



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE – UFCG
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA - CCT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PPGEP

SAMARA RAQUEL SOUZA RIBEIRO ANDRADE

**UTILIZAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE TOMILHO (*THYMUS VULGARIS*)
COMO POTENCIAL ACARICIDA PARA ABELHAS**

CAMPINA GRANDE-PB

2024

SAMARA RAQUEL SOUZA RIBEIRO ANDRADE

**UTILIZAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE TOMILHO (*THYMUS VULGARIS*)
COMO POTENCIAL ACARICIDA PARA ABELHAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial necessário para obtenção do título de Doutora em Engenharia de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Miguel Lisboa Oliveira

CAMPINA GRANDE - PB

2024

SAMARA RAQUEL SOUZA RIBEIRO ANDRADE

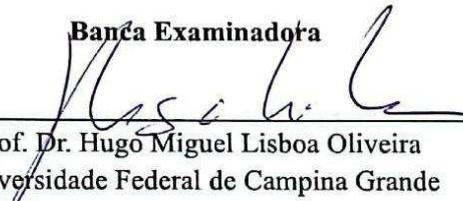
**UTILIZAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE TOMILHO (*THYMUS VULGARIS*)
COMO POTENCIAL ACARICIDA PARA ABELHAS**

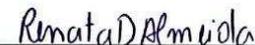
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial necessário para obtenção do título de Doutora em Engenharia de Processos.

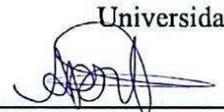
Orientador: Prof. Dr. Hugo Miguel Lisboa Oliveira

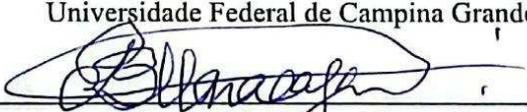
Aprovada em: 28/02/2024

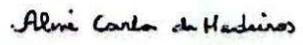
Banca Examinadora


Prof. Dr. Hugo Miguel Lisboa Oliveira
Universidade Federal de Campina Grande


Dr.ª Renata Duarte Almeida
Universidade Federal de Campina Grande


Dr.ª Amanda Priscila Silva Nascimento
Universidade Federal de Campina Grande


Prof. Dr. Patricio Borges Maracajá
Universidade Federal de Campina Grande


Prof. Dr.ª Aline Carla de Medeiros
GVAA - Universidade Federal de Campina Grande

A554u

Andrade, Samara Raquel Souza Ribeiro.

Utilização de óleo essencial de tomilho (*Thymus vulgaris*) como potencial acaricida para abelhas / Samara Raquel Souza Ribeiro Andrade. – Campina Grande, 2024.

52 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2024.

"Orientação: Prof. Dr. Hugo Miguel Lisboa Oliveira".

Referências.

1. Apicultura. 2. Coacervação Complexa. 3. Varroase. 4. Timol. 5. Spray Drying. 6. Processos Térmicos e de Separação. I. Oliveira, Hugo Miguel Lisboa. II. Título.

CDU 638.1(043)

AGRADECIMENTOS

Agradecer a Deus está em minhas tarefas diárias, mas quero deixar aqui registrado que sem todas suas bênçãos, talvez não estivesse escrevendo esse texto hoje. Agradeço por cada pessoa que Ele colocou no meu caminho durante essa árdua jornada e que me apoiaram de todas as formas.

De forma especial, quero agradecer ao meu orientador, o Professor Dr. Hugo Miguel Lisboa Oliveira que com toda a sua paciência me mostrou os melhores caminhos a seguir, me apoiou em todos os momentos e não me deixou desistir desse curso. Mesmo com todos os meus medos e pontos de fragilidade me mostrou que seria possível. Obrigada, de coração! Eu nunca esquecerei de tomar cuidado com os equipamentos caros do laboratório e espero que o senhor não esqueça que sou sua melhor aluna de doutorado e a última, por enquanto.

Amanda, eu não posso deixar de te agradecer. Obrigada até pelos puxões de orelha. Contar com você e com o seu apoio, sua força e o seu “vai dar certo” foi muito importante durante todo esse tempo. Suas duras palavras e suas correções me tornaram sempre um pouco melhor a cada dia no laboratório. Meus sinceros agradecimentos!

Escrever os agradecimentos ao final dessa jornada me faz lembrar cada momento de dificuldade e cada renúncia feita até aqui. Para cada momento de dificuldade tiveram amigos e amigas apoiando e incentivando a não desistir, a prosseguir e finalizar essa etapa.

O doutorado me trouxe diversos presentes em forma de pessoas e aqui posso elencar e agradecer a minhas amigas Fátima, Nívea Mabel e Júlia, que sempre estiveram comigo durante todos esses anos, nos melhores e piores momentos. Vocês são pessoas incríveis que eu tenho a honra de manter em minha vida, sempre estarei aqui quando precisarem.

Aos amigos Eduardo, Brenda, Kelvin, Jakelyne, toda minha gratidão. Vocês são mais que especiais em minha vida e deixaram os meus dias mais alegres e me apoiaram durante esse processo. Desejo longa vida a vocês e a nossa amizade!

Aos meus familiares, deixo o recado: finalmente me terão do lado durante o meu mês de férias, que nesses últimos anos foram dedicados a esse curso. Agradeço infinitamente por toda a compreensão durante esses anos, saibam que são essenciais em minha vida e que contribuíram para que eu sempre buscasse realizar os meus sonhos e chegar onde planejo. Amo vocês!

Agradeço a todos que cruzaram meu caminho e me incentivaram a continuar!

ANDRADE, Samara Raquel Souza Ribeiro Andrade. **Utilização de óleo essencial de tomilho (*thymus vulgaris*) como potencial acaricida para abelhas.** 2024. 52fls. Campina Grande: Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, 2024. Tese (doutorado).

RESUMO

A utilização de óleos essenciais têm ganhado cada vez mais espaço, não só de forma comercial, mas também no campo da pesquisa. Essa utilização mostra resultados positivos em diversas áreas, demonstrando seu potencial principalmente para utilização como bactericida e acaricida. Um dos destaques para esse fim é o óleo essencial de tomilho *Thymus vulgaris*. O seu potencial como acaricida e bactericida ocorre pela presença de timol em sua composição química. Os óleos essenciais tem como característica a sua alta volatilidade, o que limita sua utilização como possível acaricida. Para que se possa ter uma maior estabilidade do óleo com relação a volatilidade, uma das alternativas é a microencapsulação. Podendo manter o óleo isolado do ambiente e proporcionar uma liberação controlada. Em virtude destas características, o objetivo deste trabalho foi utilizar o óleo essencial de tomilho como um potencial acaricida para o ácaro *Varroa destructor*, que se aloja nas abelhas podendo ocasionar a perda de colmeias. O óleo essencial foi microencapsulado com diferentes materiais matrizes alginato de sódio, goma arábica, goma guar e goma xantana, utilizando duas técnicas, a gelificação iônica e o spray drying. Foram realizados quatro protocolos com os diferentes encapsulantes e técnicas, analisando a estabilidade e atividade da emulsão, rendimento e eficiência da microencapsulação e cinética de liberação do óleo essencial encapsulado. Com a modelagem e análise dos dados foi possível entender que um equilíbrio entre goma guar e goma xantana proporcionam estabilidade e eficiência no encapsulamento. A elaboração de uma formulação à base das duas gomas pode fornecer um possível acaricida, retardando a volatilização do óleo essencial.

Palavras-chave: Coacervação complexa. Varroase. Timol. Spray Drying.

ANDRADE, Samara Raquel Souza Ribeiro Andrade. **Use of thyme essential oil (*Thymus vulgaris*) as a potential acaricide for bees**. 2024. 52p. Campina Grande: Graduate Program in Process Engineering, Federal University of Campina Grande, 2024. Thesis (PhD).

ABSTRACT

The use of essential oils has been gaining more and more attention, not only commercially but also in research. This usage shows positive results in various areas, demonstrating its potential primarily for use as a bactericide and acaricide. One of the highlights for this purpose is the essential oil of thyme, *Thymus vulgaris*. Its potential as an acaricide and bactericide arises from the presence of thymol in its chemical composition. Due to this characteristic, the aim of this study was to use thyme essential oil as a potential acaricide for the *Varroa destructor* mite, which infests bees and can lead to hive loss. However, essential oils are characterized by their high volatility, which limits their use as potential acaricides. To achieve greater stability of the oil concerning volatility, one alternative is microencapsulation. This process can keep the oil isolated from the environment and provide controlled release. The essential oil was microencapsulated with different matrix materials—sodium alginate, gum arabic, guar gum, and xanthan gum—using two techniques, ionic gelation and spray drying. Four protocols were conducted with the different encapsulants and techniques, analyzing the stability and activity of the emulsion, encapsulation yield and efficiency, and kinetics of release of the encapsulated essential oil. Through data modeling and analysis, it was possible to understand that a balance between guar gum and xanthan gum provides stability and efficiency in encapsulation. Formulating a base incorporating both gums may provide a potential acaricide, delaying the volatilization of the essential oil.

Keywords: Complex coacervation. Varroosis. Thymol. Spray Drying.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de gelificação iônica.....	16
Figura 2 - Fórmula estrutural do alginato de sódio.....	16
Figura 3 - Processo de microencapsulação por gelificação iônica.....	23
Figura 4 - Monólitos à base de celulose e óleo essencial.....	24
Figura 5 - Cápsulas elaboradas com alginato e cloreto de cálcio sem adição de óleo essencial e com a adição de óleo essencial.....	29

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 REFERENCIAL TEÓRICO	13
3.1 ÓLEOS ESSENCIAIS	13
3.4 ÁCARO VARROA DESTRUCTOR E SEUS IMPACTOS À APICULTURA	18
4 METODOLOGIA	21
4.1 LOCAL DA PESQUISA	21
4.2 PROCEDIMENTO METODOLÓGICO	21
4.2.1 PROTOCOLO 1	21
4.2.2 PROTOCOLO 2	22
4.2.3 PROTOCOLO 3	22
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES	24
4.3.1. ESTABILIDADE	24
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ	24
4.4.1. RENDIMENTO DO MATERIAL OBTIDO POR GELIFICAÇÃO IÔNICA	24
4.4.2 RENDIMENTO DE SECAGEM DO PROCESSO E EFICIÊNCIA DE MICROENCAPSULAÇÃO	24
4.5 EXPERIMENTOS DE LIBERAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL VOLÁTIL E DETERMINAÇÃO CINÉTICA	25
4.6 MODELAGEM DOS DADOS	25
4.6.1 MODELAGEM CINÉTICA	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
REFERÊNCIAS	30
ARTIGO - INVESTIGATION OF GUAR GUM AND XANTHAN GUM INFLUENCE ON ESSENTIAL THYME OIL EMULSION PROPERTIES AND ENCAPSULATION RELEASE USING MODELING TOOLS	37

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, meios alternativos de tratamento para infestações de fungos ou ácaros têm sido cada vez mais procurados, devido à facilidade de se desenvolver a resistência a determinados produtos sintéticos. A alternativa é a utilização de produtos naturais, um desses produtos é o óleo essencial, composto de mono e sesquiterpenos, que liberam um odor característico.

Conforme o trabalho realizado por Bueno et al. (2021), é possível afirmar que os estudos com óleos essenciais são promissores e têm ganhado destaque no que se refere à sustentabilidade, evidenciando e valorizando os trabalhos que envolvem plantas medicinais. Ainda segundo o autor, o estado do Paraná é um dos maiores produtores do Brasil, sendo um trabalho apoiado pela OMS (Organização Mundial da Saúde) “que incentiva a utilização das plantas medicinais, na atenção farmacêutica em Sistemas Básicos de Saúde”.

Os óleos essenciais não são apenas substâncias isoladas, são produtos naturais que podem melhorar a qualidade de vida, trazendo para população produtos mais saudáveis, longe de agrotóxicos que se acumulam no corpo humano causando doenças com o passar do tempo. Então, pode-se afirmar que utilizar um produto de origem natural torna-se mais benéfico com o passar do tempo para saúde humana, considerando que os agroquímicos são frequentemente utilizados e consumidos pela sociedade de forma geral (PINTO et al., 2002).

Quimicamente falando, óleo essencial é um óleo natural, com odor distinto, segregado pelas glândulas de plantas aromáticas, obtido por processo físico e estrutura química formada por carbono, hidrogênio e oxigênio, dando origem a complexa mistura de substâncias, que podem chegar a várias centenas delas, havendo predominância de uma a três substâncias que caracterizam a espécie vegetal em questão (TRANCOSO, 2013).

Plantas possuem suas próprias defesas que as protegem de outras plantas, insetos fitófagos e herbívoros predadores de uma maneira geral. Estas defesas são de natureza química e, normalmente, envolvem substâncias do metabolismo secundário, as quais podem ser chamadas de fitotoxinas ou aleloquímicos (PINTO et al., 2002).

Óleos essenciais são extraídos de plantas através da técnica de arraste a vapor, na grande maioria das vezes, e também pela prensagem do pericarpo de frutos cítricos, que no Brasil dominam o mercado de exportação. São compostos principalmente de mono e sesquiterpenos e de fenilpropanoides, metabólitos que conferem suas características organolépticas (BIZZO et al., 2009).

Um dos óleos mais estudados ultimamente, que tem mostrado eficiência, é o óleo de

tomilho *Thymus Vulgaris*, de acordo com Castro (2006) foi analisado o potencial do óleo como repelente a pragas e o mesmo demonstrou melhores resultados em comparação à outros. Reis et al. (2020) demonstra em seus estudos que o óleo de tomilho também apresenta atividade antimicrobiana nas concentrações estudadas. A eficiência do óleo de tomilho também foi analisada em fungos importantes na indústria alimentícia, como *Aspergillus niger* e *A. Flavus*, onde se mostrou eficiente na inibição do crescimento dos mesmos, como afirma Merlin e Cruz (2021). Além de todas as utilizações citadas, tem-se também estudos com relação à utilização de óleos essenciais como bioconservantes, demonstrando resultados positivos, sendo opção para substituir conservantes químicos, conforme Pastrana et al. (2021) afirma em seus estudos.

Diante dos problemas causados por acaricidas sintéticos e da demora dos resultados de alguns métodos, surge a possibilidade de utilizar óleos essenciais no combate de ácaros em abelhas. Assim como qualquer ser vivo, as abelhas podem ser acometidas por diversas doenças sendo suscetíveis ao ataque do ácaro *Varroa destructor*, considerado a principal ameaça para a apicultura mundial (SANABRIA et al., 2015). Estudos revelam que colmeias infestadas pelo *Varroa destructor* levam ao surgimento de abelhas fracas, com imunidade comprometida, grupo em que as viroses conseguem se instalar e causar significativa morbidade e mortalidade (SILVA, 2010).

Vários são os fatores ambientais que podem predispor a ocorrência de doenças e influenciar direta ou indiretamente o desenvolvimento de patógenos. Dentre esses fatores, destacam-se: flora distante, escassez de alimento, condições abióticas extremas e água de baixa qualidade. (FREITAS et al. 2017) . Para combater esses parasitas, são utilizados os acaricidas. Esses se dividem em dois tipos, os sintéticos e persistentes e os naturais e não tóxicos. Os sintéticos são solúveis em gordura e geralmente se acumulam na cera. Devido a essa e outras consequências a procura por acaricidas naturais vem aumentando, os mais utilizados em todo o mundo são os ácidos orgânicos, e o timol, porém esse utilizado em altos níveis acaba alterando o sabor do mel, mas ambos utilizados em proporções corretas trazem bons resultados contra varroase. (BOGDANOV, 2006).

Os benefícios dos óleos essenciais são diversos, porém tem por característica a sua alta volatilidade o que poderia impedir a utilização ou diminuir a eficácia de alguns óleos em superfícies ou determinados ambientes, como em locais arejados e de elevadas temperaturas. Por isso, é necessário um método que mantenha o óleo estável até a sua utilização.

Um dos métodos utilizados para trazer estabilidade ao produto antes de ser utilizado é a microencapsulação, que protege o princípio ativo dos óleos essenciais. Existem diversas técnicas

para microencapsulação, a escolha da mesma dependerá do objetivo da encapsulação do produto.

A microencapsulação pode fornecer uma ferramenta apta a proteger os extratos e compostos naturais da ação biótica, abiótica e de fatores biológicos. Emerge como uma metodologia viável para utilização na indústria alimentar, mas também no campo da nutrição e saúde, onde a estabilidade, eficácia e biodisponibilidade destes extratos é necessária. (DIAS, p. 46, 2017)

Tomazelli Júnior et al. (2018) em seu trabalho sobre a microencapsulação de óleo essencial de tomilho e atividade antibacteriana identificou que a microencapsulação conseguiu manter a estabilidade química e reter os compostos do óleo essencial de tomilho, se mostrando eficiente para posterior utilização no combate a atividade antibacteriana sobre bactérias específicas. Trabalhos como o referido mostram o quão importante se torna a microencapsulação atrelada aos óleos essenciais e plantas medicinais, já que a grande dificuldade se refere à volatilização dos componentes do óleo.

Com relação à volatilização dos seus componentes e sua estabilidade térmica Picolloto et al. (2022) em seus estudos com óleo essencial de tomilho observou que pode não ser interessante aplicar temperaturas entre 80 e 100°C, em sistema aberto, pois apresentam uma estabilidade térmica inferior comparando-se com óleos tratados à temperaturas inferiores à 60°C. Com relação à composição química do óleo, que é o fato de maior relevância para sua utilização, demonstrou também variações, onde os autores afirmam que houve uma pequena diminuição dos compostos monoterpênicos quando se comparam os sistemas abertos e fechados, os sesquiterpênicos aumentaram em sistemas abertos, porém os sesquiterpenos oxigenados diminuíram. Portanto, esse trabalho nos possibilita interpretar que o óleo essencial de tomilho pode sofrer alterações significativas de temperatura se mantendo estável, o que nos permite a busca de métodos de extração diversos e que sejam mais rápidos.

