidade (64 %), característico de substâncias presentes em pequenas concentrações. Entretanto, são necessários mais testes para comprovar essa teoria.

Na partícula GA/FA/PA verificou-se não só que a produção de hexanal iniciou-se somente a partir da 3ª semana, como também que não se atingiu, comparativamente, uma produção alta do aldeído (e nem máxima seguida de decréscimo), sugerindo uma proteção extra em relação à decomposição do peróxido para produção desse volátil. Esse fato é corroborado ao se observar a formulação GA/FA, na qual a produção de hexanal iniciou-se apenas a partir da 5ª semana e, em termos de área do pico, nota-se que foi o tratamento com menor valor máximo de área dentre todos. Esses resultados são interessantes do ponto de vista tecnológico, sugerindo um efeito protetor da farinha de arroz contra a oxidação lipídica em estágio de terminação.

JIMENEZ, GARCÍA e BERISTAIN (2006), ao encapsularem ácido linoleico conjugado (CLA) utilizando combinações de goma arábica, proteína de soro concentrada e maltodextrina, verificaram que o tratamento contendo apenas goma arábica como material de parede foi o que apresentou maior teor de hexanal após 4 semanas de armazenamento a 35°C

(0,25 g hexanal/Kg óleo) corroborando, até certo ponto, com o resultado apresentado nesse estudo. CARNEIRO (2013) microencapsulou óleo de linhaça utilizando diferentes combinações de material de parede e não observou formação de hexanal após 4 semanas para o óleo de linhaça não encapsulado. Por outro lado, observou produção máxima desse aldeído (568,94 µg hexanal/g de óleo) para a partícula contendo Capsul[®] e maltodextrina como material de revestimento.

5. CONCLUSÃO

A caracterização do óleo de farelo de arroz demonstrou o potencial desse óleo vegetal em ser aproveitado como alimento ou ingrediente alimentício saudável, principalmente pela presença de compostos bioativos, tais como o γ -orizanol e o α -tocoferol. A nova Legislação (RDC N° 481, de 15 Março de 2021 e IN N° 87, de 15 de Março de 2021) inclui o óleo de farelo de arroz no *hall* de óleos que podem ser destinados ao consumo humano. Diante disso, é possível que o farelo de arroz, ainda destinado majoritariamente para ração animal, passe a ser direcionado com maior ênfase para produção de óleo de arroz de qualidade.

A caracterização das emulsões demonstrou a capacidade da proteína de arroz em atuar como emulsificante e, em conjunto com a goma arábica (GA/PA), melhorar a estabilidade de emulsões do tipo óleo em água.

A caracterização das partículas revelou que a utilização de farinha de arroz reduziu tanto a umidade quanto a higroscopicidade dos pós. A substituição de goma por proteína de arroz promoveu, significativamente, diminuição no tamanho das partículas e aumento na eficiência de encapsulação. Além disso, verificou-se que a secagem por atomização da emulsão contendo proteína de arroz e goma arábica resultou em pós mais escuros, o que é característico da Reação de Maillard. As espectroscopias demonstraram que as diferentes partículas formadas estão carregadas de óleo de farelo de arroz.

Todas as partículas foram capazes de desacelerar a oxidação lipídica em etapa inicial (produção de peróxidos), entretanto a combinação dos três materiais de parede (GA/FA/PA) foi a melhor opção. Por fim, apenas as partículas constituídas de farinha de arroz, predominantemente a formulação GA/FA, parecem frear a oxidação em etapas avançadas (produção de hexanal).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN, J. H. *et al.* Optimization of microencapsulation of seed oil by response surface methodology. *Food Chemistry*, v. 107, n. 1, p. 98–105, 2008.

ALCÂNTARA, M. A. *et al.* Influence of the emulsion homogenization method on the stability of chia oil microencapsulated by spray drying. *Powder Technology*, v. 354, p. 877–885, 2019.

ALI, A. *et al.* Microencapsulation of fingered citron extract with gum arabic , modified starch , whey protein , and maltodextrin using spray drying. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 152, p. 1125–1134, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.201>>.

ALVARENGA, D. *et al.* Application of cashew tree gum on the production and stability of spray- dried fish oil. *Food Chemistry*, v. 221, p. 1522–1529, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.141>>.

AMAGLIANI, L. *et al.* Chemistry, structure, functionality and applications of rice starch. *Journal of Cereal Science*, v. 70, p. 291–300, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcs.2016.06.014>>.

