



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

CAMILA PESSOA FARIAS

EMPREGO DE POLISSACARÍDEOS ALGINATO DE SÓDIO E GELATINA
NO PROCESSO DE ENCAPSULAMENTO E CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE
ÓLEO DE ALHO

FORTALEZA

2018

CAMILA PESSOA FARIAS

EMPREGO DE POLISSACARÍDEOS ALGINATO DE SÓDIO E GELATINA NO
PROCESSO DE ENCAPSULAMENTO E CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE ÓLEO
DE ALHO

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharela em Química com Habilitação Industrial.

Orientador Pedagógico: Prof^o. L.D. Francisco Belmino Romero.

Orientador Profissional: Prof^o. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- F238 Farias, Camila Pessoa.
Emprego de polissacarídeos alginato de sódio e gelatina no processo de encapsulamento e cinética de liberação de óleo de alho / Camila Pessoa Farias. – 2018.
49 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. L.D. Francisco Belmino Romero.
Coorientação: Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho.
1. Microcápsulas. 2. Polissacarídeos. 3. Liberação controlada. I. Título.

CDD 540

CAMILA PESSOA FARIAS

EMPREGO DE POLISSACARÍDEOS ALGINATO DE SÓDIO E GELATINA NO
PROCESSO DE ENCAPSULAMENTO E CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE ÓLEO
DE ALHO

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharela em Química com Habilitação Industrial.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof.º L.D. Francisco Belmino Romero (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof.º Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho (Orientador profissional)

Embrapa Agroindústria Tropical

Ma. Vanessa de Abreu Pereira (Examinadora)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus pais, Paulo e N3lia, dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus por sua infinita misericórdia.

Aos meus pais por sempre acreditarem em mim.

Ao professor Francisco Belmino por aceitar meu convite e pela excelente orientação.

Ao professor Men de Sá por prontamente me aceitar como orientanda e por toda a atenção que me foi dada durante o período de estágio.

À Vanessa por estar sempre disposta a ajudar e por aceitar participar da banca examinadora.

À minha amiga Pamella Hayana pela parceria durante tantos anos, apoio e incentivo.

Ao João Vyctor pela ajuda e amizade.

A todos os colegas e amigos adquiridos ao longo da graduação.

Ao professor Odair Pastor por me proporcionar grande crescimento acadêmico durante os três anos que fui da iniciação científica.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Funcionais Avançados do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia da Biomassa, no qual estagiei, por serem tão receptivos e prestativos, em especial a Lorena.

“Pensava que nós seguíamos caminhos já feitos, mas parece que não os há. O nosso ir faz o caminho.”

C. S. Lewis

RESUMO

Microencapsulação é uma técnica bastante usada que consiste no revestimento de substâncias através de um material capaz de envolver e proteger de condições ambientais, além de propiciar a liberação controlada de princípios ativos. As microcápsulas podem ser obtidas por diversas metodologias utilizando polissacarídeos para formar a matriz polimérica, a qual irá encapsular o agente ativo. O presente trabalho teve como finalidade produzir microcápsulas dos polissacarídeos alginato de sódio e gelatina para promover liberação controlada de óleo de alho. O método empregado foi o de gelificação iônica, o qual ocorre através da extrusão e gotejamento em uma solução de cloreto de cálcio. Foram utilizadas as seguintes técnicas para caracterizar o material: microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por dispersão de energia de raios X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e análise termogravimétrica. Foi determinado também teor de umidade, grau de intumescimento e rendimento das microcápsulas. Por fim, estudou-se a cinética de liberação do óleo de alho em meio ácido para simular o sistema gastro digestivo. Os resultados mostraram que os teores de umidade presentes nas microcápsulas foram entre 88,62% e 90,63% e apresentarem rendimento de encapsulação entre 41,72% e 57,63%. As microcápsulas que continham reticulante (ácido tânico) em sua formulação apresentaram grau de intumescimento menor quando comparada com as que não continham. As microcápsulas se mostraram estáveis termicamente e eficientes na liberação controlada de óleo de alho. Dessa forma, a microencapsulação foi eficaz por possibilitar a produção de um material que apresentou boas propriedades térmicas e estruturais bem como boa liberação controlada de óleo de alho.

Palavras-chave: Microcápsulas, Polissacarídeos, Liberação controlada.

ABSTRACT

Microencapsulation is a widely used technique which consists on the enclosing of substances by a material which covers and protects these substances from environmental conditions, while also allowing a controlled release of active agents. Microcapsules can be obtained through many methods, with the use of polysaccharides, in order to form the polymeric matrix, which will encapsulate the active agent. This work aimed the production of microcapsules from sodium alginate and gelatin polysaccharides in order to control the release of garlic oil. Ionic gelation, a method which is based on the extrusion and dripping in a calcium chloride solution, was employed. The following techniques were utilized in order to characterize the material: scanning electron microscopy, energy dispersive x-ray spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. Moisture content, intumescence level and microcapsules' yield were determined as well. Finally, garlic oil release kinetics in acidic environment (in order to simulate the gastrointestinal system) was studied. The results showed that the microcapsules' moisture content were of 88,62% and 90,63% and had a microencapsulation yield of 41,72% and 57,63%. The microcapsules with an incorporated crosslinker (tannic acid) in its formulation showed less intumescence when compared to the ones with no crosslinker. The produced microcapsules showed thermal stability and efficiency on the controlled release of garlic oil. Therefore, microencapsulation was effective to produce a material with good thermal and structural properties as well as a good controlled release of garlic oil.

Keywords: Microcapsules. Polysaccharides. Controlled release.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Microcápsulas.....	16
Figura 2: Etapas do processo de microencapsulação por coacervação.....	18
Figura 3: Funcionamento do spray drying.....	18
Figura 4: Preparação de microcápsulas pelo método gelificação iônica.....	19
Figura 5: Estrutura do alginato de sódio.....	20
Figura 6: Tripla hélice do colágeno.....	21
Figura 7: a – Estruturas químicas dos compostos encontrados nos dentes de alho, b – alho em pó, c – Óleo de alho.....	23
Figura 8: A, C e E - Microcápsulas úmidas; B, D e F - Microcápsulas liofilizadas.....	25
Figura 9: Micrografias das amostras a - sem ácido tânico; b - 0,5% de ácido tânico; c - 1% de ácido tânico; EDS d - amostra sem ácido tânico; e - 0,5% de ácido tânico; f - 1% de ácido tânico.....	37
Figura 10: Solução final da cinética de liberação microcápsulas contendo 1% de ácido tânico.....	40

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Grau de intumescimento das microcápsulas	30
Gráfico 2: FTIR a - Gelatina; b - Alginato; c - Óleo de alho.....	31
Gráfico 3: FTIR microcápsulas d - sem ácido tânico; e - 0,5% de ácido tânico; f - 1% de ácido tânico.....	32
Gráfico 4: TGA amostra sem ácido tânico	33
Gráfico 5: TGA amostra 0,5% ácido tânico	34
Gráfico 6: TGA amostra 1% ácido tânico	35
Gráfico 7: DSC das microcápsulas.....	36
Gráfico 8: Cinética de liberação de óleo de alho das microcápsulas sem ácido tânico..	38
Gráfico 9: Cinética de liberação de óleo de alho das microcápsulas 0,5% ácido tânico	39
Gráfico 10: Cinética de liberação de microcápsulas 1% ácido tânico.....	39
Gráfico 11: Espectro uv/vis ácido tânico.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Métodos e técnicas de encapsulação.....	17
Tabela 2: Aminoácidos (g) por 100g de gelatina pura.....	21
Tabela 3: Teor de umidade das microcápsulas	29
Tabela 4: Rendimento de encapsulação	29
Tabela 5: Grau de intumescimento das microcápsulas	30
Tabela 6: Valores de absorção no infravermelho para as microcápsulas.....	33
Tabela 7: Resultados do processo de degradação das amostras	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TGA	Análise termogravimétrica
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia de raios X
GI	Grau de intumescimento
pH	Potencial de hidrogênio
KBr	Brometo de potássio
CaCl ₂	Cloreto de cálcio

LISTA DE SÍMBOLOS

μL	Microlitro
cm	Centimetro
mL	Mililitro
mm	Milimetro
%	Porcento
kV	Quilovolt
m/v	Massa/volume
m/m	Massa/massa
g	Gramma
min	Minuto
s	Segundo
°C	Grau Celcius

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Microencapsulação	16
2.2 Técnicas de encapsulação	16
2.2.1 Coacervação (Separação de fases)	17
2.2.2 Spray Drying	18
2.2.3 Gelificação iônica (Extrusão)	19
2.3 Polissacarídeos	20
2.3.1 Alginato	20
2.3.2 Gelatina	21
2.4 Óleo de alho	22
2.5 Ácido Tânico	23
3 OBJETIVOS	24
3.1 OBJETIVO GERAL	24
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1. Formação das microcápsulas gelatina/alginato	25
4.2 Caracterização das microcápsulas	26
4.2.1 Teor de umidade	26
4.2.2 Rendimento de encapsulação (Y%)	26
4.2.3 Determinação do grau de intumescimento (%GI)	26
4.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	27
4.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	27
4.2.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	27
4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS)	27
4.2.8 Cinética de Liberação	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1 Teor de umidade	29
5.2 Rendimento de encapsulação	29
5.3 Determinação do grau de intumescimento (%GI)	30
5.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	31

5.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	33
5.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	36
5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS).....	36
5.8 Cinética de liberação do óleo de alho.....	38
6 CONCLUSÕES.....	42
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	43

1 INTRODUÇÃO

O encapsulamento tem tido grande relevância em diversos campos de aplicações, dentre eles a ciência de polímeros. A metodologia de obtenção das microcápsulas consiste no aprisionamento de uma substância dentro de um material encapsulante, o qual ajudou no desenvolvimento de diversas áreas, como a farmacêutica, alimentícia e agrícola. (DEVI *et al.*, 2017).

A microencapsulação tem se mostrado uma técnica bem sucedida na indústria por ter a capacidade de proteger substâncias que possuem sensibilidade quanto expostas à temperatura, luz, oxigênio e umidade (ROCHA; FÁVARO-TRINDADE; GROSSO, 2012).

Além de promover proteção, as microcápsulas podem proporcionar vantagens com relação à entrega e liberação de substâncias. Para desenvolver as microcápsulas são utilizados polímeros como meio de carregar a substância e protegê-la em ambientes biológicos, além de proporcionar aumento da eficiência e direcionar a locais corporais desejados (LAM; GAMBARI, 2014).

