

Estudo bibliográfico de coacervação complexa com biopolímero e caracterização.

Bibliographic survey of complex coacervation with biopolymer and characterization.

RESUMO

Liana Narumi Nagamatsu
liana@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná. Apucarana, Paraná,
Brasil

Fabio A P Scacchetti
fabioscacchetti@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná. Apucarana, Paraná,
Brasil

A coacervação complexa é uma técnica de microencapsulação, ocorre com a interação de dois biopolímeros (gelatina/goma arábia) com cargas opostas, quando colocado em condições de diferença de temperatura e pH. As fragrâncias são substâncias voláteis, mas com grande potencial de uso em amaciantes, com esta característica a aplicação do método de microencapsulação torna-se viável, principalmente por prolongar a vida útil da substância. Esta técnica, leva a uma eficiência de encapsulação alta, para proporções próximas de polímero/agente ativo, em alguns estudos apresentou estrutura quase esférica e estável em proporções de 1:1. Com isso o projeto teve como objetivo fazer um estudo bibliográfico do método de microencapsulação de coacervação complexa por meio de comparação das caracterizações obtidas destes estudos.

PALAVRAS-CHAVE: Microcápsula, Goma arábica, Fragrância

ABSTRACT

Complex coacervation is a microencapsulation technique, occurs in the interaction of two biopolymers (gelatin / gum arabic) with opposite charges, when placed under changing conditions of temperature and pH. Fragrances are volatile substances, but with great potential for use in fabric softeners, for this characteristic the application of the microencapsulation method prolongs the life of the substance. This technique, led to a high encapsulation efficiency, for proportions close to polymer / active agent, morphologically presented almost spherical and stable structure in proportions of 1: 1. With this, the project aimed to make a bibliographic study of the microencapsulation method of complex coacervation through the characterization of microcapsules.

KEYWORDS: Microcapsule, Gum arabic, Fragrance

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Fragrâncias são compostos aromáticos e altamente voláteis, o que leva a fácil deterioração quando aplicada em algum processo de fabricação (HE, 2018). Estudos comprovaram que a microencapsulação de fragrâncias eleva a estabilidade e durabilidade do composto aromático, prevenindo a degradação e a evaporação, estendendo sua eficácia de uso na fabricação de amaciantes. Esta eficácia, deriva-se da formação de um invólucro à fragrância, permitindo o controle da liberação de maneira progressiva (CARMONA, 2019). Esta técnica constitui em uma camada protetora, denominada de microcápsulas, de uma substância, objetiva-se a dissolução lenta do material superficial, manipulação do agente encapsulado e redução da reatividade do material contido no núcleo com a aplicação deste método (VEIGA, 2014)., além de prolongar a vida útil de substâncias voláteis. A liberação controlada ocorre por meio de estímulos externos, como ação mecânica, variação de temperatura e pH, intensidade da luz e demais influências (ENCAPSULAÇÃO DE FRAGRÂNCIAS, 2005).

Dentre os meios para obter microcápsulas como coacervação, extrusão centrífuga, emulsão, polimerização *in situ*, a coacervação complexa é geralmente aplicada em encapsulação de substâncias hidrofóbicas (ALVIM, 2010; SILVA, 2015) ao qual ocorre por meio das: interações eletrostáticas entre dois polímeros; grande diferença de temperatura e pH tanto do material do núcleo quanto do polímero envoltório (ENCAPSULAÇÃO DE FRAGRÂNCIAS, 2005). A eficiência de encapsulamento é elevada e pode chegar até 99% e a quebra da superfície é devido a ação de estresse mecânico, variação de temperatura ou liberação sustentada (GOUIN, 2004; PIACENTINI, 2013). Um dos biopolímeros usados nesta técnica é a goma arábica (GA), uma resina natural composta por glicoproteínas e polissacarídeos. Suas propriedades de emulsificação, boa retenção volátil, propriedades carregadas negativamente (polieletrólito negativo), baixo custo, alta solubilidade, baixa viscosidade, fácil manuseio e inibição de reações de oxidação caracterizam-na como um bom material para encapsulação (SHADDEL, 2018).

Com base no levantamento destas informações, o projeto teve como objetivo analisar estudos que realizaram o processo de microencapsulação com o método de coacervação complexa, e comparando os efeitos deste processo a partir de suas caracterizações para futuramente aplicar a um estudo prático, uma vez que as atividades práticas na Universidade foram suspensas devido a pandemia por COVID-19.