Este trabalho objetiva microencapsular o óleo essencial de tomilho (*Thymus Vulgaris*), a partir de diversos encapsulantes e analisar qual o mais viável para elaboração de um possível acaricida para abelhas. Além disso, a caracterização desse material é necessária para que se possa analisar possíveis alterações na microencapsulação com diferentes tipos de encapsulantes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar e analisar o processo de microencapsulação do óleo essencial de tomilho (*thymus vulgaris*) com diferentes encapsulantes e técnicas verificando sua eficiência e potencial para utilização como acaricida de abelhas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a Microencapsulação do óleo essencial de tomilho (*Thymus vulgaris*) utilizando a técnica de gelificação iônica.
- Utilizar diferentes encapsulantes, como Goma Guar, Goma Xantana e Alginato de Sódio, verificando qual possui melhor rendimento.
- Realizar a caracterização das emulsões preparadas com Goma guar e goma xantana.
- Analisar a estabilidade das amostras microencapsuladas utilizando espectrofotometria.
- Compreender, com base na caracterização das amostras, a viabilidade de elaboração de um produto microencapsulado com óleo essencial de tomilho (*Thymus vulgaris*).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 ÓLEOS ESSENCIAIS

A utilização de óleos essenciais ganha cada vez mais espaço na sociedade e consequentemente, também ganha espaço na economia. São utilizados para produção de diversos cosméticos, inseticidas, pesticidas, além disso, são utilizados como aromatizantes de ambientes por proporcionarem o bem estar para quem os utiliza.

Durante muitas décadas, a economia brasileira embasou-se no setor primário de produção e, ainda hoje, ocupa uma posição de destaque no abastecimento mundial de produtos de origem vegetal, sendo, portanto, o controle de pragas um desafio que persiste e têm-se agravado ano após ano. Além disso, os inseticidas normalmente utilizados pelos produtores estão perdendo a eficácia devido à resistência dos insetos, correndo sérios riscos de serem proibidos. Assim, a busca por inseticidas naturais menos persistentes no meio ambiente e nos alimentos, com menor toxicidade a mamíferos e maior seletividade vem crescendo rapidamente. (CASTRO et al., 2006, p. 27)

Os óleos essenciais são obtidos por meio de diversos métodos de extração, extração a frio, à quente, por prensagem, hidrodestilação e por solvente. Esse último mostra-se muito eficiente, na maioria das vezes, porém pode não ser considerado um processo apropriado, podendo oferecer riscos, por isso procura-se utilizar reagentes e métodos que sejam mais sustentáveis. Prat et al. (2016) elaborou uma seleção guia de solventes utilizados para extração de óleos essenciais e os classificou como recomendáveis, problemáticos, perigosos e altamente perigosos. Dentre os recomendados estão água e etanol, os problemáticos temos como exemplo ciclohexanona e acetona, dentre os perigosos estão pentano e hexano e os que são altamente perigosos, com recomendação de não serem utilizados nem em laboratório estão o benzeno, clorofórmio e nitrometano, por exemplo.

Diante dessa perspectiva de classificação dos reagentes, é necessário buscar métodos eficientes e alternativos para extração de óleos essenciais, um dos métodos mais comumente utilizados é o da hidrodestilação, utilizando como reagente apenas água, a mesma pode oferecer desvantagens em relação ao tempo de extração para determinados materiais. Porém, como afirma Castejón et al. (2018) existem técnicas avançadas como extração líquida pressurizada, extração por microondas e por ultrassom, que podem ser utilizadas em substituição de métodos tradicionais e menos sustentáveis.

O principal método histórico para isolar os óleos essenciais foi a hidrodestilação, na qual o material vegetal é fervido em água. Uma variação moderna disso, na qual o vapor é passado através do material vegetal, agora é preferido para a maioria dos óleos essenciais. O uso de água ou vapor sujeita os constituintes da planta a temperaturas mais baixas do que seria necessário para uma destilação simples, e é preferido porque apresenta um menor risco de decomposição. (TISSERAND E YOUNG, 2013, p. 6)

A busca pela utilização dos óleos essenciais está relacionada à utilização de um produto natural, de forma mais limpa e sustentável. Além disso, está relacionado também à sua composição, a maioria dos óleos essenciais possuem composição semelhante, porém alguns compostos em maiores quantidades fazem a diferença para alguns desses (Tisserand e Young, 2013). Como, por exemplo, o óleo essencial de tomilho, *Thymus Vulgaris*, tem comprovada eficiência como bactericida, fungicida e diversas outras propriedades, pois o mesmo tem uma quantidade acentuada de Timol, presente em menores quantidades em outros óleos. Conforme mostra Nunes et al. (2021) em seu trabalho com dados obtidos por CG-EM, o timol é um dos componentes majoritários do óleo de tomilho, correspondendo a aproximadamente 24% de sua constituição.

A maioria dos óleos de tomilho no mercado são ricos em timol e/ou carvacrol, compostos com forte efeito antibacteriano. A toxicidade de alguns óleos essenciais depende muito do quimiotipo [...] Rotulagem clara, com quimiotipo e botânica podem, portanto, ser de grande importância para distinguir entre óleos essenciais aparentemente semelhantes. (TISSERAND E e YOUNG, 2013, p. 7)

Por possuir muitos compostos que se caracterizam como importantes para formulação de produtos mais sustentáveis, os óleos essenciais se tornam indispensáveis. Porém, os mesmos apresentam, muitas das vezes, uma alta volatilidade e grande capacidade de oxidação, por isso que além de buscar formas mais sustentáveis de extração se faz necessária a busca por maneiras que possam estabilizar os óleos durante o armazenamento e a microencapsulação tem se mostrado eficiente para essa função (GOMES, 2019).

Os óleos essenciais surgem no mercado como uma oportunidade de mudar os métodos de tratar doenças, eliminar fungos, ácaros e proporcionar bem estar. É válido destacar que existem diversos trabalhos que destacam a importância dos óleos para diversos tratamentos, como colocam Bressanin, Melo e Perinotto (2020) que a utilização de óleos essenciais é viável para o controle de carrapatos, podendo evitar perdas econômicas. Além dos autores citados, Bezerra et al. (2019) trás a possibilidade de utilização de óleos de *C. citriodora*, *O. basilicum* e *M. urundeuva* como possível repelente de ácaros em cultivares de algodão. Portanto, podemos afirmar que os óleos essenciais representam um grande potencial para tornar as produções mais sustentáveis e viáveis financeiramente.

3.2 MICROENCAPSULAÇÃO POR GELIFICAÇÃO IÔNICA

A procura frequente por tecnologia associada à sustentabilidade, à crescente demanda de conservação de produtos alimentícios com menos conservantes, os avanços da indústria farmacêutica e a busca por novas técnicas. Todos esses itens podem se encaixar e serem

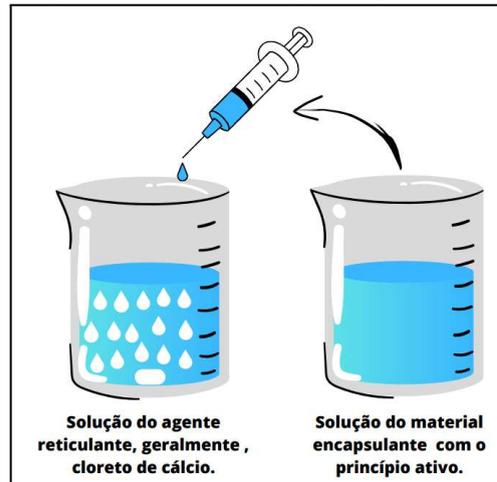
solucionados com a utilização da técnica de microencapsulação, a mesma já está sendo explorada em todos esses nichos de trabalho, buscando sempre o melhor aproveitamento dos princípios ativos.

A microencapsulação é uma técnica utilizada para encapsular princípios ativos visando promover uma liberação controlada do mesmo. O princípio ativo, que pode ser sólido, líquido ou gasoso, é encapsulado com a utilização de uma substância encapsulante, formando micro ou nanocápsulas. Esse processo pode ocorrer de diferentes maneiras e com diferentes encapsulantes e camadas, isso só dependerá do objetivo da microencapsulação. O princípio ativo, ou núcleo, só é liberado quando passa por um evento gatilho, são esses: pressão, temperatura, pH, adição de água, rompimento mecânico ou ação enzimática (AUGUSTIN e HEMAR, 2009).

Diferentes são os objetivos para microencapsular um princípio ativo, a mesma pode ser utilizada para esconder odores ou sabores, como em alguns medicamentos são acrescentados alguns sabores para que o seu consumo na forma líquida não seja tão desagradável. Também pode ser utilizada para proteger materiais fotossensíveis ou com outras particularidades dos eventos gatilho, por exemplo, para poderem obter uma maior durabilidade e, além disso pode converter líquidos em pó pelo método de spray drying, podendo assim também aumentar a versatilidade de determinados materiais e a sua durabilidade (AUGUSTIN e HEMAR, 2009).

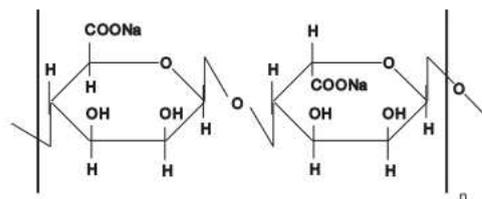
A microencapsulação, muito conhecida atualmente, não é uma técnica tão recente. De acordo com Suave et al.(2006), os primeiros registros foram feitos por volta de 1930. As técnicas utilizadas trazem consigo a possibilidade de estabilizar materiais voláteis, como os óleos essenciais. De acordo com Menezes et al., (2015) p. 31 “as técnicas de microencapsulação visam desenvolver microcápsulas constituídas de biopolímeros, geralmente polissacarídeos, proteínas”.

Uma das técnicas que vem sendo utilizada com muita frequência é a gelificação iônica, pois os seus processos são triviais, não demandando aparelhos específicos, altas temperaturas, condições de pH ou tipos de solventes (OLIVEIRA, 2020). A técnica consiste basicamente na utilização de um polissacarídeo e agente reticulador que possuam íons de carga positiva, para ser possível a formação das cápsulas. Então, os processos envolvidos são basicamente a preparação de soluções e formação das cápsulas com o uso da técnica de gotejamento. Portanto, trazendo praticidade ao uso da técnica.

Figura 1 - Processo de gelificação iônica

Fonte: A autora (2024).

Um dos polissacarídeos mais utilizados na gelificação iônica é o alginato, o mesmo é encontrado em algas e a forma mais comumente comercializada é na forma de alginato de sódio, conforme a estrutura está representada na figura 1. Conforme Caetano, Almeida e Gonçalves (2016) p. 3 “é um material muito versátil, tendo inúmeras aplicações devido a suas propriedades gelificantes, formadoras de filmes, espessantes e estabilizantes”. A estrutura molecular do alginato é formada por unidades de ácido α -1,4-l-gururônico e ácido β -1,4- d-manurônico, sendo caracterizado como um copolímero (GOTTARDO, 2021).

Figura 2 - Fórmula estrutural do alginato de sódio

Fonte: Souza, Peralta-Zamora e Zawadzki (2008)

Na literatura, encontramos diversos materiais que podem ser utilizados com encapsulantes. Porém, cada encapsulante precisa de um material que faça a reticulação acontecer, assim ocasionando a formação da esfera ou cápsula. Um agente reticulante muito utilizado é o cloreto de cálcio (CaCl_2), pois é um cátion divalente, gerando uma afinidade com o alginato (Huang, Zhang e Zhao, 2021).

3.3 MICROENCAPSULAÇÃO POR SPRAY DRYER

A microencapsulação, técnica de origem antiga, com registros que datam 1930 (SUAVE, 2006) é uma das melhores formas de conservar ou manter materiais voláteis. A necessidade de conservar alimentos, medicamentos, mudar seu sabor, controlar o seu tempo de liberação no organismo ou apenas de isolá-los do contato com o ambiente por mais tempo, torna a microencapsulação uma importante técnica para o mercado das indústrias farmacêuticas e de alimentos. (AUGUSTIN e HEMAR, 2009).

A técnica consiste em utilizar materiais, geralmente poliméricos, capazes de isolar um determinado material, que é denominado princípio ativo, podendo ser medicamento, óleo essencial, extrato, entre outros, para que tenha uma liberação controlada no organismo ou no ambiente. O princípio ativo é liberado por um evento gatilho, como altas ou baixas temperaturas, diferença de pH, atrito, adição de solvente, entre outros. (AUGUSTIN e HEMAR, 2009).

Quando citamos a microencapsulação é importante ressaltar que não consiste apenas em um método, mas em um conjunto de técnicas que podem ser utilizadas para o mesmo fim. A escolha da técnica dependerá de qual tipo de material será o princípio ativo, como deverá ser liberado, qual evento gatilho deverá ser acionado (ASSUNÇÃO et al., 2014). São exemplos de métodos utilizados na microencapsulação a coacervação simples, coacervação complexa, evaporação emulsão solvente, emulsão solidificação, envolvimento lipossômico, spray drying, spray coating spray chilling, gelificação iônica, entre outras (VANISKI, CORTI e DRUNKLER, 2017).

Um dos métodos de encapsulação muito utilizado pela indústria alimentícia é o spray drying, que consiste numa técnica de secagem por pulverização. Após preparar uma solução com o material encapsulante e o princípio ativo, é adicionado ao spray dryer, esse material passa por uma secagem onde as gotículas de solução entram em contato com o gás quente que acaba vaporizando o solvente, transformando o material em um pó (LISBOA, DUARTE, CAVALCANTI-MATA, 2018).

A microencapsulação por spray drying é uma alternativa para a volatilidade dos óleos essenciais. Hoje os mesmos tornaram-se parte do cotidiano das pessoas com diversas utilidades, porém uma de suas características é a alta volatilidade e capacidade de oxidação. Com a utilização da técnica é possível manter a estabilidade dos óleos, prolongando seu tempo de vida útil.

Neste trabalho, além da utilização de alginato de sódio, também se utilizou como encapsulantes a goma xantana, goma guar e goma arábica. Essas são comumente utilizadas nesses processos por apresentar vantagens.

3.4 ÁCARO *VARROA DESTRUCTOR* E SEUS IMPACTOS À APICULTURA

Diante dos problemas causados por acaricidas sintéticos e também da demora dos resultados de alguns métodos, surge a possibilidade de utilizar óleos essenciais no controle de ácaros, os óleos essenciais servem a várias funções nas plantas, entre elas a de defendê-las contra o ataque de insetos, ácaros e patógenos, ao exercer efeito tóxico nesses organismos (CASTAGNINO; ORSI, 2012).

Assim, como qualquer ser vivo as abelhas podem ser acometidas por diversas doenças e por causadores dessas, dentre elas as mesmas estão suscetíveis ao ataque do ácaro *Varroa destructor*, que é considerado a principal ameaça para a apicultura mundial. (SANABRIA Et al. 2015). O ácaro *Varroa destructor*, age nas abelhas facilitando o estabelecimento de doenças e estudos revelam que colméias infestadas levam ao surgimento de abelhas fracas, com imunidade comprometida, grupo em que as viroses conseguem se instalar e causar significativa morbidade e mortalidade (SILVA, 2010).

Esses são parasitas comuns de abelhas e estão distribuídos no mundo, porém a ocorrência se dá com maior frequência em países de clima temperado (MORITZ Et al., 2010). O ácaro *Varroa destructor* pode ser observado a olho nu sobre as pupas, especialmente as de zangão, e também sobre o tórax das abelhas adultas. Tem o tamanho da cabeça de um alfinete e cor marrom avermelhada.

De acordo com SILVA (2010), o macho mede cerca de um milímetro de diâmetro e a fêmea, até dois, e também é conhecido como “carrapato da abelha” entre técnicos, apicultores e criadores informais. Alimenta-se da hemolinfa “sangue das abelhas” das larvas, pupas e indivíduos adultos, e transmite vários tipos de enfermidades, como por exemplo, desnutrição, diminuição da longevidade, diminuição de produtividade, diminuição da postura de ovos de rainhas. (ARAÚJO et al. 2015)

Acredita-se que o ácaro foi introduzido no Brasil no início dos anos 70 por apicultores japoneses que trouxeram colônias de abelhas do Japão para o Paraguai e posteriormente para o Brasil; e no início dos anos 80, observaram-se as primeiras colônias infestadas na região de Ribeirão Preto, São Paulo (DE JONG e GONÇALVES, 1998, apud PINTO 2012). A fêmea adulta do ácaro invade células de crias antes do fechamento da célula. A reprodução ocorre dentro da célula operculada e quando a abelha emerge os ácaros e seus descendentes também deixam a célula. (DE JONG, 1984 apud YAPALUCCI, 2001).

O *Varroa* é encontrado em todo o mundo onde vivem as abelhas. Consegue caminhar e subir nas abelhas, sendo levado a outras colméias, especialmente pelos zangões que têm entrada livre

em todas as colméias. Permanece por até 114 horas com vida sobre uma flor esperando a visita das abelhas, sobe nelas e assim também é transferido para outras colméias. (ARAÚJO et. al. 2015).

Vários são os fatores ambientais que podem predispor a ocorrência de doenças e influenciar direta ou indiretamente o desenvolvimento de patógenos. Dentre esses fatores, destacam-se: flora distante, escassez de alimento, condições abióticas extremas e água de baixa qualidade. (FREITAS et al. 2017) .

Essa série de enfermidades acaba trazendo sérios prejuízos ao produtor, o mesmo acaba perdendo colmeias inteiras se não existir o devido cuidado. Porém, alguns apicultores chegam a utilizar acaricidas sintéticos o que acaba acarretando com o tempo a resistência do ácaro a certos acaricidas e cada vez mais a necessidade de utilizar produtos mais fortes. E a utilização de produtos cada vez mais fortes pode acarretar a contaminação do mel e a perda de sua qualidade.

Os acaricidas se dividem em dois tipos, os sintéticos e persistentes e os naturais e não tóxicos. Os sintéticos são solúveis em gordura e geralmente se acumulam na cera. Devido a essa e outras conseqüências a procura por acaricidas naturais vem aumentando, os mais utilizados em todo o mundo são os ácidos orgânicos, e o timol, porém esse utilizado em altos níveis acaba alterando o sabor do mel, mas ambos utilizados em proporções corretas trazem bons resultados contra varroase. (BOGDANOV, 2006).

Outros métodos podem ser utilizados para o controle do ácaro nas colméias, SILVA (2010) sugere a eliminação de favos de zangões, por terem um maior índice de infestação, selecionar linhagens de abelhas mais resistentes e com alto padrão higiênico, enfatiza ainda que o comportamento higiênico seja considerado um dos melhores mecanismos de resistência a Varroatose e para diferentes doenças de crias, porém os resultados obtidos através da seleção são mais lentos comparados com os tratamentos utilizando quimioterápicos.

