

**PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DE MICROCÁPSULAS DE ALGINATO CONTENDO
ÓLEO ESSENCIAL DE CASCA DE LARANJA**

**Iara Janaína Fernandes, Amanda Gonçalves Kieling*, Tatiana Louise Avila de Campos
Rocha, Feliciane Andrade Brehm, Carlos Alberto Mendes Moraes**

Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Área de Ciências Exatas e Tecnológicas, Pós-
Graduação e Pesquisa. Avenida Unisinos, 950. São Leopoldo, RS – Brasil.

*e-mail: amandag@unisinos.br

RESUMO: Os óleos essenciais pertencem a um grupo importante de matérias-primas para diversas indústrias, no entanto, são compostos instáveis e sua aplicação pode ser limitada devido à elevada volatilidade e facilidade de oxidação. Sendo assim, a aplicação de técnicas de microencapsulamento pode contribuir para aumentar sua estabilidade. Este trabalho teve como objetivo produzir microcápsulas de alginato de sódio contendo óleo essencial de laranja e avaliar as microcápsulas obtidas. O processo de microencapsulamento foi realizado pela técnica de grãos de alginato. As microcápsulas foram avaliadas através de MEV, estabilidade térmica e determinação do teor de óleo essencial microencapsulado. Os resultados encontrados demonstram que as microcápsulas foram produzidas com êxito, a técnica de microencapsulamento foi efetiva e o processo de síntese simples, verificou-se o aumento da estabilidade termo-oxidativa do óleo pelo microencapsulamento. As microcápsulas liberaram aproximadamente 88,3% do óleo essencial presente em 30 dias.

Palavras-chave: Óleos essenciais, Microcápsulas, Casca de laranja.

**PRODUCTION AND EVALUATION OF ALGINATE MICROCAPSULES
CONTAINING ORANGE PEEL ESSENTIAL OIL**

ABSTRACT: Essential oils are an important raw material for several industries. However, they are unstable compounds, and their application may be limited due to their high volatility

and ease of oxidation. Therefore, the application of microencapsulation techniques can contribute to increasing their stability. This study aimed to produce sodium alginate microcapsules containing orange essential oil and evaluate the microcapsules obtained. The microencapsulation process was performed using alginate grain technique. The microcapsules were evaluated through SEM, thermal stability and determination of the microencapsulated essential oil content. The results show that the microcapsules were successfully produced, the microencapsulation technique was effective, and the synthesis process was simple. The increase in the thermo-oxidative stability of the oil by microencapsulation was verified. The microcapsules released approximately 88.3% of the essential oil in 30 days.

Keywords: Essential oils, Microcapsules, Orange peel.

1. INTRODUÇÃO

A comercialização de óleos essenciais tem sido importante para a economia global, uma vez que têm grande aplicabilidade para diversos fins. Constituem um dos mais importantes grupos de matérias-primas para várias indústrias, principalmente nas áreas relacionadas a cosméticos, farmacêuticas, medicinais e de alimentos. O óleo essencial de cítricos é uma mistura de hidrocarbonetos do grupo de terpenos, sesquiterpenos, compostos oxigenados, como aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres, éteres, fenóis, lactonas e pequenas quantidades de parafinas e ceras. As frutas cítricas, como a laranja, possuem alta concentração de óleo essencial. São encontrados em glândulas localizadas na superfície da casca da fruta e podem ser removidos por diferentes métodos de extração, sendo os mais comuns: destilação por arraste de vapor ou hidrodestilação e prensagem a frio [1, 2].

O Brasil se posiciona como o 3º maior exportador de óleos essenciais do mundo. Deste volume, 91% consiste em óleo essencial de cítricos, sendo o óleo essencial de laranja o principal [3]. Além disso, é possível obter o óleo essencial de laranja a partir da casca da laranja que é um resíduo da fabricação do suco. Após a extração do suco, a quantidade de resíduos gerados é em torno de 50% do peso da fruta [4]. A valorização e minimização destes resíduos contribuem para a redução do impacto ambiental, bem como a obtenção de produtos com alto valor agregado, gerando benefícios ambientais e econômicos.

