

**ESTABILIDAD DE BASES AROMÁTICAS ALIMENTARIAS  
MICROENCAPSULADAS: COMPARACION DE DIFERENTES  
COMBINACIONES DE SOPORTES BASADOS EN HIDRATOS DE  
CARBONO, PROTEINAS Y GOMAS.**



**UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA**

Autor del trabajo: **Ignacio Navarro Selma**

Director: **Carlos Valero Gutiérrez**<sup>1</sup>

Tutor: **Dra. María Luisa Gras Romero**<sup>2</sup>

Fecha de presentación: **4 de Septiembre de 2014**

1. Manufacturas Ceylan S.L., C/ Traginers, 6 - Pol. Vara de Quart, 46014 Valencia.
2. Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo. Universidad Politècnica de Valencia, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia.

# **Estabilidad de bases aromáticas alimentarias microencapsuladas: Comparación de diferentes combinaciones de soportes basados en hidratos de carbono, proteínas y gomas.**

**Ignacio Navarro, Carlos Valero<sup>a</sup>, María Luisa Gras<sup>b</sup>.**

<sup>a</sup> Manufacturas Ceylan S.L., C/ Traginers 6 – Pol. Vara de Quart, 46014, Valencia, España.

<sup>b</sup> Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo. Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, 46022, Valencia, España.

## **RESUMEN**

Uno de los factores clave en la calidad de los productos elaborados por las empresas del sector de la alimentación es la preservación de los aromas propios del alimento. En este trabajo se han estudiado los efectos del uso de diferentes combinaciones de soportes, compuestos por goma arábica, octenil succinato sódico de almidón de maíz, maltodextrinas, jarabe de glucosa, almidón pregelatinizado de tapioca y gelatina, para microencapsular mediante secado por atomización, aceite esencial de naranja por su potencial contribución a la mejora de la estabilidad y retención de bases aromáticas alimentarias. En comparación con el resto de combinaciones de los soportes, el uso de goma arábica supuso un aumento de la retención del aceite esencial microencapsulado, excepto cuando se combinaba con jarabe de glucosa, pero en ambos casos disminuía la estabilidad del producto frente a la oxidación. Por otro lado, el empleo de almidón pregelatinizado de tapioca o de gelatina produce atomizados que no son tecnológicamente viables. Finalmente, la combinación de octenil succinato sódico de almidón de maíz y maltodextrina con reducción del contenido total de agua de la emulsión, evidenció un aumento en la retención de aromas y de la protección frente a la oxidación del aceite esencial de naranja.

## **RESUM**

Un dels factors clau en la qualitat dels productes elaborats per les empreses del sector de l'alimentació és la preservació dels aromes propis de l'aliment. En aquest treball s'han estudiat els efectes de l'ús de diferents combinacions de suports, compostos per goma aràbiga, octenil succinat sòdic de midó de blat de moro, maltodextrines, xarop de glucosa, midó pregelatinitzat de tapioca i gelatina per microencapsular, mitjançant assecat per atomització, oli essencial de taronja pel seu potencial contribució a la millora de l'estabilitat i retenció de bases aromàtiques alimentàries. En comparació amb la resta de combinacions dels

suports, l'ús de goma aràbiga va suposar un augment de la retenció de l'oli essencial microencapsulat, excepte quan es combinava amb xarop de glucosa, però ambdós casos disminueix l'estabilitat del producte enfront de l'oxidació. D'altra banda, l'ús de midó pregelatinitzat de tapioca o de gelatina produeix atomitzats que no eren tecnològicament viables. Finalment, la combinació de octenil succinat sòdic de midó de blat de moro i maltodextrina amb reducció del contingut total d'aigua de l'emulsió, va evidenciar un augment en la retenció dels aromes i de la protecció davant la oxidació de l'oli essencial de taronja.

## **ABSTRACT**

One of the key factors in the quality of products made by companies in the food sector is the preservation of food aromas. In this study we have investigated the effects of using different combinations of supports, made up with gum arabic, sodium octenyl succinate corn starch, maltodextrin, glucose syrup, pregelatinized tapioca starch and gelatin, to microencapsulate by spray drying, orange essential oil for its potential contribution to the improvement of the stability and retention of food aromatic bases. Compared with other combinations of supports, the use of arabic gum resulted in an increase of retention of microencapsulated essential oil, unless it is combined with glucose syrup, although it always decreases the stability of the product against oxidation. Furthermore, the use of tapioca's pregelatinized starch or gelatin produce a non-technologically feasible atomized product. Finally, the combination of sodium octenyl succinate corn starch and maltodextrin having reduced total water content in the emulsion, showed an increase in the retention of aromas and protection against oxidation of orange essential oil.

## **PALABRAS CLAVE**

Microencapsulación, Spray-drying, aroma, maltodextrina, goma aràbiga, almidón modificado, almidón pregelatinizado, gelatina, oxidación, aceite esencial de naranja.

## **1. INTRODUCCIÓN**

La estabilidad y preservación de los aromas en cualquier producto alimentario procesado, supone un reto y, tras los aspectos relacionados con la seguridad alimentaria, resulta una de las principales preocupaciones de la industria de la alimentación. Esto se debe sobre todo a que dichos aromas son uno de los componentes más valiosos del producto, ya sea por su coste o por las importantísimas propiedades organolépticas que confieren al alimento (Madene et al., 2006).

## **1.1. Microencapsulación.**

Una de las técnicas más extendidas en la industria alimentaria para la preservación de los aromas es la microencapsulación, un método que ofrece la protección y la liberación controlada de estos compuestos mediante la formación de una barrera física que los separa del resto de componentes del producto, y los protege de las condiciones ambientales indeseadas como la luz, el oxígeno o el calor. Además, reduce la pérdida de los aromas durante la vida útil del producto y consigue aumentar y mantener durante un periodo de tiempo más prolongando la percepción y las sensaciones en boca de dichos aromas (Najafi et al., 2011).

Se pueden distinguir varios tipos de técnicas de microencapsulación: a) Procesos químicos, como la inclusión molecular o la polimerización interfacial; b) Técnicas fisicoquímicas, como la coacervación o la encapsulación en liposomas, y c) Procesos físicos, como el secado por atomización (“Spray-drying”), enfriamiento o refrigeración por atomización (“Spray-chilling/cooling”), la co-cristalización, la extrusión o el recubrimiento en lecho fluidizado (Drusch y Berg, 2008; Gharsallaoui et al. 2007). La técnica de microencapsulación mediante el secado por atomización, también conocida por su denominación en inglés o “Spray-drying” (Sp-d), es un método efectivo, flexible, relativamente poco costoso y que produce un ingrediente alimentario de naturaleza particulada y de alta calidad cuando se aplica en la encapsulación de aromas (Frascareli et al., 2012).

## **1.2. Secado por atomización o “Spray-drying”.**

El proceso de microencapsulación que tiene lugar durante el secado por atomización se divide en tres etapas básicas: la formación de una emulsión estable entre el material del núcleo y el soporte o material de barrera, la homogeneización de la emulsión, y el atomizado de dicha emulsión. Uno de los aspectos más relevantes a la hora de realizar la microencapsulación de aromas mediante el Sp-d, es la elección del soporte que actuará como barrera en la formación de las partículas, ya que su estructura y composición definirán el grado de protección del material del núcleo frente a los diferentes factores que pueden causar su deterioro. Asimismo, el soporte también evitará una interacción prematura entre el material del núcleo y otros ingredientes, limitará las pérdidas de sustancias volátiles, y permitirá la liberación controlada o sostenida en las condiciones deseadas (Gharsallaoui et al., 2007). Por otro lado, son los soportes los que le van a conferir una viscosidad y estabilidad determinadas a la emulsión, dos factores que están directamente relacionados con la retención de los aromas a microencapsular (Paramita et al., 2010).