O desenvolvimento da resistência das populações de ácaros e a contaminação da colméia têm sido um incentivo para a elaboração de estratégias de tratamento que minimizem a resistência e o acúmulo desses resíduos químicos na cera e no mel. Diante deste fato, é crescente o interesse de pesquisadores e apicultores por alternativas de combate às doenças e pragas, dentre as quais, o controle de *Varroa* por meio de produtos naturais (CASTAGNINO, 2008). O interesse pelo uso de óleos essenciais no controle de ácaros não se deve apenas ao sucesso obtido na mortalidade destes artrópodes, mas, também, à baixa toxicidade destas substâncias às abelhas e ao pouco poder residual deixado no mel e cera (IMDORF et al. 1995).

A apicultura é uma das poucas atividades agropecuárias que atende aos três requisitos da sustentabilidade: o econômico, o social e o ecológico. Sendo assim, fornece renda para o apicultor, ocupa mão-de-obra familiar ou contratada e contribui para a preservação da flora nativa, pois é dela que são extraídos o néctar e o pólen, componentes essenciais para a vida das colméias. (PAULA NETO, 2006).

De forma geral, o Brasil possui condições favoráveis de flora e clima para a exploração da apicultura que, aliados à presença da abelha africanizada (altamente produtiva e resistente a doenças), conferem ao mel brasileiro uma qualidade e potencial enormes, mas pouco explorados. (FACHINI et al., 2013)

Considera-se que a apicultura seja uma grande potência econômica, pois é bastante viável para os agricultores e ainda propicia não somente a obtenção de mel, mas também produtos advindos da colméia, como: cera, própolis, pólen, geléia real, que são conhecidos pela população por seus atributos medicinais, e assim toda a produção é comercializada.

Hoje em todos os estados há quem pratique tal atividade, em maior ou menor grau, dada a expansão do número de enxames nativos e de apiários, apoiada na grande quantidade e variedade da flora apícola brasileira. Soma-se a esse processo, o aparecimento de diversas empresas especializadas na venda de insumos e apetrechos para criação de abelhas, além da criação de diversas linhas de pesquisa sobre o tema nos vários centros espalhados pelo País. (PAULA NETO, 2006).

Porém, mesmo com uma perspectiva de crescimento da área, muitos apicultores passam por momentos de crise, principalmente no semiárido, a duração e a periodicidade das floradas influenciam diretamente nesse processo. Aplicando-se tecnologias recomendadas na atividade apícola tanto no processo produtivo quanto na comercialização, espera-se a reversão desse quadro de padecimento em anos atípicos, gerando ganhos de produtividade e rentabilidade. (BARBOSA; SOUSA, 2013).

4 METODOLOGIA

4.1 LOCAL DA PESQUISA

Esse trabalho foi realizado na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) Campus Campina Grande, no Laboratório de Engenharia de Alimentos (LEA). Para o desenvolvimento da respectiva pesquisa se fez necessária a aquisição do óleo essencial de tomilho (*Thymus vulgaris*) comercial, sendo adquirido no Mundo dos Óleos (São Paulo, Brasil).

4.2 PROCEDIMENTO METODOLÓGICO

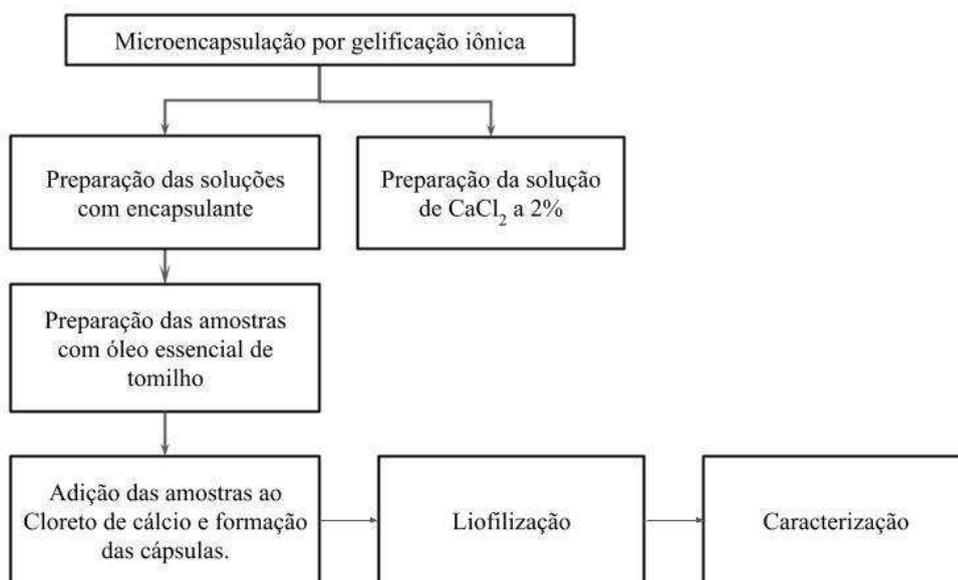
A metodologia da pesquisa foi dividida em três etapas, de acordo com os diferentes encapsulantes e protocolos para encapsulação. O objetivo dessa organização é chegar ao melhor produto encapsulado. O protocolo 1 foi realizado utilizando como encapsulante alginato de sódio e cloreto de cálcio em apenas uma concentração, variando a quantidade de óleo essencial utilizada. No protocolo 2, foram utilizados os mesmos encapsulantes, em concentrações diferentes. Por último, no protocolo 3, temos a utilização de goma guar e goma xantana como encapsulantes

4.2.1 PROTOCOLO 1

A execução do trabalho toma como base a metodologia de microencapsulação por gelificação iônica desenvolvida por Benavides et al., (2016), que utiliza como material encapsulante o alginato, polissacarídeo bastante utilizado na técnica de gelificação iônica. A metodologia desenvolvida neste protocolo tomou como base a microencapsulação por gelificação iônica. Foram preparadas cinco amostras de alginato à 2%, adicionando-se diferentes quantidades de óleo essencial, 0,0, 0,25, 0,5, 0,75 e 1,0 g.

À solução de alginato de sódio foi acrescido o surfactante Tween 80, sendo utilizado como dispersante já que a solução foi preparada com o óleo essencial em diferentes quantidades. Essas amostras foram esferificadas em uma solução de cloreto de cálcio (CaCl_2) à uma concentração de 2%. Após o processo de esferificação, foram secas no liofilizador por um período de 72h. Após a preparação da solução de alginato, as cápsulas são formadas numa solução de cloreto de cálcio, que age como reticulante. As microesferas foram então filtradas, congeladas a $-150\text{ }^\circ\text{C}$ e liofilizadas (LS6000 da Terroni®) por cerca de 48 horas, em seguida as cápsulas foram pesadas e armazenadas para posterior caracterização.

Figura 3 - Processo de microencapsulação por gelificação iônica



Fonte: A autora.

4.2.2 PROTOCOLO 2

O segundo protocolo segue a mesma metodologia proposta por Benavides et al., (2016) de microencapsulação por gelificação iônica, porém as amostras foram preparadas em concentrações de alginato de sódio diferentes, perfazendo sete amostras variando de 2,0 à 3,0% do respectivo reagente. A concentração de cloreto de cálcio (CaCl_2) foi mantida a 2% e as quantidades de óleo essencial variaram entre 0,5 à 1,5. À solução de alginato de sódio foi acrescido o surfactante Tween 80, sendo utilizado como dispersante já que a solução foi preparada com o óleo essencial em diferentes quantidades.

Após a preparação das soluções e esferificação, as amostras passaram pelo mesmo procedimento de secagem do protocolo 1 e em seguida foi calculado o rendimento das amostras.

4.2.3 PROTOCOLO 3

Para realização do terceiro protocolo foram utilizados outros encapsulantes, dessa vez um mistura de goma xantana e goma guar em diferentes proporções. Como já citado, o óleo essencial de tomilho foi adquirido no Mundo dos Óleos (São Paulo, Brasil). A goma xantana e a goma guar foram adquiridas da Adicel (São Paulo, Brasil). A fibra de celulose de aveia foi adquirida da Jelu-Werk (Rosenberg, Alemanha).

Foram preparadas seis amostras com concentrações em quantidades crescentes de goma xantana combinadas com quantidades decrescentes de goma guar, até a concentração de ambas

as gomas 1g/100g.

Para dissolver completamente e obter uma amostra homogênea foi necessário a utilização de um agitador magnético da marca Faithful®, por um período de uma hora e com baixo aquecimento. Após a homogeneização das amostras foi adicionado óleo essencial de tomilho em cada uma das amostras, numa proporção de 1:1(goma/óleo) gota a gota. Para que fosse possível homogeneizar as amostras com óleo foi utilizado o homogeneizador IKA TURRAX T-25 (IKA-Werke, Staufe, Alemanha) a 20.000 rpm por cerca de dois minutos.

Após a preparação das amostras, foram levadas ao spray dryer para secagem e formação de um pó. As emulsões foram secas por pulverização utilizando um secador por pulverização à escala laboratorial (Labfirst Scientific Instruments, Xangai, China) utilizando um bico de dois fluidos (1mm) num arranjo co-corrente. A vazão de alimentação foi ajustada para 1kg/h, a vazão do gás de secagem por atomização foi ajustada para 1 kg/h e a vazão do gás de secagem foi ajustada para 40g/h. As temperaturas de entrada e saída foram reguladas para 200°C/ 92°C. O pó foi coletado após a separação do ciclone.

Com o material obtido foram preparados Monólitos de disco à base de celulose por compressão direta. 1 g de óleo em pó encapsulado foi completamente misturado com 5g de fibra de celulose de aveia e comprimido com 20ton por 2min. As dimensões finais do disco são apresentadas na Figura 4, com diâmetro de 40mm e espessura de 5mm.

Figura 4: Monólitos à base de celulose e óleo essencial



Fonte: A autora.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES

4.3.1. ESTABILIDADE

A atividade da emulsão é determinada utilizando espectrofotômetro UV/Vis (Modelo SP-220, Biospectro, Curitiba, PR, Brasil) com função de absorvância de 600nm. Após a homogeneização, as amostras da emulsão são diluídas 1:100 adicionando 1 mL de emulsão a 99 mL de água destilada. Os valores obtidos são utilizados diretamente como atividade de emulsão. As amostras homogeneizadas foram armazenadas em três temperaturas diferentes, 5°C, 20°C e 35°C. Após 24 horas da primeira medição, foram realizadas medições subsequentes de absorvância para avaliar a estabilidade da emulsão. Os valores de estabilidade da emulsão são determinados pela equação 1.

$$\text{Estabilidade da emulsão} = \frac{A_t}{A_0} \times 100\% \quad (\text{Equação 1})$$

Onde, A_t , é a medida de absorvância realizada após t dias da homogeneização da emulsão e A_0 é a estabilidade da emulsão imediatamente após a homogeneização.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ

4.4.1. RENDIMENTO DO MATERIAL OBTIDO POR GELIFICAÇÃO IÔNICA

Calculado com base nas massas iniciais dos agentes coagulantes, surfactante e óleo essencial e das massas finais, obtidas das cápsulas formadas e secas ao fim do processo. Para obter o referido resultado foi utilizada a fórmula abaixo:

$$\text{Rendimento} = \left(\frac{M_{\text{final}}}{M_{\text{inicial}}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

onde,

M_{final} = Massa obtida após a secagem das cápsulas

M_{inicial} = Massa dos encapsulantes, surfactante e óleo essencial para elaboração de cápsulas.

4.4.2 RENDIMENTO DE SECAGEM DO PROCESSO E EFICIÊNCIA DE MICROENCAPSULAÇÃO

O rendimento do processo foi calculado pela razão entre a massa de pó coletada, expressa em gramas, com os sólidos totais alimentados na atomização (DE OLIVEIRA, 2021). Este último é calculado pela fração de sólidos da emulsão multiplicada pelo peso total de cada

amostra alimentada na atomização conforme apresentado na equação 2.

$$\text{Rendimento do processo (\%)} = \frac{\text{Massa de pó coletada no ciclone}}{\text{Fração sólida total} \times \text{Peso total da amostra}} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

A eficiência da microencapsulação foi determinada de acordo com Alencar (2020). Esta medição indica a capacidade do óleo essencial de ser retido pela matriz encapsulante e foi determinada com base no teor de óleo e no teor de óleo retido após o processo de secagem. A porcentagem de óleo essencial de tomilho retido nas microcápsulas foi estabelecida de acordo com metodologia previamente descrita por Benavides et al., (2016). A eficiência de encapsulamento foi calculada usando a equação 4.

$$EE(\%) = \frac{ME_{\text{encap}}}{ME_{\text{emulsão}}} \times 100 \quad (\text{equação 4})$$

Onde, EE é a eficiência de encapsulamento (%) ME_{encap} é a massa de óleo encontrada no pó(g) e $ME_{\text{emulsão}}$ é a massa de óleo essencial na emulsão.

4.5 EXPERIMENTOS DE LIBERAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL VOLÁTIL E DETERMINAÇÃO CINÉTICA

Monólitos tipo disco de diferentes óleos encapsulados foram colocados em estufa de secagem (Solidsteel, Ribeirão Preto, Brasil) regulada a 35°C e ar forçado convectivo constante. O tamanho do forno é de 150L e a velocidade do ar foi de 1,5 m/s. Após atingir as temperaturas desejadas, uma amostra foi colocada em uma bandeja metálica e medidas de peso foram realizadas a cada 30 minutos até que o peso permanecesse constante por três medições consecutivas. Para cada amostra, os ensaios foram repetidos três vezes.

4.6 MODELAGEM DOS DADOS

4.6.1 MODELAGEM CINÉTICA

Modelos cinéticos zero e primeiro foram usados para prever a mudança de propriedade das diferentes emulsões (Martins et al., 2021). Uma equação básica que descreve a taxa de mudança na propriedade pode ser escrita como uma equação 5.

$$-\frac{d(Pr)}{dt} = k(Pr)^y \quad (\text{equação 5})$$

Onde Pr é a propriedade que está sendo estudada, k é a constante de taxa de evolução da propriedade, y é a ordem da reação de alteração e t é o tempo. Para a equação de ordem zero ($y = 0$) e após integração para o tempo, obtém-se a equação (6):

$$Pr = P0 \pm kt \quad (\text{Equação 6})$$

Onde $P0$ é o nível de propriedade inicial e Pr a estabilidade da emulsão em um determinado tempo t . Para a equação de primeira ordem ($y = 1$) e após integração para o tempo, obtém-se a equação (7):

$$Pr = P0 \times \exp(\pm kt) \quad (\text{Equação 7})$$

4.6.2 MODELAGEM DE LIBERAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL

Para determinar o coeficiente de difusão efetivo (D) a partir das constantes de taxa cinética de primeira ordem, podemos usar a relação entre a constante de taxa (k) e o coeficiente de difusão. Essa relação pode ser derivada das leis de difusão de Fick, considerando a geometria do sistema e as condições de contorno. Para um disco cilíndrico onde a difusão ocorre predominantemente através de sua espessura, o coeficiente de difusão efetivo pode ser relacionado à constante de velocidade de primeira ordem pela equação 8.

$$D = \frac{kL^2}{\pi} \quad (\text{equação 8})$$

Onde, D é o coeficiente de difusão em m^2/s , k é a constante de velocidade de primeira ordem em s^{-1} e L é a meia espessura da placa (para um disco, isso seria metade da espessura do disco).

Alternativamente, podemos usar diretamente uma versão simplificada da segunda lei de Fick (CAVALCANTI-MATA ET AL., 2020). Para aplicar a segunda lei de Fick de forma simplificada à sua placa de disco e estimar o coeficiente de difusão D com base no perfil de concentração fornecido ao longo do tempo, consideraremos a equação que fornecida para a concentração superficial $C_s(t)$. Esta equação é particularmente relevante para tempos curtos e pode ser simplificada truncando a série ao primeiro termo ($n = 0$) para uma aproximação inicial. Para a concentração superficial $C_s(t)$ em $x = L/2$, e limitando os termos de Fick ao primeiro termo, a equação simplificada 9.

$$C_s(t) = C_0 \left[1 - \frac{4}{\pi} \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{L^2}\right) \right] \quad (\text{equação 9})$$

Onde C_0 é a concentração inicial, D é o coeficiente de difusão, L é a espessura do disco e t é o tempo.

4.7 MODELAGEM E ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todos os experimentos foram executados em triplicata, os resultados foram avaliados por análise de variância unidirecional (ANOVA) e comparação de médias pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, utilizando GraphPad Prism versão 10.0.0 para MacOS GraphPad Software, Boston, MA, EUA, www.graphpad.com. A modelagem foi realizada usando Python (versão 3.12) [Python Software Foundation, Python Language Reference, disponível em <https://www.python.org>]. Os cálculos foram realizados usando o módulo `scipy.optimize` e a função `curve.fit`.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

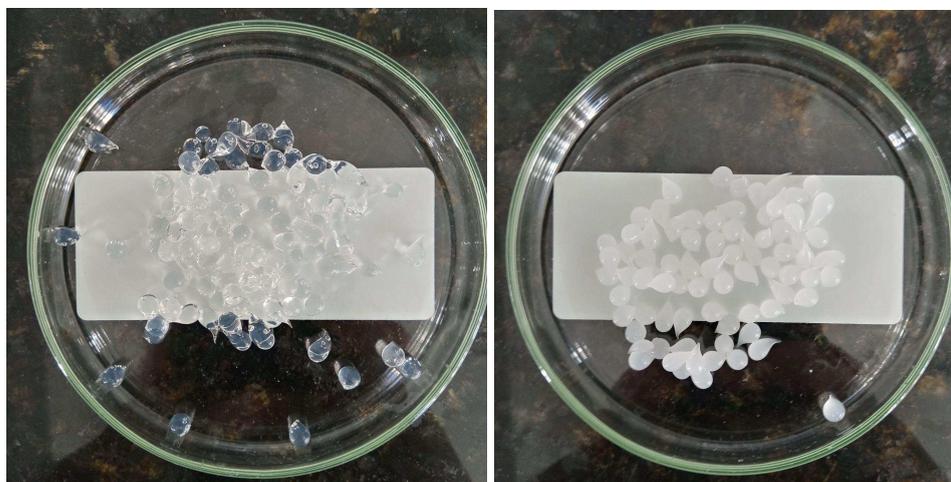
Seguindo a organização do procedimento metodológico, os resultados e discussões também serão organizados de acordo com cada protocolo.