MATERIAIS E MÉTODOS

Um dos principais métodos para a produção de microcápsulas é o de coacervação complexa, baseado em métodos descritos por Wang (2014) e Leclercq (2009). Neste ponto, após o estudo bibliográfico o presente projeto procedeu com testes qualitativos de processos de encapsulamento, cujo princípio foi a inserção de biopolímeros com pH ajustado e a adição de agente reticulante. No primeiro estágio preparou-se três emulsões em água. Emulsão 1, 3g de gelatina em 50mL de água, agitação constante a 300 rpm durante 20 min a 50°C. Emulsão 2, 5mL de essência com 0,3 g de Lauril Sulfato de Sódio (LSS) em 50mL de água, agitação constante a 300 rpm durante 20 min a 50°C. Emulsão 3, 3g de (GA) em 100mL de

água com agitação constante a 300 rpm durante 20 min a 50°C. No segundo estágio obteve-se a emulsão coloidal com o princípio ativo (fragrância), unificou-se a emulsão 1 e 2. No terceiro estágio, formaram-se microcápsulas, adicionado da emulsão 3 a uma taxa de 10mL/min com agitação constante a 700 rpm e 50°C. Após, ajustou-se o pH à 4,5 com ácido cítrico, e a solução mantida sob agitação por 1,5h. A última etapa, reticulação das microcápsulas, resfriou-se a solução (8°C) sob agitação de 300 rpm por 1h. Com a solução ajustada para pH 9, adicionou-se 1g de solução aquosa de formaldeído (37% p/p) e mantido o sistema por 12h em temperatura ambiente. Com as microcápsulas filtradas, lavadas com água e tensoativo (1g/L) e estocadas em solução, foi feito a aplicação nas amostras têxteis (100% algodão), pelo método de *pad-dry-cure* convencional (80 g/L; pH 6) por impregnação em Foulard (*pick-up* de 90%), secadas e polimerizadas em rama, a 150°C por 5 minutos. E por fim, lavou-se as amostras com água quente e água fria por um período 10 minutos e secas à temperatura ambiente.

Foi possível avaliar a formação das microcápsulas de forma qualitativa, entretanto devido a suspensão de atividades práticas no campus as atividades de caracterização foram impossibilitadas de dar continuidade, desta forma, o presente trabalho busca trazer soluções de caracterização experimental, a serem realizadas em uma segunda parte da execução do projeto. Métodos como Microscopia Eletrônica de Varrimento (MEV). Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-x (EDS), Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise de reticulação das microcápsulas, Eficiência de Encapsulamento (EE) avaliadas por Espectrofotometria UV e Termogravimetria (TGA). (CARMONA, 2019). A EE pode ser determinada por meio da equação 1, a partir da técnica de espectrofotometria UV avaliada pelo Espectrofotômetro. Para tal, uma curva de calibração da fragrância será construída para comparar e determinar a concentração das amostras coletadas ao final do processo. (ALVIM, 2010; CARVALHO, 2009)

$$EE(\%) = \frac{\text{Massa de fragrância incorporada}}{\text{Massa total de fragrância inicial}} \times 100 \quad (1)$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Assim como a aviação inicial destes métodos testados, em todos os estudos analisados formaram-se microcápsulas e foram comprovados pela análise MEV e apresentaram a inexistência de falha e ruptura das microcápsulas. Os resultados obtidos por Rousi (2019), microcápsulas de proteína arabinogalactana, em proporções 1:1, os coacervados caracterizaram-se com microestrutura compacta e quase esférica, já para 2:1 prevaleceu a estrutura esponjosa com vácuos entre os coacervados. Apesar das diferenças de concentrações, as superfícies das microcápsulas não tiveram ruptura. Outro estudo que obteve o mesmo resultado morfológico, foi apresentador por Rocha-Selmi (2013) com microcápsulas de adoçante sucralose.

