

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“AVALIAÇÃO DE DIFERENTES ROTAS DE ENCAPSULAMENTO DE  
AROMAS EM NANOFIBRAS POLIMÉRICAS”**

**Gláucia Silveira Brichi\***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA.

**Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso**

**\* bolsista CAPES**

**São Carlos - SP  
2019**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Gláucia Silveira Brichi, realizada em 28/04/2016:

---

Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Embrapa

---

Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva  
UFSCar

---

Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge  
UNESP

## **Dedicatória**

Dedico esta dissertação aos meus pais,  
Wilson Brichi (in memoriam) e Maria Brichi,  
por todo apoio, ensinamento e amor.  
Sem eles, hoje eu nada seria e por eles, hoje estou aqui.

“A verdadeira viagem de descobrimento não consiste  
em procurar novas paisagens,  
mas em ter novos olhos”.  
(Marcel Proust)

## **Agradecimentos**

À Deus por ter me dado tudo necessário

À meus pais e minha família pelo apoio, amor e dedicação incondicional.

Ao meu irmão Clayton Brichi pelas conversas e orientações ao longo desta jornada, com muito companheirismo e paciência.

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso por acreditar em mim e no nosso trabalho.

Ao Prof. Dr. Juliano Oliveira por ter me introduzido na área de fibras poliméricas quando ingressei na Embrapa Instrumentação, pelos ensinamentos, amizade, discussões via skype e por acreditar em mim e em nosso trabalho há seis anos. Sua conduta é pra mim um exemplo à ser seguido.

À Vanessa Priscila Scagion, Camila Rodrigues Sciena, Rafaela, Takerara, Stanley, Juliana Rehgine, Alany, Laís, Mônica, Elaine, Francys, Thales, André, Marcos, Fábio, Israel, Adriana, Camila Conceição, Viviane e Mattêo, pelos momentos de risadas dentro e fora do laboratório, de modo a deixar os dias cansativos muito mais agradáveis.

Aos meus amigos Gabriela Castilho, Letícia Junta, Letícia Godoy, Aline Ramos, Natália Ferrari, Fabíola Zuchi, Márcio Zuchi, Gustavo e João Codo por compreenderem a minha ausência nesse período de fundamental importância em minha vida profissional e pessoal.

Ao meu companheiro e amigo, Karel Tlach por todo amor, carinho e incentivo nesta etapa final, sempre me fazendo acreditar que vale à pena.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos (PPGQ-UFSCar), pela oportunidade de cursar o mestrado.

À CAPES pela bolsa de estudos a mim concedida.

À Embrapa Instrumentação por fornecer toda a base necessária para que a pesquisa fosse desenvolvida com êxito.

## Lista de Abreviaturas

DRX	Difração de raio X
DSC	Calorimetria diferencial exploratória de varredura
FSS	Fiação por sopro em solução
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
PLA	Poli(Acido láctico)
TGA	Análise termogravimétrica
HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EH	Hexanoato de Etila
CD	$\beta$ -Ciclodextrina

## Lista de Tabelas

TABELA 3.1 Reagentes utilizados. ....	16
TABELA 4.1- Atribuição das bandas vibracionais observadas no espectro IR. ....	33
TABELA 4.2- Atribuição das bandas vibracionais observadas no espectro IR. ....	35
TABELA 4.3 - Valores de Tg e Tm para fibras de 10%PLA contendo 20%Mentol e 24% de $\beta$ -CD, obtidas por eletrofiação.....	43
TABELA 4.4- Valores de Tg e Tm para fibras de 10%PLA contendo 20%Mentol e 24% de $\beta$ -CD, obtidas por Fiação por Sopro em Solução.....	43
TABELA 4.5 - Valores de Tg e Tm para fibras de 10%PLA contendo 20%EH e 24% de $\beta$ -CD, obtidas por eletrofiação.....	48
TABELA 4.6 - Valores de Tg e Tm para fibras de 10%PLA contendo 20%EH e 24% de $\beta$ -CD, obtidas por eletrofiação.....	48