AMAGLIANI, L. *et al.* The composition, extraction, functionality and applications of rice proteins: A review. *Trends in Food Science and Technology*, v. 64, p. 1–12, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2017.01.008>>.

AMBARDEKAR, A. A.; SIEBENMORGEN, T. J. Effects of postharvest elevated-temperature exposure on rice quality and functionality. *Cereal Chemistry*, v. 89, n. 2, p. 109–116, 2012.

ANTONIASSI, R. Métodos De Avaliação Da Estabilidade Oxidativa De Óleos E Gorduras. *B.CEPPA*, v. 19, n. 2, p. 353–380, 2001.

ARDIANSYAH *et al.* Rice bran fractions improve blood pressure, lipid profile, and glucose metabolism in stroke-prone spontaneously hypertensive rats. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 54, n. 5, p. 1914–1920, 2006.

ATGIÉ, M. *et al.* Gum Arabic in solution: Composition and multi-scale structures. *Food*

Hydrocolloids, v. 91, n. August 2018, p. 319–330, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.01.033>>.

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.

BAIK, M. Y. *et al.* Effects of Antioxidants and Humidity on the Oxidative Stability of Microencapsulated Fish Oil. v. 81, n. 4, p. 355–360, 2004.

BAO, J.; BERGMAN, C. J. *Rice Flour and Starch Functionality*. [S.l.]: Elsevier Ltd, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100868-3.00010-X>>.

BARBOSA-CÁNOVAS, G.V.; JULIANO, P. Physical and chemical properties of food powders. In: Onwulata, Ch. (Ed.), *Encapsulated and Powdered Foods*. CRC Press, Boca Raton, p. 39–71, 2005.

BARBOSA, K. B. F. *et al.* Estresse oxidativo: conceitos, implicações e fatores modulatórios. *Rev. Nutr.*, v. 23, n. 4, p. 629–643, 2010.

BARBOSA, M. I. M. J.; BORSARELLI, C. D.; MERCADANTE, A. Z. Light stability of spray-dried bixin encapsulated with different edible polysaccharide preparations. v. 38, p. 989–994, 2005.

BARROSO, A. K. M. *et al.* Oxidative stability and sensory evaluation of microencapsulated flaxseed oil. *Journal of Microencapsulation*, v. 31, n. 2, p. 193–201, 2014.

BASSINELLO, P. Z.; CASTRO, E. M. Arroz como Alimento. *Informe Agropecuário*, v. 25, n. 222, p. 101–108, 2004.

BASYIGIT, B. *et al.* Microencapsulation of sour cherry oil by spray drying: Evaluation of physical morphology, thermal properties, storage stability, and antimicrobial activity. *Powder Technology*, v. 364, p. 654–663, 2020.

BEIRÃO-DA-COSTA, S. *et al.* Physical characterization of rice starch spherical aggregates produced by spray-drying. *Journal of Food Engineering*, v. 104, n. 1, p. 36–42, 2011.

BERGER, A. *et al.* Similar cholesterol-lowering properties of rice bran oil, with varied γ -oryzanol, in mildly hypercholesterolemic men. *European Journal of Nutrition*, v. 44, n. 3, p.

163–173, 2005.

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

BOTREL, D. A. *et al.* Optimization of Fish Oil Spray Drying Using a Protein:Inulin System. *Drying Technology*, v. 32, n. 3, p. 279–290, 2014.

BRUSCATTO, M. H. *Estabilidade de biofenóis no óleo de arroz submetido ao aquecimento em diferentes temperaturas*. 2008. Universidade Federal de Pelotas, 2008.

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

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

CAO, X. *et al.* Differences in functional properties and biochemical characteristics of congenetic rice proteins. *Journal of Cereal Science*, v. 50, n. 2, p. 184–189, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcs.2009.04.009>>.

CAPELLINI, M. C. Extração de Óleo de Farelo de Arroz utilizando Solventes Alcoólicos : Avaliação de Alterações na Fração Proteica e na Composição do Óleo. p. 135, 2013. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/74/74132/tde-23052013-134459/es.php>>.

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

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, 2014a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2013.08.012>>.

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, 2014b.

CASTRO, E. D. M. DE *et al.* Qualidade de grãos em arroz. *REVISTA embrapa arroz e feijão*, v. 34, p. 1–30, 1999.