A gelatina é bastante usada na constituição de cápsulas utilizadas pela indústria farmacêutica. Um dos motivos de serem usadas é por se dissolverem em meio aquoso em temperaturas superiores a 30°C e com facilidade liberar substâncias no sistema digestivo, que possui condições de temperatura e pH favoráveis, além da presença enzimas digestivas (DUCONSEILLE *et al.*, 2015).

O alginato é geralmente utilizado do processo de microencapsulação por ser facilmente encontrado e não ser tóxico. Além disso, é um polissacarídeo natural, biocompatível e biodegradável (LOPES *et al.*, 2017).

O alho é um produto alimentício amplamente pesquisado e vendido tendo em vista seus benefícios à saúde. Desde a antiguidade o uso de alho para fins medicinais é conhecido por ser eficiente na cura de enfermidades diversas. Atualmente o alho é consumido por ser capaz de baixar níveis de colesterol no sangue, prevenir doenças cardiovasculares e dentre outras propriedades interessantes para a saúde humana (MAJEWSKI, 2014).

Diante desse cenário, a proposta deste trabalho foi produzir e caracterizar microcápsulas de óleo de alho utilizando uma matriz polimérica de gelatina/alginato, além de promover sua liberação controlada.

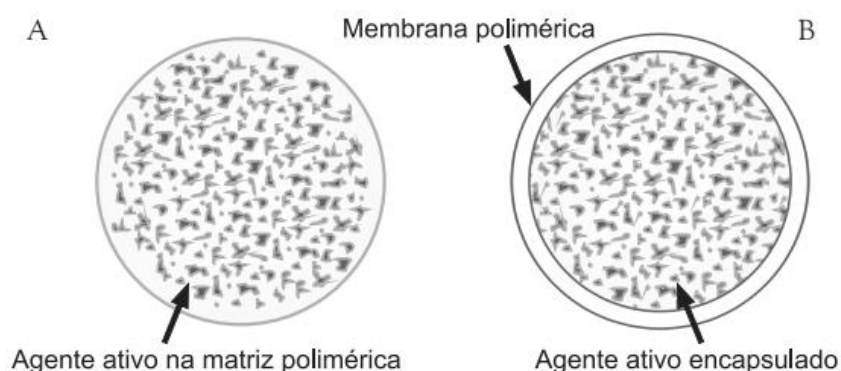
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Microencapsulação

Microencapsulação é um método no qual é possível revestir substâncias com um material que isola e protege do ambiente. Além de proteger, é possível promover a liberação controlada de drogas, sabores e dentre outras aplicações (ALVIM; GROSSO, 2010).

A ideia de microcápsula se iniciou com o conceito do modelo célula, no qual a membrana que cerca o citoplasma apresenta ao mesmo tempo funções de controlar entrada e saída de material celular, além de proteger. De maneira equivalente acontece com a microcápsula, em que um agente encapsulante atua como uma camada protetora isolando o agente ativo. A representação pode ser observada na figura abaixo (SUAVE, 2006).

Figura 1: Microcápsulas



Fonte: Suave (2006).

A microencapsulação otimiza a atividade do agente ativo e estende seu tempo de ação. Além disso, proporciona mecanismo capaz de converter líquidos em sólidos e altera propriedades coloidais e de superfície, a fim de proporcionar proteção e controlar a liberação de materiais encapsulados (NARSAIAH, 2012).

2.2 Técnicas de encapsulação

A literatura reporta uma grande variedade de técnicas que podem ser empregadas no processo de microencapsulação, é importante mencionar que a escolha da técnica a ser utilizada depende da aplicação que a microcápsula terá, do tamanho que se pretende

obter, bem como do mecanismo de liberação e propriedades físico-químicas. A Tabela 1 mostra os principais métodos e técnicas que são utilizados no processo de encapsulação (TRINDADE; PINHO; ROCHA, 2008).

Tabela 1: Métodos e técnicas de encapsulação

Métodos	Técnicas
Físicos	<i>Spray drying</i> , <i>spray cooling</i> , pulverização em banho térmico, leito fluidizado, extrusão centrífuga com múltiplos orifícios, co-cristalização e liofilização.
Químicos	Inclusão molecular e polimerização interfacial.
Físico-químicos	Coacervação ou separação de fases, emulsificação seguida de evaporação de solvente, pulverização em agente formador de reticulação e envolvimento lipossômico.

Fonte: Silva et al. (2015).

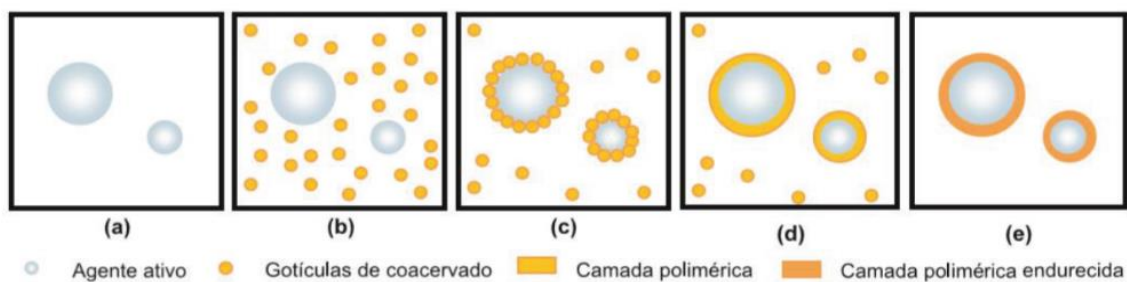
2.2.1 Coacervação (Separação de fases)

Coacervação se baseia no princípio de que uma fase líquida (rica em colóide) se separa de uma solução macromolecular devido a mudanças como de temperatura ou pH. A fase que se separou (rica em colóides) se apresenta na forma de pequenas gotas líquidas que virão a coalescer e, por conseguinte, gerando uma camada contínua que se deposita para formar a proteção da cápsula (AZEREDO, 2005).

Gomas e alguns dos polissacarídeos naturais como a pectina e alginato tem a característica de possuir carga negativa em uma vasta faixa de pH, enquanto a carga de proteínas está diretamente relacionada ao pH da solução. Dessa forma o pH é um elemento importante para ocorrer a complexação, visto que é necessário que as macromoléculas possuam cargas opostas (EGHBAL; CHOUDHARY, 2017).

A Figura 2 mostra o processo de microencapsulação através da técnica coacervação. Em (a) Ocorre a distribuição do agente ativo em solução de polímero; (b) Há a formação de gotículas de coacervado; (c) Acumulação das gotículas de coacervado ao redor dos núcleos que possui o princípio ativo; (d) Coalescência das gotículas de coacervado que resulta na origem de uma camada polimérica; (e) Endurecimento da camada polimérica (SILVA *et al.*, 2015).

Figura 2: Etapas do processo de microencapsulação por coacervação



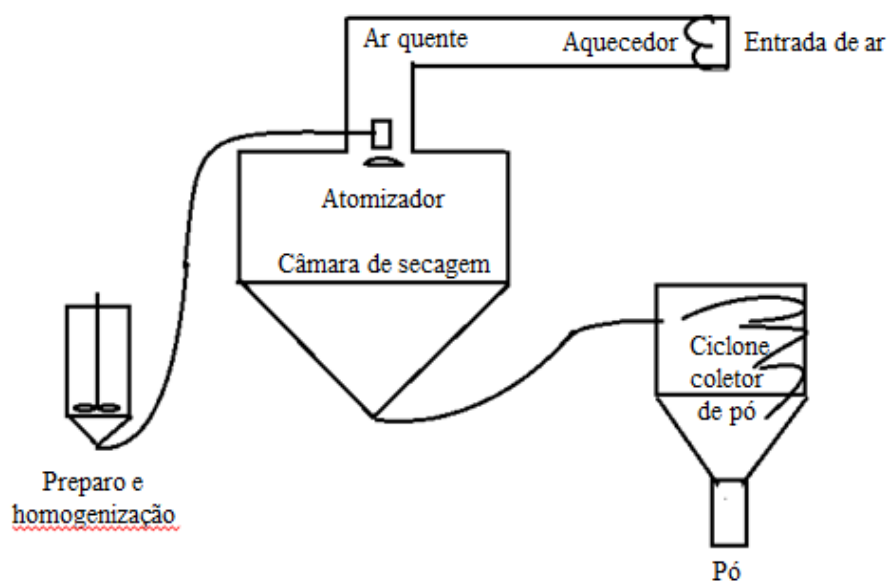
Fonte: Silva et al. (2015).

2.2.2 Spray Drying

Spray Drying se refere à conversão de líquidos em pós em que é possível produzir partículas com tamanho e morfologia desejados e, além disso, é capaz de encapsular agentes ativos (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

A técnica spray drying se baseia na conversão de um produto no estado fluido para o sólido (pó) em uma câmara de secagem, na qual há o contato de gotículas de material com ar quente, ou outro gás aquecido. O funcionamento da técnica spray drying é mostrado na Figura 3 e abrange principalmente quatro etapas: preparo, homogeneização e pulverização de uma solução seguida de secagem (CARMO; FERNANDES; BORGES, 2015).

Figura 3: Funcionamento do spray drying



Fonte: elaborada pela autora.

2.2.3 Gelificação iônica (Extrusão)

Pelo processo de gelificação iônica é possível obter estruturas tridimensionais de géis com elevado teor de água a partir de uma solução contendo polissacarídeo aniônico gotejada em solução iônica adequada (AGUILAR *et al.*, 2015).

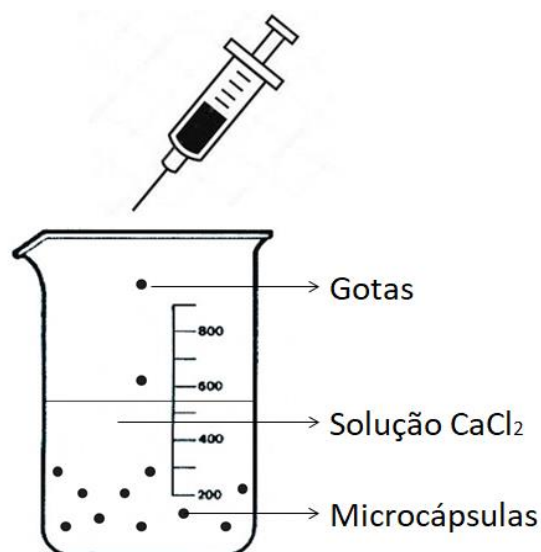
A técnica consiste na gelificação ionotrópica do alginato e se baseia na introdução do agente encapsulate em uma solução de alginato de sódio, em seguida a mistura passa por extrusão e gotejamento em uma solução de cloreto de cálcio (SILVA *et al.*, 2003).