## Lista de Figuras

FIGURA 1.1 - Representação do aparato experimental empregado na eletrofiação ..2	
FIGURA 1.2 - Representação esquemática do aparato empregado no preparo das fibras pelo método de fiação por sopro em solução (a) e matriz de fiação (b). .....5	
FIGURA 1.3 - Estrutura molecular do mentol.....6	
FIGURA 1.4 - Estrutura molecular do hexanoato de etila .....8	
FIGURA 1.5 - Esquema da microencapsulação.....9	
FIGURA 1.6 - Estruturas dos diferentes tipos de ciclodextrina..... 11	
FIGURA 1.7 - Esquema da hidrofobicidade e dimensões das ciclodextrinas..... 12	
FIGURA 1.8 - Formação de complexos entre CD e fármaco. .... 13	
FIGURA 4.1 - Micrografias das fibras obtidas pelas técnicas de eletrofiação (lado esquerdo) e fiação por sopro em solução(FSS)(lado direito). De cima pra baixo, blendas de PLA(10%), PLA+ 20% de mentol e PLA +20% de mentol+ 24% de $\beta$ -CD. ....20	
FIGURA 4.2 - Distribuição do diâmetro médio de fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de mentol, com e sem $\beta$ -CD(24%), obtidas por eletrofiação.....21	
FIGURA 4.3 - Distribuição do diâmetro médio de fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de mentol, com e sem $\beta$ -CD(24%), obtidas por Fiação pro Sopro em Solução(FSS).....22	
FIGURA 4.4 - Esquema de suposta interação lateral, por meio de ligações de Hidrogênio, entre os grupos OH do Mentol com os grupos OH da Ciclodextrina.....23	
FIGURA 4.5 - Esquema de suposta Encapsulação do HFIP pela $\beta$ -CD. ....24	
FIGURA 4.6 - Fibras de PLA(10%) contendo 20% mentol e 24% de $\beta$ -CD obtidas por eletrofiação.....25	
FIGURA 4.7 - Fibras de PLA(10%) contendo 20% mentol e 24% de $\beta$ -CD obtidas por FSS. ....25	
FIGURA 4.8- Micrografias comparativa das fibras obtidas pelas técnicas de eletrofiação (lado esquerdo) e fiação por sopro em solução(FSS)(lado direito). De cima pra baixo, blendas de PLA(10%), PLA+ 20% de EH e PLA +20% de EH+ 24% de $\beta$ -CD.....26	
FIGURA 4.9 - Esquema de suposta encapsulação de EH pela $\beta$ -CD.....27	
FIGURA 4.10 - Distribuição do diâmetro médio de fibras, com e sem EH e CD, obtidas por eletrofiação. Distribuição do diâmetro médio de fibras de PLA(10%)	