CHANG, C.; NICKERSON, M. T. Encapsulation of omega 3-6-9 fatty acids-rich oils using protein-based emulsions with spray drying. *Journal of Food Science and Technology*, v. 55, n. 8, p. 2850–2861, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13197-018-3257-0>>.

CHOI, Y. S. *et al.* Effects of rice bran fiber on heat-induced gel prepared with pork salt-soluble meat proteins in model system. *Meat Science*, v. 88, n. 1, p. 59–66, 2011.

COLUSSI, R. *et al.* Structural , morphological , and physicochemical properties of acetylated high- , medium- , and low-amylose rice starches. *Carbohydrate Polymers*, v. 103, p. 405–413, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.12.070>>.

COMUNIAN, T. A. *et al.* Echium oil with oxidative stability increased by emulsion preparation in the presence of the phenolic compound sinapic acid followed by dehydration by spray and freeze drying processes. *Journal of Food Science and Technology*, v. 56, n. 3, p. 1155–1164, 2019.

COMUNIAN, T. A. *Simultaneous encapsulation of echium seed oil (Echium Plantagineum L.), phytosterols and phenolic compounds: Characterization and application of microcapsules*. 2017. 2017.

CONSOLI, L. *et al.* High solids emulsions produced by ultrasound as a function of energy density. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 38, p. 772–782, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.11.038>>.

DAMODARAM, S.; PARKIN, K. L. *Química de Alimentos de Fennema*. [S.l: s.n.], 2019.

DE CAMPO, C. *et al.* Nanoencapsulation of chia seed oil with chia mucilage (*Salvia hispanica* L.) as wall material: Characterization and stability evaluation. *Food Chemistry*, v. 234, p. 1–9, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.04.153>>.

DENARDIN, C. C.; DA SILVA, L. P. Starch granules structure and its regards with physicochemical properties. *Ciencia Rural*, v. 39, n. 3, p. 945–954, 2009.

DI GIORGIO, L.; SALGADO, P. R.; MAURI, A. N. Encapsulation of fish oil in soybean protein particles by emulsification and spray drying. *Food Hydrocolloids*, v. 87, n. July 2018, p. 891–901, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.09.024>>.

DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids*, v. 17, p. 25, 2003. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/foodhyd>.

DOMIAN, E. *et al.* Selected properties of microencapsulated oil powders with commercial preparations of maize OSA starch and trehalose. *Journal of Food Engineering*, v. 152, p. 72–84, 2015.

DONMEZ, D. *et al.* Characterization of starch–water interactions and their effects on two key functional properties: starch gelatinization and retrogradation. *Current Opinion in Food Science*, v. 39, p. 103–109, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cofs.2020.12.018>>.

DRUSCH, S. *et al.* Differences in free volume elements of the carrier matrix affect the stability of microencapsulated lipophilic food ingredients. [S.l: s.n.], 2009. v. 4.

DRUSCH, STEPHAN *et al.* Impact of physicochemical characteristics on the oxidative stability of fish oil microencapsulated by spray-drying. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 55, n. 26, p. 11044–11051, 2007.

DRUSCH, STEPHAN. Sugar beet pectin: A novel emulsifying wall component for microencapsulation of lipophilic food ingredients by spray-drying. *Food Hydrocolloids*, v. 21, n. 7, p. 1223–1228, 2007.

EASTMAN, J. E.; MOORE, C. O. Cold water soluble granular starch for gelled food compositions. *United States Patent*, n. 19, p. 10, 1984.

ENCINA, C. *et al.* Effect of spray-drying with organic solvents on the encapsulation, release and stability of fish oil. *Food Chemistry*, v. 263, n. May, p. 283–291, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.05.026>>.

FABIAN, C.; JU, Y. H. A review on rice bran protein: Its properties and extraction methods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 51, n. 9, p. 816–827, 2011.

FAO. FAO Rice Market Monitor (RMM), Volume XXI, Issue No. 1. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*, v. 21, n. 1, p. 1–35, 2018.

FERNANDES, R. V. D. B.; 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, n. 1, p. 524–532, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.083>>.

FRANCISCO, C. R. L. *Efeitos do uso de concentrado proteico de ervilha nas propriedades de barreira de micropartículas contendo d-limoneno produzidas por spray drying*. [S.l: s.n.], 2020.

FRASCARELI, E. C. *et al.* Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying. *Food and Bioproducts Processing*, v. 90, n. 3, p. 413–424, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2011.12.002>>.