Inicialmente foi realizado o protocolo 1 e preparadas amostras de alginato à 2%, utilizando uma solução de cloreto de cálcio, também à 2%, para formar as esferas. A cada amostra preparada foi adicionado o polissorbato Tween 80 em uma quantidade de 1g. Para adicionar o óleo a emulsão de alginato de sódio foi retirada uma quantidade de aproximadamente 7mL, adicionado o óleo e homogeneizado por 2 minutos com o homogeneizador IKA TURRAX T-25 (IKA-Werke, Staufe, Alemanha) a 20.000 rpm por cerca de dois minutos e em seguida foi homogeneizada toda amostra com o agitador magnético. Conforme os rendimentos calculados, podemos perceber que quanto maior a quantidade de óleo adicionada à emulsão, menor é o rendimento das amostras após a liofilização.

As amostras anteriores foram preparadas variando apenas a quantidade de óleo essencial utilizado. Em seguida, realizando o protocolo 2, foram preparadas amostras variando a quantidade de alginato, com intuito de entender se o comportamento permanece o mesmo com relação ao rendimento. As concentrações de alginato variaram entre 2,0 e 3,0%.

No protocolo 2, esperava-se que o aumento na concentração de alginato de sódio aumentasse o rendimento, considerando que a encapsulação pudesse capturar melhor o óleo. Porém, percebemos que à medida que se aumenta a concentração de alginato, menor é o rendimento, independente da quantidade de óleo essencial utilizada. Esse comportamento pode ocorrer em virtude da viscosidade da amostra, tornando-a de difícil manipulação e possivelmente difícil homogeneização do óleo essencial.

Figura 5 - Cápsulas elaboradas com alginato e cloreto de cálcio sem adição de óleo essencial e com a adição de óleo essencial



Fonte: A autora

Para o protocolo 3, foi modificado o método de microencapsulação e os encapsulantes, foram utilizados goma xantana e goma guar em diferentes proporções. Além de encapsulantes diferentes, o método de encapsulação também foi modificado, optando pelo spray dryer. Por ser um método mais viável de encapsulação e com maior rendimento, as amostras encapsuladas foram analisadas e caracterizadas.

Os resultados obtidos no protocolo 3 foram utilizados para elaboração e publicação do artigo científico publicado na Revista Foods, volume 13 de 2024. A revista apresenta um fator de impacto de 5,2. O referido trabalho foi intitulado como: “Investigation of Guar Gum and Xanthan Gum Influence on Essential Thyme Oil Emulsion Properties and Encapsulation Release Using Modeling Tools”.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, F. H. **Monitoramento e controle do ácaro *Varroa destructor* em colméias de abelhas *Apis mellifera***. Epagri/GMC. Florianópolis. 2015. Disponível em: https://circam.epagri.sc.gov.br/circam_arquivos/apicultura/acervo/cartilha-varroa.pdf. Acesso em: 10 de outubro de 2018.
- ASSUNÇÃO, Larissa et al. Estudo prospectivo sobre encapsulamento de compostos bioativos. **REVISTA GEINTEC-GESTAO INOVACAO E TECNOLOGIAS**, v. 4, n. 4, p. 1382-1391, 2014. Disponível em: <https://revistageintec.net/old/wp-content/uploads/2022/03/p-1382-1391.pdf>. Acesso em: 10 de outubro de 2018.
- AUGUSTIN, M. A.; HEMAR, Y.; **Nano and micro-structured assemblies for encapsulation of food ingredients**. Chemical Society Reviews. V. 38, p. 902-912, 2009. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2009/cs/b801739p/unauth>. Acesso em: 10 de outubro de 2018.
- BARBOSA, Wescley de Freitas; SOUSA, Eliane Pinheiro de. Nível tecnológico e seus determinantes na apicultura Cearense. **Revista de Política Agrícola**, v. 22, n. 3, p. 32-47, 2013. Disponível em: <https://seer.sede.embrapa.br/index.php/RPA/article/view/764>. Acesso em: 10 de outubro de 2018.
- BENAVIDES, Sergio et al. Development of alginate microspheres containing thyme essential oil using ionic gelation. Food chemistry, v. 204, p. 7783, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814616302746?via%3Dihub>. Acesso em: 14 de out. 2022.
- BEZERRA, Y. B. de S.; OLIVEIRA, J. V. de; RAMALHO, T. K. dos A.; BARBOSA, D. R. e S.; OLIVEIRA, C. R. F. de; OLIVEIRA, C. H. C. M. de; LIMA NETO, I. F. A. ATIVIDADE ACARICIDA DE ÓLEOS ESSENCIAIS SOBRE *Tetranychus ludeni* (Zacher) (Acari: Tetranychidae) EM DUAS CULTIVARES DE ALGODOEIRO. *Nativa*, [S. l.], v. 7, n. 5, p. 469-477, 2019. DOI: 10.31413/nativa.v7i5.7225. Disponível em: <https://periodicoscientificos.ufmt.br/ojs/index.php/nativa/article/view/7225> . Acesso em: 10 jan. 2023.
- BIZZO, H. R; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. **Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas**. Química Nova. V. 32, N. 3, 588-598, 2009. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/QwJBsdNzGmZSq4jKmhWVDnJ/?lang=pt>. Acesso em: 10 de outubro de 2018.
- BOGDANOV, S. **Contaminants of bee products**. Apidologie, Les Ulis, v. 37, n. 1, p. 1-18, 2006. Disponível em: <https://www.apidologie.org/articles/apido/abs/2006/01/M5401/M5401.html>. Acesso em: 10 de outubro de 2018.
- BRESSANIN, Gracieli Gomes Nonato; MELO, Andréia Lima Tomé; DE SOUZA PERINOTTO, Wendell Marcelo. Óleos Essenciais com Atividade Acaricida para Controle de *Rhipicephalus (Boophilus) microplus* no Brasil. **Ensaio e Ciência C Biológicas Agrárias e da Saúde**, v. 24, n. 5-esp., p. 480-488, 2020. Disponível em: <https://ensaioseciencia.pgskroton.com.br/article/view/8454> . Acesso em: 10/01/2023.

BUENO, Carla Cristina et al. Perfil da exportação e importação de óleos essenciais no Brasil, entre os anos de 2020 e 2021, e a predominância do óleo essencial de *Melaleuca alternifolia* no Paraná. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 13, p. e560101321574-e560101321574, 2021. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/21574>. Acesso em: 10 de abril de 2022.

CAETANO, L. A.; ALMEIDA, A. J.; GONÇALVES, L. Effect of experimental parameters on alginate/chitosan microparticle for BCG encapsulation. *Marine Drugs*, v. 14, p. 90, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/md14050090> . Acesso em: 12/01/2023.

CARNEIRO, H.C.; TONON, R.V.; GROSSO, C.R.; HUBINGER, M.D. Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials. *Journal of food engineering* **2013**, *115*, 443-451. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877412001756>. Acesso em: 12/01/2023.

CASTAGNINO, G. L. B; ORSI, R. O. **Produtos naturais para o controle do ácaro *Varroa destructor* em abelhas africanizadas**. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, v.47, n.6, p.738-744, 2012. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/pab/a/4w9FY4BfdFZmjw33ZQvQnWJ/>. Acesso em: 10 de abril de 2022.

CASTEJÓN, N.; LUNA, P.; SEÑORÁNS, F. J. **Alternative oil extraction methods from *Echium plantagineum* L. seeds using advanced techniques and green solvents**. *Food Chemistry*. V. 244, p. 75–82, 2018. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814617316436?casa_token=PNTuMRgQaQIAAAAA:VP8mDqbwQhPyNIAeLvPZbv_BFIiuZBbhPKjwxQ7ICTx2Rcah9yi-5ThmvCrxv2eGSIQ-JpbL7t8. Acesso em: 10 de abril de 2022.

CASTRO, D. P.; CARDOSO, M. G.; MORAES, J. C.; SANTOS, N. M.; BALIZA, D. P. **Não-preferência de *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae) por óleos essenciais de *Achillea Millefolium* L. e *Thymus Vulgaris* L.** *Rev. Bra. PI. Med. Botucatu*. V.8, n.4, p.27-32, 2006. Disponível em: https://www.sbpmmed.org.br/admin/files/papers/file_70sxnAheOWMX.pdf. Acesso em: 10 de outubro de 2018.

CORRADO, I.; DI GIROLAMO, R.; REGALADO-GONZÁLEZ, C.; PEZZELLA, C. Polyhydroxyalkanoates-Based Nanoparticles as Essential Oil Carriers. *Polymers* **2022**, *14*, 166. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/7e57/5c70512e2ddb90a3a13fe60e08451a66162f.pdf> Acesso em: 10 de janeiro de 2023.

DESPLANQUES, S.; RENOU, F.; GRISEL, M.; MALHIAC, C. Impact of chemical composition of xanthan and acacia gums on the emulsification and stability of oil-in-water emulsions. *Food Hydrocolloids* **2012**, *27*, 401-410. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X11002979?casa_token=91VOUjLIPFUAAAAA:PQPrwzNmdDQRcsSC_v-Yg8_gZIQrtQa13Gk6SAYyztHdjg-WflwWRAYUg2B-LvG-q2O9mFBNpPA Acesso em: 15 de janeiro de 2023.

DE OLIVEIRA ALENCAR, D.D.; de Souza, E.L.; da Cruz Almeida, E.T.; da Silva, A.L.; Oliveira, H.M.L.; Cavalcanti, M.T. Microencapsulation of *Cymbopogon citratus* DC Stapf

Essential Oil with Spray Drying: Development, Characterization, and Antioxidant and Antibacterial Activities. *Foods* **2022**, *11*, 1111. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35454699/>. Acesso em: 20/10/2023.

DE JONG; D. GONÇALVES, L. S.; MORSE, R. A. **Dependence on climate of the virulence of *Varroa jacobsoni***. *Bee World* 65: 117-121. In: YAPALUCCI, G. A. P. Dissertação de mestrado em entomologia. USP. Ribeirão Preto, São Paulo. 2001.

DE JONG; D. GONÇALVES, L. S. **The africanized bees of Brazil have become tolerant to *Varroa***. *Apiacta* 33(3): 67-70. 1998. In: PINTO; F. A. *Varroa destructor* Anderson & Truemann, 2000: perfil genético, taxas de infestação e reprodução em abelhas *Apis mellifera* L. (africanizadas) no Brasil. 54 f. Dissertação de mestrado em entomologia. UFV. Viçosa. 2012.

DE SOUZA, Kelly Viviane; PERALTA-ZAMORA, Patrício; ZAWADZKI, Sônia Faria. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. **QUÍMICA NOVA**, v. 31, n. 5, pág. 1145-1149, 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/7BDTF3bcNvPzJT6PgTbSczs/abstract/?format=html&lang=en#>. Acesso em: 12/01/2023.

DIAS, M. I. M.F. **Cultura in vitro e técnicas de microencapsulação: aumento da produção e da estabilidade de compostos bioativos de espécies vegetais**. 2017. 322f. Tese (Programa Doutoral em Química Sustentável) Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Portugal, 2017. Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/103647/2/188103.pdf>. Acesso em: 10 de outubro de 2020.

FACHINI, C; OLIVEIRA, M. D. M.; VEIGA FILHO, A. A. Análise econômica da produção de mel segundo diferentes perfis em capão bonito, estado de São Paulo. *Informações econômicas*. V. 43, n. 1, 2013.

FREITAS, P. V. D. X.; RIBEIRO, F. M.; ALMEIDA, E. M.; ZANATA, R. A.; ALVES, J. J. L.; OLIVEIRA, V. F.; FAQUINELLO, P. **Declínio populacional das abelhas polinizadoras: revisão**. *Pubvet*. V.11, N. 1, p. 1-10, Jan., 2017. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Paulo-Freitas-16/publication/312641054_Declinio_populacional_das_abelhas_polinizadoras_Revisao/links/5e61a06b458515163551fbf4/Declinio-populacional-das-abelhas-polinizadoras-Revisao.pdf. Acesso em: 20 de novembro de 2018.

GOMES, M.H.G. **Avaliação do uso de hidrolisados protéicos de arroz como material de parede na microencapsulação de óleo por spray dryer**. 2019. 130f. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos. 2019. Disponível em: <https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/1093095>. Acesso em: 23 de outubro de 2023.

GONZALEZ TOLEDO, S.Y.; Wu, J. Impact of adding polysaccharides on the stability of egg yolk/fish oil emulsions under accelerated shelf-life conditions. *Molecules* **2021**, *26*, 4020.

GOTTARDO, Franciele Maria et al. Microencapsulação de óleos essenciais de orégano e canela combinada com ação sobre *Listeria monocytogenes* em produto cárneo. 2021. Disponível em: <http://tede.upf.br/jspui/handle/tede/2060>. Acesso em: 22 de fevereiro de 2022.

GUO, S.-J.; WANG, X.-D.; MA, Y.-X.; HU, Y.-Y.; YANG, R.-N.; MA, C.-G. Guar gum series affect nanostructured lipid carriers via electrostatic assembly or steric hindrance: Improving their oral delivery for phytosterols. *International Journal of Biological Macromolecules* **2023**, *253*, 126667. Disponível em:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014181302303564X?casa_token=I31_1SX_nfkAAAAA:HrsXUbTv-fGf_YFfySZ7dG66TLBSnIMINcBTBnU-iZs37kFGs8-3Ojy-yswMIIP_Lrqp7eBEj57g, Acesso em: 10 de dezembro de 2023.

Hayati, I.N.; Ching, C.W.; Rozaini, M.Z.H. Flow properties of o/w emulsions as affected by xanthan gum, guar gum and carboxymethyl cellulose interactions studied by a mixture regression modelling. *Food Hydrocolloids* **2016**, *53*, 199-208. Disponível em:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X15001976?casa_token=2kJHegeJI9sAAAAA:EnID3gObLg0pOk1zfRLfdusCYAImCnWYq_7Bv1GrUnQdvA5z2yHUWcOs766ue5ITYSIQ604AO-w Acesso em: 12 de janeiro de 2022.

HUANG, Y.; ZHANG, N.-J.; ZHAO, Z. Imobilização de xilanase mutada de *Neocallimastix patriciarum* em *E. coli* e aplicação para polpa kraft. *Brazilian Journal of Biology*, v. 83, p. e243629, 2021. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/bjb/a/7LfzrT3gCPYDqymSYXsWT4q/abstract/?format=html&lang=pt>. Acesso em: 10 de março de 2022.

IMDORF, A. et al. **Apilife Var: a new varroacide with thymol as the main ingredient.** *Bee World*, Cardiff, v. 76, n. 1, p. 77-83, 1995. Disponível em:

<https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/0005772X.1995.11099245>. Acesso em: 10 de outubro de 2018.

JADAV, M.; POOJA, D.; ADAMS, D.J.; KULHARI, H. Advances in xanthan gum-based systems for the delivery of therapeutic agents. *Pharmaceutics* **2023**, *15*, 402. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1999-4923/15/2/402> . Acesso em: 12 de dezembro de 2023.

KHEDR, A.; STRIOLO, A. Quantification of Ostwald ripening in emulsions via coarse-grained simulations. *Journal of chemical theory and computation* **2019**, *15*, 5058-5068. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jctc.9b00296>. Acesso em: 12 de janeiro de 2022.

LISBOA, H.M.; DUARTE, M. E.; CAVALCANTI-MATA, M. E. **Modeling of food drying processes in industrial spray dryers.** *Food and Bioproducts Processing*. V. 107, p. 49-60, 2018. Disponível em:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960308517301219?casa_token=A7qniNfTbUAAAAAA:MIZK_Na1zOWOl8sM2NgMARKLYgcuAy5JSiEEhgyia5hHJFI5usRNByBX4z8v7NDUTsee1Ir7pfE. Acesso em: 10 de outubro de 2020.

Martins, G.M.V.; de Sousa, S.; Duarte, M.E.M.; Cavalcanti-Mata, M.E.R.M.; Oliveira, H.M.L. Modeling the combinatory effects of parboiling and cooking on red paddy rice (*Oryza sativa* L.) properties. *LWT* **2021**, *147*, 111607. Disponível em:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002364382100760X?casa_token=H3owEKxK9EYAAAAA:6140IPNS5tJAh26-ULV5sxe6VyP2p6DpShercgeT7OTrchKvfPDM6V9tq7ipLuNtYxaDxf1AfGU. Acesso em: 10 de dezembro de 2022.

MCMURRY, John. **Química orgânica, combo.** Cengage Learning. São Paulo. 2011.

MELÉNDEZ PASTRANA, Inocente Yuliana et al. Determinação da vida útil de tortilla de milho adicionada com óleo essencial de tomilho por meio de testes de vida acelerada. **RIDE. Revista Iberoamericana para la Investigación y el Desarrollo Educativo**, v. 12, n. 23, 2021.

Disponível em:

https://www.scielo.org.mx/scielo.php?pid=S2007-74672021000200119&script=sci_abstract&tln g=pt . Acesso em: 24/10/2022.

MELO, F. de O.; CONSTANT, P. B. L. Microencapsulação por Gelificação Iônica: uma prospecção tecnológica com base no INPI. *Cadernos de Prospecção, [S. l.]*, v. 14, n. 4, p. 1236–1247, 2021. DOI: 10.9771/cp.v14i4.37093. Disponível em:

<https://periodicos.ufba.br/index.php/nit/article/view/37093> Acesso em: 9 jan. 2023.

MERLIN, Everton; CRUZ, Wendson Cleber Cardoso. TESTE DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DO ÓLEO ESSENCIAL DO TOMILHO (*Thymus vulgaris*). **Revista Multidisciplinar de Educação e Meio Ambiente**, v. 2, n. 1, p. 8-8, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.51189/rema/799>. Acesso em: 24/10/2022.

MORITZ, R. F. A.; J. DE MIRANDA; I. FRIES; Y; LE CONTE, P. Neumann, and R. J. Paxton. 2010. **Research strategies to improve honeybee health in Europe**. *Apidologie* 41, 227-242. Disponível em: <https://www.apidologie.org/articles/apido/abs/2010/03/m09132/m09132.html>. Acesso em: 24/10/2022.

NUNES, CR; VALENTE, PM; DA SILVA, DF; VALENTE, VMM Composição química e atividade antifúngica do óleo essencial de *Thymus Vulgaris* sobre *Aspergillus Niger*, *Penicillium Expansum*, *Sclerotinia Sclerotiorum* E *Sclerotium Rolfsii*. *Revista Brasileira de Desenvolvimento, [S. l.]*, v. 7, n. 2, pág. 14250–14260, 2021. DOI: 10.34117/bjdv7n2-173. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/24464> . Acesso em: 10 jan. 2023.