A FTIR, para o estudo da GA utilizando o método aplicado por Daoub (2018), identificou grupo hidroxila e amino, no pico de absorção 3290-3305 cm⁻¹, em 2926 cm⁻¹, presenciou açúcares, galactose, arabinose e ramnose e estiramento de alcano e de aldeído, além da curvatura da amida de galactoproteínas alifáticas e aromáticas e aminoácidos. Em 1377 cm⁻¹, curvatura de alcano, aromático, cetona,

amina de polissacarídeos e galactoproteínas. Curvatura do alcano, alongamento do álcool, éter, do ácido carboxílico, das aminas e alquil em 1264 cm^{-1} . Em torno de 1029 cm^{-1} identificou-se alceno dos polissacarídeos. No estudo de Rousi (2019), no pico em 3410 cm^{-1} , a presença grupo amino, presente também alongamento da Amida I, cetona e amina, no pico 1639 cm^{-1} , Amida II em 1541 cm^{-1} , Amida III (alongamento da amina) em 1238 cm^{-1} , picos de 2881 cm^{-1} , 2945 cm^{-1} e 1452 cm^{-1} foram devido à vibração de alongamento hidrocarboneto.

A EE expressa pela Equação 1, mostrou-se significativamente dependente da concentração do polímero e do material. Com concentrações muito baixas de composto ativo, houve dispersão deste agente e não encapsulou, logo a EE decai. Em concentrações muito alta de composto ativo, em relação a concentração do polímero a EE também decai, o que resulta em má retenção do material de enchimento. A pesquisa realizada por Santos (2015) que encapsula o xilitol, apresentou os seguintes resultados:

Tabela 1 – Eficiência de encapsulamento de polímero/xilitol na proporção 1:1 e 1:1,5

Polímero (w/v)	EE(%) 1:1	EE (%) 1:1,5
2,3	32,84	31,42
5,0	47,57	46,11
7,5	62,94	62,13

Fonte: Adaptado de Santos (2015)

Analisando a tabela 1 nota-se uma baixa EE para concentração do composto ativo maior que a do polímero, visto que para a mesma proporção de polímero/xilitol, houve um EE maior. Isto se dá pela quantidade insuficiente de polímero para material de enchimento. Esta mesma hipótese comprova-se por Yang (2014) que avaliou microcápsula de óleo de baunilha e obteve a melhor eficiência (94,2%) na proporção de 2:1 de óleo de baunilha/quitosana, já para 4:1 resultou-se muito abaixo do esperado. Jun-Xia (2011) apresentou respostas semelhantes com microcápsulas de óleo de laranja, que obteve a melhor eficiência (93%) na proporção 1:1, mas com o aumento da concentração do encapsulado, a eficiência diminuiu.

Segundo Carmona, (2019), a curva de TGA e dTGA da microcápsula PUF (poli(ureia-formaldeído))/fragrância (hortelã), alterou-se apenas para taxa mássica de fragrância. A gelatina, na faixa de $275\text{--}375^\circ\text{C}$, reteve cerca de 21% de seu peso. O mesmo pôde ser observado por Yang (2004), a GA degradou-se em 340°C , devido aos anéis de proteína e sacarídeo. Nestas temperaturas a superfície rompeu-se e o material encapsulado foi liberado.

Serão avaliadas microcápsulas sob influência do tempo de reticulação com o estudo de cinética da reação. A energia de ativação (E_a), calculada a partir da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) indica que, à medida que a reticulação aumenta, a energia de ativação para a decomposição do polímero também é maior. Pela avaliação de difração de raio X (DRX), verifica-se que há alteração de cristalinidade do polímero, podendo haver alterações nos ângulos (2θ) e aparecimento de novas regiões cristalinas. Durante o processo de reticulação das microcápsulas, novas ligações covalentes são introduzidas. O glutaraldeído passa a substituir parte dos grupos hidroxilas, causando alteração na estrutura polimérica, refletindo diretamente no comportamento térmico das amostras. (GLIKO-KABIR, 1999)

CONCLUSÃO

Com os resultados dos estudos analisados, foi possível afirmar de forma qualitativa que houve que a formação de microcápsulas estáveis utilizando gelatina e goma arábica como parede do reticulado. Entretanto não há possibilidades de saber com exatidão a eficiência deste processo. Fica a ressalva de que o estudo traz um tema promissor e um método já avaliado em diferentes estudos científicos. Para o estudo prático espera-se obter bons resultados de formação, estabilidade e eficiência em concordância dos estudos, assim como o interesse na aplicação de microcápsulas em têxteis e em amaciantes têxteis para fins de liberação controlada da fragrância.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Golden Technology pelo fornecimento da fragrância para futura aplicação. O presente trabalho foi realizado com o apoio da Universidade Tecnológica Federal do Paraná e pela CNPq.