contendo 5% e 20% de Hexanoato de Etila (EH), com e sem $\beta$ -CD(24%), obtidas por eletrofiação.....	28
FIGURA 4.11 - Distribuição do diâmetro médio de fibras, com e sem EH e CD, obtidas por eletrofiação. Distribuição do diâmetro médio de fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de Hexanoato de Etila (EH), com e sem $\beta$ -CD(24%), obtidas por FSS.....	29
FIGURA 4.12 - - Difratogramas das fibras de PLA (10%) com 5% e 20% de mentol, com e sem 24% de $\beta$ -CD, obtidas por Eletrofiação (a) e Fiação por Sopros em Solução(FSS) (b).....	30
FIGURA 4.13 -Difratogramas das fibras de PLA (10%) com 5% e 20% de Hexanoato de Etila (EH), com e sem 24% de $\beta$ -CD, obtidas por Eletrofiação (a) e Fiação por Sopros em Solução(FSS) (b). ....	31
FIGURA 4.14- Espectros de FTIR de fibras de PLA contendo 5% e 20% de mentol,com e sem 24% de $\beta$ -CD, obtidos por Eletrofiação. ....	32
FIGURA 4.15 - Espectros Espectros de FTIR de fibras de PLA contendo 5% e 20% de mentol,com e sem 24% de $\beta$ -CD,obtidos por FSS.....	33
FIGURA 4.16- Espectros de FTIR de fibras de PLA contendo 5% e 20% de Hexanoato de Etila (EH),com e sem 24% de $\beta$ -CD, obtidas por eletrofiação.....	34
FIGURA 4.17 - Espectros de FTIR do Aroma de Hexanoato de Etila(EH), $\beta$ -CD, PLA, das fibras de PLA contendo 20% de EH e das fibras de PLA contendo 20% de EH e 24% de $\beta$ -CD, obtidas por FSS. ....	35
FIGURA 4.18 - Perfil de liberação para fibras de PLA (10%) contendo 5% de mentol e 5% de mentol+24% de $\beta$ -CD, obtidas por eletrofiação.....	36
FIGURA 4.19 - Perfil de liberação para fibras de PLA (10%) contendo 5% de mentol e 5% de mentol+24% de $\beta$ -CD, obtidas por FSS. ....	37
FIGURA 4.20 - Perfil de liberação para fibras de PLA (10%) contendo 20% de mentol e 20% de mentol+24% de $\beta$ -CD, obtidas por eletrofiação.....	37
FIGURA 4.21 - Perfil Perfil de liberação para fibras de PLA (10%) contendo 20% de mentol e 20% de mentol+24% de $\beta$ -CD, obtidas por FSS. ....	38
FIGURA 4.22 - Perfil de liberação para fibras de PLA (10%) contendo 5% de Hexanoato de Etila (EH) e 5% de Hexanoato de Etila (EH) +24% de $\beta$ -CD, obtidas por FSS. ....	39



FIGURA 4.23 - Perfil de liberação para fibras de PLA (10%) contendo 5% de Hexanoato de Etila (EH) e 5% de Hexanoato de Etila (EH) +24% de $\beta$ -CD, obtidas por Eletrofiação. ....	40
FIGURA 4.24 - Perfil de liberação para fibras de PLA (10%) contendo 20% de Hexanoato de Etila (EH) e 20% de Hexanoato de Etila (EH) +24% de $\beta$ -CD, obtidas por FSS. ....	41
FIGURA 4.25 - Esquema de Suposto Encapsulamento 2:1 entre a $\beta$ -CD e o EH. ...	41
FIGURA 4.26- Curvas de DSC das fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de mentol, com e sem 24% de $\beta$ -CD, obtidas por eletrofiação. ....	44
FIGURA 4.27 - Curvas de DSC das fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de mentol, com e sem 24% de $\beta$ -CD, obtidas por FSS. ....	45
FIGURA 4.28 - Análise termogravimétrica das fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de Mentol, com e sem 24% de $\beta$ -CD, obtidas por FSS. ....	46
FIGURA 4.29- Análise termogravimétrica das fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de Mentol, com e sem 24% de $\beta$ -CD, obtidas por Eletrofiação. ....	47
FIGURA 4.30- Curvas de DSC das fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de EH, com e sem 24% de $\beta$ -CD, obtidas por Eletrofiação. ....	49
FIGURA 4.31 - Análise termogravimétrica das fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de EH, com e sem 24% de $\beta$ -CD, obtidas por eletrofiação. ....	50
FIGURA 4.32 - Curvas de DSC das fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de EH, com e sem 24% de $\beta$ -CD, obtidas por FSS. ....	51
FIGURA 4.33 - Análise termogravimétrica das fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de EH, com e sem 24% de $\beta$ -CD, obtidas por FSS. ....	52
FIGURA 42 - Análise termogravimétrica das fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de EH, com e sem 24% de $\beta$ -CD, obtidas por FSS. ....	57