OLIVEIRA, Jéssica Moura de. Obtenção de microcápsulas do extrato de erva cidreira (*Melissa officinalis* L.), pelo processo de gelificação iônica: caracterização dos compostos bioativos e da capacidade antioxidante. 2020. 123 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2020. Disponível em: <https://ri.ufs.br/handle/riufs/13902>. Acesso em: 13/01/2023

PAULA NETO, F. L.; ALMEIDA NETO, R. M. **Apicultura nordestina: principais mercados, riscos e oportunidades**. Fortaleza: Banco Do Nordeste do Brasil, 78 p. (Série Documentos do ETENE, n. 12). 2006. Disponível em: <https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/handle/123456789/180>. Acesso em: 10 de janeiro de 2023.

PICOLLOTO, Angela Maria et al. ESTABILIDADE TÉRMICA E VAPORIZAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE TOMILHO. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 11, p. 175-189, 2022. Disponível em: https://portaldeperiodicos.animaeducacao.com.br/index.php/gestao_ambiental/article/view/12419. Acesso em: 10 de janeiro de 2023.

PINTO, Â. C.; SILVA, D. H. S.; BOLZANI, V. DA S.; LOPES, N. P.; EPIFANIO, R. DE A. **Produtos naturais: atualidades, desafios e perspectivas**. *Química Nova*, São Paulo, v. 25,

Supl.1, p. 45-61, 2002. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/qn/a/svZbbwdj9zcn7jjk8YdW7rL/>. Acesso em: 08 de janeiro de 2022.

PIORNOS, J.A.; BURGOS-DÍAZ, C.; MORALES, E.; RUBILAR, M.; ACEVEDO, F. Highly efficient encapsulation of linseed oil into alginate/lupin protein beads: Optimization of the emulsion formulation. *Food Hydrocolloids* **2017**, *63*, 139-148. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X16303824?casa_token=jQOoiNhKx9cAAAAA:BLF9hC1b1-RPKBZN7baVIKFRD7AYJgFPX4Bmp0RHJARc0v7ILoRUUHEff_2-1lFZutNqkiV-pgg . Acesso em: 20 de janeiro de 2020.

PRAT, D.; WELLS, A.; HAYLER, J.; SNEDDON, H.; McELROY, R.; ABOU-SHEHADA, S.; DUNN, P.J. **CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents**. *Green Chem.*, v. 18, p.288–296, 2016. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/gc/c5gc01008j>. Acesso em: 16 de fevereiro de 2020.

REIS, J.B.; FIGUEIREDO, L. A.; CASTORANI, G.M. **Evaluation of antimicrobial activity of essential oils against food pathogens**. *Braz. J. Hea. Rev.*, Curitiba, V. 3, n. 1, p.342-363, 2020. Disponível em: https://www.brazilianjournals.com/ojs/index.php/BJHR/article/download/6223/5524?__cf_chl_tk=uz2jdAwjWECyW3xCAjSME9LDSVk_C6iPwDuQK29O2bI-1706202468-0-gaNycGzNDIA. Acesso em: 12/01/2023

RODRIGUES, Luiza Zancan et al. Microencapsulação de probióticos por gelificação iônica externa utilizando pectina. *Ciência e Natura*, v. 37, n. 5, p. 30-37, 2015. Disponível em: <https://www.redalyc.org/pdf/4675/467547645004.pdf> . Acesso em: 12/01/2023.

Sabaghi, M.; Tavasoli, S.; Hoseyni, S.Z.; Mozafari, M.R.; Degraeve, P.; Katouzian, I. A critical review on approaches to regulate the release rate of bioactive compounds from biopolymeric matrices. *Food Chemistry* **2022**, *382*, 132411. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814622003739?casa_token=CEJiiABZUo4AAAAA:corxa5nQWJ5LxzMUvqJRjn2sxs8hE5HiscJ8nMf3N1528Yrn1A83mWHPO75NtfQ4qDOjeZA5hqo. Acesso em: 12 de fevereiro de 2023.

SANABRIA, J. L. Et al. **Índices de infestación por Varroa destructor en colmenas sin medidas de control**. *Rev. Salud Anim.* v. 37, n. 2, p.118-124, 2015. Disponível em: http://scielo.sld.cu/scielo.php?pid=S0253-570X2015000200007&script=sci_arttext. Acesso em: 12/01/2023.

SHAO, P.; FENG, J.; SUN, P.; XIANG, N.; LU, B.; QIU, D. Recent advances in improving stability of food emulsion by plant polysaccharides. *Food Research International* **2020**, *137*, 109376. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33233078/>. Acesso em: 10 de dezembro de 2021.

SILVA; S. F. **Revisão das doenças que podem acometer *Apis mellifera***. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Faculdade de Veterinária. Porto Alegre. 2010. 116 p. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/39035>. Acesso em: 10 de outubro de 2018.

SILVA, P. T.; FRIES, L. L. M.; MENEZES, C. R.; SILVA, C. B.; SORIANI, H.H.; BASTOS, J.

O.; MOTTA, M.H.; RIBEIRO, R. F. **Microencapsulação de probióticos por spray drying: avaliação da sobrevivência sob condições gastrointestinais simuladas e da viabilidade sob diferentes temperaturas de armazenamento.** *Ciência Rural*, Santa Maria, v.45, n.7, p.1342-1347, 2015. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cr/a/QnSYgfw4dkVyr6j4NHkdsrD/> . Acesso em: 24 de março de 2020.

SONI, M.; YADAV, A.; MAURYA, A.; DAS, S.; DUBEY, N.K.; DWIVEDY, A.K. Advances in Designing Essential Oil Nanoformulations: An Integrative Approach to Mathematical Modeling with Potential Application in Food Preservation. *Foods* **2023**, *12*, 4017. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2304-8158/12/21/4017>. Acesso em: 12 de dezembro de 2023.

SPEERS, R.; TUNG, M. Concentration and temperature dependence of flow behavior of xanthan gum dispersions. *Journal of Food Science* **1986**, *51*, 96-98. Disponível em: <https://ift.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1365-2621.1986.tb10844.x>. Acesso em: 12 de dezembro de 2020.

SUAVE, J. et al. Microencapsulação: Inovação em diferentes áreas. **Revista Saúde e Ambiente/Health and Environment Journal**, v. 7, n. 2, p. 12-20, 2006. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/A-Pezzin/publication/228663357_Microencapsulacao_Inovacao_em_diferentes_areas/links/5594102c08ae21086d1ebdb6/Microencapsulacao-Inovacao-em-diferentes-areas.pdf . Acesso em: 10/01/2023

TAKO, M.; NAKAMURA, S. Synergistic interaction between xanthan and guar gum. *Carbohydrate Research* **1985**, *138*, 207-213. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0008621585851041>. Acesso em: 12 de dezembro de 2020.

THOMBARE, N.; MISHRA, S.; SHINDE, R.; SIDDIQUI, M.; JHA, U. Guar gum based hydrogel as controlled micronutrient delivery system: Mechanism and kinetics of boron release for agricultural applications. *Biopolymers* **2021**, *112*, e23418. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/bip.23418?casa_token=bBEAIM9V8hcAAAAA%3A73EwkcuArqywmMxWGSDcVlipFKVFtD69EXaJZyXVp8LflqF_3FgLyBcAfNUswVuwE KY4bXDXbyG1vGUn. Acesso em: 10 de janeiro de 2022.

TISSERAND, R.; YOUNG, R. **Essential oil safety**. 2. ed.. Elsevier. 784p. 2014.

TOMAZELLI JÚNIOR, O. et al. Effect of microencapsulated thyme essential oil on white spot virus-infected *Litopenaeus vannamei*. **Aquaculture international**, v. 26, p. 1459-1468, 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10499-018-0296-5> . Acesso em: 24 de março de 2020.

TRANCOSO, M. D. **Projeto óleos essenciais: extração, importância e aplicações no cotidiano.** Revista Práxis. V. n. 9. 2013. Disponível em: <https://revistas.unifoa.edu.br/praxis/article/view/609>. Acesso em: 10 de dezembro de 2020.

VANISKI, Rosane; CORTI, Daiane; DRUNKLER, Deisy Alessandra. Técnicas e materiais empregados na microencapsulação de probióticos. **Brazilian Journal of Food Research**, v. 8, n. 1, p. 156-184, 2017. Disponível em: <https://revistas.utfpr.edu.br/rebrapa/article/view/3651> . Acesso em: 10 de dezembro de 2020.

Article

Investigation of Guar Gum and Xanthan Gum Influence on Essential Thyme Oil Emulsion Properties and Encapsulation Release Using Modeling Tools

Samara Ribeiro, Renata Almeida, Leonardo Batista, Janaina Lima , Ana Sarinho , Amanda Nascimento  and Hugo Lisboa * 

Unidade Acadêmica Engenharia de Alimentos, Universidade Federal Campina Grande, Av. Aprígio Veloso 882, Campina Grande 58400-900, Paraíba, Brazil

* Correspondence: hugo.lisboa@ufcg.edu.br

Abstract: This study explores the influence of hydrocolloid interactions between Guar Gum (GG) and Xanthan Gum (XG) on the stability and release dynamics of essential thyme oil emulsions. We systematically characterized six emulsions with varying GG and XG ratios, employing spray-drying techniques for the encapsulation process. The stability of the emulsions was quantitatively analyzed, revealing a marked decrease in stability rates correlated with higher initial emulsion activity (zero-order kinetic constant $r = -0.972$). Furthermore, this study demonstrated that emulsions with carefully optimized hydrocolloid ratios could achieve high encapsulation efficiency (74%) and controlled release profiles. Kinetic modeling and diffusion analyses elucidated that increased XG concentrations tend to reduce diffusivity, thereby enhancing emulsion stability. The effective diffusivity of the thyme oil within the emulsion matrix was determined to be within a range of 0.7 to $2.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, significantly influencing release kinetics. The Pearson correlation matrix underlined a substantial negative association between emulsion activity and effective diffusivity ($r = -0.740$), indicating that denser hydrocolloid networks impede oil mobility. The findings conclusively establish that the interplay of GG and XG concentrations is pivotal in dictating the emulsion's physicochemical properties, with denser networks formed by higher XG content leading to slower oil release rates and enhanced stability. This research provides critical insights for the design of encapsulated food and pharmaceutical products, highlighting the imperative of strategic hydrocolloid selection to realize specific functional attributes and performance criteria.

Keywords: hydrocolloid; release kinetics; emulsion; encapsulation



Citation: Ribeiro, S.; Almeida, R.; Batista, L.; Lima, J.; Sarinho, A.; Nascimento, A.; Lisboa, H. Investigation of Guar Gum and Xanthan Gum Influence on Essential Thyme Oil Emulsion Properties and Encapsulation Release Using Modeling Tools. *Foods* **2024**, *13*, 0. <https://doi.org/>

Academic Editor: Marcello Fidaleo

Received: 16 February 2024

Revised: 27 February 2024

Accepted: 1 March 2024

Published: 4 March 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The encapsulation of volatile compounds, particularly essential oils, has garnered substantial interest in various fields, including food technology, pharmaceuticals, and cosmetics [1]. Essential oils, known for their potent biological activities and sensory attributes, present challenges in formulation due to their volatility and sensitivity to environmental factors, such as oxygen, light, and temperature [2]. The encapsulation technology offers a promising approach to protect these volatile compounds, enhancing their stability, controlled release, and integration into diverse product matrices [3].

Thyme oil, esteemed for its antimicrobial, antioxidant, and therapeutic properties, plays a pivotal role across the food, pharmaceutical, and cosmetic industries [4]. Extracted from the *Thymus* species, it is particularly valued for its phenolic compounds like thymol and carvacrol, which confer natural preservation capabilities against a wide range of microorganisms, enhancing food safety and shelf life [5]. However, the volatility and sensitivity of thyme oil present formulation challenges, highlighting the need for advanced encapsulation methods to maximize its utility. Among the various encapsulation strategies, the use of natural hydrocolloids as wall materials has emerged as a highly effective

method [6]. These biopolymers are favored for their biocompatibility, versatility, and ability to form encapsulation matrices that can be finely tuned to modify the release behavior of the encapsulated compounds. Xanthan Gum, a high-molecular-weight polysaccharide produced by bacterial fermentation, is renowned for its exceptional thickening, stabilizing, and gel-forming properties [7]. Guar Gum, derived from the endosperm of the guar bean, is similarly valued for its thickening and stabilizing capabilities, with the added advantage of being highly soluble in cold water [8].

While the encapsulation of volatile compounds, such as essential oils, using natural hydrocolloids like Xanthan Gum [9] and Guar Gum [10] has been recognized for its potential in enhancing product stability and controlled release, there remains a significant research gap in understanding the nuanced interactions between these hydrocolloids and their collective impact on encapsulation dynamics. Most works focus on the impact on the rheological properties of both gums mixtures [11–13]. Despite the acknowledged individual benefits of Xanthan Gum [14] and Guar Gum [15] in encapsulation matrices—ranging from thickening and stabilizing to gel-forming capabilities—their synergistic effects, particularly in varying ratios, have not been thoroughly investigated for emulsion stability, encapsulation efficiency, and controlled release. This gap extends to a lack of clarity on how these interactions affect the encapsulation efficiency, stability, and release kinetics of volatile active compounds, such as essential thyme oil.

Furthermore, combining these hydrocolloids can potentially create synergistic effects, enhancing the encapsulation efficiency and modulating the release kinetics of encapsulated essential oils [16]. However, the impact of varying gum ratios on the encapsulation and release dynamics, especially for volatile compounds like essential thyme oil, remains insufficiently explored. Our study's use of disc monoliths underscores the significant impact of encapsulation structure on the controlled release kinetics of volatile essential oils. These monoliths provide a uniform and structured medium that ensures consistent release behavior under specific environmental conditions. Their design facilitates accurate kinetic analysis by offering stable and uniform exposure to controlled temperature and airflow.

Modeling tools significantly advance the study of hydrocolloid interactions, particularly between Xanthan Gum and Guar Gum, in enhancing emulsion stability and enabling controlled release. The role of modeling in understanding hydrocolloid interaction was previously emphasized [17]. These tools provide deep insights into how gum ratios affect emulsion properties, enabling precise evaluation of hydrocolloid synergies on the encapsulation and release of active ingredients like essential oils. Through kinetic and diffusion analyses, modeling aids in optimizing encapsulation matrices for better stability and specific release patterns, streamlining formulation processes, and minimizing trial-and-error testing [18]. This underscores the importance of modeling in developing efficient encapsulation solutions across the food, pharmaceutical, and cosmetic sectors, marking a critical step forward in encapsulation technology research.

This study aims to bridge this gap by investigating essential thyme oil's encapsulation and controlled release behavior using spray-dried powders with different Xanthan Gum and Guar Gum compositions. By employing kinetic modeling and analyzing effective diffusion coefficients, we seek to elucidate how the hydrocolloid composition influences the stability, encapsulation efficiency, and release kinetics of thyme oil volatiles. Through this research, we contribute to a broader understanding of hydrocolloid-based encapsulation systems, paving the way for developing tailored encapsulation strategies that optimize the functionality and application of essential oils in various industries.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Essential thyme oil was purchased from Mundo dos Oleos (São Paulo, Brazil). Xanthan Gum and Guar gum were purchased from Adicel (São Paulo, Brazil). Oat cellulose fiber was purchased from Jelu-Werk (Rosenberg, Germany).

2.2. Production Methods

2.2.1. Emulsion Preparation

Emulsions were prepared according to Table 1 and the method described in [16]. Increasing amounts of Xanthan Gum were combined with decreasing amounts of Guar Gum up to a concentration of both gums of 1 g/100 g. After complete solubilization of both gums, essential thyme oil at a ratio 1:1 (gum:oil) was added dropwise to the gum solution using stirring to form a coarse emulsion. Each coarse emulsion was stored at 5 °C, 25 °C, and 35 °C. After this step, each coarse emulsion was emulsified using an IKA TURRAX T-25 (IKA-Werke, Stauffe, Germany) at 20,000 rpm for 2 min.

Table 1. Gum formulation used in essential thyme oil emulsion, emulsion activity, and emulsion stability.

	Guar Gum Concentration (g/100 g)	Xanthan Gum Concentration (g/100 g)	Temperature (°C)	Emulsion Activity	Emulsion Stability		
				Day 0 (abs 600 nm)	Day 1 (%)	Day 2 (%)	Day 3 (%)
Sample 1	1.0	0.0	5	145.1 ± 0.82	95 ± 1.7	73 ± 3.74	33 ± 4.9
			20	126 ± 2.45	86 ± 4.5	90 ± 3.3	33 ± 1.7
			35	133 ± 5.79	80 ± 1.4	94 ± 1.7	22 ± 2.6
Sample 2	0.8	0.2	5	180 ± 3.30	72.5 ± 0.82	84 ± 6.02	33 ± 4.3
			20	215 ± 2.45	62.3 ± 1.63	71.6 ± 0.82	17.2 ± 0.87
			35	166 ± 3.56	75 ± 2.05	91 ± 2.6	36 ± 2.83
Sample 3	0.6	0.4	5	213 ± 6.94	66 ± 1.25	65 ± 1.7	34 ± 2.94
			20	200 ± 1.89	78 ± 1.63	71 ± 1.25	28 ± 1.25
			35	145 ± 3.09	84 ± 2.05	94 ± 1.7	28 ± 0.93
Sample 4	0.4	0.6	5	231 ± 3.30	66 ± 3.68	64 ± 2.62	41 ± 2.76
			20	217 ± 4.97	72 ± 3.77	62 ± 1.41	31 ± 2.05
			35	322 ± 6.38	53 ± 2.49	57 ± 2.94	27 ± 1.4
Sample 5	0.2	0.8	5	236 ± 2.16	66.5 ± 0.82	53 ± 4.03	34 ± 3.59
			20	228 ± 3.09	68 ± 2.45	65 ± 1.89	29 ± 4.3
			35	242 ± 3.56	64 ± 2.05	68 ± 2.87	32.9 ± 0.47
Sample 6	0	1.0	5	233 ± 4.71	72 ± 0.82	48 ± 2.16	36 ± 1.25
			20	268 ± 6.02	59.7 ± 0.94	66 ± 1.89	29 ± 1.1
			35	191 ± 11.9	75.4 ± 0.94	91 ± 1.7	38 ± 1.4

2.2.2. Spray Drying

Emulsions were spray dried using a lab-scale spray dryer (Labfirst Scientific Instruments, Shanghai, China) using a two-fluid nozzle (1 mm) in a co-current arrangement. The feed flow rate was set to 1 kg/h, the atomization drying gas flow rate was set to 1 kg/h, and the drying gas flow rate was set to 40 kg/h. The inlet–outlet temperatures were set to 200 °C/92 °C. Powder was collected after cyclone separation.