REFERÊNCIAS

ALVIM, I. D.; GROSSO, C. R. F. Microparticles obtained by complex coacervation: influence of the type of reticulation and the drying process on the release of the core material. **Food Science and Technology**, v. 30, n. 4, p. 1069–1076, dez. 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612010000400036>. Acesso em: 16 de ago. 2020.

CARMONA, C. G. et al. Microencapsulation Yield Assessment Using TGA. **Journal of Mineral, Metal and Material Engineering**, v. 5, p. 1-11, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.31437/2414-2115.2019.05.1>. Acesso em 30 de ago. 2020.

ENCAPSULAÇÃO DE FRAGRÂNCIAS. **Cosméticos E Perfumes**, São Paulo, v. 6, n. 38, p. 42-xx. 2005. Disponível em: http://insumos.com.br/cosmeticoseperfumes/pdf/encapsulamento_n%2038.pdf. Acesso em 3 de ago. 2020.

GLIKO-KABIR, I.; PENHASI, A.; RUBINSTEIN, A. Characterization of Crosslinked Guar by Thermal Analysis. **Carbohydr. Res.** 1999, 316 (1), 6–13. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(99\)00025-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(99)00025-7). Acesso em: 9 de ago. 2020.

GOUIN, S. Microencapsulation. **Trends in Food Science & Technology**, v. 15, n. 7–8, p. 330–347, jul. 2004.

HE, L.; HU, J.; DENG, W. Preparation and application of flavor and fragrance capsules. **Polymer Chemistry**, v. 9, n. 40, p. 4926–4946, 2018. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2018/py/c8py00863a>. Acesso em: 3 de ago. 2020.

JUN-XIA, X.; HAI-YAN, Y.; JIAN, Y. Microencapsulation of sweet orange oil by complex coacervation with soybean protein isolate/gum Arabic. **Food Chemistry**, v. 125, n. 4, p. 1267–1272, 15 abr. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.10.063> . Acesso em: 16 de ago. 2020.

LECLERCQ, S.; HARLANDER, K. R.; REINECCIUS, G. A. Formation and Characterization of Microcapsules by Complex Coacervation with Liquid or Solid Aroma Cores. **Flavour Fragr. J.** 2009, 24 (1), 17–24. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ffj.1911> . Acesso em: 3 de ago. 2020.

PIACENTINI, E.; et al. Microencapsulation of Oil Droplets Using Cold Water Fish Gelatine/Gum Arabic Complex Coacervation by Membrane Emulsification. **Food Res. Int.** 2013, 53 (1), 362–372. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.04.012> . Acesso em: 9 de ago. 2020.

ROCHA-SELMÍ, G. A. et al. Double emulsion stage prior to complex coacervation process for microencapsulation of sweetener sucralose. **Journal of Food Engineering**, v. 119, n. 1, p. 28–32, 1 nov. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.05.002> . Acesso em: 9 de ago. 2020.

ROUSI, Z. et al. Complex coacervates formation between gelatin and gum Arabic with different arabinogalactan protein fraction content and their characterization. **Food Hydrocolloids**, v. 96, p. 577–588, 1 nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.06.009> . Acesso em: 16 de ago. 2020.

SHADDEL, R. et al. Use of gelatin and gum Arabic for encapsulation of black raspberry anthocyanins by complex coacervation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 1800–1810, 1 fev. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.044> .

SILVA, T. M, et al. Complex Coacervation: A Technique For Encapsulation Of Probiotics. **Ciência e Natura**, n 37, p. 49-55. Disponível em: <https://doi.org/10.5902/2179460X19714> . Acesso em: 16 de ago. 2020.

VEIGA, C. C.. Encapsulamento de óleo de café em microcápsulas de gelatina/goma arábica reticuladas por transglutaminase. 2014, 16 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Coordenação de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

WANG, B.; ADHIKARI, B.; BARROW, C. J. Optimisation of the Microencapsulation of Tuna Oil in Gelatin–Sodium Hexametaphosphate Using Complex Coacervation. **Food Chem.** 2014, 158, 358–365. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.02.135>.