Los materiales que más comúnmente se emplean por la industria alimentaria como soportes en el Sp-d son las proteínas y gelatinas (Shu et al., 2006; Wang et al., 2009), las gomas, como la goma arábica o la xantana (Bertolini et al., 2001), y los diferentes tipos de carbohidratos, como los almidones modificados (Borrmann et al., 2013; Murua-Pagola et al., 2009; Loksuan, 2007), los jarabes de glucosa sólidos o las maltodextrinas (Fernandes et al., 2012; Krishnaiah et al., 2012). Por último, además de todas las propiedades anteriormente mencionadas, cada uno de estos soportes o sus combinaciones, tendrán una influencia directa en la estabilización de las microcápsulas, al formar diferentes tamaños de gotas en la emulsión o tamaños de partículas en el producto atomizado final y, por tanto, su elección es un factor clave en la estabilidad de las bases aromáticas microencapsuladas (Soottitantawat et al., 2005).

## **2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.**

El presente estudio tiene como objetivo principal la caracterización y optimización de las diferentes combinaciones de soportes o matrices de microencapsulación empleadas actualmente por la empresa Manufacturas Ceylan S.L., en la elaboración mediante el proceso de “Spray-drying” de diversos preparados aromáticos de uso alimentario. Esta empresa está interesada en mejorar la calidad y estabilidad de las formulaciones que forman parte de las diferentes familias de productos que sustentan sus marcas comerciales y que integran bases aromáticas microencapsuladas de fabricación propia. Este trabajo se enmarca, pues, dentro de un Proyecto de Investigación más amplio abordado por dicha empresa, y el presente estudio se ha centrado en la comparación de las diferentes propiedades fisicoquímicas detalladas a continuación, tanto de las emulsiones como de los atomizados resultantes de la microencapsulación de aroma de naranja, cuando se emplean distintas combinaciones entre varios tipos de soporte (almidón modificado químicamente, maltodextrina, goma arábica, almidón pregelatinizado de tapioca, jarabe de glucosa o gelatina), o se altera algún parámetro de proceso como el contenido total de agua de la emulsión.

Entre las diferentes propiedades fisicoquímicas estudiadas en este trabajo, se encuentra la medida de la humedad del producto final, que es uno de los factores más importantes, tanto de calidad como de estabilidad, de los aromas microencapsulados; la extracción y cuantificación de los aceites esenciales totales para conocer la capacidad de retención de cada soporte, y la observación microscópica de las microcápsulas formadas por los diferentes soportes alrededor del aceite esencial de naranja tras el proceso de atomización, ya que pueden variar en cuanto a su forma, tamaño y cantidad, dando lugar a posibles diferencias en la estabilidad de la base aromática microencapsulada. Igualmente se realizó el estudio reológico de las diferentes emulsiones por el interés que

supone que las diversas combinaciones de matrices empleadas confieran a las emulsiones formadas entre cada soporte y el material del núcleo, unas propiedades reológicas particulares, en cuanto a su viscosidad y tamaño de formación de las microcápsulas que contendrán las bases aromáticas alimentarias. Finalmente, una de las principales funciones de la microencapsulación por Sp-d es la estabilización de los componentes aromáticos retenidos en los materiales de barrera, por lo que su determinación en los productos atomizados obtenidos tendrá una especial relevancia.

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS.

#### 3.1. Materiales.

El proceso de microencapsulación mediante un secado por atomización se ha realizado empleando como soportes diferentes combinaciones de gomas y carbohidratos, variando su concentración en la emulsión para obtener la viscosidad adecuada (Tabla 1).

En los 6 ensayos desarrollados en este estudio se utilizaron combinaciones de los siguientes soportes: Goma Arábica (GA) InstantgumAB (Nexira Food, Rouen, France), almidón modificado de maíz Cleargum CO 01 (octenil succinato sódico de almidón, E-1450) (Roquette Laisa España, Valencia, Spain), almidón pregelatinizado de tapioca VA70T (AB Stadex, Malmö, Sweden), maltodextrina (Mdx) Glucidex IT 12 (Roquette Laisa España, Valencia, Spain), gelatina 175 PS (Rousselot Gelatin, Girona, Spain) y Jarabe de Glucosa (JG) Glucidex 21 (Roquette Laisa España, Valencia, Spain).

**Tabla 1.** Composición de las emulsiones obtenidas con aceite esencial de naranja y los diferentes soportes empleados (% peso/peso).

Ensayo Ingrediente (% peso/peso)	Ensayo 1 (control)	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4	Ensayo 5	Ensayo 6
Goma Arábica	-	18	9	-	9	-
Cleargum CO 01	3.6	-	-	-	-	4.1
VA70T	-	-	-	3.6	-	-

<b>Maltodextrina</b>	31.2	-	-	31.2	-	35.2
<b>Jarabe de glucosa</b>	-	-	9	-	8	-
<b>Gelatina</b>	-	-	-	-	1	-
<b>Aroma</b>	7.8	4	4	7.8	4	8.8
<b>Agua</b>	57.4	78	78	57.1	78	51.9

El aroma que se ha empleado para realizar la microencapsulación ha sido un aceite esencial de naranja (Destilerías Muñoz Gálvez S.A., Murcia, Spain) y se ha añadido a todas las emulsiones manteniendo una relación entre el peso de aroma y el de soporte de 1:4,5 respectivamente.

### **3.2. Métodos.**

#### **3.2.1. Preparación de la emulsión.**

En primer lugar, la preparación de todas las emulsiones requiere que el agua desionizada a emplear se haya calentado entre 45 y 50 °C previamente a la adición del soporte, para conseguir emulsionarlo correctamente. A continuación, se añadían las cantidades especificadas de cada soporte para cada uno de los ensayos y se homogeneizaba la emulsión mediante agitación mecánica empleando un homogeneizador de rotor (Ultra-Turrax T18, IKA, Germany) a 6.000 rpm durante 4 minutos. Para evitar posibles obturaciones de la aguja del atomizador, la emulsión se pasaba por un tamiz de 1.000 micras y, a continuación, se añadían por pesada directa las cantidades especificadas del aceite esencial de naranja, y se homogeneizaba de nuevo durante al menos 2-3 minutos con el fin de favorecer la inclusión del aroma en la matriz proporcionada por el soporte.

#### **3.2.2. Atomización.**

Las condiciones de atomización de las emulsiones fueron las mismas para todos los ensayos realizados, empleando un atomizador BÜCHI Mini Spray-Dryer B-290 (BÜCHI Labortechnik AG, Flawil, Switzerland), operando con una temperatura de entrada de 180 °C y de 80 °C en la salida. La aspiración de aire se mantuvo al 90 % de la capacidad máxima del atomizador de forma constante

en todas las pruebas, así como el flujo de pulverización que se mantuvo a 831 L/h (Fig. 1). El producto atomizado se almacenó en botes herméticos y todos los ensayos, excepto los ensayos 4 y 5, se realizaron por duplicado.



**Figura 1.** Diagrama del atomizador de laboratorio.

### 3.2.3. Medida de la Humedad.

Se realizó mediante el método Dean-Stark, basado en la destilación del azeótropo agua-hexano, y en el que gracias a los diferentes puntos de ebullición de estos solventes, a su inmiscibilidad y a una trampa de frío, se puede determinar la cantidad de agua que queda retenida en el fondo de la trampa, ya que está graduada con una escala volumétrica (Baranauskiene et al., 2007). El porcentaje de humedad total del producto atomizado se calculó de acuerdo con la ecuación (1) y todas las medidas se realizaron por duplicado:

$$\% H = \frac{V_l}{P_m} \cdot 100 \quad (1)$$

donde  $\% H$  = porcentaje de humedad total;  $V_l$  = volumen de agua leído (mL);  $P_m$  = peso de la muestra (g).