Quando em pequena escala, geralmente utilizam-se seringa e agulha para a liberação de partículas de gel. Ocorre da seguinte forma: a solução que se deseja encapsular é colocada na seringa e com a ajuda de uma agulha é liberada. Vale ressaltar que os tamanhos das microcápsulas dependem do diâmetro da agulha, taxa de fluxo e viscosidade da solução (BUREY *et al.*, 2008).

Uma grande vantagem ao se utilizar a técnica gelificação iônica é o não uso de solventes orgânicos, por empregar polímeros naturais que são oriundos de fontes naturais (PATIL *et al.*, 2010).

A Figura 4 apresenta o processo de preparação de microcápsulas através do método gelificação iônica, na qual é gotejada a emulsão em uma solução de CaCl_2 .

Figura 4: Preparação de microcápsulas pelo método gelificação iônica



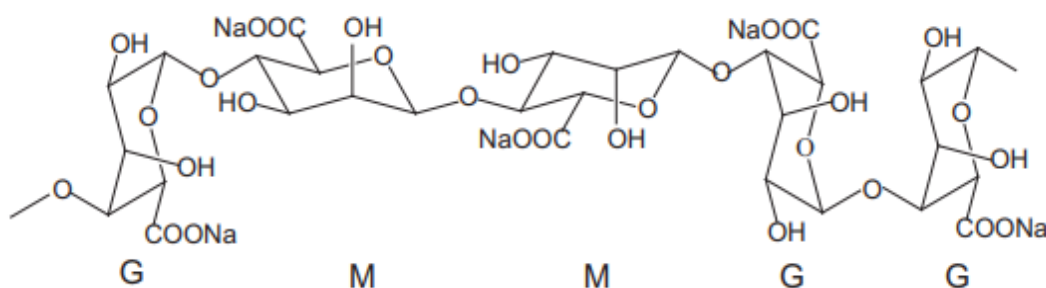
Fonte: elaborada pela autora.

2.3 Polissacarídeos

2.3.1 Alginato

O alginato de sódio é uma macromolécula natural oriunda de algas marrons, também pode ser obtido a partir de bactérias como *Azotobacter* e *Pseudomonas*. É um polímero formado por monômeros de ácido manurônico (bloco M) e ácido gulurônico (bloco G) organizados com um padrão irregular, como ilustra a figura 5 (DEKAMIN *et al.*, 2016; YANG; XIE; HE, 2010).

Figura 5: Estrutura do alginato de sódio



Fonte: Yang, Xie e He (2011).

Conhecido por ser um polímero natural que apresenta preço acessível e fácil de ser encontrado, o alginato, além de ser biodegradável, não tóxico. Outro fator que viabiliza o uso desse polímero é o fato de não precisar de solventes orgânicos e temperaturas elevadas no processo de formação de partículas (FUJIWARA *et al.*, 2010).

Alginato de sódio é utilizado como agente gelificante devido sua tendência de formar géis quando em contato com cátions que possuem valência 2+, como o cálcio. A gelificação do alginato de sódio com cátions de cálcio é relatada pelo modelo “caixa de ovo”, no qual o cálcio interage com o ácido α -L-gulurônico (G) levando a origem do gel alginato de cálcio (FU *et al.*, 2011).

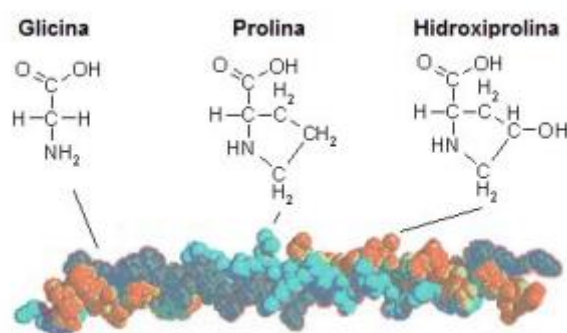
O alginato possui diversas aplicações comerciais, como na indústria de alimentos e bebidas onde são utilizados como estabilizantes e espessantes para uma variedade de alimentos, sendo alguns deles: geleia, sorvetes e achocolatado. A indústria farmacêutica também faz uso do polímero principalmente para uso em material de impressão dental, comprimidos e curativo para ferida (GOH; HENG; CHAN, 2011).

2.3.2 Gelatina

A gelatina é um composto proveniente da hidrólise do colágeno, que é o principal componente de ossos, cartilagens e peles de animais. A estrutura do colágeno é formada pela união de três cadeias formando uma tripla hélice, a qual é composta por uma sequência Glicina-X-Y, onde X e Y são referentes à prolina e hidroxiprolina, respectivamente (GOMEZ-GUILLEN *et al.*, 2011).

A Figura 6 mostra a estrutura do colágeno, o qual é formado pela tripla hélice composta de glicina, prolina e hidroxiprolina.

Figura 6: Tripla hélice do colágeno



Fonte: Knupp e Squire (2003).

O colágeno pode ser convertido em gelatina através da ruptura de algumas ligações peptídicas, essa ruptura é responsável pela desorganização e mudança conformacional da cadeia, resultando na transformação do colágeno em gelatina (VIDAL, 2016).

A Tabela abaixo apresenta os principais aminoácidos encontrados na gelatina; é possível observar que a Glicina, Hidroxiprolina e Prolina representam mais da metade do conteúdo total.

Tabela 2: Aminoácidos (g) por 100g de gelatina pura

Aminoácidos	Conteúdo	Aminoácidos	Conteúdo	Aminoácidos	Conteúdo
Alanina	11,3	Prolina	15,2	Metionina	0,6
Arginina	9,0	Hidroxiprolina	13,3	Fenilalanina	2,5
Ácido aminosuccínico	6,7	Hidroxilisina	0,8	Serina	3,7
Ácido glutâmico	11,6	Isoleucina	1,6	Treonina	2,4

Glicina	27,2	Leucina	3,5	Tirosina	0,2
Histidina	0,7	Lisina	4,4	Valina	2,8

Fonte: Vogler Ingredientes Ltda (2011).

É possível encontrar dois tipos de gelatinas (A e B). O tipo A possui carga positiva quando o pH está abaixo de 8 e o tipo B é carregado negativamente quando em pH superior a 5 (KIM *et al.*, 2006).

A gelatina tem propriedade de estabilizante de superfícies por meio da formação de filme, essa característica é responsável por proteger uma fase dispersa em um determinado meio. Dessa forma, a gelatina é importante para a estabilização de espumas e emulsões, além de reduzir a tensão superficial de sistemas aquosos (VOGLER INGREDIENTES LTDA, 2011).

2.4 Óleo de alho

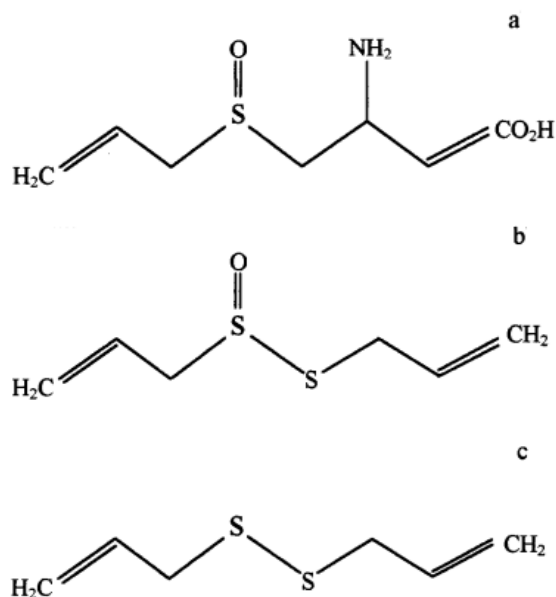
O alho gerou muito interesse ao longo da história humana como um medicamento. Uma grande variedade de microrganismos (bactérias, fungos, protozoários e vírus) tem apresentado sensibilidade a preparações de alho esmagadas. Além disso, o alho é relatado na literatura como redutor de lipídios no sangue e por possuir efeitos anticancerígenos (ANKRI; MIRELMAN, 1999).

A ingestão de alho auxilia o metabolismo da gordura, reduzindo os níveis de colesterol. Dessa forma, é capaz de aumentar o HDL e diminuir o LDL e triglicerídeos. Atualmente vem sendo descobertas substâncias contidas no alho que atuam como oxidante e que apresentam atividade antitumoral (MAJEWSKI, 2014).

O óleo essencial de alho é obtido através de destilação a vapor de alho. Dentes de alho são moídos em água e destilados a quente ou extraídos em solvente, como o hexano, para obter a fase oleosa. Os compostos encontrados em maior quantidade no óleo de alho são: alil sulfureto, dialil dissulfureto, dialil trissulfureto, vinylidithiins e ajoene, gerados pela reação da enzima allinase com alliin. Aqueles que apresentam solubilidade em água são eliminados durante o processo e, desta maneira, a alicina (principal agente antimicrobiano ativo contido no alho), gerada através do esmagamento dos dentes de alho, não está presente no óleo (AMAGASE; PETESCH; MATSUURA, 2001; VISANI *et al.*, 2017; O’GARA; HILL, MASLIN, 2000).

Encontram-se várias composições contendo alho, a maioria apresenta alho em pó ou óleo de alho, conforme mostra a Figura 7.

Figura 7: a – Estruturas químicas dos compostos encontrados nos dentes de alho, b – alho em pó, c – Óleo de alho



Fonte: Adaptado de O’Gara, Hill e Maslin (2000).

2.5 Ácido Tânico

De acordo com a literatura, agentes reticulantes são utilizados para aumentar propriedades como, por exemplo, resistência à água, coesão, rigidez, resistência e permeabilidade; isso acontece, pois agentes reticulantes possuem a capacidade de formar ligações cruzadas. Os agentes reticulantes mais comuns são: glutaraldeído, gliceraldeído, formaldeído, gossipol, ácido tânico e ácido lático (BASTIOLI, 2005).

O ácido tânico natural (TA), é obtido através da hidrólise do tanino, que é sintetizado pelas plantas. O TA apresenta vantagem por ser facilmente encontrado na natureza, possuir baixo custo, ser um material facilmente degradado por bactérias presentes no solo, além de ser seguro para ingestão humana (SHIN *et al.*, 2018)

O ácido tânico possui atividade antibacteriana, anti-enzimáticas e adstringentes e é usado na formulação de remédios para tratar diarreia. Contudo, seu uso deve ser em quantidades pequenas, pois pode atrapalhar a absorção de ferro no organismo. O ácido tânico também é usado no combate de úlceras de pele, feridas e dor de dente (AELENEI *et al.*, 2009).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Encapsular óleo de alho em matriz polimérica de alginato/gelatina por meio de gelificação iônica e promover sua liberação controlada.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o óleo de alho, gelatina e alginato por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Preparar microcápsulas de gelatina/alginato contendo óleo de alho através do processo de gelificação iônica;
- Determinar rendimento, teor de umidade e grau de intumescimento das microcápsulas;
- Caracterizar as microcápsulas termicamente, morfológicamente e estruturalmente;
- Analisar as cinéticas de liberação do óleo de alho em microcápsulas de gelatina/alginato em tampão pH 4.