No entanto, os óleos essenciais são compostos instáveis e sua aplicação pode ser limitada devido à elevada volatilidade e facilidade de oxidação. Dessa forma, a utilização de técnicas de encapsulamento é uma alternativa viável para aumentar a estabilidade destes

compostos [5]. O encapsulamento é uma técnica utilizada para proteção e modulação da liberação de substâncias. São amplamente utilizadas pelas indústrias farmacêutica, de cosméticos, de produtos alimentícios e agroindústria com o intuito de mascarar as propriedades desagradáveis de certas substâncias, como sabor, odor ou pH; proteger o material de núcleo da oxidação, luz, umidade; reter substâncias voláteis; converter líquidos em sólidos; obter o controle sobre a liberação de substâncias, melhorando a eficácia destas em sua aplicação [6, 7].

Existem diversas técnicas para obtenção das microcápsulas, podendo ser físicas (*Spray Drying, Spray Chilling, co-extrusion*), químicas (polimerização interfacial, polimerização *in-situ*, suspensão, dispersão, emulsão) ou físico-químicas (coacervação, sol-gel) [8]. De modo geral, a escolha da técnica leva em consideração o material ativo que se deseja encapsular, agente encapsulante e a aplicação. Dentre as técnicas de microencapsulamento, a obtenção de grãos de alginato é amplamente utilizada em função da facilidade de preparo em escala laboratorial, podendo encapsular teoricamente qualquer ingrediente [7]. Os alginatos são polímeros polianiônicos que tem a capacidade formar géis na presença de cátions divalentes. A utilização do alginato como agente encapsulante apresenta vantagens como ser um polímero biodegradável, natural e não tóxico [9]. A técnica de microencapsulamento por grãos de alginato baseia-se na geleificação ionotrópica do alginato e consiste em incorporar o material de núcleo em uma solução de alginato de sódio, para depois a mistura sofrer extrusão gota a gota em uma solução de cloreto de cálcio [10, 11]. A principal desvantagem de utilização deste método é a falta de controle sobre o tamanho de partícula e distribuição de tamanho [12].

Frente ao exposto, este trabalho teve como objetivo realizar a produção de microcápsulas de alginato de sódio, como agente encapsulante, contendo óleo essencial de laranja e avaliar as microcápsulas obtidas.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1 Extração do óleo essencial de laranja

A extração foi realizada por hidrodestilação em aparelho Clevenger. Foram utilizadas cascas de laranja, subproduto da produção do suco, coletadas no Restaurante Universitário da UNISINOS.

2.2 Análise do óleo essencial de laranja

O óleo essencial foi analisado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Foi usado o equipamento GC/MS Clarus 680 (Perkinelmer). Modo SCAN utilizado na faixa (m/z): 35 – 350. A coluna utilizada foi Elite 5 ms – 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. A avaliação qualitativa dos resultados, no modo SCAN, foi realizada com confirmação por comparação com a biblioteca NISTMS-2008.

2.3 Produção das microcápsulas

Foi usado o método de formação de Grãos de Alginato adaptado a partir das metodologias utilizadas por Marcuzzo [11], Müller [13] e Pasqualim [14]. Foi preparada emulsão de alginato de sódio 2% (m/v) e óleo essencial de laranja na concentração de 15% (v/v). Após, a emulsão foi reticulada em solução iônica de cloreto de cálcio (CaCl₂) 1% (m/v) contendo 1 mL de Tween 80, sob agitação mecânica lenta e banho de gelo. Após repouso, para reticulação, filtração e lavagem, para retirada do Tween 80 e do CaCl₂ residuais, procedeu-se secagem em estufa a 30°C por 72h. Foram produzidos dois lotes de microcápsulas 15% nas mesmas condições conforme descrito anteriormente. Além disto, foi produzido um lote de microcápsulas sem óleo como amostra controle.

2.4 Avaliação das microcápsulas

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foi utilizado Microscópio Eletrônico de Varredura Hitachi TM-3000 sob baixo vácuo, sem metalização e com Aceleração de Voltagem Variável de 15kV. As amostras foram analisadas em aumentos de 30 a 2500 vezes.

Estabilidade térmica

A estabilidade térmica foi realizada por análise termogravimétrica. Foi usado equipamento BD Engenharia, modelo RB-3000-20 em atmosfera de ar com aquecimento de 10°C/min entre 25 e 600 °C. Esta análise foi executada para os dois lotes de microcápsulas 15%, para a amostra controle, sem o óleo essencial e para uma amostra de óleo essencial puro.