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

GARBA, U.; SINGANUSONG, R.; ISAMIL, B. B. A comprehensive review of the potentials of rice bran oil processing in Nigeria. *La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*, v. XCVI, n. Aprile, 2019.

GERRARD, J. The Maillard Reaction: Chemistry, Biochemistry and Implications by Harry Nursten. *Australian Journal of Chemistry*, v. 58, n. 10, p. 756, 2005.

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

GHOSH, M. Review on recent trends in rice bran oil processing. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 84, n. 4, p. 315–324, 2007.

GOMES, M. H. G.; KUROZAWA, L. E. Improvement of the functional and antioxidant properties of rice protein by enzymatic hydrolysis for the microencapsulation of linseed oil. *Journal of Food Engineering*, v. 267, n. September 2019, p. 109761, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.109761>>.

GONG, E. S. *et al.* Phytochemical profiles and antioxidant activity of brown rice varieties.

Food Chemistry, v. 227, p. 432–443, 2017.

GONZÁLEZ, A. *et al.* Study of the preparation process and variation of wall components in chia (*Salvia hispanica* L.) oil microencapsulation. *Powder Technology*, v. 301, p. 868–875, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2016.07.026>>.

GOPALA KRISHNA, A. G. *et al.* Effect of refining of crude rice bran oil on the retention of oryzanol in the refined oil. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 78, n. 2, p. 127–131, 2001.

GOUIN, S. Microencapsulation: Industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in Food Science and Technology*, v. 15, n. 7–8, p. 330–347, 2004.

GUIMARÃES, C. M.; FAGERIA, N. K.; FILHO, M. P. B. *Como a planta de arroz se desenvolve. Encarte de informações agronômicas*. [S.l: s.n.], 2002.

HARTMAN, L. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Lab.Pract.*, v. 22, n. 7, p. 475–476, 1973.

HU, Z. *et al.* Improvement of the solubility and emulsifying properties of rice bran protein by phosphorylation with sodium trimetaphosphate. *Food Hydrocolloids*, v. 96, n. January, p. 288–299, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.05.037>>.

INNES, J. K.; CALDER, P. C. Omega-6 fatty acids and inflammation. *Prostaglandins Leukotrienes and Essential Fatty Acids*, v. 132, n. March, p. 41–48, 2018.

ISMAEL VEMDRAME FLORES. Avaliação da influência do tamanho de partícula sobre as propriedades de carvões coqueificáveis e de coques produzidos em escala de laboratório. p. 1–165, 2014.

JACOBSEN, C. Oxidative Rancidity. *Encyclopedia of Food Chemistry*, p. 261–269, 2019.

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

JAFARI, S. M.; HE, Y.; BHANDARI, B. Role of powder particle size on the encapsulation efficiency of oils during spray drying. *Drying Technology*, v. 25, n. 6, p. 1081–1089, 2007.

JESUS, S. P.; GRIMALDI, R.; HENSE, H. Recovery of γ -oryzanol from rice bran oil

byproduct using supercritical fluid extraction. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 55, n. 1, p. 149–155, 2010.

JIMENEZ, M.; GARCÍA, H. S.; BERISTAIN, C. L. Spray-dried encapsulation of Conjugated Linoleic Acid (CLA) with polymeric matrices. *Journal of the science of food and agriculture*, n. May 2005, p. 2431–2437, 2006.

JORGE, N. *Química e Tecnologia de Óleos Vegetais*. São Paulo: [s.n.], 2009.

JULIANO, B. *Rice in human nutrition*. Roma: [s.n.], 1993.

KAHLON, T. S. Rice bran: Production, composition, functionality and food applications, physiological benefits. *Fiber Ingredients: Food Applications and Health Benefits*, p. 305–321, 2009.

KHAN, S. H. *et al.* Functional properties of protein isolates extracted from stabilized rice bran by microwave, dry heat, and parboiling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 59, n. 6, p. 2416–2420, 2011.

KIM, W.; WANG, Y.; SELOMULYA, C. Dairy and plant proteins as natural food emulsifiers. *Trends in Food Science and Technology*, v. 105, n. June, p. 261–272, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.09.012>>.

KLAYPRADIT, W.; HUANG, Y. Fish oil encapsulation with chitosan using ultrasonic atomizer. *LWT - Food Science and Technology*, v. 41, p. 1133–1139, 2008.

KRAEHMER, H. *et al.* Global distribution of rice weeds - A review. *Crop Protection*, v. 80, p. 73–86, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cropro.2015.10.027>>.