### 3.2.4. Extracción y cuantificación de los aceites esenciales totales en los productos atomizados.

La extracción del contenido en aceite esencial de los atomizados obtenidos se realizó por destilación con arrastre de vapor de agua, ya que al tratarse de dos sustancias inmiscibles y gracias a una trampa de frío con un recipiente graduado, la separación entre la fase acuosa y oleosa se visualiza fácilmente. Para cuantificar la cantidad de aceite recogido, se medía el volumen condensado



en el recipiente graduado y se multiplicaba por la densidad específica del aceite esencial de naranja a 20 °C, de acuerdo con la ecuación (2):

$$\% V_{atm}(base\ seca) = \frac{V_l \cdot \rho}{P_m - \left(\frac{P_m \cdot H}{100}\right)} \cdot 100 \quad (2)$$

donde %  $V_{atm}$  = porcentaje de volátiles en el atomizado;  $V_l$  = volumen de la fase oleosa (mL);  $\rho$  = densidad del aceite esencial de naranja;  $P_m$  = peso de la muestra (g);  $H$  = porcentaje de humedad de la muestra. Todas las determinaciones se realizaron por duplicado

### 3.2.5. Observación microscópica del producto atomizado.

Se realizó una observación microscópica de los atomizados obtenidos en los diferentes ensayos, empleando un microscopio óptico (Nikon Eclipse 80i, Nikon Corporation, Tokio, Japan) equipado con un sistema digital de captación de imágenes (Nikon Digital Sight DS-U2, Nikon Corporation, Tokio, Japan) y una cámara digital (Nikon DS-Fi1, Nikon Corporation, Tokio, Japan). El software empleado para el procesamiento de las imágenes fue el NIS-Elements v.4.0 (Nikon Corporation, Tokio, Japan).

Cada muestra se fotografió después de dejar secar un frotis de una suspensión del producto atomizado al 0,1 % (p/v) en agua bidestilada proporcionada por un sistema Merck Millipore (Merck KGaA, Darmstadt, Germany). La elaboración de la suspensión para la preparación del frotis, se realizó introduciendo los atomizados en tubos de ensayo, añadiendo el volumen adecuado de agua y agitando durante 1 minuto en un agitador mecánico tipo Vortex para homogeneizar las muestras. Todas las suspensiones y frotis se realizaron por duplicado y las imágenes capturadas corresponden a campos representativos de las mismas.

### 3.2.6. Estudio reológico de las diferentes emulsiones.

Las medidas de viscosidad se llevaron a cabo en un reómetro rotacional (HAAKE Rheostress 1, Thermo Electric Corporation, Karlsruhe, Germany) junto con un sistema sensor de cilindros coaxiales tipo Z34DIN Ti.

Todas las curvas reológicas se obtuvieron realizando en primer lugar una estabilización de la temperatura a 25 y 40 °C, respectivamente, durante 5 minutos. A continuación, para ambas temperaturas se midió el esfuerzo cortante en función del gradiente de velocidad desde 0 hasta 512 s<sup>-1</sup>, alcanzando el máximo a los 5 minutos y tardando otros 5 minutos en volver a alcanzar el

gradiente de velocidad 0. La determinación de dichas medidas se realizó por duplicado para cada una de las muestras. Para determinar el índice de consistencia (K) y el índice de comportamiento (n) del fluido, se empleó la ley potencial de fluidos de acuerdo con la ecuación (3):

$$\tau = K \cdot \left(\frac{dv}{dx}\right)^n \quad (3)$$

donde  $\tau$  = esfuerzo cortante (Pa); K = índice de consistencia (Pa·s); n = índice de comportamiento.

Todas las viscosidades aparentes se calcularon con un gradiente de velocidad de 100 s<sup>-1</sup>.

### **3.2.7. Determinación de los principales componentes aromáticos en los productos atomizados.**

En todos los productos atomizados obtenidos en los diferentes ensayos, se determinaron por Cromatografía Gas-Líquido algunos de los principales compuestos presentes en la fracción volátil del aceite esencial de naranja, como son el  $\beta$ -Mirceno, el D-Limoneno, el Octanal, los Óxidos de Limoneno cis y trans, y el Decanal (Shen et al., 2002). Para extraer los compuestos volátiles se empleó una desorción térmica mediante un sistema de purga y trampa. De cada una de las muestras se preparó una suspensión del producto atomizado al 0,05 % (p/v) y se añadieron 500  $\mu$ L de 2-pentanol como patrón interno por cada 10 mL de suspensión. Dicha suspensión se colocaba en el interior de un matraz esférico que se mantenía sumergido en un baño termostatzado a 45 °C durante 20 minutos, tiempo durante el que mediante un dispositivo de purga dotado de un cabezal de vidrio poroso situado en el extremo inferior, se hacía burbujear en el seno de la suspensión un flujo de 100 mL/min de nitrógeno. El flujo de burbujas producido arrastra los componentes volátiles de la muestra que quedan atrapados en un polímero poroso (Tenax TA, malla 20-35) comprimido en un tubo de vidrio y situado al final del sistema. Los compuestos volátiles retenidos en el Tenax se introdujeron en el cromatógrafo de gases utilizando un dispositivo de desorción térmica directa (TurboMatrix TD, PerkinElmer, Stamford, CT, EE.UU.). La desorción se llevó a cabo bajo un flujo de helio de 10 mL/min a 220 °C durante 10 minutos. Dichos volátiles se retuvieron en una trampa de frío a -30 °C y se transfirieron directamente sobre la cabeza de la columna capilar por calentamiento de la trampa fría hasta 250 °C a una velocidad de 99 °C/s.

El análisis cromatográfico del extracto obtenido se llevó a cabo mediante un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas Finnigan TRACE (ThermoQuest, Austin, TX, EE.UU). Los compuestos volátiles se separaron

utilizando una columna DB-WAX capilar (SGE, Melbourne, Australia) (60 m de longitud, 0,32 mm de diámetro y 1,0  $\mu\text{m}$  de espesor de película). Como gas portador se empleó helio a un caudal constante de 1 mL/min. El programa de temperaturas consistió en una isoterma inicial de 40 °C durante 2 minutos, seguida de una rampa de subida de la temperatura a una velocidad de 4 °C/min hasta alcanzar 190 °C, manteniendo dicha temperatura durante 11 minutos, para, finalmente, realizar una segunda rampa de subida a una velocidad de 8 °C/min hasta alcanzar 220 °C, temperatura que se mantenía durante 8 minutos. Las temperaturas de la interfase y de la fuente del espectrómetro de masas fueron de 250 y 200 °C, respectivamente. Los espectros de masas de impacto de electrones se registraron en modo de ionización por impacto a 70 eV y dentro de un intervalo de masas correspondiente a valores de  $m/z$  entre 33 y 433 (Kadar et al., 2011). Todas las muestras se analizaron por duplicado.

### **3.2.8. Análisis estadístico.**

Obtención de los parámetros reológicos de las emulsiones: los índices de comportamiento y de consistencia de las diferentes emulsiones, se obtuvieron mediante regresión no lineal (RNL) (los valores iniciales necesarios para la RNL se obtuvieron mediante regresión lineal a partir del modelo potencial linealizado), utilizando el programa estadístico Statgraphics Centurion XVI Ver. 16.1.17.

El efecto de los diversos tipos de soporte empleados para la microencapsulación del aroma de naranja sobre las variables estudiadas, se llevó a cabo mediante un análisis de la varianza (ANOVA) de un factor y el test de Fisher, empleando el software estadístico XLSTAT 2014.3.01 (Addinsoft, Barcelona, Spain).