Determinação do teor de óleo essencial microencapsulado

Foi efetuada extração do material de núcleo utilizando n-hexano como solvente. Após foi realizada análise cromatográfica quantitativa acoplada à espectrometria de massas em

equipamento GC/MS Clarus 680 (Perkin Elmer), modo SCAN na faixa (m/z): 35 – 350, com coluna Elite 5 ms – 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m. A quantificação foi realizada por comparação de área do composto D-Limoneno da amostra do óleo de laranja extraído das microcápsulas com a área do composto D-Limoneno da amostra do óleo de laranja bruto. A determinação do teor de óleo essencial microencapsulado foi realizada cinco dias após o microencapsulamento e novamente após 30 dias.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise do óleo essencial de laranja

O D-limoneno é o principal componente do óleo essencial de laranja, atingindo concentrações que podem variar de 90 a 96% [15]. A área do pico 4, correspondente ao D-limoneno na Figura 1, mostra que este foi o componente majoritário da amostra analisada. Qiao et al. [16] em sua caracterização encontraram o Limoneno em maior concentração, representando 90,85%, seguido por β -mirceno, γ -terpineno, linalol e α -pineno, confirmando os maiores picos encontrados neste trabalho, como pode ser visto na Figura 1 e Tabela 1. A composição química dos óleos essenciais pode variar devido a vários fatores como genética, época de colheita, estresse hídrico, nutrição, solo, clima, armazenamento, método de extração e outros [17].

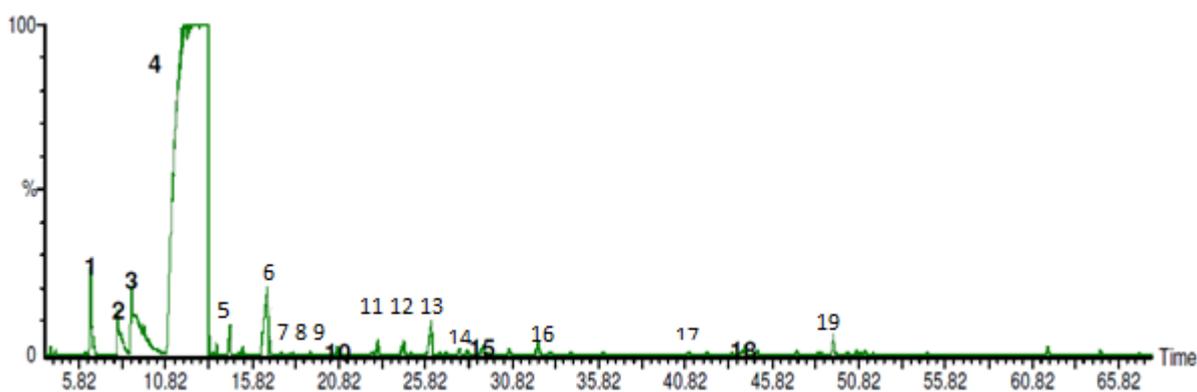


Figura 1: Cromatograma do óleo essencial de laranja extraído.

Tabela 1: Compostos identificados no óleo essencial de laranja.

Pico	Composto
1	α -Pineno

2	Sabineno
3	β -Mirceno
4	D-Limoneno
5	α -Terpineno
6	1-Octanol
7	Terpinoleno
8	Linalol
9	Nonanal
10	6-Octenal-3,7-dimetil
11	4-Terpineol
12	Terpineol
13	Decanal
14	Cis-Geraniol
15	β -Citral
16	Trans-Geraniol
17	α -Citral
18	Dodecanal
19	Naftaleno 1,2,3,5,6,7,8,8a-octahidro-1,8a dimetil-7-(1 metiletenil).

3.2 Avaliação das microcápsulas

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV das microcápsulas obtidas, Figura 2, revelam considerável esfericidade, observando que foram obtidas por técnica laboratorial simples, utilizando bureta. É possível visualizar a formação de um filme contínuo na parede externa, porém, pode-se notar a presença de cavidades e poros na superfície, o que pode ser um indicativo de presença de óleo essencial na superfície, evidenciando que pode não ter ocorrido a total emulsificação do óleo. Dessa forma, para obtenção de microcápsulas com superfície mais esférica e livre de cavidades, é necessário melhor emulsificação do óleo, o que pode ser obtido com a utilização de emulsificantes diretamente na emulsão ou utilização de ultrassom para agitação.

Micropartículas podem ser denominadas microcápsulas ou microesferas. As microcápsulas mononucleares são formadas por um núcleo e as polinucleares são formadas por vários núcleos, já as microesferas, são sistemas nos quais o ingrediente ativo se encontra uniformemente disperso numa rede polimérica [13]. De acordo com esta classificação e através da análise morfológica externa, pode-se inferir que as micropartículas obtidas são microcápsulas polinucleares, já que apresentam relevos que podem ser indicativos da presença de vários núcleos.