KUMAR, H. G. A. *et al.* EFFECT OF COOKING OF RICE BRAN ON THE QUALITY OF EXTRACTED OIL. *Journal of Food Lipids*, v. 13, p. 341–353, 2006.

LEE, H. *et al.* Soy protein nano-aggregates with improved functional properties prepared by sequential pH treatment and ultrasonication. *Food Hydrocolloids*, v. 55, p. 200–209, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.11.022>>.

LERMA-GARCÍA, M. J. *et al.* Composition, industrial processing and applications of rice bran γ -oryzanol. *Food Chemistry*, v. 115, n. 2, p. 389–404, 2009.

LIM, J. S. *et al.* Towards an integrated, resource-efficient rice mill complex. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 75, p. 41–51, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.04.001>>.

LING, B.; OUYANG, S.; WANG, S. Effect of radio frequency treatment on functional, structural and thermal behaviors of protein isolates in rice bran. *Food Chemistry*, v. 289, n. December 2018, p. 537–544, 2019a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.03.072>>.

LING, B.; OUYANG, S.; WANG, S. Radio-frequency treatment for stabilization of wheat germ: Storage stability and physicochemical properties. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 52, n. August 2018, p. 158–165, 2019b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ifset.2018.12.002>>.

LIU, C. *et al.* Funcnal properties of protein isolates from soybeans stored under various conditions. *Food Chemistry*, v. 111, n. 1, p. 29–37, 2008.

LLOYD, B. J.; SIEBENMORGEN, T. J.; BEERS, K. W. Effects of commercial processing on antioxidants in rice bran. *Cereal Chemistry*, v. 77, n. 5, p. 551–555, 2000.

LÜDTKE, F. L. ESTUDO DA DEGOMAGEM E CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO BRUTO DO FARELO DE ARROZ (*Oryza sativa*) VISANDO REFINO FÍSICO. p. 1–31, 2016.

LUISA, A. N. A. *et al.* Efeito do ultrassom nas propriedades tecnológicas das proteína isolada de soja. 2018. 2018.

MACHADO, T. M. *Estabilização de emulsões concentradas de óleo de laranja com isolado proteico de ervilha.* 2019. 111–118 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

MACLEAN, J. L. *et al.* *Rice Almanac - Source Book for the Most Important Economic Activity on Earth.* 3. ed. [S.l: s.n.], 2002.

MARANGONI, F. *et al.* Dietary linoleic acid and human health: Focus on cardiovascular and cardiometabolic effects. *Atherosclerosis*, v. 292, n. October 2019, p. 90–98, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.atherosclerosis.2019.11.018>>.

MARIA, J. *et al.* Matrix structure selection in the microparticles of essential oil oregano produced by spray dryer. *Journal of Microencapsulation*, v. 2048, 2013.

MATTOS, A. C. H. DE. Determinação da molhabilidade de materiais particulados na indústria alimentícia. p. 40, 2012.

MCCLEMENTS, D. J. Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 47, n. 7, p. 611–649, 2007.

MCCLEMENTS, D. J. Emulsion design to improve the delivery of functional lipophilic components. *Annual Review of Food Science and Technology*, v. 1, n. 1, p. 241–269, 2010.

MCNAMEE, B. F.; O'RIORDAN, E. D.; O'SULLIVAN, M. Emulsification and Microencapsulation Properties of Gum Arabic. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 46, n. 11, p. 4551–4555, 1998.

MORAES, C. A. M. *et al.* Review of the rice production cycle: By-products and the main applications focusing on rice husk combustion and ash recycling. *Waste Management and Research*, v. 32, n. 11, p. 1034–1048, 2014.

MOREAU, D. L.; ROSENBERG, M. Oxidative stability of anhydrous milkfat microencapsulated in whey proteins. *Journal of Food Science*, v. 61, n. 1, p. 39–43, 1996.

MOREAU, D. L.; ROSENBERG, M. Porosity of whey protein-based microcapsules containing anhydrous milkfat measured by gas displacement pycnometry. *Journal of Food Science*, v. 63, n. 5, p. 819–823, 1998.

MURALI, S. *et al.* Optimization of Rice Bran Oil Encapsulation Using Jackfruit Seed Starch - Whey Protein Isolate Blend as Wall Material and Its characterization. *International Journal of Food Engineering*, v. 13, n. 4, 2017.

NAGENDRA PRASAD MN, N. P.; KR, S.; KHATOKAR M, S. Health Benefits of Rice Bran - A Review. *Journal of Nutrition & Food Sciences*, v. 01, n. 03, 2011.