## Resumo

A utilização de aromas tem se tornado cada vez mais frequente na indústria alimentícia e farmacêutica, dentre eles o mentol e o hexanoato de etila (EH) (principal éster do aroma de maracujá) tem obtido destaque devido suas diversas aplicações em diferentes setores. Dentre as diversas propriedades que os aromas apresentam a principal delas é a volatilidade. Neste sentido, é de grande interesse buscar novos mecanismos que aumente o tempo de permanência dos aromas na matriz que se encontra. Com tal objetivo, o presente trabalho busca por meio de nanofibras poliméricas, encapsular os aromas de menta e hexanoato de Etila, estudando também a influência no encapsulamento quando a ciclodextrina é adicionada na solução e quando as fibras são obtidas por diferentes rotas, sendo elas eletrofiação e fiação por sopro em solução (FSS). As fibras poliméricas de Poli(ácido láctico)(PLA)obtidas por ambas rotas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raio X (DRX), Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (FTIR), Calorimetria exploratória Diferencial (DSC) e termogravimetria (TG/DTG). O perfil de liberação foi realizado para todas as condições de aromas estudadas. Os resultados evidenciaram nas nanofibras poliméricas, uma ferramenta promissora para encapsulamento de aromas, podendo ser potencializada pela ciclodextrina. As técnicas de fiação por sopro em solução (FSS) e eletrofiação se mostraram eficazes na formação de fibras, sendo a FSS a metodologia que originou amostras mais homogêneas, com diâmetros menores e sem a presença de *beads*.

## Abstract

The use of flavor has become increasingly common in the food and pharmaceutical industry, including menthol and ethyl hexanoate (EH) (main ester passion fruit aroma) has achieved prominence in the industry due to its applications ranges in branches different sectors. Among the various properties that flavorings have, the main one is the volatility and the ease of leaving the environment. In this sense, there is a great interest to seek new mechanisms to increase the aromas of residence time in the array. The present work, looking for encapsulating the aromas of mint and hexanoate Ethyl (EH), through polymeric nanofibers, also studied the influence in the tunnel when the  $\beta$ -ciclodextrin is added to the solution and when the fibers are obtained by different routes electrospinning and spinning blow solution (FSS). After obtaining the polymeric fibers of poly (lactic acid) (PLA) by electrospinning and solution blow spinning techniques, the fibers were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Ray Diffraction (XRD), Vibrational Spectroscopy Absorption Infrared (FTIR) spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG / DTG). The release profile was performed for all conditions studied aromas. The results showed the polymer nanofibers, a promising tool for encapsulation of flavorings, may be enhanced by the cyclodextrin. The Solution blow spinning (SBS) techniques and electrospinning were effective to form fibers. SBS methodology originated more homogeneous samples with smaller diameters and without the presence of *beads*.

## Sumário

1.INTRODUÇÃO .....	1
1.1.Técnicas para obtenção de fibras poliméricas .....	1
1.2.Utilização de Aromas na indústria .....	6
1.2.1.Mentol.....	6
1.2.2.Hexanoato de Etila .....	7
1.3.Micro encapsulação e o uso da Ciclodextrina .....	9
2.OBJETIVOS .....	15
3.MATERIAIS E MÉTODOS .....	16
3.1Materiais.....	16
3.2Métodos.....	16
3.2.1Desenvolvimento das nanofibras poliméricas .....	16
3.2.2Caracterização das fibras .....	17
3.2.2.1Termogravimetria (TGA).....	17
3.2.3Perfil de Liberação .....	19
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
4.1Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	20
4.1.1Fibras contendo mentol.....	20
4.1.2Fibras contendo Hexanoato de Etila .....	25
4.2Difração de Raios-X .....	30
4.2.1Fibras contendo Mentol.....	30
4.2.2Fibras com Hexanoato de Etila .....	30
4.3Caracterização Espectroscópica por FT-IR.....	31
4.3.1Fibras contendo Mentol.....	31
4.3.2Fibras contendo Hexanoato de Etila .....	34
4.4Perfil de liberação dos Aromas.....	36
4.4.1Fibras contendo mentol.....	36
4.4.2Fibras contendo Hexanoato de Etila .....	39
4.5Análises Térmicas .....	42
4.5.1Fibras contendo Mentol.....	42
4.5.2Fibras com hexanoato de etila .....	47
5.CONCLUSÕES .....	53
6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Técnicas para obtenção de fibras poliméricas

Em 1914 Zeleny e seu grupo observaram as primeiras investigações teóricas dos fenômenos observados na eletrofiação. Em seus estudos artigos foram publicados sobre o comportamento de uma gota na extremidade de um capilar metálico[1]. Taylor contribuiu diretamente para a eletrofiação por meio da proposta de um modelo matemático para a forma do cone originado pelas gotas do líquido sob o efeito de um campo elétrico[1].