## **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

### **4.1. Comportamiento en la operación de atomización.**

La atomización de las emulsiones correspondientes a los ensayos 1 (control), 2, 3 y 6 condujo a la obtención de productos finales cuyo aspecto macroscópico aparentaba ser adecuado, mientras que los ensayos 4 y 5 produjeron atomizados que no eran tecnológicamente viables: en el caso del ensayo 4 (VAT70T+Mdx), la inclusión del almidón pregelatinizado de tapioca VA70T provoca que el producto atomizado adquiera una textura algodonosa o de tela de araña, perdiendo la morfología propia y el aspecto adecuado de un producto atomizado; en el ensayo 5 (GA+JG+Gelatina), al contener en su formulación gelatina, ésta impide que los posteriores controles analíticos de determinación de humedad y

de aceites esenciales totales se realicen de forma adecuada, debido a que la gelatina solidifica a su paso por el material de vidrio, impidiendo una correcta medición o interpretación de los resultados analíticos. En consecuencia, los atomizados procedentes de ambos ensayos se eliminaron del posterior estudio comparativo. Por último, el ensayo 6 (E-1450+Mdx+H<sub>2</sub>O↓), al contener menor cantidad de agua en su formulación, requiere una mayor velocidad de bombeo de la emulsión, acortándose el tiempo requerido para su atomización, lo que en principio podría suponer una ventaja debido al ahorro energético que ello implica.

#### 4.2. Contenido en agua de los atomizados obtenidos.

El contenido de agua residual de los atomizados correspondientes a los diferentes ensayos realizados, varía notablemente según el tipo de soporte empleado para la microencapsulación del aroma. El ensayo 2 (GA) es el que presenta una mayor humedad residual, superando el 5 % del peso total del atomizado, y presentando diferencias significativas con respecto al ensayo control. El ensayo 3 (GA+JG) no presenta diferencias significativas ni con el control, ni en relación con el ensayo 2 (GA). Finalmente, en el ensayo 6 (E-1450+Mdx+H<sub>2</sub>O↓) tampoco se aprecian diferencias significativas respecto al control, pero sí con respecto al resto de ensayos (Tabla 2). La mayor cantidad de humedad residual retenida tras la atomización en los ensayos 2 y 3 respecto al ensayo control, se atribuye a la estructura química del soporte empleado, coincidiendo con los resultados obtenidos por da Silva et al. (2013), ya que la goma arábica al contener un mayor número de ramificaciones hidrofílicas posee una mayor capacidad de retención del agua. Un mayor contenido en humedad residual estará directamente relacionado con una menor estabilidad del producto atomizado.

**Tabla 2.** Porcentaje de humedad residual en los productos atomizados.

	Humedad (% p/p)	
Ensayo 1 (E-1450+Mdx)	3,62 ± 0,18	bc
Ensayo 2 (GA)	5,07±0,22	a
Ensayo 3 (GA+JG)	4,70±0,77	ab
Ensayo 6 (E-1450+Mdx+H <sub>2</sub> O↓)	3,48±0,23	c
<i>P</i>	*	

*P*: P valor de la formulación. \*\*\* p<0.001, \*\* p<0.01, \* p<0.05, ns: p>0.05. Idénticas letras en cada columna indican ausencia de diferencias en p>0.05 (Test de Fisher).

### 4.3. Extracción de los aceites esenciales totales.

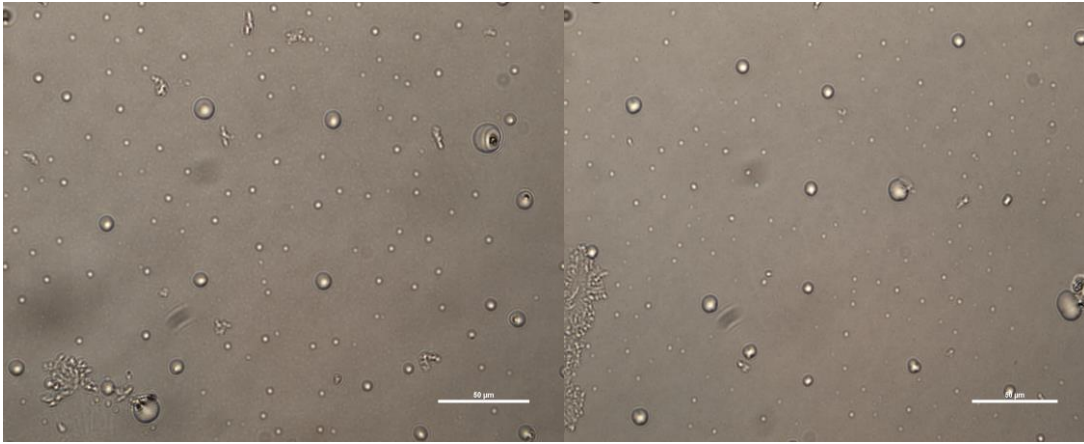
Las cantidades de aceites esenciales totales, tanto en la emulsión inicial como en el producto final atomizado, expresados como porcentaje sobre base seca (% b/s), así como los porcentajes de pérdidas de aromas de los diferentes ensayos realizados, se reflejan en la Tabla 3. Debido a que la cantidad de aceite esencial empleado para la elaboración de las distintas emulsiones se determinó por pesada, no existen diferencias significativas entre las emulsiones iniciales y, por tanto, el cálculo del error correspondiente se ha realizado en función de la precisión de los instrumentos empleados. Por otro lado, los ensayos 2 y 3 presentan diferencias significativas en cuanto a la retención de los volátiles totales en la microencapsulación por Sp-d. Así, la retención de aromas del ensayo 2 (GA), realizado con goma arábica, resulta superior tanto con respecto al control como en relación al ensayo 3 (GA+JG), que incorpora la combinación de goma arábica y jarabe de glucosa, y que retiene un porcentaje inferior respecto al control. El ensayo 6 (E-1450+Mdx+H<sub>2</sub>O↓) es el único que no presenta diferencias significativas con respecto al ensayo control. La mayor retención de aceites esenciales volátiles por parte de la goma arábica concuerda con los resultados obtenidos en diferentes estudios previos (Fernandes et al., 2012; Frascareli et al., 2012), mientras que el jarabe de glucosa combinado con goma arábica constituye un pobre sistema de barrera para la microencapsulación del aceite esencial de naranja, hecho que podría estar estrechamente relacionado con los resultados obtenidos por Paramita et al. (2010), donde el uso de éster de sacarosa combinado con otros carbohidratos empleados como soportes, redujo significativamente la retención de los aromas. Estos autores atribuyeron esta menor retención de aromas a una peor estabilidad de la emulsión, medida como mayor dispersión de los tamaños de partícula de las microcápsulas, y a una menor viscosidad de la emulsión, que son exactamente las dos circunstancias que encontramos (ver los apartados 4.4 y 4.5, la Figura 4 y las Tablas 4 y 5, más adelante) cuando añadimos el jarabe de glucosa a la goma arábica.

**Tabla 3.** Efecto de la composición de la matriz sobre el contenido en aceites esenciales totales (% b/s) y su porcentaje de pérdidas (%).