NAKSHINIEV, B. *et al.* Evaluation of hydrothermal treatment in enhancing rice straw compost stability and maturity. *Bioresource Technology*, v. 151, p. 306–313, 2014.

NANTIYAKUL, N. *et al.* Phytochemical composition of *Oryza sativa* (rice) bran oil bodies in crude and purified isolates. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 89, n. 10, p. 1867–1872, 2012.

NASHIHAH, S. *et al.* Formulation and characterization of rice bran oil in alginate microcapsules. *Journal of Young Pharmacists*, v. 10, n. 1, p. 37–40, 2018.

NESTERENKO, A. *et al.* Vegetable proteins in microencapsulation: A review of recent interventions and their effectiveness. *Industrial Crops and Products*, v. 42, n. 1, p. 469–479, 2013.

NESTERENKO, A.; ALRIC, I.; DURRIEU, V. Vegetable proteins in microencapsulation : A review of recent interventions and their effectiveness. *Industrial Crops and Products*, v. 42, p. 469–479, 2013.

OZKAN, G. *et al.* A review of microencapsulation methods for food antioxidants : Principles , advantages , drawbacks and applications. *Food Chemistry*, v. 272, n. February 2018, p. 494–506, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.205>>.

PANG, Y. *et al.* Bound phenolic compounds and antioxidant properties of whole grain and bran of white, red and black rice. *Food Chemistry*, v. 240, n. January 2017, p. 212–221, 2018.

PARTANEN, R. *et al.* Effect of Relative Humidity on the Oxidative Stability of Microencapsulated. *Science*, v. 70, n. 1, p. 484–491, 2005.

PATEL, M.; NAKI, S. N. Gamma-Oryzanol from rice bran oil-A review. *Journal of Scientific and Industrial Research*, v. 63, n. July, p. 569–578, 2004.

PAUCAR-MENACHO, L. M. *et al.* Refino de óleo de farelo de arroz (*Oryza sativa* L.) em condições brandas para preservação do γ -orizanol. *Ciencia e Tecnologia de Alimentos*, v. 27, n. SUPPL.1, p. 45–53, 2007.

PAUCAR, O. C. *et al.* Production by spray chilling and characterization of solid lipid microparticles loaded with vitamin D 3. *Food and Bioproducts Processing*, v. 100, p. 344–350, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2016.08.006>>.

PERRECHIL, F. *et al.* Evaluation of modified starch and rice protein concentrate as wall materials on the microencapsulation of flaxseed oil by freeze-drying. v. 140, n. September 2020, 2021.

PESTANA, V. R. *Avaliação da qualidade do óleo de arroz e do conteúdo de tocoferóis e orizanolis durante o processo de refino.* 2007. 2007.

PINTON, A. P.; BULHÕES, L. O. DE S. Development and stability of nanoemulsions containing the raspberry oil. *Disciplinarum Scientia*, v. 16, p. 196–2016, 2015.

PRIOL, L. LE *et al.* Comparative study of plant protein extracts as wall materials for the improvement of the oxidative stability of sunflower oil by microencapsulation. *Food Hydrocolloids*, v. 95, n. April, p. 105–115, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.04.026>>.

RAY, S.; RAYCHAUDHURI, U.; CHAKRABORTY, R. Food Bioscience An overview of encapsulation of active compounds used in food products by drying technology. *Food Bioscience*, v. 13, p. 76–83, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fbio.2015.12.009>>.

RÉ, M. I. Microencapsulation by Spray Drying. *Handbook of Encapsulation and Controlled Release*, v. 3937, n. 1998, p. 35–46, 1998.

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

REZAUL, M.; SHISHIR, I.; CHEN, W. Trends in Food Science & Technology Trends of spray drying: A critical review on drying of fruit and vegetable juices. *Trends in Food Science & Technology*, v. 65, p. 49–67, 2017.

RIUL, A. *Síntese e caracterização de carboximetil amilopectina com vários graus de substituição*. 2013. 2013.

RODEA-GONZÁLEZ, D. A. *et al.* Spray-dried encapsulation of chia essential oil (*Salvia hispanica* L.) in whey protein concentrate-polysaccharide matrices. *Journal of Food Engineering*, v. 111, n. 1, p. 102–109, 2012.

ROMERO, A. *et al.* Interfacial and emulsifying behaviour of rice protein concentrate. *Food Hydrocolloids*, v. 29, n. 1, p. 1–8, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.01.013>>.