2.2.3. Monoliths

Cellulose-based disc monoliths were prepared by direct compression. Thus, 1 g of encapsulated oil powder was thoroughly mixed with 5 g of oat cellulose fiber and compressed with 20 tons for 2 min. The final disc dimensions are presented in Figure 1, with a diameter of 40 mm and a thickness of 5 mm.

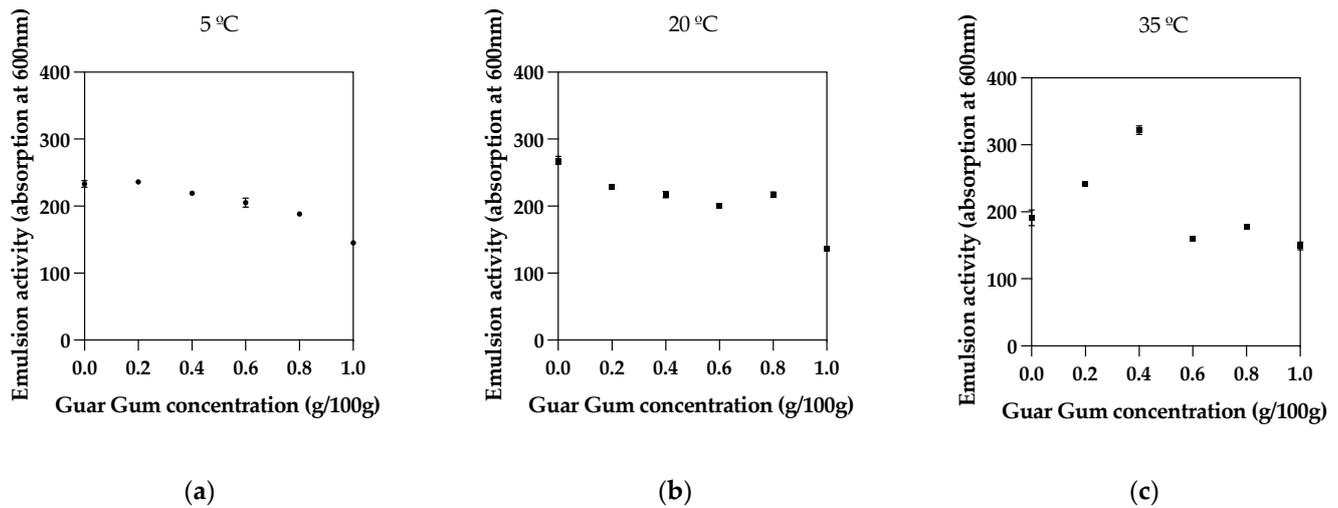


Figure 1. Emulsion activity for different Guar Gum concentrations and different temperatures: (a) 5 °C, (b) 20 °C, (c) 35 °C.

2.3. Emulsion Characterization

Emulsion Activity and Stability at Different Temperatures

The emulsion activity was determined using a UV/Vis spectrophotometer (Model SP-220, Biospectro, Curitiba, PR, Brazil) with an absorbance function of 600 nm. After homogenization, the emulsion samples were diluted 1:100 by adding 1 mL of emulsion to 99 mL of distilled water [19,20]. The added water was at 5 °C, 20 °C, or 35 °C. The values obtained were directly used as emulsion activity. Homogenized samples were stored at three different temperatures, 5 °C, 20 °C, and 35 °C. After 24 h of the first measurement, subsequent absorbance measurements were taken to assess the emulsion stability. Emulsion stability values are determined by Equation (1).

$$Emulsion\ Stability = \frac{A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

where A_t is the absorbance measurement taken after t days of the emulsion homogenization, and A_0 is the emulsion stability immediately after homogenization.

2.4. Powder Characterization

Process Drying Yield and Microencapsulation Efficiency

Process yield was calculated by the ratio between the mass of powder collected, expressed in grams, with the total solids fed to the spray drying [21]. The latter is calculated by the fraction of emulsion solids multiplied by the total weight of each sample fed to the spray drying, as presented in Equation (2).

$$Process\ Yield\ (\%) = \frac{Mass\ of\ powder\ collected\ in\ cyclone}{Total\ solid\ fraction \times Sample\ total\ weight} \times 100 \quad (2)$$

The microencapsulation efficiency was determined according to [22]. This measurement indicates the essential oil's ability to be retained by the encapsulating matrix and was determined based on the oil content and the oil content retained after the drying process. The percentage of essential thyme oil retained in the microcapsules was established according to a previously described methodology [23]. A sample weighing 100 mg was introduced into an ethanol–water mixture with a 1:1 ratio and agitated continuously overnight. The absorbance of the resultant solution was subsequently determined at a wavelength of 260 nm, employing carvacrol as the standard for comparison. Using a calibration curve, the concentration of the sample was calculated. The calibration curve was constructed based

on various known concentrations of thyme essential oil, with absorbance readings taken at 260 nm. The encapsulation efficiency was calculated using Equation (3).

$$EE(\%) = \frac{ME_{encap}}{ME_{emulsion}} \times 100 \quad (3)$$

where EE is the encapsulation efficiency (%), ME_{encap} is the mass of oil found in the powder (g), and $ME_{emulsion}$ is the mass of essential oil in the emulsion.

2.5. Volatile Essential Oil Release Experiments and Kinetic Determination

Disc-type monoliths of different encapsulated oils were placed in a drying oven (Solidsteel, Ribeirão Preto, Brazil) set at 35 °C and constant convective forced air. The oven size was 150 L, and air speed was 1.5 m/s. After reaching the desired temperatures, a sample was placed on a metallic tray, and weight measurements were taken each 30 min until the weight was constant for three consecutive measurements. For each sample, trials were repeated three times.

2.6. Data Modeling

2.6.1. Kinetic Modeling

Zero- and first-order kinetic models were used to predict the property change of the different emulsions [24]. A basic equation describing the rate of change in the property can be written as Equation (4).

$$-\frac{d(Pr)}{dt} = k(Pr)^y \quad (4)$$

where Pr is the property being studied, k is the rate constant of the property evolution, y is the order of the alteration reaction, and t is the time. For the zero-order equation ($y = 0$) and after integrating for time, Equation (5) is obtained:

$$Pr = P0 \pm kt \quad (5)$$

where $P0$ is the initial property level and Pr the emulsion stability at a given time t . For the first-order equation ($y = 1$) and after integrating for time, Equation (6) is obtained:

$$Pr = P0 \times \exp(\pm kt) \quad (6)$$

2.6.2. Volatile Essential Oil Release Modeling

To determine the effective diffusion coefficient (D) from the first-order kinetic rate constants, we can use the relationship between the rate constant (k) and the diffusion coefficient. This relationship can be derived from Fick's laws of diffusion, considering the geometry of the system and the boundary conditions. For a cylindrical disk where diffusion predominantly occurs through its thickness, the effective diffusion coefficient can be related to the first-order rate constant by Equation (7).

$$D = \frac{kL^2}{\pi^2} \quad (7)$$

where D is the diffusion coefficient in m^2/s , k is the first-order rate constant in s^{-1} , and L is the half-thickness of the slab (for a disc, this would be half of the disc's thickness). Alternatively, we can directly use a simplified version of Fick's second law [25]. To apply Fick's second law in a simplified form to your disc slab and estimate the diffusion coefficient D based on the given concentration profile over time, we consider the equation provided for the surface concentration $C_s(t)$. This equation is particularly relevant for short times and can be simplified by truncating the series to the first term ($n = 0$) for an initial approximation.

For the surface concentration $C_S(t)$ at $x = L/2$, and limiting Fick's terms to the first term, the simplified equation (Equation (8)) can be considered.

$$C_S(t) = C_0 \left[1 - \frac{4}{\pi} \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{L^2}\right) \right] \quad (8)$$

where C_0 is the initial concentration, D is the diffusion coefficient, L is the thickness of the slab, and t is the time.

2.7. Modeling and Statistical Analysis

All experiments were executed in triplicate, and the results were evaluated by one-way analysis of variance (ANOVA) and average comparison by Tukey's test at 5% probability, using GraphPad Prism version 10.0.0 for MacOS GraphPad Software, Boston, MA, USA, www.graphpad.com. Modelling was performed using Python (version 3.12) (Python Software Foundation, Python Language Reference, available at <https://www.python.org>). Calculations were conducted using the `scipy.optimize` module and `curve.fit` function.

3. Results and Discussion

3.1. Emulsion Activity

In this study, we evaluated the impact of varying concentrations of Guar Gum and Xanthan Gum on the emulsion properties of thyme oil emulsions across a thermal spectrum. The emulsions, differentiated by their respective ratios of Guar Gum to Xanthan Gum, and temperatures (5 °C, 20 °C, and 35 °C) were subjected to absorbance measurements at 600 nm to gauge their activity at each temperature. All emulsions were kept at each temperature before activity and stored at each temperature before stability measurements. Table 1 and Figure 1 present the resulting data, illustrating a distinct relationship between hydrocolloid composition and emulsion activity.

This study's investigation into emulsion activity immediately after shearing reveals crucial insights into the role of hydrocolloid composition and shearing conditions in emulsion formation. After homogenizing the hydrocolloid mix with the oil at 20,000 rpm for 2 min, the emulsion's stability is immediately assessed, capturing the initial interaction dynamics between the oil and hydrocolloids at various temperatures. In samples with a higher concentration of Guar Gum, such as Sample 1, the emulsion activity is robust across the temperature range, indicating that Guar Gum's thickening properties effectively establish a stable emulsion post-shearing. This immediate stabilization is critical as it suggests that Guar Gum can rapidly form a cohesive network around oil droplets, preventing coalescence and separation. When examining samples with increasing Xanthan Gum content, we see that Sample 6, which solely contains Xanthan Gum, displays enhanced emulsion activity at higher temperatures. The rapid shearing process combined with Xanthan Gum's unique properties likely enables the formation of a stable network resilient to thermal stress. This points to Xanthan Gum's potential as a reliable stabilizer in applications where emulsions are exposed to higher temperatures.

The temperature at which shearing occurs plays a decisive role. While all samples exhibit significant emulsion activity at 5 °C, suggesting that more excellent conditions favor immediate emulsion stability, the response at higher temperatures varies. For instance, Sample 4, representing a balanced hydrocolloid mixture, achieves high emulsion activity at 35 °C. This indicates that combining Guar Gum and Xanthan Gum may provide a complementary effect, with each hydrocolloid's properties synergizing to create an emulsion that is immediately stable after shearing and resilient to subsequent thermal challenges. The interactions between Xanthan Gum, Guar Gum, and carboxymethyl cellulose were previously reported, finding synergistic effects that influenced the flow behavior and droplet characteristics of oil-in-water emulsions, supporting the notion of complementary effects between Guar and Xanthan Gums [26].

Overall, the data imply that the formulation of hydrocolloids and the conditions under which they are sheared with the oil are instrumental in defining the emulsion's immediate

and possibly long-term stability. The ability of Guar Gum to establish primary stability and the thermal resilience imparted by Xanthan Gum highlight the importance of considering both composition and processing conditions in emulsion design. These findings offer a pathway to fine-tuning emulsion properties for various applications, emphasizing the need for a strategic approach to hydrocolloid selection and shearing parameters.

3.2. Emulsion Stability

The influence of varying concentrations of Guar Gum and Xanthan Gum on the stability of emulsions over three days under different temperature conditions was tested, and the results are presented in Table 1. On Day 1, a shift in stability patterns was noted. The emulsions demonstrated a general decrease in stability compared to Day 0, with the most pronounced stability observed in emulsions containing 1% Guar Gum, irrespective of the Xanthan Gum concentration. This indicates the strong stabilizing effect of Guar Gum when used alone. However, the stability was not uniform across all temperatures, suggesting that environmental conditions play a crucial role in the interaction dynamics between these hydrocolloids. By Day 2, the trend of decreasing stability halted. The observed increase in emulsion stability on Day 2, especially at 35 °C, may be attributed to the enhanced mobility of hydrocolloid molecules—Guar Gum and Xanthan Gum—due to elevated temperatures. This increased kinetic energy can facilitate reorganization at the molecular level, leading to stronger intermolecular interactions and a more robust emulsion matrix. Additionally, the heat may contribute to a reduction in the size of oil droplets, resulting from higher collision rates and improved homogenization, which enhances the emulsion's stability. These changes, driven by thermodynamics and kinetics, suggest a system temporarily adapting to environmental conditions, potentially increasing stability through a more uniform droplet distribution and fortified hydrocolloid network. It was previously observed that the addition of Xanthan Gum and Guar Gum influenced the heat stability of oil-in-water emulsions, indicating that these hydrocolloids can affect the stability of emulsions under thermal conditions, likely through changes in the viscoelastic properties of the system [27].

Interestingly, the highest stability was again observed in samples with 1% Guar Gum at all temperatures. This reiterates the dominant role of Guar Gum in maintaining emulsion stability over time. The stability of emulsions with higher Xanthan Gum concentrations varied, indicating a complex interplay between hydrocolloid concentration and temperature. On Day 3, the stability of all emulsions had declined significantly. The sample with 0.4% Guar Gum and 0.6% Xanthan Gum exhibited the highest stability at 5 °C, while at 35 °C, the sample with 1% Xanthan Gum emerged as the most stable. This decline in stability across all samples highlights the temporal aspect of hydrocolloid-based emulsion systems.

Guar Gum and Xanthan Gum, known for their water-soluble characteristics, play a critical role in stabilizing emulsions. They enhance the viscosity of the aqueous phase, forming a viscoelastic network around oil droplets, thereby impeding coalescence. The initial stability observed, particularly in emulsions with higher Xanthan Gum concentrations, likely stems from a more structured and viscous continuous phase, which effectively immobilizes the oil droplets. On Day 0, the specific blend of 0.4% Guar Gum and 0.6% Xanthan Gum might have achieved an optimal viscosity–elasticity balance, contributing to the highest initial stability. However, as we observed over the subsequent days, several factors come into play, altering this stability.

Syneresis, or the gradual release of water from the polysaccharide network, might lead to a reduction in the continuous phase viscosity, consequently diminishing the emulsion's stability [28]. Potential degradation or structural changes in polysaccharides, especially under higher temperatures, could weaken the network surrounding the oil droplets. The varying stability at different temperatures underscores the temperature-dependent behavior of these hydrocolloids [29]. With its unique helical structure, Xanthan Gum might form a more heat-resistant network than Guar Gum, explaining the relatively higher stability at elevated temperatures. Moreover, the phenomenon of Ostwald ripening, where larger

droplets grow at the expense of smaller ones, could further contribute to the observed decrease in stability over time, particularly noticeable in emulsions with lower to moderate polysaccharide concentrations [30].

3.3. Kinetic Modeling of Emulsion Stability

In our study on emulsion systems comprising Guar Gum and Xanthan Gum, kinetic modeling was employed to dissect the stability dynamics across various samples and temperatures. Applying zero-order and first-order kinetic models has shed light on the intricate molecular interactions dictating the stability of these emulsions. Figure 2 presents the zero-order kinetic constants against Guar Gum concentration, while Table 2 presents the kinetic modeling made with both zero- and first-order models.

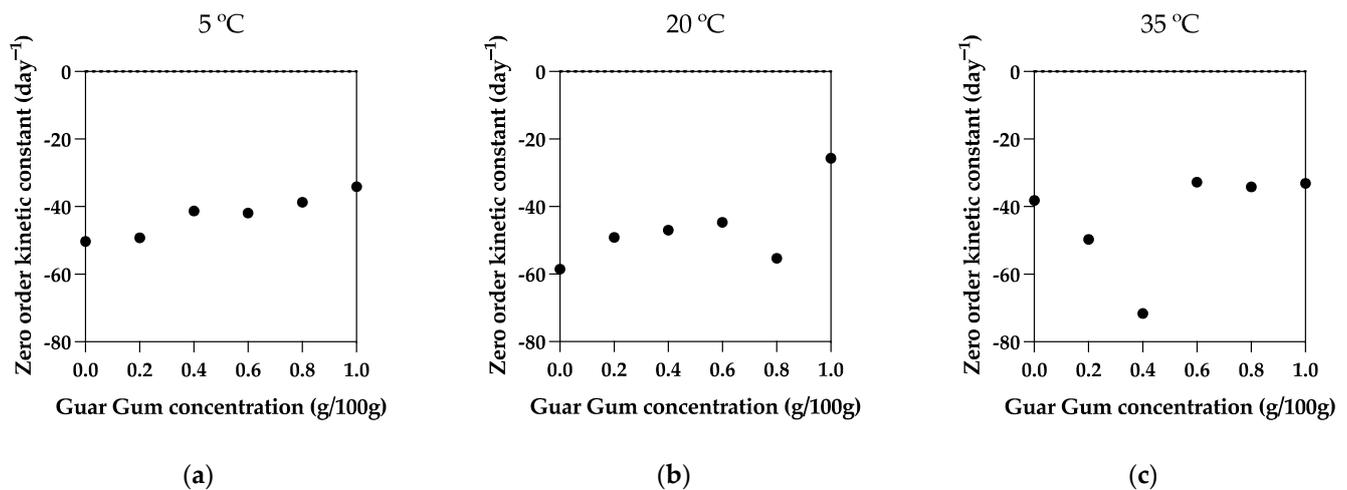


Figure 2. Emulsion stability zero-order kinetic constants (a) 5 °C, (b) 20 °C, and (c) 35 °C.

Table 2. Zero- and first-order kinetic modeling of the emulsion stability over different ranges of Guar and Xanthan Gum and temperatures.