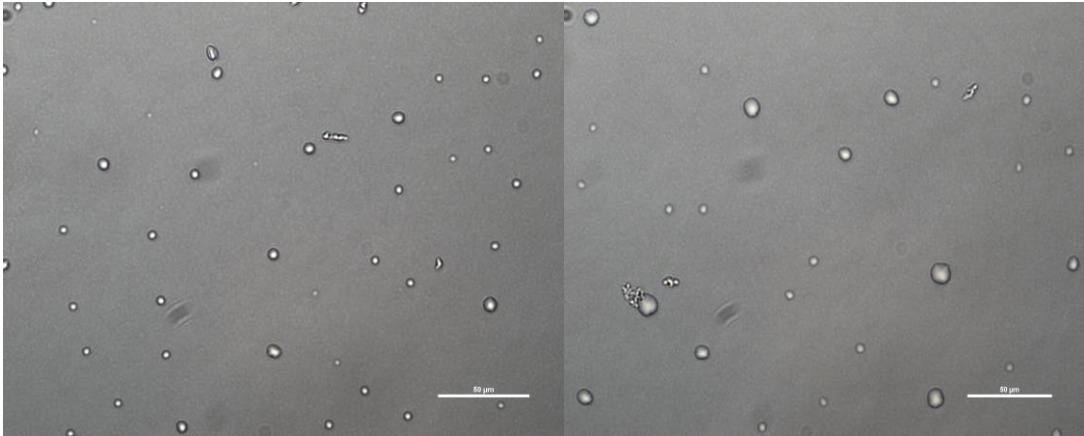
	Aroma en la emulsión (% b/s)	Volátiles en el atomizado (% b/s)		% pérdidas
Ensayo 1 (E-1450+Mdx)	18,31±0,04	17,04±0,43	b	1,27±0,43
Ensayo 2 (GA)	18,18±0,03	17,95±0,03	a	0,23±0,03
Ensayo 3 (GA+JG)	18,18±0,04	15,37±0,04	c	2,82±0,04
Ensayo 6 (E-1450+Mdx+H <sub>2</sub> O↓)	18,31±0,04	17,32±0,02	b	0,99±0,02
<i>P</i>		***		ns

*P*: *P* valor de la formulación. \*\*\* *p*<0.001, \*\* *p*<0.01, \* *p*<0.05, ns: *p*>0.05. Idénticas letras en cada columna indican ausencia de diferencias en *p*>0.05 (Test de Fisher).

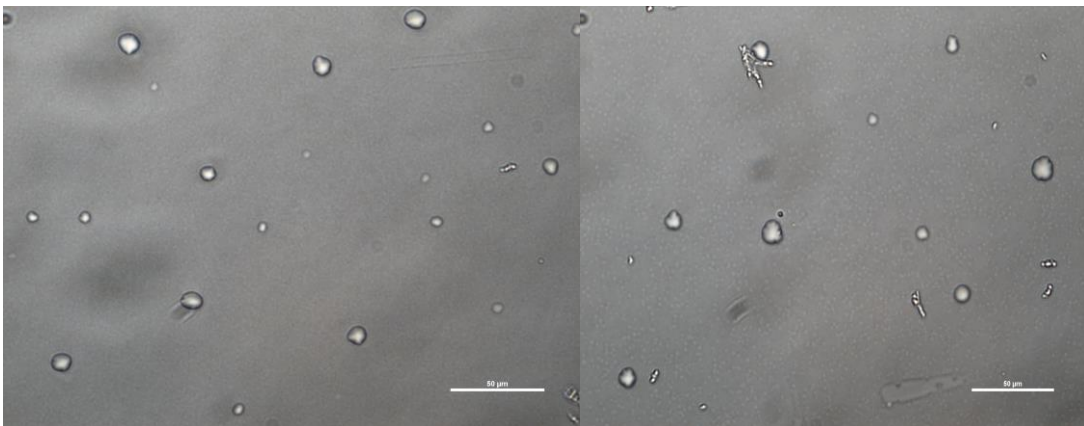
#### 4.4. Observación microscópica del producto atomizado.



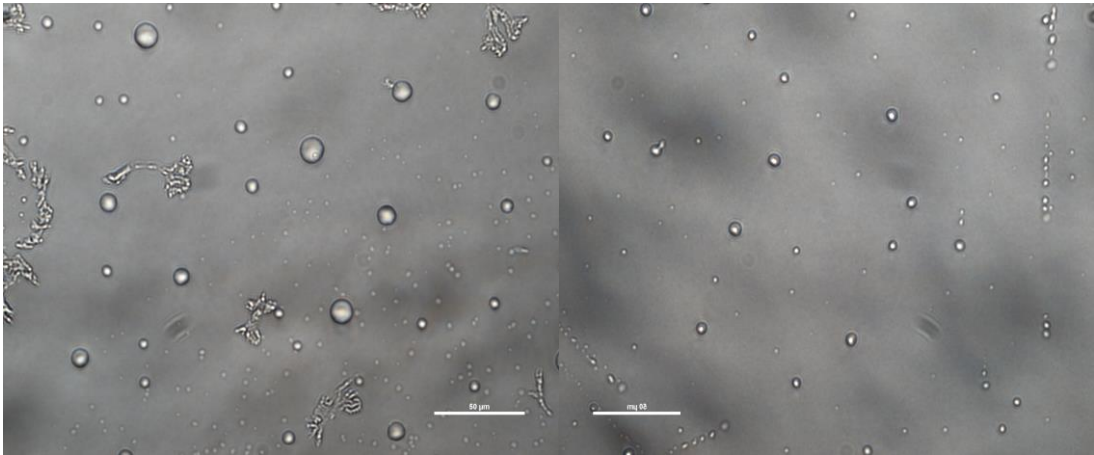
**Figura 2.** Observación al microscopio óptico del ensayo 1 (E-1450+Mdx). La barra representa 50  $\mu\text{m}$ .



**Figura 3.** Observación al microscopio óptico del ensayo 2 (GA). La barra representa 50  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.** Observación al microscopio óptico del ensayo 3 (GA+JG). La barra representa 50  $\mu\text{m}$ .



**Figura 5.** Observación al microscopio óptico del ensayo 6 (E-1450+Mdx+H<sub>2</sub>O↓). La barra representa 50 μm.

En el ensayo control se puede observar la generación de dos tamaños de partícula diferentes, uno significativamente mayor que el otro, tras el atomizado de la emulsión. (Fig. 2). La goma arábica del ensayo 2 (GA) presenta un tamaño de partícula diferente al del control, con un tamaño intermedio entre los dos diámetros de partículas que originan los dos soportes presentes en el ensayo 1 (E-1450+Mdx) y en menor cantidad que en éste, si bien el tamaño medio de partícula podría considerarse superior (Fig. 3). En el caso del ensayo 3 (GA+JG) también se aprecian dos poblaciones de micropartículas de tamaño diferente, y cabe destacar que las partículas formadas por esta combinación de soportes presentan más irregularidades en su contorno y morfología esféricas que el resto de materiales de barrera (Fig. 4). Por último, en el ensayo 6 (E-1450+Mdx+H<sub>2</sub>O↓) también se aprecian diferencias en los tamaños de partícula observados (Fig. 5), siendo el tamaño medio de partícula superior en relación al ensayo control, si bien el número de partículas por campo es similar. De acuerdo con lo observado por Najafi et al. (2011), un mayor tamaño promedio de partícula, aumenta la retención de los aromas de forma considerable, lo que explicaría el mayor contenido de aceite esencial de naranja retenido en los ensayos 2 y 6 con respecto al ensayo control. En el mismo estudio se constata que la presencia de poros y/o canales en las partículas del producto atomizado favorece la pérdida de volátiles, por lo que las irregularidades observadas en el ensayo 3 (GA+JG) podrían estar relacionadas con la menor retención de aceite esencial que presenta la combinación de soportes utilizada en dicho ensayo. No obstante, este análisis por microscopía óptica de las micropartículas de los atomizados, representa una primera aproximación de un análisis más completo y riguroso que debería llevarse a cabo mediante un analizador de tamaño de partículas.