SAIFULLAH, M. *et al.* Micro and nano encapsulation, retention and controlled release of flavor and aroma compounds: A critical review. *Trends in Food Science and Technology*, v. 86, n. February, p. 230–251, 2019.

SAIKRISHNA, A. *et al.* Ageing of rice: A review. *Journal of Cereal Science*, v. 81, p. 161–170, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcs.2018.04.009>>.

SALEH, A. S. M. *et al.* Brown Rice Versus White Rice: Nutritional Quality, Potential Health Benefits, Development of Food Products, and Preservation Technologies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 18, 2019.

SANTOS, A. V *et al.* O Incrível Mundo dos Materiais Porosos – Características, Propriedades e Aplicações. *Química Nova na Escola*, v. 38, n. 1, p. 4–11, 2016.

SCHULZE, M. B. *et al.* Intake and metabolism of omega-3 and omega-6 polyunsaturated fatty acids: nutritional implications for cardiometabolic diseases. *The Lancet Diabetes and Endocrinology*, v. 8, n. 11, p. 915–930, 2020.

SERFERT, Y.; DRUSCH, S.; SCHWARZ, K. Chemical stabilisation of oils rich in long-chain polyunsaturated fatty acids during homogenisation, microencapsulation and storage. *Food Chemistry*, v. 113, n. 4, p. 1106–1112, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.08.079>>.

SERVAT, L. *et al.* Microencapsulação: uma Alternativa Promissora para a Preservação de Produtos Naturais. *Revista Fitos*, v. 5, n. 2, p. 52–57, 2010.

SHAO, P. *et al.* Recent advances in improving stability of food emulsion by plant polysaccharides. *Food Research International*, v. 137, n. May, p. 109376, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109376>>.

SHARIF, M. K. *et al.* Rice Bran: A Novel Functional Ingredient. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 54, n. 6, p. 807–816, 2014.

SHEU, T.; ROSENBERG, M. Microstructure of Microcapsules Consisting of Whey Proteins and Carbohydrates. *Journal of Food Science*, v. 63, n. 3, p. 491–494, 1998.

SHISHIR, M. R. I. *et al.* Advances in micro and nano-encapsulation of bioactive compounds using biopolymer and lipid-based transporters. *Trends in Food Science and Technology*, v. 78, n. May, p. 34–60, 2018a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.05.018>>.

SHISHIR, M. R. I. *et al.* Advances in micro and nano-encapsulation of bioactive compounds using biopolymer and lipid-based transporters. *Trends in Food Science and Technology*, v. 78,

n. December 2017, p. 34–60, 2018b.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para Avaliação do Grau de Oxidação Lipídica e da Capacidade Antioxidante. *Química Nova*, v. 22 (1), 1999.

SILVA, V. M.; VIEIRA, G. S.; HUBINGER, M. D. Influence of different combinations of wall materials and homogenisation pressure on the microencapsulation of green coffee oil by spray drying. *Food Research International*, v. 61, p. 132–143, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2014.01.052>>.

SINGH, J.; KAUR, L.; MCCARTHY, O. J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications-A review. *Food Hydrocolloids*, v. 21, n. 1, p. 1–22, 2007.

SOOTTITANTAWAT, APINAN; PEIGNEY, JULIEN; UEKAJI, YUKIKO; FURUTA, HIDEFUMI; OHGAWARA, MASAOKI; LINKO, P. Structural analysis of spray-dried powders by confocal laser scanning microscopy. *Asia-pacific Journal of Chemical Engineering*, n. 2, p. 41–46, 2007.

STORCK, C. R. Variação na composição química em grãos de arroz submetidos a diferentes beneficiamentos. *Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos*, p. 108, 2004.

SZAFRAN, Z.; PIKE, R.; SINGH, M. *Microscale Inorganic Chemistry - A Comprehensive Laboratory Experience*. 1. ed. Londres: John Wiley & Sons Inc., 1991.

TAHERI, A.; JAFARI, S. M. Gum-based nanocarriers for the protection and delivery of food bioactive compounds. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 269, p. 277–295, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.04.009>>.

TOFANINI, Iolanda da Cruz Vieira Florianópolis, junho de 2004. *Universidade Federal de Santa Catarina*, p. 40, 2004.

TONG, C. *et al.* Impact of Postharvest Operations on Rice Grain Quality: A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 18, n. 3, p. 626–640, 2019.