	Temperature (°C)	Zero Order Kinetic Model			First Order Kinetic Model		
		Y-Intercept	Slope (Day ⁻¹)	R Squared	Y-Intercept	Slope (Day ⁻¹)	R Squared
Sample 1	5	147 ± 2.8	-34 ± 1.5	0.98	153 ± 5.8	-0.35 ± 0.03	0.98
	20	136.0 ± 8.7	-25 ± 4.6	0.75	135 ± 23.4	-0.23 ± 0.12	0.87
	35	149 ± 10.1	-33 ± 5.4	0.78	146 ± 29	-0.28 ± 0.15	0.88
Sample 2	5	188 ± 6.8	-38 ± 3.6	0.91	189 ± 21.5	-0.27 ± 0.09	0.85
	20	218 ± 8.5	-55 ± 4.5	0.93	221 ± 29.7	-0.38 ± 0.13	0.87
	35	177 ± 7.1	-34 ± 3.8	0.91	177 ± 21.6	-0.24 ± 0.09	0.81
Sample 3	5	205 ± 8.3	-41 ± 4.5	0.89	210 ± 20.6	-0.29 ± 0.08	0.89
	20	206.8 ± 8.5	-44 ± 4.5	0.91	207 ± 26.4	-0.29 ± 0.10	0.84
	35	156 ± 10.4	-29 ± 5.6	0.64	158 ± 29.0	-0.26 ± 0.14	0.77
Sample 4	5	219 ± 8.3	-41 ± 4.5	0.89	225 ± 18.5	-0.26 ± 0.06	0.91
	20	214 ± 5.4	-47 ± 2.9	0.96	219 ± 17.2	-0.32 ± 0.06	0.94
	35	298 ± 13.9	-71 ± 7.4	0.90	314 ± 28.6	-0.39 ± 0.08	0.93
Sample 5	5	224 ± 6.3	-49 ± 3.4	0.95	233 ± 9.8	-0.34 ± 0.04	0.98
	20	224 ± 8.5	-49 ± 4.5	0.92	228 ± 23.7	-0.32 ± 0.08	0.89
	35	235 ± 7.9	-49 ± 4.2	0.93	241 ± 20.9	-0.31 ± 0.07	0.92

Table 2. Cont.

Temperature (°C)	Zero Order Kinetic Model			First Order Kinetic Model		
	Y-Intercept	Slope (Day ⁻¹)	R Squared	Y-Intercept	Slope (Day ⁻¹)	R Squared
5	225 ± 4.8	−50 ± 2.5	0.97	234 ± 5	−0.34 ± 0.02	0.99
20	259 ± 8.1	−58 ± 4.3	0.94	267 ± 21.3	−0.34 ± 0.06	0.94
35	204 ± 7.9	−38 ± 4.2	0.88	203 ± 23.9	−0.24 ± 0.08	0.82

An average R^2 value of 0.891 for the zero-order kinetic model suggests that the rate of emulsion stability loss is consistent over time, irrespective of the concentration of the emulsified phase. This level of fit implies that external factors, rather than the dispersed phase concentration, may be driving the loss of stability. Such factors could include constant environmental conditions, like temperature or pH, that persistently affect the emulsion's stability.

The implication here is that the destabilizing process, whether due to coalescence, flocculation, or creaming, is occurring steadily. Similarly, the average R^2 value of 0.893 for the first-order kinetic model indicates that the emulsion stability loss is also well described by a process proportional to the emulsion's dispersed phase concentration. This suggests that the rate of destabilization slows down as the emulsion becomes less stable, which could reflect a range of phenomena, including the depletion of emulsifiers at the droplet interface or a decrease in the rate of droplet collision as the system becomes more coalesced and the remaining droplets are further apart. The similar R^2 values for both zero-order and first-order kinetics suggest that the loss of emulsion stability may involve a combination of factors that align with both models. For instance, certain stages of the emulsion's life may be better described by zero-order kinetics (e.g., when a saturation of surfactant molecules at the interface occurs), while other stages may transition to first-order behavior as the concentration of intact droplets decreases.

The kinetic constants for emulsion stability, especially at intermediate concentrations of Guar Gum and Xanthan Gum, exhibit intriguing non-linear behavior that deviates from the expectations of the Arrhenius theory. Typically, the Arrhenius theory predicts a smooth increase in reaction rates with temperature due to more molecules having sufficient energy to overcome the activation energy barrier. However, the observed data show a peculiar trend at 20 °C, with intermediate hydrocolloid concentrations experiencing a peak in degradation rates for both zero-order and first-order kinetics. This could be related to the potential synergistic effects of both molecules, especially at 20 °C [26]. It was previously found that Xanthan Gum at 1.0 g/100 g also did not abide by the Arrhenius equation [31].

This anomalous trend implies that the interactions between Guar Gum and Xanthan Gum are more complex than previously thought, particularly when it comes to the emulsion's response to temperature. At 20 °C, the unique combination of these hydrocolloids may form a matrix that is susceptible to destabilization, possibly due to a particular balance of molecular forces at this temperature that does not hold at lower or higher temperatures. The temperature might induce changes in the hydration levels or the conformation of the polysaccharide chains within the hydrocolloids, leading to a less stable emulsion structure that is prone to breakdown. Moreover, the specific temperature of 20 °C could correspond to a phase transition within the emulsion system that is more pronounced at these intermediate concentrations. Such a transition could impact the viscosity or solubility of the hydrocolloids and consequently affect the stability of the emulsion. The synergistic interaction between Xanthan and Guar Gum was previously discussed and suggests that gelation and transition temperatures of dynamic viscoelasticity for mixtures with native xanthan were observed at 25 and 30 °C, respectively [32]. This could indicate that a phase transition in the emulsion system may occur around these temperatures, which might impact the stability of the emulsion. Additionally, the rate of stability loss may be influenced by a

switch in the dominant mechanism of breakdown, such as Ostwald ripening or coalescence, which could be facilitated by the hydrocolloid ratios at this intermediate temperature.

The non-linearity and deviation from the expected Arrhenius behavior highlight the complexity of the emulsion system and the significant role of hydrocolloid concentration and temperature in determining stability. These findings are crucial for the formulation of stable emulsions, suggesting that a product's exposure to a specific temperature range must be carefully considered to ensure quality and performance. Understanding these dynamic interactions is key to advancing emulsion technology and developing products that maintain their stability under diverse conditions.

3.4. Encapsulation of Thyme Oil Emulsions Via Spray Drying

Table 3 presents the results from spray-drying powder characterization. The process yield from spray drying varied subtly across the samples, influenced significantly by the composition of Guar Gum and Xanthan Gum. Notably, samples with a balanced mix, such as Sample 3 (0.6 g/100 g Guar Gum and 0.4 g/100 g Xanthan Gum) and Sample 4 (0.4 g/100 g Guar Gum and 0.6 g/100 g Xanthan Gum), demonstrated marginally higher yields above 70%. The observed variations in drying yield across samples containing different ratios of Guar Gum (GG) and Xanthan Gum (XG) can be attributed to the distinct viscosities imparted by each hydrocolloid blend, affecting the atomization process during spray drying. It is hypothesized that certain GG and XG combinations may optimize the emulsion's viscosity in a manner that is conducive to efficient droplet formation when subjected to the shear forces within the nozzle. This optimized droplet formation is characterized by a narrower size dispersion, which is a crucial factor in the drying process [33].

Table 3. Results of process yield and encapsulation efficiency across different samples.

Sample	Process Yield (g/100 g)	Encapsulation Efficiency (g/100 g)
1	74 ± 4.3	36.3 ± 0.31
2	72 ± 7.2	59.5 ± 0.75
3	77 ± 5.3	50.3 ± 0.42
4	78 ± 3.1	74.4 ± 0.63
5	75 ± 3.8	69.3 ± 0.46
6	75 ± 5.7	62.0 ± 0.53

Higher yields do not necessarily indicate more efficient drying kinetics but may instead reflect the cyclone's efficiency in particle recovery. While cyclones are less effective at capturing very small particles due to inertia, they are also less efficient at capturing larger, stickier particles, which may adhere to the drying chamber walls due to a lower glass transition temperature (T_g). Stickiness, often exacerbated by higher moisture content, can lead to a lower T_g and cause particles to adhere to the chamber walls [34]. This adhesion reduces the recovery yield, whereas an optimized hydrocolloid blend can help mitigate this effect by enhancing drying kinetics, thereby reducing moisture content and potential stickiness.

Therefore, the process yield and encapsulation efficiency results must be considered in the context of particle size distribution and the physical properties of the particles post-drying. It is the interplay between the hydrocolloid-induced viscosity, particle size, and drying conditions that defines the overall efficiency of the spray-drying process [35]. Further investigation into the relationship between hydrocolloid ratios, viscosity, and particle behavior during spray drying is necessary to elucidate these complex dynamics fully. Conversely, the presence of Guar Gum alone or in predominant ratios slightly decreased the yields, hinting at the individual gum properties affecting either the drying efficiency or the recovery of the dried product.

The encapsulation efficiency, a crucial parameter measuring the retention of essential thyme oil within the spray-dried particles, showed a marked improvement with increasing Xanthan Gum proportions. The highest encapsulation efficiency was observed in Sample 4, where Xanthan Gum was more prevalent. This pattern indicates that Xanthan Gum's molecular structure, possibly due to its branched configuration, provides a more effective barrier against oil loss during the drying process. The encapsulation efficiency's enhancement with Xanthan Gum underscores its suitability in formulations aimed at the retention of volatile compounds through spray drying. Similar to what was previously found, samples with higher emulsion activity resulted in higher encapsulation effectiveness [36].

3.5. Release of Thyme Essential Oil from the Encapsulated Material

The controlled release of thyme oil volatiles from encapsulated powders, subjected to a steady environment in a convective oven at 35 °C, was determined. The normalized volatile weight loss across six samples is presented in Figure 3. We analyzed the effect of varying gum compositions on the release dynamics over time. Our encapsulation approach utilized monoliths composed of 5 g of cellulose fiber and 1 g of encapsulation powder, derived from different ratios of Guar Gum and Xanthan Gum.

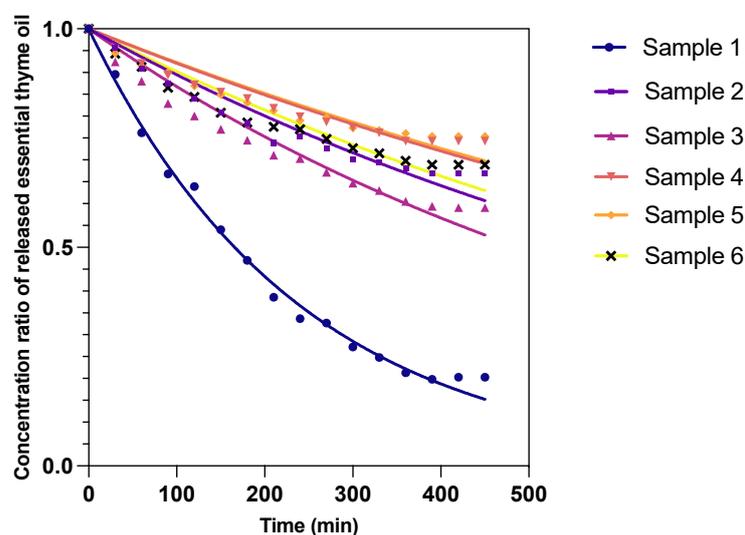


Figure 3. Release profile of encapsulated essential thyme oil.

During the initial 150 min, a gradual decline in the oil content ratio was observed across all samples, indicative of the onset of volatile release. Sample 1, characterized by a higher concentration of Guar Gum and devoid of Xanthan Gum, demonstrated a more rapid release, with the oil content ratio decreasing to 0.540. This contrasts with Sample 4, where a higher Xanthan Gum concentration appeared to slow the release, maintaining a higher oil content ratio of 0.855. The differential release rates in this early phase suggest that Xanthan Gum's structural properties contribute to a more controlled release mechanism, potentially due to its ability to form a denser matrix that restricts volatile escape [7].

As the experiment progressed to the 150–300 min window, the decline in oil content ratios continued, albeit at a more moderated pace. This stage highlighted the sustained release capabilities of the encapsulation matrices, with Sample 4 consistently exhibiting slower release rates compared to Sample 1. The encapsulation efficiency and the structural integrity afforded by the hydrocolloid mixtures are crucial in achieving a controlled release profile, with the Xanthan Gum-rich samples showcasing an enhanced ability to retain volatiles longer. Towards the later stages of the observation period, the oil content ratios across samples began to approach a plateau, indicating a near-equilibrium state. In a previous work, a volatile release plateau was also identified by [37]. Remarkably, from 270 min onwards, the changes in oil content ratios became minimal, suggesting that most readily releasable volatiles had been exhausted. Notably, Samples 2 through 6 showed a

convergence in release behavior, illustrating a common threshold beyond which the gum composition's impact on release rate diminishes. Sample 1, with its unique Guar Gum composition, stabilized at a slightly distinct plateau, further emphasizing the nuanced influence of gum ratios on the encapsulation and release phenomena.

This comprehensive analysis reveals that the encapsulation and subsequent release of thyme oil volatiles are intricately linked to the hydrocolloid composition of the encapsulation matrix. The slower release rates observed in samples with higher Xanthan Gum content underscore the gum's structural benefits in creating a robust encapsulation matrix. Conversely, the quicker release observed in Guar Gum-dominant samples points to a less restrictive matrix, facilitating the faster release of volatiles [38]. The eventual stabilization of release rates underscores a balance between the volatiles' diffusion out of the matrix and the diminishing concentration gradient. The nuanced understanding garnered from this study highlights the potential of leveraging hydrocolloid properties to tailor the release profiles of encapsulated volatiles. By manipulating the ratios of Guar Gum and Xanthan Gum, it is possible to design encapsulation systems with desired release kinetics suitable for various applications, where the controlled release of active compounds is crucial [39].

3.6. Kinetic Modeling of Thyme Oil Release and Effective Diffusivity

Table 4 presents the results from the first-order kinetic modeling and the determination of diffusivity using two methods.

Table 4. First-order kinetic and Fick's second law modeling of essential oil thyme release at 35 °C.

	M_0 (g)	K (min^{-1})	D_k ($\times 10^{-10}$ m^2/s)	R^2	D_{eff} ($\times 10^{-10}$ m^2/s)	R^2
Sample 1	0.3456 ± 0.0139	$1.46 \times 10^{-3} \pm 1.88 \times 10^{-4}$	9.8 ± 0.32	0.9541	2.4 ± 0.26	0.9928
Sample 2	0.5746 ± 0.0136	$6.69 \times 10^{-4} \pm 9.82 \times 10^{-5}$	4.5 ± 0.15	0.9389	1.1 ± 0.15	0.9125
Sample 3	0.4817 ± 0.0104	$7.75 \times 10^{-4} \pm 9.05 \times 10^{-5}$	5.2 ± 0.21	0.9606	1.3 ± 0.17	0.9321
Sample 4	0.7194 ± 0.0125	$4.16 \times 10^{-4} \pm 7.07 \times 10^{-5}$	3.5 ± 0.13	0.9463	0.7 ± 0.012	0.8935
Sample 5	0.6652 ± 0.0135	$4.83 \times 10^{-4} \pm 8.25 \times 10^{-5}$	3.4 ± 0.15	0.9186	0.82 ± 0.014	0.8234
Sample 6	0.5952 ± 0.0129	$6.06 \times 10^{-4} \pm 8.92 \times 10^{-5}$	4.1 ± 0.52	0.9385	1.0 ± 0.15	0.8852

M_0 initial concentration, k —first order kinetic constant, D —diffusion coefficient determined from kinetic constant, D_{eff} —effective diffusion coefficient determine from Fick's second law ($n = 0$).

Sample 1, with an exclusive Guar Gum formulation, demonstrated a notably higher release rate ($k = 1.46 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) and a more substantial effective diffusion coefficient ($D_{\text{eff}} = 2.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). Due to its linear molecular structure, this suggests that Guar Gum may facilitate a less restrictive matrix, allowing for a more rapid oil diffusion. In a previous study, Guar Gum surface modification led to higher retention ability due to increased steric hinderance [40]. This sample's relatively higher D_{eff} value points towards a matrix that permits greater mobility of oil molecules, potentially leading to quicker release rates. Conversely, samples with increasing Xanthan Gum content tended toward slower release rates and lower D_{eff} values. For instance, Sample 4, which contains a higher proportion of Xanthan Gum (0.6 GX to 0.4 GG), showed one of the lowest D_{eff} values ($0.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) among the samples. This aligns with the understanding that Xanthan Gum's branched structure creates a denser and more complex network within the encapsulation matrix. Such a network likely acts as a barrier to the mobility of oil molecules, resulting in a decelerated diffusion process. This pattern underscores the critical impact of hydrocolloid composition on the release dynamics of encapsulated thyme oil. The interplay between Guar Gum and Xanthan Gum within the encapsulation matrix is decisive in determining the diffusion characteristics of the oil. While Guar Gum seems to promote a quicker release, Xanthan Gum appears to slow down the process, highlighting the balance that must be achieved between these hydrocolloids to tailor the encapsulation system to specific release requirements.

In examining the diffusion behavior of thyme oil through the encapsulation matrix, our study utilized two distinct methodologies to calculate the effective diffusion coefficients (D_{eff}), one derived from the kinetic rate constant and the other based on Fick's second law of diffusion. A comparison between these two calculated D_{eff} values shed light on the intricate dynamics of thyme oil release from hydrocolloid matrices. For instance, Sample 1, characterized by a Guar Gum-exclusive formulation, showcased a D_{eff} value of $2.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ when derived from the kinetic rate constant. This value, when juxtaposed with the D_{eff} calculated using Fick's second law ($9.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$), reveals a discrepancy that may be attributed to the different assumptions and methodologies inherent to each calculation approach. The kinetic rate constant-based calculation assumes a homogeneous release mechanism across the matrix, which might oversimplify the complex interactions between thyme oil molecules and the hydrocolloid network. On the other hand, the application of Fick's second law considers the spatial concentration gradients within the matrix, offering a more nuanced view of diffusion that considers the heterogeneity of the system [41].

As the concentration of Xanthan Gum increases in the formulations, we observe a consistent trend where D_{eff} values derived from kinetic constants tend to be lower than those calculated via Fick's second law. The increase in Xanthan Gum concentration within the emulsion formulations consistently results in lower effective diffusivity (D_{eff}) values derived from kinetic constants compared to those calculated using Fick's second law. This trend suggests that the release from these emulsions is governed by more than just diffusion; the gel-like nature of Xanthan Gum likely creates a more resistant matrix, affecting overall release kinetics. The fact that the kinetic-derived D_{eff} is substantially lower points to the presence of complex interactions and mass transfer phenomena within the hydrocolloid matrix that are intensified with higher Xanthan Gum levels, ultimately influencing the controlled release behavior of the encapsulated oils.