#### 4.5. Caracterización reológica de las diferentes emulsiones.

Existe un efecto de la temperatura sobre el comportamiento reológico para todas las emulsiones. Asimismo, como se puede observar en las Tablas 4 y 5, los parámetros reológicos obtenidos tanto a 25 °C como a 40 °C de las diferentes emulsiones elaboradas con las distintas combinaciones de soportes, presentan diferencias significativas entre cada una de ellas. De esta forma y para ambas temperaturas, las emulsiones de los ensayos 2, 3 y 5 muestran una viscosidad aparente inferior a la emulsión control, mientras que por el contrario, las emulsiones de los ensayos 4 y 6 muestran una viscosidad aparente superior con respecto al ensayo 1 (E-1450+Mdx) (control).

**Tabla 4.** Índices de consistencia y de comportamiento al flujo, y viscosidad aparente a 25 °C de las emulsiones correspondientes a los distintos ensayos.

	K (Pa·s)	n	Viscosidad aparente (Pa·s)
Ensayo 1 (E-1450+Mdx)	0,066±1,87E-4 c	0,999±3,71E-4 c	0,066±7,30E-5 c
Ensayo 2 (GA)	0,029±6,89E-5 e	1,016±3,39E-4 b	0,032±2,45E-5 e
Ensayo 3 (GA+JG)	0,011±1,14E-4 f	1,048±1,13E-3 a	0,014±6,92E-5 f
Ensayo 4 (VAT70T+Mdx)	0,942±1,26E-2 a	0,803±2,24E-3 f	0,381±1,15E-3 a
Ensayo 5 (GA+JG+Gelatina)	0,046±5,66E-4 d	0,946±1,54E-3 e	0,036±6,98E-4 d
Ensayo 6 (E-1450+Mdx+H <sub>2</sub> O↓)	0,170±1,18E-3 b	0,973±2,14E-4 d	0,150±1,19E-3 b
<i>P</i>	***	***	***

*P*: P valor de la formulación. \*\*\* p<0.001, \*\* p<0.01, \* p<0.05, ns: p>0.05. Idénticas letras en cada columna indican ausencia de diferencias en p>0.05 (Test de Fisher).

**Tabla 5.** Índices de consistencia y comportamiento al flujo y viscosidad aparente a 40 °C de las emulsiones correspondientes a los distintos ensayos.

	K (Pa·s)	n	Viscosidad aparente (Pa·s)
Ensayo 1 (E-1450+Mdx)	0,034±1,04E-3 c	1,019±6,13E-3 c	0,037±1,00E-4 c
Ensayo 2 (GA)	0,019±2,14E-4 d	1,028±2,80E-3 b	0,022±3,62E-5 d
Ensayo 3 (GA+JG)	0,007±5,02E-5 f	1,066±4,67E-4 a	0,010±8,88E-5 f
Ensayo 4 (VAT70T+Mdx)	0,529±2,03E-3 a	0,808±3,04E-5 e	0,218±8,67E-4 a
Ensayo 5 (GA+JG+Gelatina)	0,013±4,04E-4 e	1,013±6,16E-3 c	0,014±3,45E-5 e
Ensayo 6 (E-1450+Mdx+H <sub>2</sub> O↓)	0,082±3,85E-4 b	0,991±1,22E-3 d	0,079±7,34E-5 b
<i>P</i>	***	***	***

*P*: P valor de la formulación. \*\*\* p<0.001, \*\* p<0.01, \* p<0.05, ns: p>0.05. Idénticas letras en cada columna indican ausencia de diferencias en p>0.05 (Test de Fisher).

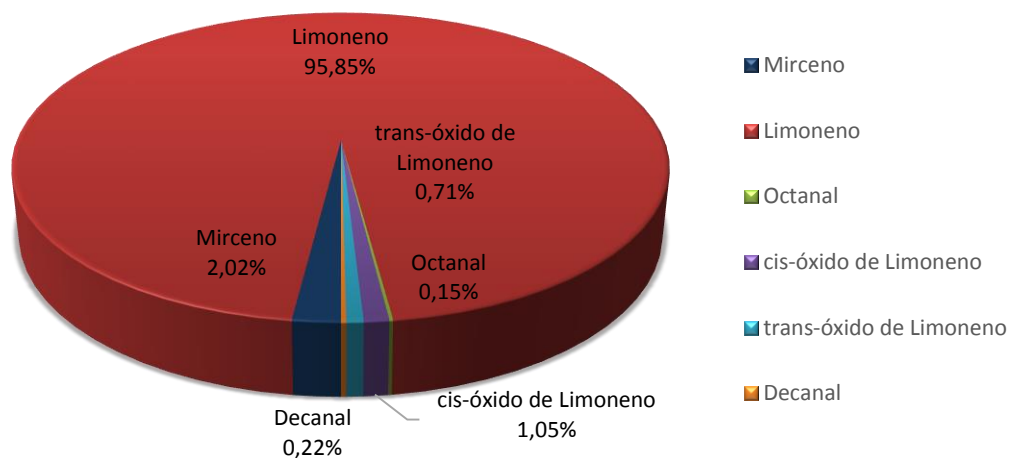


De acuerdo con la ecuación (3) del apartado 3.2.6., cuando el índice de comportamiento  $n$  es igual a 1, obtenemos la ecuación de los fluidos Newtonianos, por lo que las emulsiones de los ensayos 1, 2, 3, 5 y 6 pueden ser consideradas como fluidos Newtonianos, mientras que la emulsión del ensayo 4 (VAT70T+Mdx) se considera como fluido no Newtoniano. En el estudio realizado por Paramita et al. (2010), una mayor viscosidad de las emulsiones favorece la retención de los compuestos microencapsulados, lo que explicaría por un lado el mayor contenido de aceite esencial de naranja en el ensayo 6 (E-1450+Mdx+H<sub>2</sub>O↓), y por otro lado la menor retención del ensayo 3 (GA+JG), en ambos casos con respecto al ensayo control. No obstante, este razonamiento no nos explicaría la mayor retención de aromas que presenta el ensayo 2 (GA) respecto al ensayo 1 (E-1450+Mdx) (control), pues aquel presenta una viscosidad aparente inferior al control. Sin embargo, en el mismo estudio anteriormente mencionado, se hace referencia a la importancia del papel que la estabilidad de las emulsiones juega en la retención de los compuestos aromáticos. Este parámetro de la estabilidad de la emulsión, aunque no ha sido estudiado de manera directa en el presente trabajo, está relacionado con un menor tamaño promedio de partícula y con una distribución de tamaños de partícula con poca dispersión (Paramita et al., 2010). Pues bien, de acuerdo con las Figuras 2 y 3, la comparación de tamaños entre las partículas de los atomizados de los ensayos 1 y 2, apuntaría a que para ambos factores, la estabilidad de la emulsión del ensayo 2 (GA) debería ser superior a la del ensayo 1 (E-1450+Mdx), lo que podría explicar la aparente discrepancia encontrada entre retención de aroma y viscosidad en los ensayos 1 y 2.

#### **4.6. Principales componentes aromáticos retenidos por cada matriz de microencapsulación.**

El aceite esencial de naranja está integrado, en su gran mayoría, por D-Limoneno, como se ilustra en la Figura 6, donde se presenta la proporción entre el área de cada analito y la del patrón interno para cada uno de los componentes volátiles más relevantes, tomando como ejemplo el caso del ensayo 1 (E-1450+Mdx).