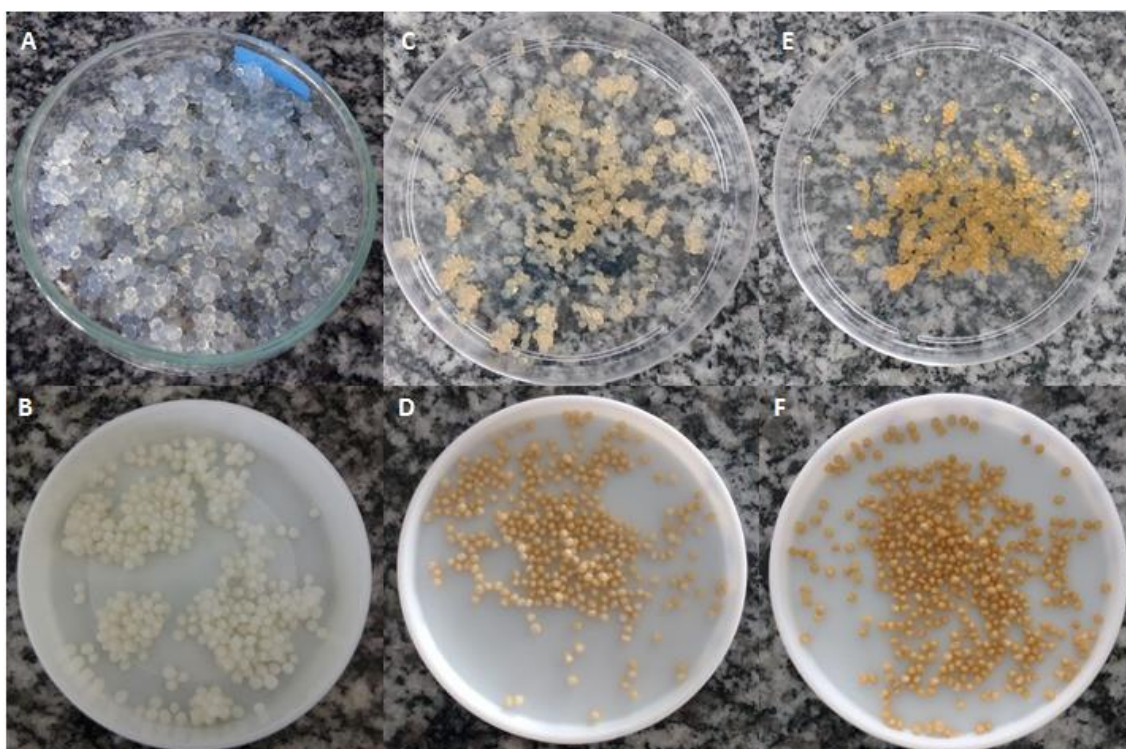
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Formação das microcápsulas gelatina/alginato

Foi preparada 200 mL de uma emulsão contendo 4% (m/v) de gelatina comercial de origem bovina, 4% (m/v) de alginato de sódio comercial, 20 μ L de span (emulsificante) e 10 μ L de óleo de alho Sigma-Aldrich em agitação constante por 30 minutos com barra magnética. A emulsão foi degaseificada até as bolhas desaparecerem totalmente, com o auxílio de bomba de vácuo. Em seguida, a emulsão preparada foi gotejada lentamente, com auxílio de uma seringa, a uma distância de aproximadamente 10 cm, contendo agulha com 0,8 mm de diâmetro, em 100 mL de solução de cloreto de cálcio 0,4% (m/v) sob agitação constante. Logo após, as microcápsulas foram levadas ao dessecador durante uma semana e, posteriormente, parte foi liofilizada e parte armazenada (Figura 9 A e B).

Realizaram-se novas preparações de microcápsulas seguindo o mesmo protocolo acima com a diferença que se adicionaram, em relação a massa de alginato de sódio, 0,5% e 1% (m/m) de Ácido Tânico Sigma-Aldrich, ou seja, 0,0195g e 0,0395g do reagente. Figuras 9 C e D; E e F, respectivamente.

Figura 8: A, C e E - Microcápsulas úmidas; B, D e F - Microcápsulas liofilizadas.



Fonte: elaborado pela autora.

4.2 Caracterização das microcápsulas

4.2.1 Teor de umidade

O teor de umidade das microcápsulas foi determinado através do medidor de umidade Marte modelo ID 50, o qual possui fonte de calor infravermelho. As microcápsulas úmidas foram colocadas (cerca de 1g) no equipamento no modo automático e com os seguintes parâmetros: 100°C/0,01%/30s. O medidor de umidade apresentou a massa inicial, massa final e teor de umidade presente nas microcápsulas.

4.2.2 Rendimento de encapsulação (Y%)

O rendimento de encapsulação (Y%) foi calculado a partir do peso da emulsão a ser encapsulada e das microcápsulas obtidas.

O rendimento foi calculado através da equação 1 (BENAVIDES *et al.*, 2016).

Equação 1: Rendimento de encapsulação

$$Y(\%) = (M_{mc} / M_{em}) \times 100$$

Onde:

M_{mc} = Peso das microesferas obtidas.

M_{em} = Peso da emulsão utilizada.

4.2.3 Determinação do grau de intumescimento (%GI)

As microcápsulas liofilizadas foram colocadas em um béquer contendo 5 mL de tampão pH 4 e incubadas a 37°C. Em determinados intervalos de tempo as microcápsulas foram retiradas, secas com papel filtro e pesadas. O teste foi feito em duplicata.

O grau de intumescimento foi calculado através da Equação 2 (AOUADA *et al.*, 2009)

Equação 2: Determinação do %GI

$$\%GI = (M_T - M_0) / M_0 \times 100$$

Onde:

M_0 = Massa no tempo 0

M_T = Massa no tempo T

4.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises no Infravermelho foram realizadas em pastilhas de KBr, utilizando o espectrômetro Varian 600-IR, com o intuito de observar as bandas de absorção características das microcápsulas e dos reagentes utilizados. O intervalo de frequência foi de 400 a 4000 cm^{-1} .

4.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

Análises termogravimétricas foram realizadas visando avaliar as variações de massa em função da temperatura, para isso utilizou-se microcápsulas liofilizadas e maceradas. As análises foram efetuadas em um analisador termogravimétrico Perkin Elmer, modelo STA-6000 sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 5°C/min, numa faixa de temperatura de 25 a 500°C.

4.2.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises foram efetuadas utilizando um equipamento TA Instruments, Q20 DSC. Os termogramas foram obtidos com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, com fluxo de 50 mL/min e na faixa de temperatura de 25 a 207 °C, sob atmosfera de nitrogênio. As amostras utilizadas foram liofilizadas e maceradas.

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/Espectroscopia por Dispersão de

Energia de Raios X (EDS)

Foi utilizado Microscópio Eletrônico de Varredura Hitachi TM-3000, sem metalização, com aceleração de voltagem variável de 15kV e tempo de aquisição de 30s. As amostras utilizadas foram liofilizadas e maceradas.

4.2.8 Cinética de Liberação

As microcápsulas foram encubadas a 37°C sob agitação de 80 rpm e acompanhou-se a liberação do óleo de alho. Alíquotas de 3 mL foram retiradas em determinados intervalos de tempo e suas absorbâncias foram medidas em um espectrômetro Shimadzo UV-2450. A absorbância foi plotada versus o tempo, obtendo-se curvas cinéticas de liberação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Teor de umidade

Para realizar a análise colocaram-se as microcápsulas úmidas no equipamento e a amostra foi seca até que não houvesse mais variação de peso. O equipamento forneceu massa inicial, massa final e teor de umidade das microcápsulas, os quais foram apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Teor de umidade das microcápsulas

Amostra	Massa inicial	Massa final	Teor de umidade
Sem ácido tânico	1,218g	0,139g	88,62%
0,5% de ácido tânico	1,133g	0,107g	90,46%
1% de ácido tânico	1,140g	0,106g	90,63%

Fonte: elaborada pela autora.

Os teores de umidade das microcápsulas de alginato de sódio e gelatina variaram entre 88,62% e 90,63% do peso total das microcápsulas. Valores altos como os que foram obtidos são esperados para matrizes desenvolvidas com polissacarídeos, por apresentarem alta capacidade de retenção de água. Mukai-Corrêa *et al.* (2005) apresentaram resultados semelhantes, nos quais obtiveram valores de umidade maiores que 90% para microcápsulas obtidas a partir de gelificação iônica.

5.2 Rendimento de encapsulação

A Tabela 4 apresenta os rendimentos de encapsulação, os quais foram relativamente baixos devido à elevada viscosidade da emulsão. Houve perda significativa no momento de colocar na seringa e do gotejamento, devido ao fato de que ao empurrar o êmbolo da seringa ocorria vazamento de emulsão. Segundo Benavides *et al.* (2016) valores de rendimento de encapsulação através do método gelificação iônica foram em torno de 60%.

Tabela 4: Rendimento de encapsulação

Amostra	Massa inicial	Massa final	Rendimento
Sem ácido tânico	11,6437g	4,8576g	41,72%

0,5% de ácido tânico	39,9563g	23,1469g	57,63%
1% de ácido tânico	51,8631g	26,7830g	51,64%

Fonte: elaborada pela autora.