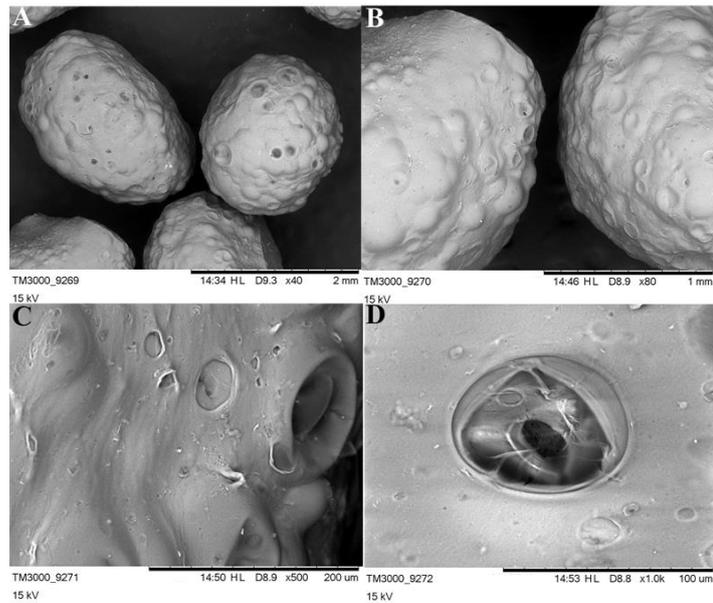


Figura 2: Aspectos morfológicos, obtidos por MEV das microcápsulas contendo 15% de óleo com aumento de (A) 40x (B) 80x (C) 500x e (D) 1000x.

A Figura 3 mostra as imagens obtidas por MEV das microcápsulas controle, feitas sem a adição do óleo essencial. A estrutura externa destas exibe a presença fissuras, entretanto mostraram formação de filme contínuo, com poucas cavidades. Através da comparação entre as Figuras 2 e 3, fica claro que houve o microencapsulamento do óleo essencial das microcápsulas mostradas na Figura 3, posto que apresentaram tamanho e forma distintas.

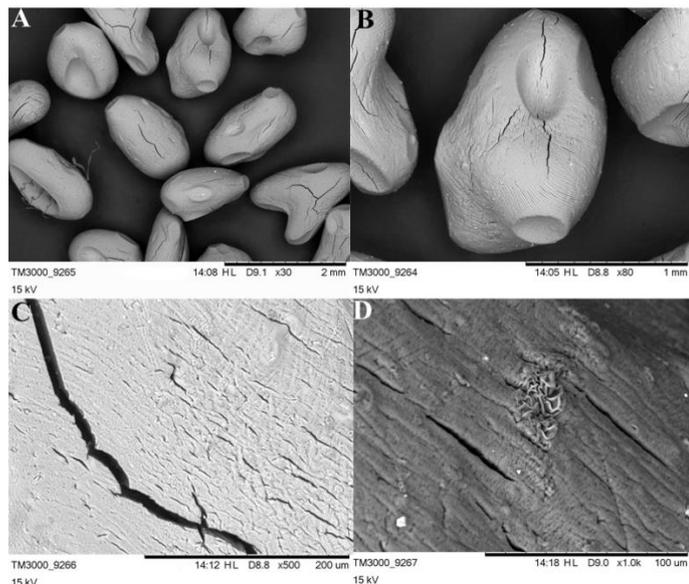


Figura 3: Aspectos morfológicos, obtidos por MEV da amostra controle com aumento de (A) 40x (B) 80x (C) 500x e (D) 1000x.

Estabilidade térmica

As curvas termogravimétricas (TG), Figura 4, mostram a perda de massa de cada amostra em função da temperatura.