## Compuestos volátiles retenidos en el ensayo 1



**Figura 6.** Proporción entre los compuestos volátiles microencapsulados en el ensayo 1 (E-1450+Mdx) (control).

Con objeto de determinar si había diferencias en la retención de los aromas del aceite esencial de naranja por parte de las diferentes combinaciones de soportes ensayadas, se han determinado las proporciones relativas de cada uno de los principales componentes microencapsulados, determinando para cada ensayo los cocientes de áreas entre el analito y el patrón interno. Como observamos en la Tabla 6, el ensayo 6 (E-1450+Mdx+H<sub>2</sub>O↓) es el que presenta un mayor contenido en β-Mirceno, seguido de los ensayos 3 y 1 que no presentan diferencias significativas entre ellos, y este último que tampoco las presenta respecto al ensayo 2 (GA), que es el que menor contenido en este componente aromático presenta. Ocurre de un modo similar con el D-Limoneno, el compuesto aromático volátil mayoritario del aceite esencial de naranja, ya que el ensayo 6 (E-1450+Mdx+H<sub>2</sub>O↓) es el que contiene una mayor fracción significativa de dicho compuesto, seguido del ensayo 3 (GA+JG) con el que no tiene diferencias significativas, y éste a su vez del ensayo 2 (GA). El ensayo 1 (E-1450+Mdx) es el que contiene una menor proporción significativa de D-Limoneno. En el caso del Octanal, los ensayos 3 y 6 no presentan diferencias significativas entre ellos, siendo los que contienen mayor proporción de este aldehído respecto a los ensayos 1 y 2, que tampoco presentan diferencias significativas entre ellos.

**Tabla 6.** Proporciones relativas de  $\beta$ -Mirceno, D-Limoneno y Octanal retenidos por cada matriz de microencapsulación.

	$\beta$ -Mirceno	D-Limoneno	Octanal
Ensayo 1 (E-1450+Mdx)	0,801 $\pm$ 0,053 bc	38,087 $\pm$ 5,268 c	0,062 $\pm$ 0,015 b
Ensayo 2 (GA)	0,704 $\pm$ 0,008 c	47,410 $\pm$ 0,212 b	0,076 $\pm$ 0,002 b
Ensayo 3 (GA+JG)	0,961 $\pm$ 0,021 b	50,176 $\pm$ 2,772 ab	0,135 $\pm$ 0,011 a
Ensayo 6 (E-1450+Mdx+H <sub>2</sub> O $\downarrow$ )	1,551 $\pm$ 0,131 a	57,803 $\pm$ 0,859 a	0,154 $\pm$ 0,021 a
<i>P</i>	**	***	***

Los valores indicados representan el cociente entre el área del analito y la del patrón interno. *P*: *P* valor de la formulación. \*\*\*  $p < 0.001$ , \*\*  $p < 0.01$ , \*  $p < 0.05$ , ns:  $p > 0.05$ . Idénticas letras en cada columna indican ausencia de diferencias en  $p > 0.05$  (Test de Fisher).

El cis-Óxido de Limoneno presenta diferencias significativas con el ensayo control en los ensayos 2 y 6 en cuanto a su presencia en el producto atomizado, mientras que su isómero trans únicamente varía en el ensayo 2 (GA), presentando una mayor proporción que en el resto de ensayos. Por último, los ensayos 6 y 3 contienen una mayor proporción del aldehído Decanal, presentando diferencias significativas respecto a los ensayos 1 y 2 (Tabla 7).

**Tabla 7.** Proporciones relativas de cis-Óxido de Limoneno, trans-Óxido de Limoneno y Decanal retenidos por cada matriz de microencapsulación.

	cis-Óxido de Limoneno	trans-Óxido de Limoneno	Decanal
Ensayo 1 (E-1450+Mdx)	0,418 $\pm$ 0,064 ab	0,282 $\pm$ 0,005 b	0,087 $\pm$ 0,037 b
Ensayo 2 (GA)	0,837 $\pm$ 0,470 a	0,605 $\pm$ 0,116 a	0,090 $\pm$ 0,009 b
Ensayo 3 (GA+JG)	0,469 $\pm$ 0,006 ab	0,263 $\pm$ 0,004 b	0,127 $\pm$ 0,008 ab
Ensayo 6 (E-1450+Mdx+H <sub>2</sub> O $\downarrow$ )	0,169 $\pm$ 0,072 b	0,112 $\pm$ 0,053 b	0,179 $\pm$ 0,027 a
<i>P</i>	*	**	*

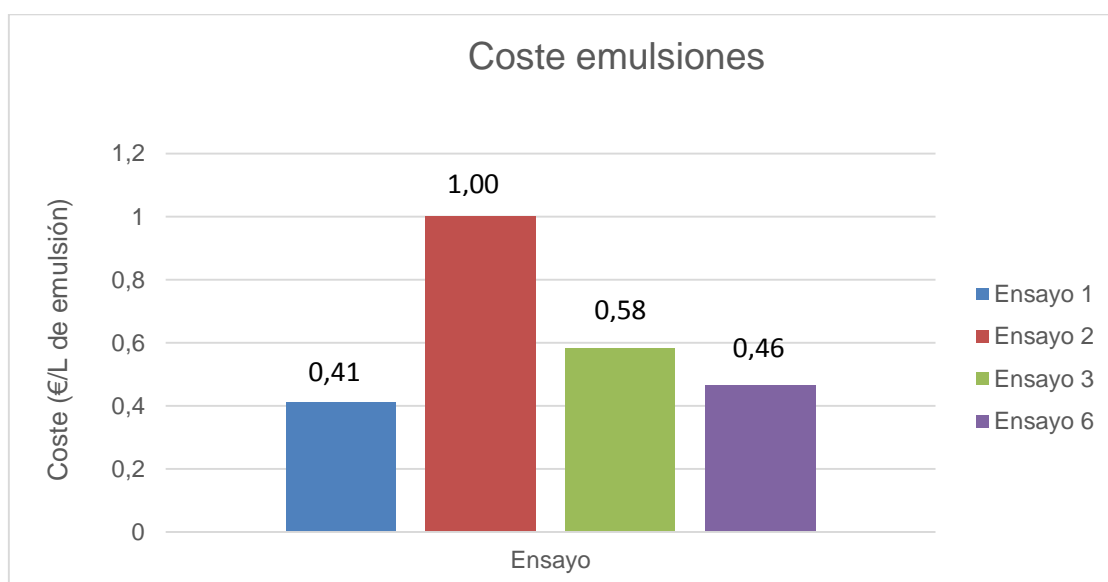
Los valores indicados representan el cociente entre el área del analito y la del patrón interno. *P*: *P* valor de la formulación. \*\*\*  $p < 0.001$ , \*\*  $p < 0.01$ , \*  $p < 0.05$ , ns:  $p > 0.05$ . Idénticas letras en cada columna indican ausencia de diferencias en  $p > 0.05$  (Test de Fisher).

Estos resultados coinciden con lo observado por Bertolini et al. (2001), donde se determinó que la goma arábica empleada como soporte para la microencapsulación no actuaba como un buen material de barrera frente a la oxidación, especialmente del  $\beta$ -Mirceno y del D-Limoneno. La menor proporción de los Óxidos de Limoneno en el ensayo control respecto a los ensayos que contenían goma arábica concuerda también con lo publicado por Paramita et al.

(2010), quienes ya describieron que las combinaciones de soportes conteniendo goma arábica eran las que presentaban mayor proporción de aceite residual en la superficie de las partículas, donde irremediablemente se van a producir reacciones de oxidación de los componentes del aroma.

#### 4.7. Costes de las emulsiones empleadas para la microencapsulación.

Las diferentes combinaciones de soportes empleadas para la microencapsulación del aroma de naranja, presentan una gran diferencia en cuanto al coste de elaboración de la emulsión empleada en el proceso de Sp-d. El cálculo de dichos costes, según los precios actuales de mercado de cada soporte, arroja los resultados presentados en la Figura 7 y, como se puede observar, presentan variaciones que pueden llegar a ser de más del 100%. Si tenemos en cuenta los importantes volúmenes de producción con los que se trabaja habitualmente en la industria alimentaria que, además, suele operar con pequeños márgenes de beneficio, concluiremos que incluso las pequeñas diferencias de algunos céntimos de Euro reflejadas en la Figura 7, suponen un considerable ahorro o gasto para una empresa de este sector, pudiendo llegar a ser significativas en la elección de uno u otro tipo de soporte, salvo que alguno presentara decisivas ventajas tecnológicas o de calidad de producto, lo que no es el caso de las combinaciones ensayadas en el presente trabajo según los resultados presentados.