5.3 Determinação do grau de intumescimento (%GI)

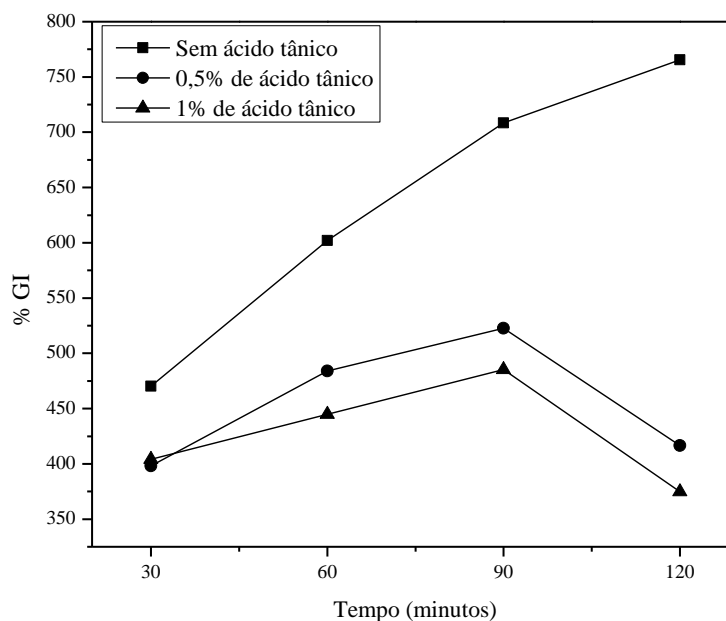
A Tabela 5 apresenta os resultados referentes ao grau de intumescimento das microcápsulas obtidas. A partir disso, plotou-se o Gráfico 1.

Tabela 5: Grau de intumescimento das microcápsulas

Amostra	%GI 30 min	%GI 60 min	%GI 90 min	%GI 120 min
Sem ácido tânico	470,34 σ : 18,30	602,07 σ : 57,05	708,36 σ : 12,25	765,5 σ : 21,71
0,5% de ácido tânico	398,24 σ : 53,4	484,05 σ : 92,94	522,8 σ : 12	416,64 σ : 133,63
1% ácido de tânico	404,25 σ : 37,71	444,83 σ : 80,44	485,20 σ : 7,44	374,85 σ : 26,85

Fonte: elaborada pela autora.

Gráfico 1: Grau de intumescimento das microcápsulas



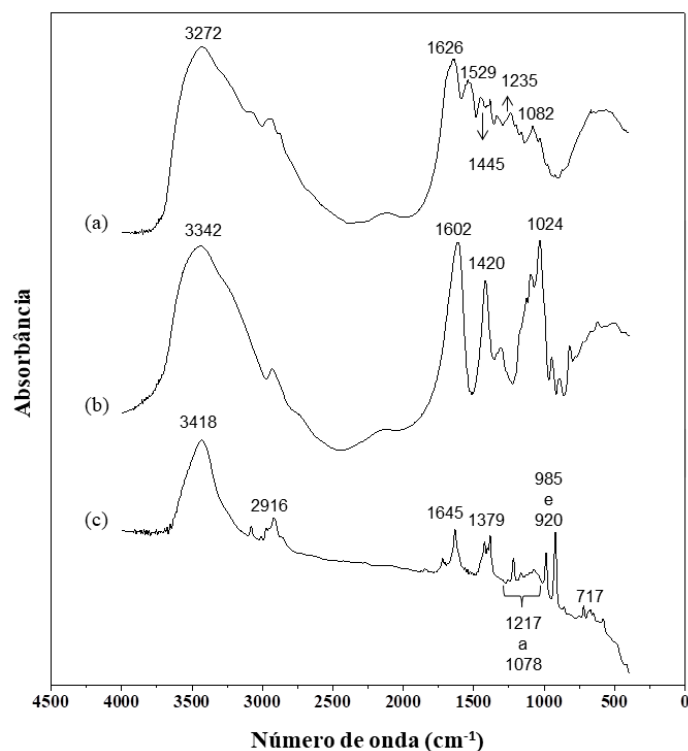
Fonte: elaborado pela autora

O Gráfico 1 apresenta resultados de grau de intumescimento das microcápsulas sem e com ácido tânico utilizado como agente reticulante. Foi possível observar que microcápsulas contendo reticulante obtiveram menor grau de intumescimento quando comparada com a amostra sem ácido tânico. Esse resultado é coerente, pois o ácido tânico foi capaz de alterar a permeabilidade das microcápsulas.

5.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O Gráfico 2 apresenta os espectros FTIR para os precursores utilizados na formação das microcapsulas, que são: gelatina, alginato e óleo de alho.

Gráfico 2: FTIR a - Gelatina; b - Alginato; c - Óleo de alho.



Fonte: elaborado pela autora.

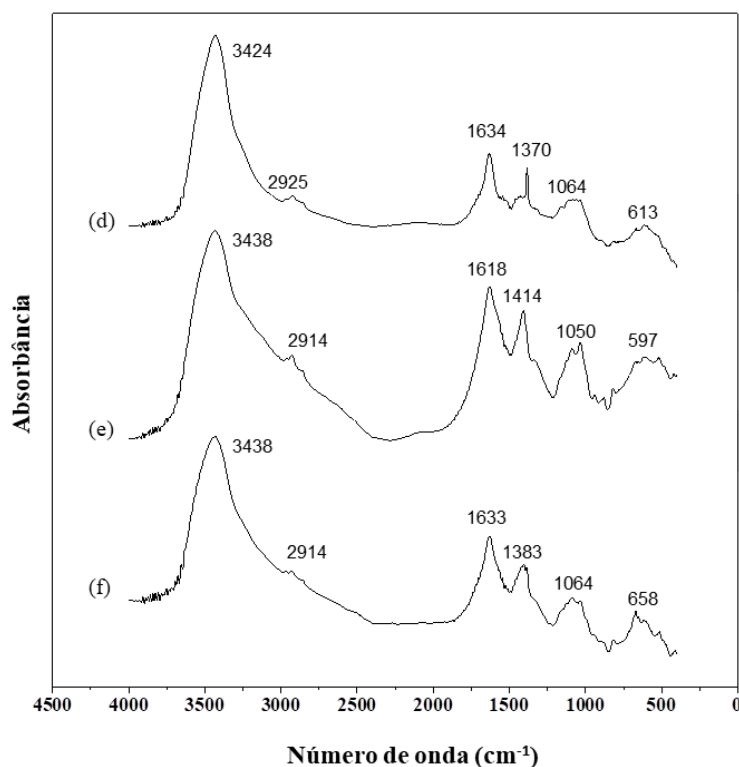
O Gráfico 2 A mostra o espectro da gelatina bovina comercial, no qual apresenta bandas nas seguintes regiões de 3272 cm⁻¹ referente ao grupo OH, em 1626 cm⁻¹ e 1529 cm⁻¹ atribuídas a vibrações de amida I e amida II, respectivamente. Em 1445 cm⁻¹ observa-se vibrações dos anéis pirrolidínicos de prolina e hidroxiprolina, 1235 cm⁻¹ vibrações da amida III e em 1082 cm⁻¹ tem-se deformação C-N ou N-H (PRESTES et al., 2013).

No alginato de sódio, Gráfico 2 B, mostram-se bandas em 3342 cm^{-1} representando o grupo hidroxila, em 1602 cm^{-1} referente a carbonila e as bandas 1420 cm^{-1} e 1024 cm^{-1} atribuídas aos grupos carboxilato e carboxila, respectivamente (SOLANKI; SHAH, 2015).

O espectro do óleo de alho, mostrado no Gráfico 2 C, apresenta bandas na região de 2916 cm^{-1} devido a ligação C-H e CH_2 , em 1645 cm^{-1} referente a ligações C-C, em torno de 1379 cm^{-1} relacionado aos grupos CH_2 e CH_3 . As bandas de 1217 cm^{-1} a 1078 cm^{-1} foram atribuídas ao metileno e CH_2 do grupo vinilo. Na região de 985 cm^{-1} e 920 cm^{-1} as bandas são referentes ao CH_2 do grupo vinil e em aproximadamente 717 cm^{-1} tem-se uma faixa relacionada à ligação C-S (VISANI *et al.*, 2017).

O Gráfico 3 apresenta os espectros das microcápsulas de gelatina/alginate sem e com ácido tânico em sua composição, os espectros obtidos são similares. A literatura reporta resultados de FTIR para microcápsulas de gelatina/alginate semelhantes aos obtidos no Gráfico 3, as quais são apresentados na Tabela 6 (Lopes *et al.*, 2017).

Gráfico 3: FTIR microcápsulas d - sem ácido tânico; e - 0,5% de ácido tânico; f - 1% de ácido tânico.



Fonte: elaborado pela autora.

Tabela 6: Valores de absorção no infravermelho para as microcápsulas

	Sem ácido tânico	0,5% de ácido tânico	1% de ácido tânico	Correspondência
Banda 1	3424	3438	3438	O-H
Banda 2	1634	1618	1633	CONH ₂ (C = O)
Banda 3	1370	1414	1383	COO-
Banda 4	1064	1050	1064	C-O

Fonte: elaborada pela autora.

5.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

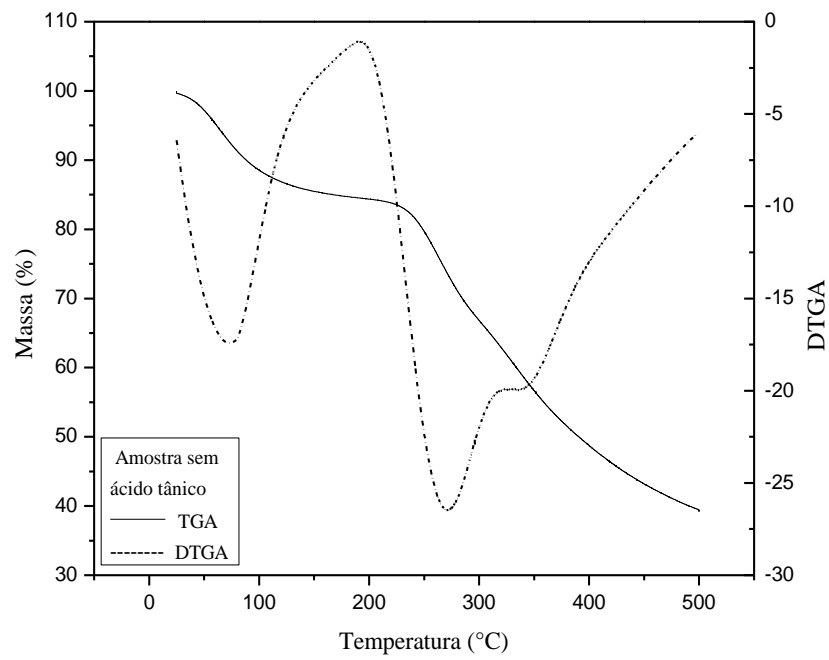
Não foi encontrado na literatura análise termogravimétrica para microcápsulas de gelatina e alginato, porém encontrou-se do alginato e gelatina separadamente.

Segundo a literatura, para a gelatina há dois eventos térmicos. Evento 1 (temperaturas inferiores a 250°C) relacionada com a perda de água, evento 2 (acima de 250°C) relacionado a degradação das ligações peptídicas (FRAZIER, S.; ADAY, A.; SRUBAR, W, 2018).