TONON, R. V. *et al.* Microencapsulation of Flaxseed Oil by Spray Drying: Effect of Oil Load and Type of Wall Material. *Drying Technology*, v. 30, n. 13, p. 1491–1501, 2012.

TONON, R. V.; FREITAS, S. S.; HUBINGER, M. D. Spray drying of açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice: Effect of inlet air temperature and type of carrier agent. *Journal of Food Processing and Preservation*, v. 35, n. 5, p. 691–700, 2011.

TYAGI, V. V. *et al.* Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 2, p. 1373–1391, 2011.

VELASCO, J.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; DOBARGENES, M. C. Oxidation of free and encapsulated oil fractions in dried microencapsulated oils. *Grasas y Aceites*, n. September, 2000.

VERDALET-GUZMÁN, I.; MARTÍNEZ-ORTIZ, L.; MARTÍNEZ-BUSTOS, F. Characterization of new sources of derivative starches as wall materials of essential oil by spray drying. *Food Science and Technology*, v. 33, n. 4, p. 757–764, 2013.

VIEIRA, C. R. *et al.* Extração enzimática das proteínas da farinha de arroz Enzymatic extraction of proteins from rice flour. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 2008, n. 002405, p. 599–606, 2008.

VIGNOLLES, M. L. *et al.* Free fat, surface fat and dairy powders: Interactions between process and product. A review. *Lait*, v. 87, n. 3, p. 187–236, 2007.

WEINER, B. B.; TSCHARNUTER, W. W.; FAIRHURST, D. Zeta Potential: a new approach. *Canadian Mineral Analysts Meeting*, p. 1–12, 1993.

WESTERGAARD, V. Milk Powder Technology – Evaporation and Spray Drying. *GEA A/S Niro Copenhagen, Denmark*, 2004.

WILSON, N.; SHAH, N. P. Microencapsulation of vitamins. *International Food Research Journal*, v. 14, n. 1, p. 1–14, 2007.

XIA, N. *et al.* Preparation and characterization of protein from heat-stabilized rice bran using hydrothermal cooking combined with amylase pretreatment. *Journal of Food Engineering*, v. 110, n. 1, p. 95–101, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.12.004>>.

YANG, R. *et al.* A review of chemical composition and nutritional properties of minor

vegetable oils in China. *Trends in Food Science and Technology*, v. 74, n. May 2017, p. 26–32, 2018.

YILDIZ, G. *et al.* International Journal of Biological Macromolecules Microencapsulation of docosahexaenoic acid (DHA) with four wall materials including pea protein-modified starch complex. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 114, p. 935–941, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.175>>.

ZAFAR, U. *et al.* A review of bulk powder caking. *Powder Technology*, v. 313, p. 389–401, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2017.02.024>>.

ZANIN, S. M. W. *et al.* Determinação do Equilíbrio Hidrófilo-Lipófilo (EHL) de óleos de origem vegetal. *Visão Acadêmica, Curitiba*, v. 3, n. 1, p. 13–18, 2002.

ZENEBO, O.; PASCUET, N. S.; TIGLEA, P. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. IV ed. [S.l: s.n.], 2008.

ZHANG, Q. *et al.* Authentication of edible vegetable oils adulterated with used frying oil by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Food Chemistry*, v. 132, n. 3, p. 1607–1613, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.11.129>>.

ZHAO, Q. *et al.* Effects of Spray Drying and Freeze Drying on the Properties of Protein Isolate from Rice Dreg Protein. *Food and Bioprocess Technology*, v. 6, n. 7, p. 1759–1769, 2013.

ZHOU, W. *et al.* The impacts of particle size on starch structural characteristics and oil-binding ability of rice flour subjected to dry heating treatment. *Carbohydrate Polymers*, v. 223, n. July, p. 115053, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115053>>.

ZHOU, Z.; LANGRISH, T. A review of Maillard reactions in spray dryers. *Journal of Food Engineering*, v. 305, n. February, p. 110615, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2021.110615>>.

ZUIDAM, N. J.; NEDOVIC, V. A. *Encapsulation Technologies for Active Ingredients and Food Processing*. [S.l: s.n.], 2007.

ZULLAIKAH, S. *et al.* A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel

from rice bran oil. *Bioresource Technology*, v. 96, n. 17, p. 1889–1896, 2005.

ANEXO I. DIAGRAMA DE FLUXO DAS ETAPAS DA PESQUISA