Baumgartem em 1971 deu continuidade no processo onde se buscava a modelação do processo de eletrofiação[2]. Com uso de câmeras de alta velocidade ele sugeriu que o processo de eletrofiação é dividido em duas fases: (1) distorção da geometria da gota devido à ação de um campo elétrico e (2) formação de um jato contínuo a partir da extremidade da gota. De forma paralela, as bases de outro modelo teórico foram iniciadas por Plateau e Rayleigh[3, 4]

John Plateau, posteriormente encontrou evidências experimentais de que um jato de água caindo verticalmente dividi-se em gotas, se seu comprimento for aproximadamente três vezes maior que seu diâmetro[3]. Mais tarde, Lord Rayleigh mostrou que a coluna vertical de um líquido não viscoso com a secção transversal circular em queda livre, dividi-se em gotas, se o seu comprimento ultrapassar 3 vezes seu diâmetro[5]. Fenômeno este nomeado por “instabilidade de *Plateau-Rayleigh*” ou “instabilidade de *Rayleigh*”.

Doshi e Reneker viram na eletrofiação um grande potencial para desenvolvimento de materiais[2, 4]. O processo de eletrofiação define-se como um fenômeno eletrohidrodinâmico capaz de produzir fibras de diâmetros da ordem de micrometros até nanômetros. As nanofibras poliméricas obtidas apresentam uma alta área superficial, assim como grande flexibilidade e controle de sua morfologia, o que torna estes materiais excelentes opções em diversas aplicações[4]. Dentre os demais métodos de obtenção de nanofibras poliméricas a eletrofiação se destaca pela possibilidade de produção em massa e, da ampla variedade de materiais que podem ser empregados na obtenção das nanofibras.

A produção das nanofibras, obtidas por tal técnica, depende de uma série de fatores, como características geométricas, propriedades reológicas e de

carga elétrica que estão relacionadas a solução polimérica. As cargas elétricas são transportadas na solução através dos íons e dependem diretamente de parâmetros geométricos do jato. Ao se aplicar um potencial suficientemente alto as forças elétricas superam o efeito da tensão superficial dando origem a formação de um jato que evolui, com a evaporação do solvente, para formar fibras[6].

O Processo de eletrofiação, como pode-se observar abaixo, é constituído basicamente por um gerador de alta tensão, um capilar e um coletor metálico.

A FIGURA 1.1 ilustra os principais componentes da técnica de eletrofiação.

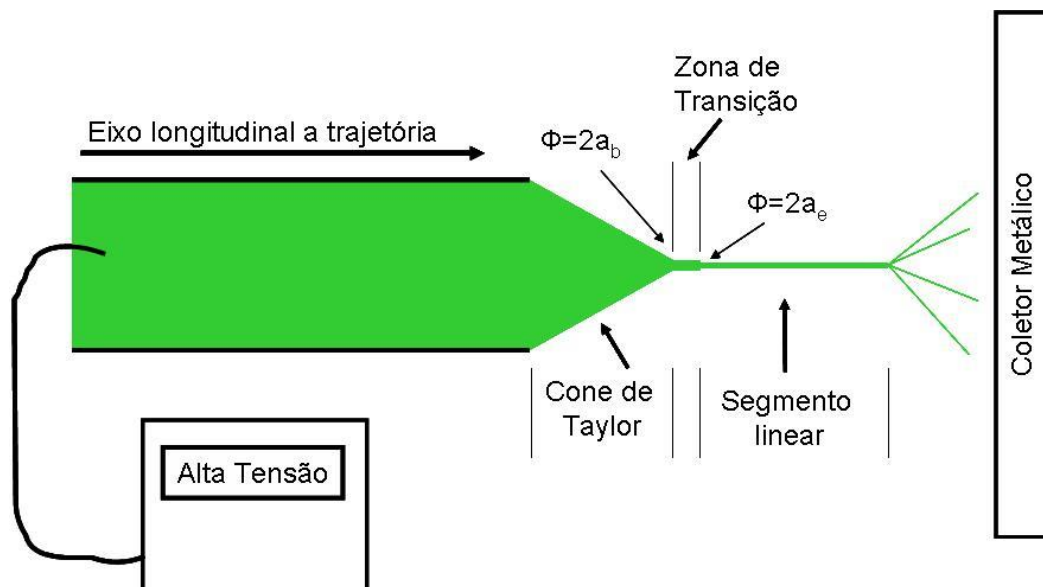


FIGURA 1.1 - Representação do aparato experimental empregado na eletrofiação. [7]