Para o alginato de sódio ocorrem dois eventos térmicos. Evento 1 (temperaturas inferiores a 125°C) relacionado a perda de água, e evento 2 (entre 200-250°C) relacionada a degradação da amostra, resultando em água, gás metano e dióxido de carbono (SALISU *et al.*, 2015).

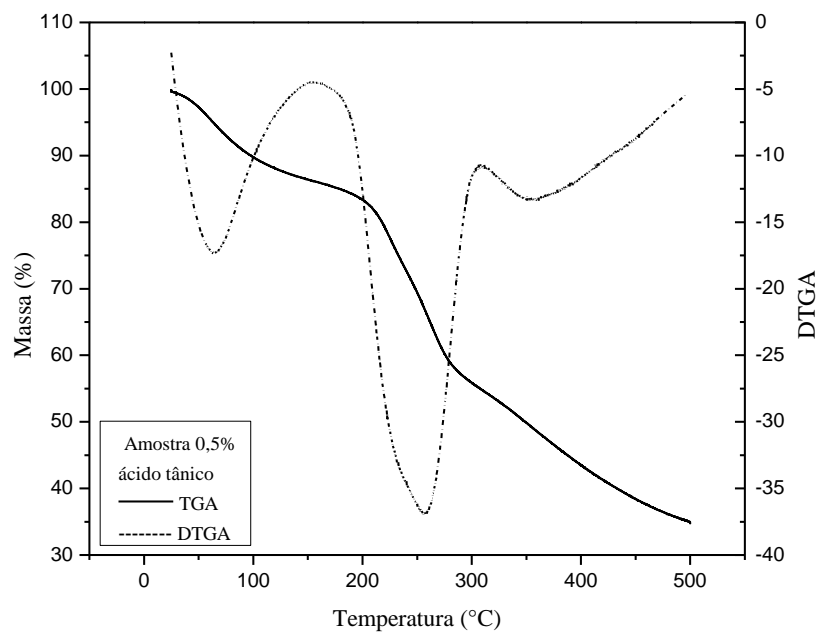
Os Gráficos 4, 5 e 6 apresentam os termogramas das amostras sem ácido tânico, 0,5% ácido tânico e 1% ácido tânico, respectivamente. Enquanto a Tabela 7 apresenta as temperaturas nas quais os eventos aconteceram, que são semelhantes ao da gelatina e alginato de sódio encontrados na literatura.

Gráfico 4: TGA amostra sem ácido tânico



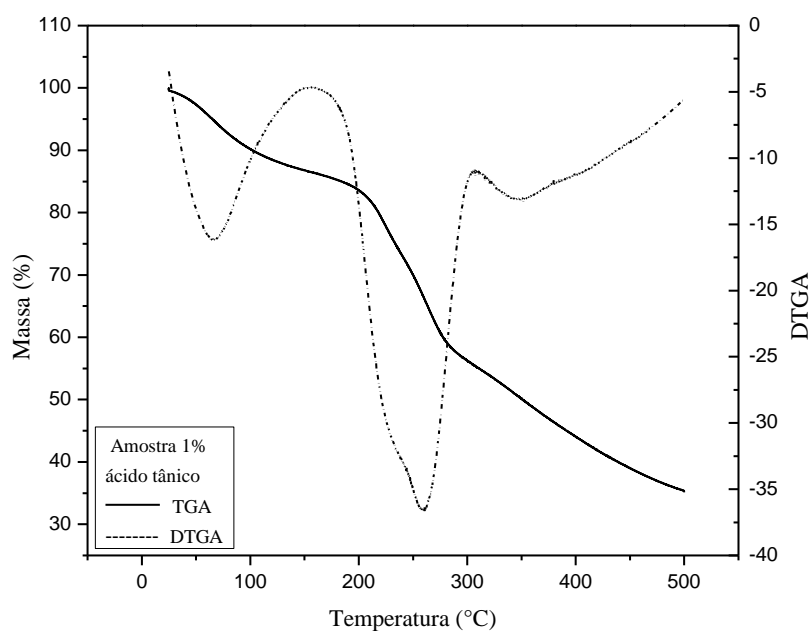
Fonte: Autora

Gráfico 5: TGA amostra 0,5% ácido tânico



Fonte: Autora

Gráfico 6: TGA amostra 1% ácido tânico



Fonte: Autora

A análise termogravimétrica foi utilizada para entender a estabilidade térmica das microcápsulas. Pode-se constatar que a temperatura de degradação das microcápsulas que contém apenas gelatina e alginato possui temperatura de degradação bem maior ($272,92^{\circ}\text{C}$) do que as microcápsulas de gelatina e alginato contendo ácido tânico ($258,52^{\circ}\text{C}$ e $259,19^{\circ}\text{C}$), ou seja, são mais estáveis termicamente. A degradação térmica de polímeros ocorre devido exposição a temperaturas elevadas podendo apresentar rupturas de ligações químicas, resultando em diminuição da massa molar (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

Tabela 7: Resultados do processo de degradação das amostras

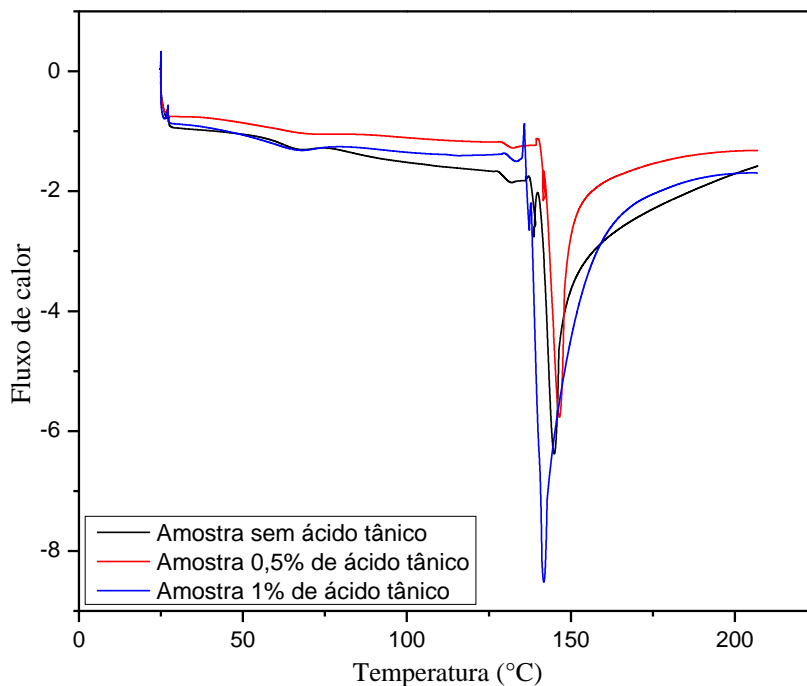
Amostra	Temperatura Aproximada ($^{\circ}\text{C}$)			Resíduo (%)
	1° evento	2° evento	3° evento	
Sem ácido tânico	73	273	343	39,5
0,5% ácido tânico	64	258	355	34,7
1% ácido tânico	67	259	350	35,4

Fonte: elaborada pela autora.

5.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O Gráfico 7 apresenta as curvas de DSC para as amostras de microcápsulas. Foi possível observar um pico endotérmico 67°C e outro entre 142°C e 144°C.

Gráfico 7: DSC das microcápsulas



Fonte: elaborado pela autora.

Não foi encontrado na literatura análise de DSC para microcápsulas de gelatina e alginato, porém encontrou-se de alginato de sódio e filmes de gelatina separadamente.

O DSC dos filmes de gelatina apresentaram um pico endotérmico em aproximadamente 66,2°C, valor próximo ao apresentado no Gráfico 7 (67°C). Este pico pode ser relacionado a perda de água do material.

O DSC referente ao alginato de sódio apresenta um pico endotérmico em aproximadamente 164°C, valor distante em relação ao exibido no Gráfico 7, que apresentou picos exotérmicos entre 142°C e 144°C (HELMİYATI; APRILLIZA. M., 2017).

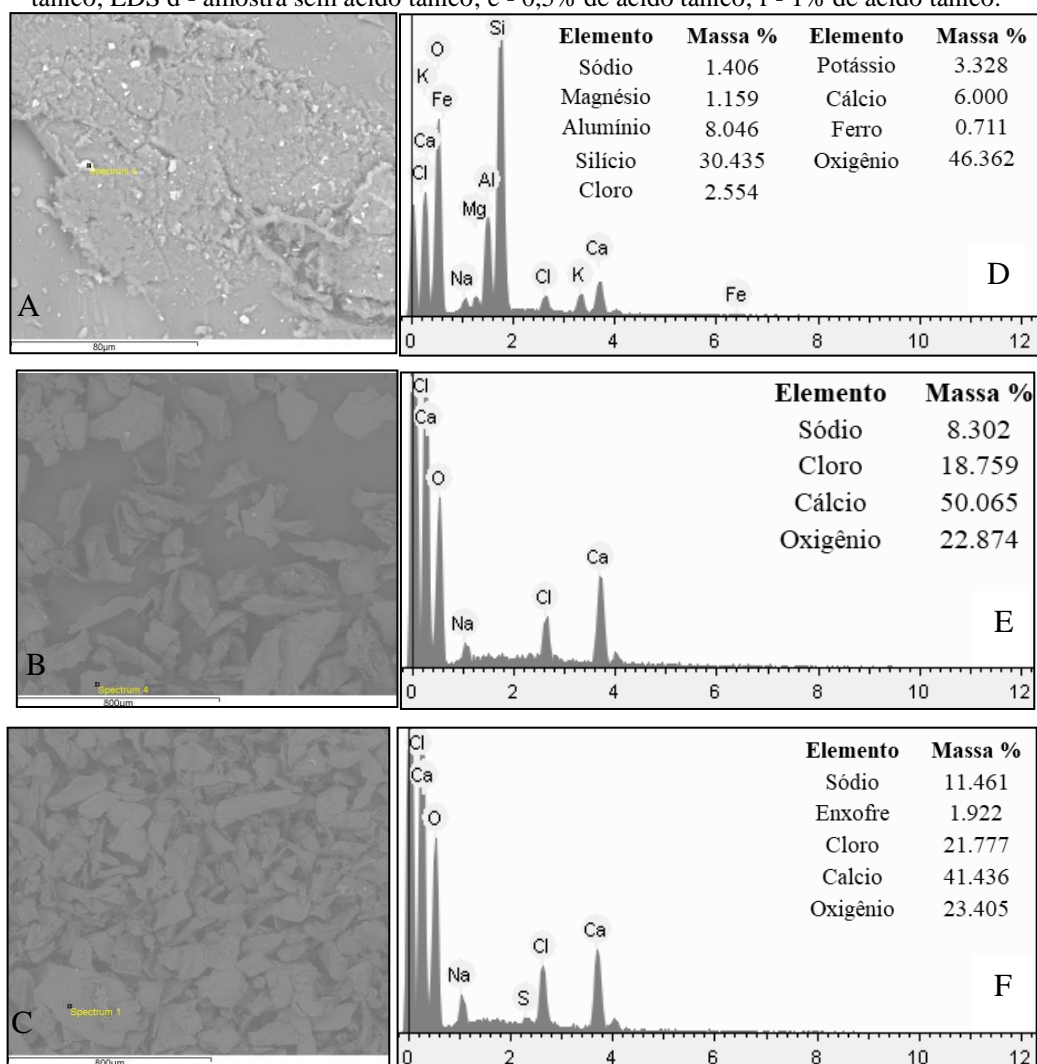
5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS)

A Figura 9 (A, B e C) apresenta as micrografias das microcápsulas após serem maceradas. Constatou-se que as microcápsulas apresentaram aspecto disforme.