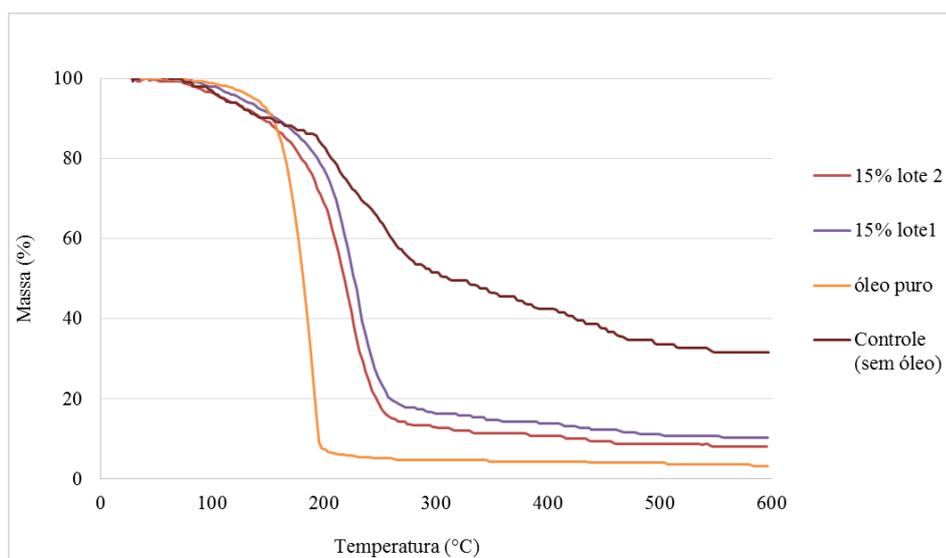


Figura 4: Curvas TG para as os dois lotes 15%, amostra controle e óleo essencial puro.

Na Tabela 2 são apresentados os estágios de temperaturas considerados relevantes para cada amostra.

Tabela 2: Pontos críticos considerados na TG.

Amostra	Temperatura (°C)	Limites Considerados (°C)	Perda de Massa (%)	Perda Total de massa (%)
Óleo puro	56	31 - 101	1,25	96,73
	174	101 - 272	94,08	
Controle (Sem óleo)	101	48 - 147	10,71	68,32
	232	147 - 331	41,55	
15% lote 1	99	54 - 140	7,27	89,80
	221	140 - 314	76,4	
15% lote 2	97	55 - 135	7,43	91,89
	215	135 - 306	79,06	

Pode-se observar que o óleo essencial de laranja puro apresenta duas etapas de decomposição térmica, uma entre 31 e 101°C, de apenas 1,25%, eliminação de umidade, e uma etapa de decomposição térmica que pode ser atribuída ao processo de volatilização e/ou decomposição completa entre 101 e 272°C. A perda de massa total foi de aproximadamente 97%, o resíduo (3%) pode ser devido a metais presentes (sais), sujeira no cadinho, entre outros.

A amostra controle, contendo apenas o alginato de sódio, apresentou três eventos de decomposição térmica. Um evento entre 48 e 147°C ($\Delta m = 10,71\%$) característico da eliminação de umidade, um segundo evento entre 147 e 331°C ($\Delta m = 41,55\%$), atribuído a decomposição de material carbonáceo e um terceiro evento observado na faixa de temperatura entre 331 e 600°C ($\Delta m = 26,77\%$). Soares et al. [18] mostram que o alginato de sódio apresenta basicamente quatro eventos de decomposição térmica: desidratação, após decomposição de material carbonáceo, seguida por formação e degradação de Na_2CO_3 , as últimas duas em temperaturas acima de 600°C. Dessa forma, os dois últimos eventos não foram apresentados neste trabalho em função da temperatura máxima usada de 600°C. A perda total de massa foi cerca de 70%.

As amostras dos dois lotes contendo 15% de óleo mostraram comportamento térmico semelhante, indicando a reprodutibilidade da metodologia. As amostras apresentaram perda de massa de aproximadamente 7% na faixa de 54 e 140°C, característica da eliminação de umidade, e após entre 135 e 314°C perda de massa de aproximadamente 77% relativa à decomposição do alginato de sódio juntamente com volatilização total do óleo essencial. A perda de massa total foi em torno de 80%.

O aumento da faixa de temperatura de decomposição das microcápsulas contendo o óleo essencial comparada ao óleo essencial puro, visto na Figura 4, aponta que o alginato aumentou a estabilidade térmica do óleo essencial.

Determinação do teor de óleo essencial microencapsulado

A avaliação quantitativa do composto D-Limoneno revelou a presença de 11,09% (v/m) de óleo essencial nas microcápsulas, na análise realizada cinco dias após o microencapsulamento. A análise realizada um mês depois da primeira, revelou um percentual de 1,30% (v/m). Sendo assim, pode-se verificar as microcápsulas liberaram aproximadamente 88,3% do óleo essencial presente em 30 dias.