Antes de alcançar o coletor o solvente deve evaporar formando assim as nanofibras poliméricas. Para tanto deve se ter um eletrodo em contato com a solução polimérica e outro com o coletor de forma que o campo elétrico seja concentrado na extremidade do capilar que contém a solução. Isto induz a concentração de cargas elétricas em excesso na superfície do líquido. Através da repulsão entre cargas de mesmo sinal e a tendência da migração das cargas no sentido do coletor temos uma força resultante diretamente oposta à força resultante da tensão superficial[8, 9].

Muitos parâmetros podem influenciar a obtenção das nanofibras a partir de soluções poliméricas. Estes parâmetros podem ser divididos em: propriedades da solução (viscosidade, elasticidade, condutividade e tensão superficial), condições ambientes (umidade, temperatura e velocidade do ar no caso de fluxo controlado) e variáveis de processo (potencial aplicado, distância da agulha ao coletor ou distância de trabalho, taxa de alimentação da solução, etc). [5] Além disso, alguns parâmetros devem ser levados em conta no controle de qualidade das fibras. O diâmetro das fibras deve apresentar uniformidade ao longo de todo comprimento, a superfície das nanofibras deve ser livre de defeitos ou com defeitos controlados e contínuos. [4]

Nos últimos anos, vários grupos[10-12] de pesquisa têm estudado o desenvolvimento de novos métodos baseados nos conceitos da eletrofiação para produzir nanofibras a uma maior taxa de produção. Estes métodos utilizam uma força alternativa a elétrica, como por exemplo, aerodinâmica, magnética e centrípeta, para auxiliar na produção das nanofibras. Yarin e Zussman[12] utilizaram forças magnéticas para induzir a formação de nanofibras. Nesta técnica uma camada ferromagnética é posicionada numa posição bem próxima a uma camada de solução polimérica. Ao submeter este sistema a um campo magnético, oscilações no fluido são formadas e funcionam como pontos de início para a formação de jatos. Com base nos princípios de fiação da aranha o grupo de He e colaboradores projetaram um sistema com o objetivo de minimizar a tensão superficial das soluções na eletrofiação conhecido como "bubble electrospinning"[13]. Este sistema consiste de um reservatório de solução vertical sendo alimentado por uma vazão de gás constante em sua parte inferior, um eletrodo metálico fixo a esse tubo e um coletor metálico posicionado a certa distância deste reservatório. A uma dada vazão de ar pequenas bolhas de diferentes diâmetros são formadas na superfície da solução. Quando um campo elétrico é aplicado na solução aerada, a superfície das bolhas é carregada eletricamente. Este fenômeno cria tensões tangenciais na superfície das bolhas. Uma vez que estas tensões sejam suficientemente altas para superar a tensão superficial um jato polimérico é ejetado em direção ao coletor.

Em 2010 o grupo de Parker [11] foi capaz de produzir fibras em escala nanométrica através da exploração de conceitos baseados no processo de eletrofiação. Em seu trabalho os autores utilizam da força centrípeta imposta numa solução polimérica submetida à rotação em altas velocidades para causar um

extenso estiramento antes da solidificação da solução. Este processo foi denominado de “*rotary jet spinning*” e é composto por um reservatório para a solução polimérica acoplado ao eixo de um motor com rotação ajustável. Para facilitar a coleta das fibras um coletor plano é posicionado acima do reservatório. Assim a solução polimérica é alimentada ao reservatório de forma a manter contínua a pressão hidrostática e fluxo. O processo de produção de fibras por este método pode ser descrito pelo estiramento da solução polimérica por causa da ação da força centrípeta seguido da completa evaporação do solvente[11].