A homogeneidade das microcápsulas e a identificação de íons foram analisadas por EDS (Figura 9 D, E e F). De acordo com a literatura, o alho apresenta os seguintes íons em sua composição: Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr e Zn (HACISEFEROĞULLARI *et al.*, 2004).

A Figura 9 D apresenta muitos dos íons presente no alho, indicando a presença do óleo de alho encapsulado. Entretanto, a Figura 9 E e F não apresenta os íons esperados, provavelmente devido a uma má homogeneização do óleo de alho.

Figura 9: Micrografias das amostras a - sem ácido tânico; b - 0,5% de ácido tânico; c - 1% de ácido tânico; EDS d - amostra sem ácido tânico; e - 0,5% de ácido tânico; f - 1% de ácido tânico.



Fonte: Autora

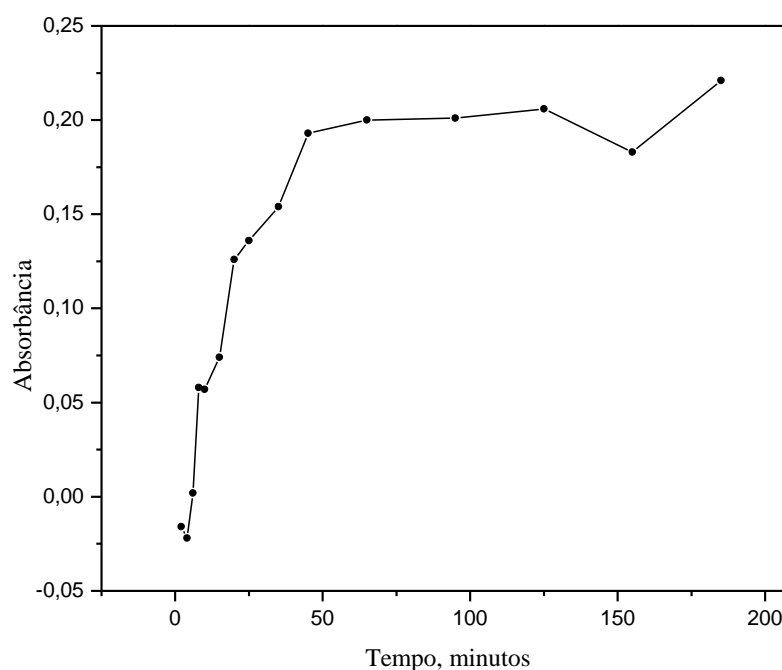
5.8 Cinética de liberação do óleo de alho

Inicialmente foi feita uma varredura de óleo de alho e tampão bissulfito de potássio (0,5 mol/L) pH 4 para determinar o comprimento de onda máximo do óleo de alho. Foi constatado que o comprimento de onda que obteve maior absorbância foi 305,5 nm, dessa forma, realizaram-se as leituras de absorbância da curva de liberação nesse comprimento de onda.

Foram colocados 2g de microcápsulas úmidas em 100 mL de tampão bissulfito de potássio (0,5 mol/L) pH 4 a fim de simular o estômago e monitorou-se a liberação controlada.

Os Gráficos 8, 9 e 10 retratam o perfil de liberação de óleo de alho presente nas microcápsulas. A cinética ocorreu no decorrer de 185 minutos e não foi necessário fazer curva de calibração.

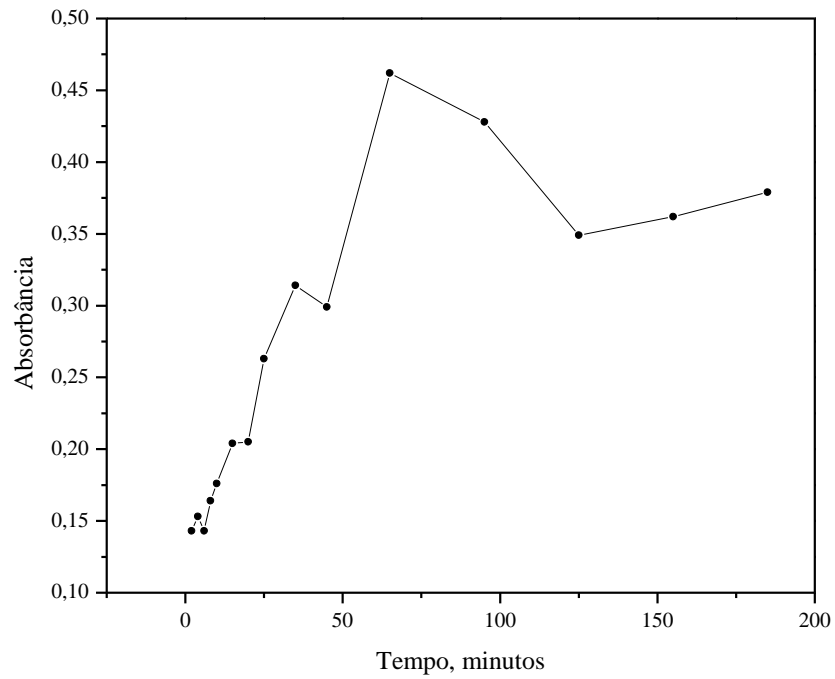
Gráfico 8: Cinética de liberação de óleo de alho das microcápsulas sem ácido tânico



Fonte: elaborado pela autora.

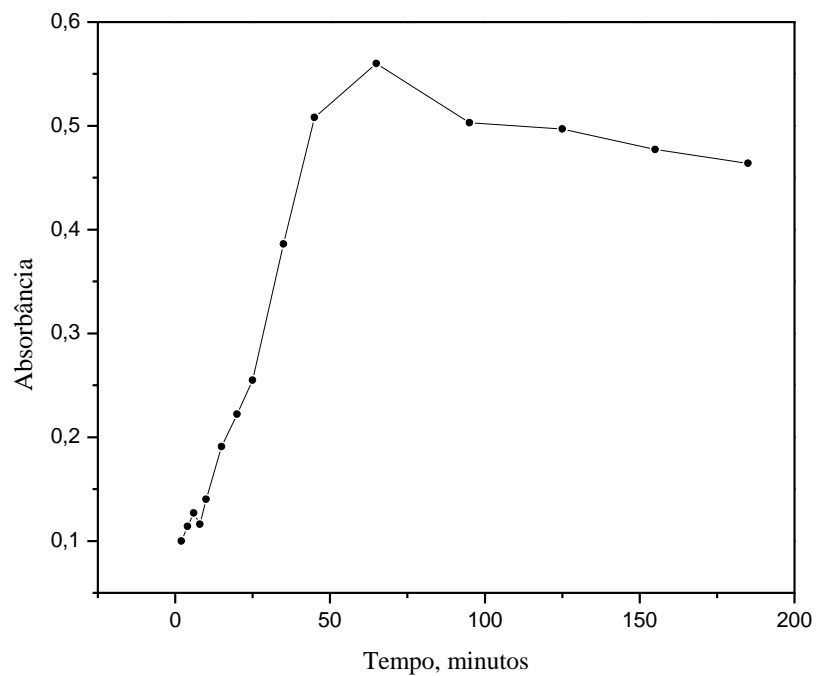
O Gráfico 8 mostra a cinética de liberação das microcápsulas alginato/gelatina sem ácido tânico. Essa cinética de liberação foi acompanhada por um período de 185 minutos, nos quais houve uma rápida liberação de óleo de alho nos primeiros 45 minutos e a partir de então foi observada constância na liberação.

Gráfico 9: Cinética de liberação de óleo de alho das microcápsulas 0,5% ácido tânico



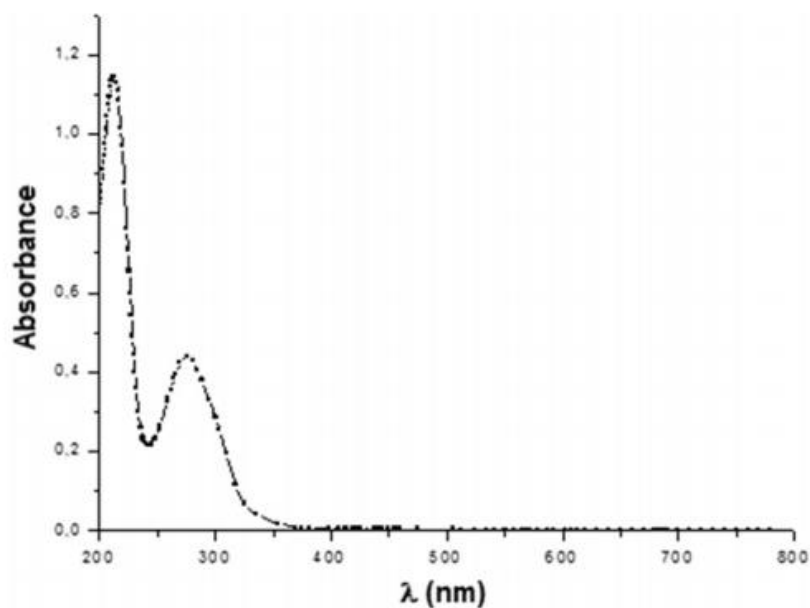
Fonte: elaborado pela autora.

Gráfico 10: Cinética de liberação de microcápsulas 1% ácido tânico



Fonte: elaborado pela autora

Gráfico 11: Espectro uv/vis ácido tânico



Fonte: Bensalah, Chair e Bedoui (2017).