Em estudo realizado por Müller [13], microcápsulas de alginato de sódio coacervadas e reticuladas com CaCl_2 e secas em estufa mantiveram o teor de óleo essencial retido após cinco meses. Já as microcápsulas de alginato de sódio coacervadas e reticuladas com CaCl_2 sem secagem, após 40 dias de armazenamento tiveram uma queda no teor em torno de 70%. Este resultado sugere que o processo de secagem é uma etapa importante e influencia na retenção do óleo essencial nas cápsulas. Dessa forma, pode-se inferir que a secagem realizada neste trabalho pode não ter sido eficiente. Outra questão importante a ser considerada é que na condição das microcápsulas desenvolvidas neste trabalho não houve como definir com certeza se o óleo encapsulado (11,09%) está no núcleo ou na superfície.

4. CONCLUSÕES

A técnica de microencapsulamento laboratorial mostrou-se efetiva e o processo de síntese simples, de fácil reprodução e de baixo custo. Entretanto as microcápsulas obtidas apresentaram cavidades na superfície, indicando a presença de óleo essencial na superfície. Pela análise termogravimétrica verificou-se o aumento da estabilidade termo-oxidativa do óleo pela presença da microcápsula. Sendo assim, a aplicação da técnica de encapsulamento contribuiu para aumentar sua estabilidade térmica, demonstrando viabilidade de uso das microcápsulas em diversas aplicações, como a aromatização. A determinação do teor de óleo essencial microencapsulado 5 e 35 dias após sua obtenção mostrou que as microcápsulas difundiram 88,3% do óleo essencial em 30 dias.

5. REFERÊNCIAS

- [1] J. M. A. Araújo, Química de Alimentos Teoria e Prática, UFV: Viçosa, 2ª ed, 1999.
- [2] A. C. A Santos, L. A. Serafini, E. Cassel, Estudos de processos de extração de óleos essenciais e bioflavonóides de frutas cítricas, Educs: Caxias do Sul, 2003.
- [3] H. R. Bizzo, A. M. C. Hovell, C. M. Rezende, *Quim. Nova*, 32 (2009), 588.
- [4] K. Rezzadori, S. Benedetti, E. R. Amante, *Food Bioprod Process*, 90 (2012), 606.
- [5] Y-X. Lv, S-P. Zhao, J-Y. Zhang, H. Zhang, Z-H. Xie, G-M. Cai, W-H. Jiang, *International Journal of Biological Macromolecules*, 50 (2012) 1144-1150.
- [6] P. B. Deasy, *Microencapsulation and related drug processes*. Marcel Dekker: New York, 1984.
- [7] S. Gouin, *Trends Food Sci Tech*, 15 (2004), 330.

- [8] J. Suave, E. C. Dall'agnol, A. P. T. Pezzin, D. A. K. Silva, M. M. Meier, V. Soldi, *Revista Saúde e Amb*, 7 (2006), 2.
- [9] M. S. Silva, D. S. Cocenza, N. F. S. Melo, R. Grillo, A. H. Rosa, L. F. Fraceto, *Quim. Nova*, 33 (2010), 1868.
- [10] H. C. B. De Paula, E. F. De Oliveira, F. O. M. S. Abreu, R. C. M. De Paula, S. M. Morais, M. M. C. Forte, *Polímeros*, 20 (2010), 112.
- [11] L. C. Marcuzzo, T. Rocha, L. Roldo, J. W. Kindlein, *Anais do 5º Workshop Design & Materiais*, Lorena, Brasil, 2010.
- [12] A. M. Chuah, T. Kuroiwa, I. Kobayashi, X. Zhang, M. Nakajima, *Colloid Surface A*, 351 (2009), 9.
- [13] P. S. Müller, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- [14] P. Pasqualim, T. A. Culpí, G. A. T Kaminski, M. T. Fin, D. G. B. Sasso, C. K. Costa, M. D. Miguel, G. M. Fujiwara, B.H. Rodrigues, S. M. W. Zanin, *Visão Acadêmica*, 11 (2010), 1.
- [15] M. R. Maróstica Júnior, G. M. Pastore, *Quím. Nova*, 30 (2007), 382.
- [16] Y. Qiao, B. J. Xie, Y. Zhang, Y. Zhang, G. Fan, X. L. Yao, S. Y. Pan, *Molecules*, 13 (2008), 1333.
- [17] A. E. D. Sousa, *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2011.
- [18] J. P. Soares, J. E. Santos, G. O. Chierice, E. T. G. Cavalheiro. *Eclét. Quím.* 29 (2004), 2.