Vários métodos baseados em forças aerodinâmicas também existem. Em um sistema desenvolvido por Dosunmu e colaboradores a pressão do gás é utilizada para forçar a solução polimérica através de microporos em uma superfície tubular[14]. Enquanto a solução polimérica atravessa os poros, um campo elétrico produz jatos oriundos de todos os microporos. Este método é capaz de aumentar em até 250 vezes a velocidade de produção das nanofibras quando comparado com o processo de eletrofiação.

Por fim, a técnica de Solution Blow Spinning, ou fiação por sopro em solução, foi recentemente desenvolvida por Medeiros e colaboradores[10] no USDA, Albany, CA, a partir da combinação de elementos das técnicas para produção de não tecidos de eletrofiação e melt blowing. Essa técnica usa uma matriz de fiação composta por canais concêntricos com geometria otimizada, que permite a produção de nanofibras de polímeros de modo análogo à eletrofiação. A FIGURA 1.2 ilustra o processo de fiação por sopro em solução.



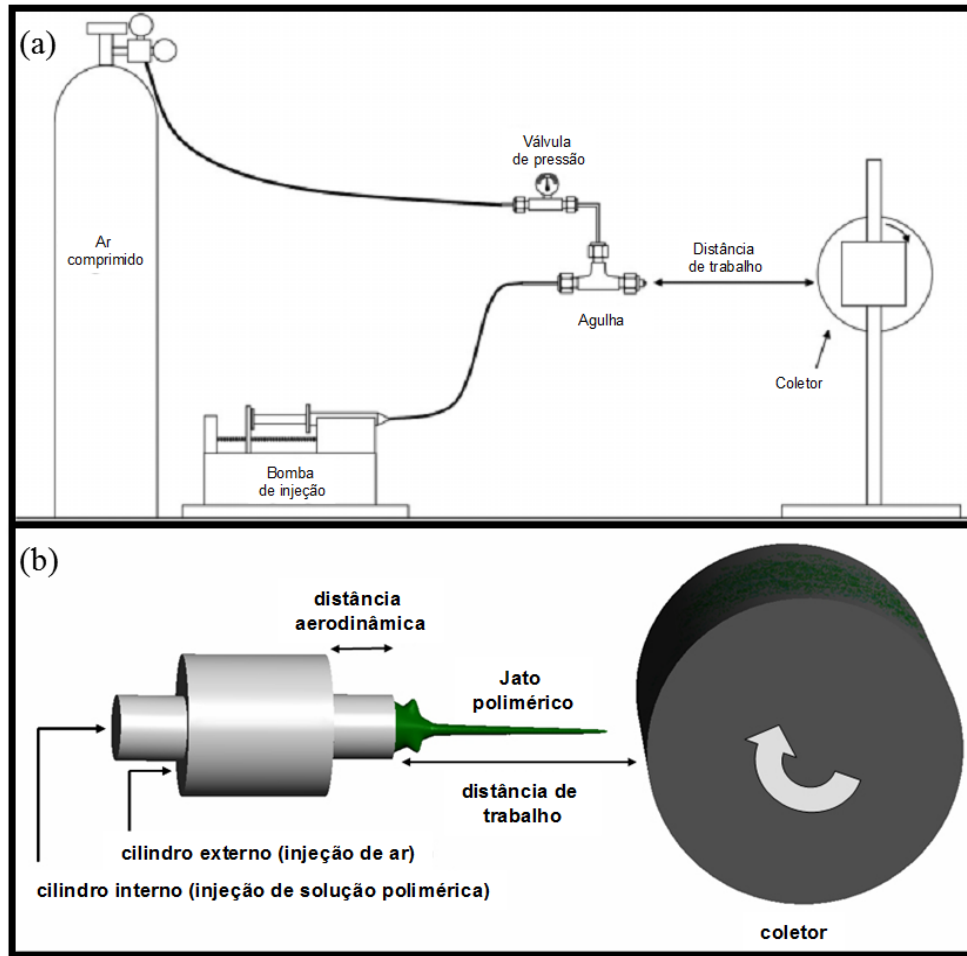


FIGURA 1.2 - Representação esquemática do aparato empregado no preparo das fibras pelo método de fiação por sopro em solução (a) e matriz de fiação (b).[10]