**Figura 7.** Costes de elaboración de las emulsiones correspondientes a las diferentes combinaciones de soportes empleadas.

## **5. CONCLUSIONES.**

- El uso del almidón pregelatinizado de tapioca VA70T o de la gelatina 175 PS como soportes para la microencapsulación no es viable tecnológicamente.
- El empleo de goma arábica como soporte para la microencapsulación, favorece la retención de aromas, pero es el que presenta un mayor coste económico y pierde capacidad para retener los compuestos volátiles si se combina junto al jarabe de glucosa.
- La goma arábica es el soporte que retiene mayor cantidad de aceite esencial, pero también de humedad después de la atomización por Spray-drying, lo que le puede conferir menor estabilidad.
- Un mayor tamaño de partícula del producto atomizado aportará una mayor retención de los aromas, mientras que las irregularidades en la superficie de la partícula, indicativas de poros y canales, reducen la retención de estos.
- La menor viscosidad aparente de la emulsión que contiene goma arábica y jarabe de glucosa estaría íntimamente relacionada con su menor capacidad de retención de los aromas.
- Pese a su baja viscosidad aparente, la alta estabilidad de la emulsión correspondiente al ensayo 2 (GA), le confiere una alta capacidad de retención de los aromas.
- La combinación de soportes y proporciones empleada en el ensayo 6 (E-1450+Mdx+H<sub>2</sub>O↓) retiene una mayor cantidad de compuestos volátiles aromáticos respecto al ensayo control y proporciona una menor oxidación de los mismos.
- La goma arábica es el soporte que menos protege frente a la oxidación de los compuestos aromáticos volátiles microencapsulados.
- Todas las combinaciones de soportes empleadas tienen un coste significativamente mayor que la utilizada en el ensayo control.

## **6. AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen a la Dirección de la Empresa Manufacturas Ceylan S.L., y en especial a D. Juan Elías Margarit, su apoyo y patrocinio en la realización de este estudio. Todos los análisis cromatográficos fueron posibles

gracias a la generosa colaboración y ayuda de la Dra. Isabel Escriche y a la asistencia técnica de Marisol Juan-Borrás y Angela Periche.

## 7. REFERENCIAS

- Baranauskiene, R.; Bylaite, E.; Zukauskaite, J.; Venskutonis, R.P. 2007. Flavor retention of peppermint (*Mentha piperita* L.) essential oil spray-dried in modified starches during encapsulation and storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **55**:3027-3036.
- Bertolini, A.C.; Siani, A.C.; Grosso, C.R.F. 2001. Stability of Monoterpenes Encapsulated in Gum Arabic by Spray-drying. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **49**:780-785.
- Borrmann, D.; Rocha, A.P.; Ferreira, S.G.; da Rocha Leão, M.H.M. 2013. Microencapsulation of passion fruit (*Passiflora*) juice with n-octenylsuccinate-derivatised starch using spray-drying. *Food and Bioproducts Processing*, **91**:23-27.
- Chin, S-T.; Nazimah, A.A.H.; Quek, S-Y.; Man, Y.B.C.; Rahman, R.A.; Hashim, D.M. 2010. Effect of thermal processing and storage condition on the flavor stability of spray-dried durian powder. *LWT-Food Science and Technology*, **43**:856-861.
- Da Silva, C.; Da Fonseca, C.R.; De Alencar, S.M.; Thomazini, M.; De Carvalho Balieiro, J.C.; Pittia, P.; Favaro-Trindade, C.S. 2013. Assessment of production efficiency, physicochemical properties and storage stability of spray-dried propolis, a natural food additive, using gum Arabic and OSA starch-based carrier systems. *Food and Bioproducts Processing*, **91**:28-36.
- Drusch, S.; Berg, S. 2008. Extractable oil in microcapsules prepared by spray drying: Localisation, determination and impact on oxidative stability. *Food Chemistry*, **109**:17-24.
- Fang, Z.; Bhandari, B. 2011. Effect of spray drying and storage on the stability of bayberry polyphenols. *Food Chemistry*, **129**:1139-1147.
- Fernandes, L.; Candido, R.; Oliveira, W. 2012. Spray drying microencapsulation of *Lippia sidoides* extracts in carbohydrate blends. *Food and Bioproducts Processing*, **90**:425-432.
- Frascareli, E.C.; Silva, V.M.; Tonon, R.V.; Hubinger, M.D. 2012. Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying. *Food and Bioproducts Processing*, **90**:413-424.
- Gharsallaoui, A.; Roudaut, G.; Chambin, O.; Voilley, A.; Saurel, R. 2007. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Research International*, **40**:1107-1121.
- Kadar, M.; Juan-Borrás, M.; Carot, J-M.; Domenech, E.; Escriche, I. 2011. Volatile fraction composition and physicochemical parameters as tools for the differentiation of lemon blossom honey and orange blossom honey. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **91**:2768-2776.
- Kanakdande, D.; Boshale, R.; Singhal, R.S. 2007. Stability of cumin oleoresin microencapsulated in different combination of gum arabic, maltodextrin and modified starch. *Carbohydrate Polymers*, **67**:536-541.
- Krishnaiah, D.; Sarbatly, R.; Nithyanandam, R. 2012. Microencapsulation of *Morinda citrifolia* L. extract by spray-drying. *Chemical Engineering Research and Design*, **90**:622-632.

- Loksuwan, J. 2007. Characteristics of microencapsulated  $\beta$ -carotene formed by spray drying with modified tapioca starch, native tapioca starch and maltodextrin. *Food Hydrocolloids*, **21**:928-935.
- Madene, A.; Jacquot, M.; Scher, J.; Desobry, S. 2006. Flavour encapsulation and controlled release - a review. *International Journal of Food Science and Technology*, **41**:1-21.
- Murua-Pagola, B.; Beristain-Guevara, C.I.; Martinez-Bustos, F. 2009. Preparation of starch derivatives using reactive extrusion and evaluation of modified starches as shell materials for encapsulation of flavoring agents by spray drying. *Journal of Food Engineering*, **91**:380-386.
- Najafi, M.N.; Kadkhodaei, R.; Mortazavi, S.A. 2011. Effect of Drying Process and Wall Material on the Properties of Encapsulated Cardamom Oil. *Food Biophysics*, **6**:68-76.
- Paramita, V.; Furuta, T.; Yoshii, H. 2010. Microencapsulation Efficacy of d-Limonene by Spray Drying Using Various Combinations of Wall Materials and Emulsifiers. *Food Science and Technology Research*, **16 (5)**:365-372.
- Shen, Z.; Mishra, V.; Imison, B.; Palmer, M.; Fairclough, R. 2002. Use of Adsorbent and Supercritical Carbon Dioxide To Concentrate Flavor Compounds from Orange Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **50**:154-160.
- Shu, B.; Yu, W.; Zhao, Y.; Liu, X. 2006. Study on microencapsulation of lycopene by spray-drying. *Journal of Food Engineering*, **76**:664-669.
- Soottitantawat, A.; Bigeard, F.; Yoshii, H.; Furuta, T.; Ohkawara, M.; Linko, P. 2005. Influence of emulsion and powder size on the stability of encapsulated D-limonene by spray drying. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, **6**:107-114.
- Wang, Y.; Zhaoxin, L.; Lv, F.; Bie, X. 2009. Study on microencapsulation of curcumin pigments by spray drying. *European Food Research and Technology*, **229**:391-396.