Os Gráficos 9 e 10 mostram as cinéticas de liberação das microcápsulas alginato/gelatina 0,5% e 1% de ácido tânico, respectivamente. No entanto o Gráfico 11 mostra o espectro UV/Vis do ácido tânico, o qual apresenta uma banda na região de 276 nm. Essa banda provavelmente está interferindo na cinética de liberação das microcápsulas, dessa forma, além de liberarem óleo de alho estão também liberando ácido tânico. Foi observado (Gráficos 9 e 10) que houve maior liberação com a adição de ácido tânico e durante 65 minutos as medidas de absorbância foram crescentes. É possível constatar esse evento visualmente, pois as capsulas contendo ácido tânico apresentam coloração amarelada e com o fim da cinética a solução restante de tampão bissulfito de potássio que inicialmente era incolor passa a apresentar cor amarela, como exemplifica a Figura 10 (BENSALAH; CHAIR; BEDOUI, 2017).

Figura 10: Solução final da cinética de liberação microcápsulas contendo 1% de ácido tânico



Fonte: elaborada pela autora.

6 CONCLUSÕES

As microcápsulas produzidas apresentaram teores de umidade elevados chegando próximo a 90% e rendimento baixo devido a vazamentos de emulsão no momento do gotejamento.

Quanto às caracterizações estruturais foi feito FTIR das microcápsulas e constatou-se que os resultados condizem com o que a literatura reporta. Os resultados térmicos sugerem que o material é estável termicamente. Foram feitos MEV/EDS das amostras, como o material foi macerado para a análise não foi obtido resultados significativos quanto à morfologia.

As análises de EDS mostraram a presença dos precursores ao final do processo, entretanto, a mudança nas proporções pode ser devido às diferenças de homogeneizações das emulsões.

Os resultados dos testes de cinética mostraram a liberação do óleo de alho ao longo do tempo, contudo, a presença do ácido tânico pode ter interferido na absorvância, levando a interpretações não confiáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AELENEI, N. *et al.* Tannic acid incorporation in chitosan-based microparticles and in vitro controlled release. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 20. N. 5, p. 1095-1102, jan. 2009.

AGUILAR, K. C. *et al.* Protein adsorption onto alginate-pectin microparticles and films produced by ionic gelation. **Journal of Food Engineering**, v. 154, p. 17–24, dez. 2015.

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. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n.4, p. 1069–1076, dez. 2010.

AMAGASE, H. *et al.* Intake of garlic and its bioactive components. **Journal of Nutrition**, v. 131, p. 955-962, 2001.

ANKRI, S.; MIRELMAN, D. Antimicrobial properties of allicin from garlic. **Microbes and Infection**, v. 2, p. 125-129. Review. 1999.

AOUADA, F. A. *et al.* Correlação entre parâmetros da cinética de intumescimento com características estruturais e hidrofílicas de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose. **Química Nova**, v. 32, n.6, p. 1482–1490, jan. 2009.

AZEREDO, H. M. C. Encapsulação: aplicação à tecnologia de Alimentos. **Alimentos e Nutrição**, v. 16, n. 1, p. 89-97, mar. 2005.

BASTIOLI, C. Handbook of Biodegradable Polymers. Rapra Technology Limited, 2005.

BENAVIDES, S. *et al.* Development of alginate microspheres containing thyme essential oil using ionic gelation. **Food Chemistry**, v. 204, p. 77–83, fev. 2016.

BENSALAH, N; CHAIR, K; BEDOUI, A. Efficient degradation of tannic acid in water by UV/H₂O₂ process. **Sustainable Environment Research**, v. 28, n. 1, p. 1–11, abr. 2017.

BUREY, P. *et al.* Hydrocolloid gel particles: Formation, characterization, and application. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 48, n. 5, p. 361–377, maio 2008.

CARMO, E.; FERNANDES, R.; BORGES, S. Microencapsulação por spray drying, novos biopolímeros e aplicações na tecnologia de alimentos. **Journal of Chemical Engineering and Chemistry**. v.1, n. 2, p. 30–44, 2015.

DEKAMIN, M. G. *et al.* Sodium alginate: An efficient biopolymeric catalyst for green synthesis of 2-amino-4H-pyran derivatives. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 87, 172–179, jan. 2016.

DEVI, N. *et al.* Encapsulation of active ingredients in polysaccharide–protein complex coacervates. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 239, p. 136–145, maio 2017.

DUCONSEILLE, A.; ASTRUC, T., QUINTANA, N.; MEERSMAN, F. Gelatin structure and composition linked to hard capsule dissolution: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 43, p. 360–376, jun. 2015.

EGHBAL, N.; CHOUDHARY, R. Complex coacervation: Encapsulation and controlled release of active agents in food systems. **LWT - Food Science and Technology**, v. 90, 254–264, dez. 2017.

FRAZIER, S.; ADAY, A.; SRUBAR, W. On-demand microwave-assisted fabrication of gelatin foams. **Molecules**, v. 23, n. 5, p. 1–12, maio 2018.

FU, S. *et al.* Relevance of Rheological Properties of Sodium Alginate in Solution to Calcium Alginate Gel Properties. **AAPS PharmSciTech**, v. 12 n. 2, 453–460, jun. 2011.

FUJIWARA, G. *et al.* Comparação entre os perfis de liberação de azul de metileno a partir de micropartículas de alginato-quitosana em pH ácido. **Visão Acadêmica**, v. 11, n. 2, p. 51–58, dez. 2010.

GILSENAN, P.; ROSS-MURPHY, S. Rheological characterization of gelatins from mammalian and marine sources. **Food Hydrocolloids**, v. 14, p. 191–195, 2000.

GOH, C. HENG, P.; CHAN, L. Alginates as a useful natural polymer for microencapsulation and therapeutic applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 1, p. 1–12, nov. 2011.

GOMEZ-GUILLEN, M. *et al.* Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 8, p. 1813–1827, fev. 2011.

HACISEFEROĞULLARI, H. *et al.* Some nutritional and technological properties of garlic (*Allium sativum* L). **Journal of Food Engineering**, v. 68, n. 4, p. 463–469, jun. 2004.

HELMİYATI; APRILLIZA. M. Characterization and properties of sodium alginate from brown algae used as an ecofriendly superabsorbent. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, V. 188, p. 1–5, 2017.

KIM, J. *et al.* Preparation and characterization of chitosan/gelatin microcapsules containing triclosan. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 52, p. 52–56, jul. 2006.

KNUPP, C.; SQUIRE, J. Molecular packing in network-forming collagens. **Advances in Protein Chemistry**, v. 70, p. 375–403, jun. 2003.

LAM, P. L.; GAMBARI, R. Advanced progress of microencapsulation technologies: In vivo and in vitro models for studying oral and transdermal drug deliveries. **Journal of Controlled Release**, v.178, n.1, p. 25–45, jan. 2014.

LOPES, S. *et al.* Preparation and characterization of alginate and gelatin microcapsules containing *Lactobacillus Rhamnosus*. **Anais Da Academia Brasileira de Ciências**, v. 89, n. 3, p. 1601–1613, abr. 2017.

LUCAS, E.F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. C. Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

MAJEWSKI, M. *Allium Sativum*: Facts and Myths Regarding Human Health. **Rocz Panstw Zakl Hig**, v. 65, n.1, p. 1–8, 2014.

MUKAI-CORRÊA, R. *et al.* Caracterização de microcápsulas contendo caseína e gordura vegetal hidrogenada obtidas por gelificação iônica. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 9, p. 73-80, mar. 2005.

NARSAIAH, K. *et al.* Optimizing microencapsulation of nisin with sodium alginate and guar gum. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 12, 4054–4059, out. 2012.

O'GARA, E.; HILL, D.; MASLIN, D. Activities of garlic oil, garlic powder, and their diallyl constituents against *Helicobacter pylori*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 66, n. 5, p. 2269–2273, fev. 2000.

OLIVEIRA, A. *et al.* Nano Spray Drying as an Innovative Technology for Encapsulating Hydrophilic Active Pharmaceutical Ingredients (API). **Journal of Nanomedicine & Nanotechnology**, v. 4, n. 6, 2013.

PATIL, J. *et al.* Ionotropic Gelation and Polyelectrolyte Complexation: the Novel Techniques To Design Hydrogel Particulate Sustained, Modulated Drug Delivery System: a Review. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 5, n. 1, p. 241–248, mar. 2010.

PRESTES, R. *et al.* Caracterização Da Fibra De Colágeno, Gelatina e Colágeno Hidrolisado. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 15, n.4, p. 375–382, 2013.

ROCHA, G.; FÁVARO-TRINDADE, C.; GROSSO, C. Microencapsulation of lycopene by spray drying: Characterization, stability and application of microcapsules. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 1, p. 37–42, 2012.

SALISU, A. *et al.* Alginate graft polyacrylonitrile beads for the removal of lead from aqueous solutions. **Polymer Bulletin**, v. 73, n. 2, p. 519–537, ago. 2015.

SHIN, E. *et al.* Eco-friendly cross-linked polymeric dielectric material based on natural tannic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, p. 170-175, set. 2018.

SILVA, C. *et al.* Administração oral de peptídeos e proteínas: II. Aplicação de métodos de microencapsulação. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 39, n. 1, p. 1–20, mar. 2003.

SILVA, T. *et al.* Coacervação complexa: uma técnica para a encapsulação de probióticos. **Ciência e Natura**, v. 37, p. 49-55, dez. 2015.

SOLANKI, H.; SHAH, D. Formulation Optimization and Evaluation of Probiotic Lactobacillus sporogenes -Loaded Sodium Alginate with Carboxymethyl Cellulose Mucoadhesive Beads Using Design Expert Software. **Journal of Food Processing**, v. 2016, p. 1–14, nov. 2015.

SUAVE, J. *et al.* Microencapsulação: Inovação em diferentes áreas. **Revista Saúde e Ambiente /Health and Environment Journal**, v. 7, n. 2, p. 12-20, dez. 2006.

TRINDADE, C.; PINHO, S.; ROCHA, G. Revisão: Microencapsulação de ingredientes alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 11, n. 2, p. 103-112, jun. 2008.

VIDAL, Alessandra Roseline. **Avaliação das propriedades funcionais e estruturais de hidrolisados de diferentes colágenos bovinos obtidos por hidrólise enzimática assistida por ultrason**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2016.

VISANI, V. *et al.* Screening analysis of garlic-oil capsules by infrared spectroscopy and chemometrics. **Microchemical Journal**, v.133, p. 480–484, abr. 2017.

VOGLER INGREDIENTES LTDA. A Gelatina e seus benefícios para a saúde humana. **Food ingredients Brasil**, n. 18, p. 56-65, 2011.

YANG, J.; XIE, Y.; HE, W. Research progress on chemical modification of alginate: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 33–39, nov. 2010.