This observation could indicate that the release of thyme oil from matrices with higher Xanthan Gum content is more significantly impacted by the concentration gradients within the matrix, which are more accurately captured by Fick's second law. The difference in D_{eff} values calculated using the two approaches emphasizes the role of hydrocolloid composition in influencing the diffusion and release mechanisms of encapsulated substances.

3.7. Correlation Analysis of Different Modeling Parameters

The correlation matrix in Figure 4 indicates distinct relationships between hydrocolloid composition and the key parameters of emulsion systems. Specifically, it sheds light on the effects of Guar Gum and Xanthan Gum on emulsion activity, diffusivity measured by two methods (Fick's law and kinetic analysis), kinetic stability constants, and encapsulation efficiency. A pronounced negative correlation between emulsion activity and the zero-order kinetic constant (-0.972) suggests that emulsions exhibiting higher initial activity, potentially due to more synergistic hydrocolloid interactions, tend to have a slower rate of stability degradation. This finding implies that an optimal balance of Guar Gum and Xanthan Gum contributes to a more stable emulsion that retains its structural integrity over time. The positive correlation between emulsion activity and encapsulation efficiency (0.886) further supports this, indicating that proper hydrocolloid composition is crucial for enhancing the emulsion's ability to effectively encapsulate and retain the oil.

Furthermore, the negative correlation between emulsion activity and both measures of diffusivity, Fick (-0.740) and kinetic (-0.673), highlights that higher initial activity is generally accompanied by a lower rate of molecule movement within the emulsion matrix. The substantial positive correlation between the two diffusivity measurements (0.995) confirms that both capture a consistent aspect of molecule mobility, despite being derived from different theoretical frameworks. The strong negative correlations of Fick diffusivity (-0.955) and kinetic diffusivity (-0.927) with encapsulation efficiency underscore the inverse relationship between the rate of molecule movement through the matrix and the emulsion's ability to maintain encapsulated substance integrity. In a previous work,

the authors found that an increasing wall material concentration, and, thus, less molecule movement, increases encapsulation efficiency [42]. Essentially, the denser and more complex the hydrocolloid network—likely with higher Xanthan Gum content—the slower the diffusivity and the higher the encapsulation efficiency, indicating a more controlled release of the encapsulated compound due to increased molecular interaction between components [39].

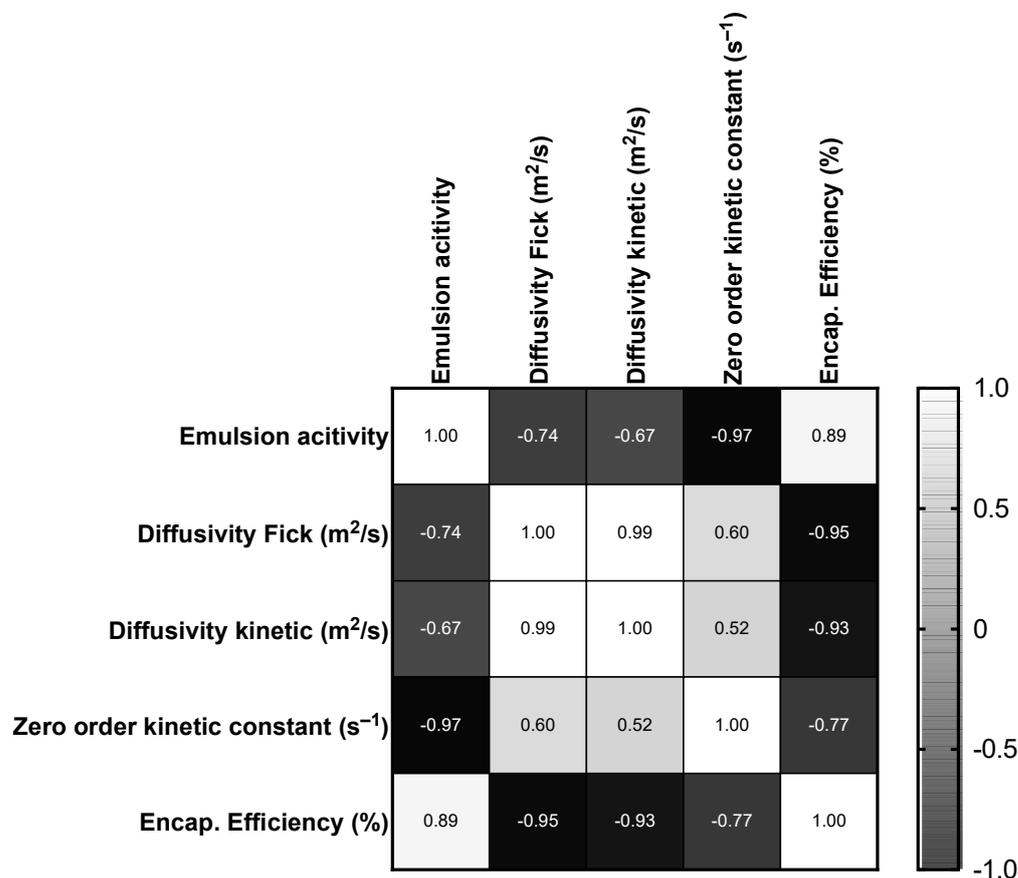


Figure 4. Pearson correlation matrix of emulsion characteristics.

Guar Gum and Xanthan Gum’s interactions within the emulsion matrix significantly influence not just the initial activity and stability but also the movement of encapsulated oils and the effectiveness of their encapsulation. This analysis underpins the importance of hydrocolloid ratio precision in emulsion formulation, providing the necessary insight to engineer emulsions with specific release rates, stability profiles, and encapsulation efficiencies tailored to meet the demands of various industry applications.

4. Conclusions

In conclusion, this study highlighted the critical influence of hydrocolloid composition—specifically the ratio of Guar Gum to Xanthan Gum—on the stability, diffusivity, and encapsulation efficiency of thyme oil emulsions. Our findings underscore that a nuanced balance between Guar Gum and Xanthan Gum is essential for optimizing emulsion characteristics. Guar Gum’s structure was associated with increased diffusivity and faster stability degradation, whereas Xanthan Gum contributed to reduced diffusivity, improved stability, and enhanced encapsulation efficiency due to its denser matrix formation. The observed correlations between hydrocolloid interactions and emulsion properties emphasize the complexity of formulating emulsion-based delivery systems. This research provides foundational insights for tailoring emulsion formulations to achieve desired outcomes, such as controlled release rates and prolonged stability, which are crucial

for their application across various industries. Future work will further elucidate the underlying mechanisms of hydrocolloid interactions, guiding the development of innovative encapsulation technologies.

Author Contributions: Conceptualization, H.L.; methodology, R.A.; investigation, S.R., J.L., L.B. and A.S.; writing—original draft preparation, H.L.; writing—review and editing, H.L.; supervision, A.N.; All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The original contributions presented in the study are included in the article, further inquiries can be directed to the corresponding author.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Kha, T.C.; Le, P.H. Encapsulation Technologies of Essential Oils for Various Industrial Applications. *Essent. Oils Extr. Methods Appl.* **2023**, *635–670*. [[CrossRef](#)]
2. Jugreet, B.S.; Suroowan, S.; Rengasamy, R.K.; Mahomoodally, M.F. Chemistry, bioactivities, mode of action and industrial applications of essential oils. *Trends Food Sci. Technol.* **2020**, *101*, 89–105. [[CrossRef](#)]
3. Reis, D.R.; Ambrosi, A.; Di Luccio, M. Encapsulated essential oils: A perspective in food preservation. *Future Foods* **2022**, *5*, 100126. [[CrossRef](#)]
4. Kowalczyk, A.; Przychodna, M.; Sopata, S.; Bodalska, A.; Fecka, I. Thymol and thyme essential oil—New insights into selected therapeutic applications. *Molecules* **2020**, *25*, 4125. [[CrossRef](#)]
5. Sulieman, A.M.E.; Abdallah, E.M.; Alanazi, N.A.; Ed-Dra, A.; Jamal, A.; Idriss, H.; Alshammari, A.S.; Shommo, S.A.M. Spices as Sustainable Food Preservatives: A Comprehensive Review of Their Antimicrobial Potential. *Pharmaceuticals* **2023**, *16*, 1451. [[CrossRef](#)]
6. Nascimento, A.P.S.; Carvalho, A.J.d.B.A.; Lima, M.d.S.; Barros, S.L.; Ribeiro, S.; Pasqualli, M.; Lisboa, H.M.; Barros, A.N. Enhancing Antioxidant Retention through Varied Wall Material Combinations in Grape Spray Drying and Storage. *Antioxidants* **2023**, *12*, 1745. [[CrossRef](#)]
7. Jadav, M.; Pooja, D.; Adams, D.J.; Kulhari, H. Advances in xanthan gum-based systems for the delivery of therapeutic agents. *Pharmaceutics* **2023**, *15*, 402. [[CrossRef](#)]
8. Nehra, A.; Biswas, D.; Siracusa, V.; Roy, S. Natural gum-based functional bioactive films and coatings: A Review. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *24*, 485. [[CrossRef](#)]
9. Cui, H.; Yang, M.; Shi, C.; Li, C.; Lin, L. Application of xanthan-gum-based edible coating incorporated with Litsea cubeba essential oil nanoliposomes in salmon preservation. *Foods* **2022**, *11*, 1535. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
10. Ruelas-Chacon, X.; Aguilar-González, A.; de la Luz Reyes-Vega, M.; Peralta-Rodríguez, R.D.; Corona-Flores, J.; Reboloso-Padilla, O.N.; Aguilera-Carbo, A.F. Bioactive protecting coating of guar gum with thyme oil to extend shelf life of tilapia (*Oreochromis niloticus*) fillets. *Polymers* **2020**, *12*, 3019. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
11. Casas, J.A.; Mohedano, A.F.; García-Ochoa, F. Viscosity of guar gum and xanthan/guar gum mixture solutions. *J. Sci. Food Agric.* **2000**, *80*, 1722–1727. [[CrossRef](#)]
12. Achayuthakan, P.; Suphantharika, M. Pasting and rheological properties of waxy corn starch as affected by guar gum and xanthan gum. *Carbohydr. Polym.* **2008**, *71*, 9–17. [[CrossRef](#)]
13. Kumar, Y.; Roy, S.; Devra, A.; Dhiman, A.; Prabhakar, P.K. Ultrasonication of mayonnaise formulated with xanthan and guar gums: Rheological modeling, effects on optical properties and emulsion stability. *LWT* **2021**, *149*, 111632. [[CrossRef](#)]
14. Kowalska, M.; Turek, P.; Żbikowska, A.; Babut, M.; Szakiel, J. The Quality of Emulsions with New Synthetized Lipids Stabilized by Xanthan Gum. *Biomolecules* **2021**, *11*, 213. [[CrossRef](#)]
15. Kraithong, S.; Theppawong, A.; Ai, Y.; Issara, U. Effects of Sodium Alginate and Guar Gum Matrices on the Structure and In Vitro Digestion of Native Corn Starch after Encapsulation Using Spray Drying. *Starch-Stärke* **2023**, *75*, 2200244. [[CrossRef](#)]
16. Sousa, V.I.; Parente, J.F.; Marques, J.F.; Forte, M.A.; Tavares, C.J. Microencapsulation of essential oils: A review. *Polymers* **2022**, *14*, 1730. [[CrossRef](#)]
17. Gao, Z.; Fang, Y.; Cao, Y.; Liao, H.; Nishinari, K.; Phillips, G.O. Hydrocolloid-food component interactions. *Food Hydrocoll.* **2017**, *68*, 149–156. [[CrossRef](#)]
18. Salahshoori, I.; Golriz, M.; Nobre, M.A.; Mahdavi, S.; Malekshah, R.E.; Javdani-Mallak, A.; Jorabchi, M.N.; Khonakdar, H.A.; Wang, Q.; Mohammadi, A.H. Simulation-Based Approaches for Drug Delivery Systems: Navigating Advancements, Opportunities, and Challenges. *J. Mol. Liq.* **2023**, *395*, 123888. [[CrossRef](#)]

19. Pearce, K.N.; Kinsella, J.E. Emulsifying properties of proteins: Evaluation of a turbidimetric technique. *J. Agric. Food Chem.* **1978**, *26*, 716–723. [[CrossRef](#)]
20. McClements, D.J.; Lu, J.; Grossmann, L. Proposed Methods for Testing and Comparing the Emulsifying Properties of Proteins from Animal, Plant, and Alternative Sources. *Colloids Interfaces* **2022**, *6*, 19. [[CrossRef](#)]
21. de Oliveira, A.H.; Mata, M.E.R.C.; Fortes, M.; Duarte, M.E.M.; Pasquali, M.; Lisboa, H.M. Influence of spray drying conditions on the properties of whole goat milk. *Dry. Technol.* **2021**, *39*, 726–737. [[CrossRef](#)]
22. de Oliveira Alencar, D.D.; de Souza, E.L.; da Cruz Almeida, E.T.; da Silva, A.L.; Oliveira, H.M.L.; Cavalcanti, M.T. Microencapsulation of *Cymbopogon citratus* DC Stapf Essential Oil with Spray Drying: Development, Characterization, and Antioxidant and Antibacterial Activities. *Foods* **2022**, *11*, 1111. [[CrossRef](#)]
23. Benavides, S.; Cortés, P.; Parada, J.; Franco, W. Development of alginate microspheres containing thyme essential oil using ionic gelation. *Food Chem.* **2016**, *204*, 77–83. [[CrossRef](#)]
24. Martins, G.M.V.; de Sousa, S.; Duarte, M.E.M.; Cavalcanti-Mata, M.E.R.M.; Oliveira, H.M.L. Modeling the combinatory effects of parboiling and cooking on red paddy rice (*Oryza sativa* L.) properties. *LWT* **2021**, *147*, 111607. [[CrossRef](#)]
25. Cavalcanti-Mata, M.E.R.M.; Duarte, M.E.M.; Lira, V.V.; de Oliveira, R.F.; Costa, N.L.; Oliveira, H.M.L. A new approach to the traditional drying models for the thin-layer drying kinetics of chickpeas. *J. Food Process Eng.* **2020**, *43*, e13569. [[CrossRef](#)]
26. Hayati, I.N.; Ching, C.W.; Rozaini, M.Z.H. Flow properties of o/w emulsions as affected by xanthan gum, guar gum and carboxymethyl cellulose interactions studied by a mixture regression modelling. *Food Hydrocoll.* **2016**, *53*, 199–208. [[CrossRef](#)]
27. Ye, A.; Singh, H. Heat stability of oil-in-water emulsions formed with intact or hydrolysed whey proteins: Influence of polysaccharides. *Food Hydrocoll.* **2006**, *20*, 269–276. [[CrossRef](#)]
28. Shao, P.; Feng, J.; Sun, P.; Xiang, N.; Lu, B.; Qiu, D. Recent advances in improving stability of food emulsion by plant polysaccharides. *Food Res. Int.* **2020**, *137*, 109376. [[CrossRef](#)]
29. Lambert, F.; Rinaudo, M. On the thermal stability of xanthan gum. *Polymer* **1985**, *26*, 1549–1553. [[CrossRef](#)]
30. Khedr, A.; Striolo, A. Quantification of Ostwald ripening in emulsions via coarse-grained simulations. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 5058–5068. [[CrossRef](#)]
31. Speers, R.; Tung, M. Concentration and temperature dependence of flow behavior of xanthan gum dispersions. *J. Food Sci.* **1986**, *51*, 96–98. [[CrossRef](#)]
32. Tako, M.; Nakamura, S. Synergistic interaction between xanthan and guar gum. *Carbohydr. Res.* **1985**, *138*, 207–213. [[CrossRef](#)]
33. Lisboa, H.M.; Duarte, M.E.; Cavalcanti-Mata, M.E. Modeling of food drying processes in industrial spray dryers. *Food Bioprod. Process.* **2018**, *107*, 49–60. [[CrossRef](#)]
34. Ferreira, S.; Araujo, T.; Souza, N.; Rodrigues, L.; Lisboa, H.M.; Pasquali, M.; Trindade, G.; Rocha, A.P. Physicochemical, morphological and antioxidant properties of spray-dried mango kernel starch. *J. Agric. Food Res.* **2019**, *1*, 100012. [[CrossRef](#)]
35. Porfirio, T.; Galindo-Rosales, F.J.; Campo-Deano, L.; Vicente, J.; Semiao, V. Rheological characterization of polymeric solutions used in spray drying process. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2021**, *158*, 105650. [[CrossRef](#)]
36. Carneiro, H.C.; Tonon, R.V.; Grosso, C.R.; Hubinger, M.D. Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials. *J. Food Eng.* **2013**, *115*, 443–451. [[CrossRef](#)]
37. Corrado, I.; Di Girolamo, R.; Regalado-González, C.; Pezzella, C. Polyhydroxyalkanoates-Based Nanoparticles as Essential Oil Carriers. *Polymers* **2022**, *14*, 166. [[CrossRef](#)]
38. Thombare, N.; Mishra, S.; Shinde, R.; Siddiqui, M.; Jha, U. Guar gum based hydrogel as controlled micronutrient delivery system: Mechanism and kinetics of boron release for agricultural applications. *Biopolymers* **2021**, *112*, e23418. [[CrossRef](#)]
39. Sabaghi, M.; Tavasoli, S.; Hoseyni, S.Z.; Mozafari, M.R.; Degraeve, P.; Katouzian, I. A critical review on approaches to regulate the release rate of bioactive compounds from biopolymeric matrices. *Food Chem.* **2022**, *382*, 132411. [[CrossRef](#)]
40. Guo, S.-J.; Wang, X.-D.; Ma, Y.-X.; Hu, Y.-Y.; Yang, R.-N.; Ma, C.-G. Guar gum series affect nanostructured lipid carriers via electrostatic assembly or steric hindrance: Improving their oral delivery for phytosterols. *Int. J. Biol. Macromol.* **2023**, *253*, 126667. [[CrossRef](#)]
41. Soni, M.; Yadav, A.; Maurya, A.; Das, S.; Dubey, N.K.; Dwivedy, A.K. Advances in Designing Essential Oil Nanoformulations: An Integrative Approach to Mathematical Modeling with Potential Application in Food Preservation. *Foods* **2023**, *12*, 4017. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
42. Piornos, J.A.; Burgos-Díaz, C.; Morales, E.; Rubilar, M.; Acevedo, F. Highly efficient encapsulation of linseed oil into alginate/lupin protein beads: Optimization of the emulsion formulation. *Food Hydrocoll.* **2017**, *63*, 139–148. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.