Na fiação por sopro em solução, as forças elétricas são substituídas pelas forças aerodinâmicas usando apenas um gás pressurizado. Dentre as suas vantagens estão a não necessidade de uso de campo elétrico, baixo custo e a alta taxa de produtividade, cerca de, pelo menos, 100 vezes mais rápida que na eletrofiação. As principais variáveis de processo são taxa de ejeção de polímeros, concentração de polímero em solução, pressão do gás de fiação e geometria da matriz de fiação.

Há por parte da indústria um grande interesse nas técnicas de obtenção de nanofibras, visto suas diversas aplicações. Grupos de diferentes regiões do mundo estudam o potencial destas para aplicações nas áreas de engenharia de tecido, biotecnologia e no setor agropecuário, estando principalmente relacionados em processos de liberação controlada.

Em 2009, Fernandes e seu grupo mostrou como nova rota para encapsular bioativos antioxidantes, fibras de zeína obtidas por eletrofiação. Em seus resultados pode-se verificar a melhor estabilidade dos carotenoides, aos raios ultra violeta, nas condições que se encontravam encapsulados pelas fibras poliméricas[15]. Kim Reporta em seus estudos, o uso de nanofibras poliméricas como scaffold, analisando a potencialidade das fibras em mimetizar o meio celular. Os resultados mostraram que o tecido manteve as células em atividade, permitindo o fluxo dos fluidos e oxigenação necessária para a proliferação celular [10, 16].

## 1.2. Utilização de Aromas na indústria

### 1.2.1. Mentol

Obtido por síntese ou extração do óleo de mentha piperita, o mentol é um álcool terpênico, monocíclico presente em mais de 100 óleos essenciais, largamente utilizados na indústria alimentícia. [17] Estudos reportam o aumento da estabilidade de gomas de mascar em amostras contendo microcápsulas de mentol[18] [19]. Além disso, trabalhos realizados com controle de microrganismos reportam a relação do mentol com a inibição do crescimento de diferentes tipos de larvas e ação antibactericida em balas e chá de menta [12, 20]. Conhecido também pelas suas propriedades anestésicas, anti-inflamatórias, analgésicas e sensação de bem estar dada pelo frescor, o mentol (FIGURA 1.3) abre opções para diversas aplicações na indústria farmacêutica e cosmética [2] Avelina Fernandez, Sergio Torres-Giner, Jose Maria LagaronTakahashi, Gonçalves [21].

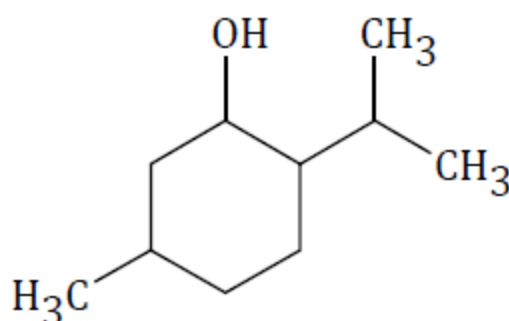


FIGURA 1.3 - Estrutura molecular do mentol.1986 [22]

O Mentol,  $C_{10}H_{20}O$ , é uma substância cerosa, cristalina, de cor clara. Na temperatura ambiente encontra-se em estado sólido, entrando em estado de fusão entre 42–45 °C e ebulição 212 °C, tendo em água baixa solubilidade [23].

Devido aos vários benefícios e atrativos trazidos pela presença do mentol, torna-se interessante desenvolver métodos que aumentem sua permanência no meio de forma que sua liberação seja controlada, uma vez este possui alta volatilidade. Diversas técnicas de liberação controlada de aromas são reportadas em literatura, dentre elas destaca-se a microencapsulação por intermédio de complexos de inclusão, sendo esta a mais amplamente usada[9]. A microencapsulação de aromas tem tido destaque em vários setores industriais, como nos setores de cosmetologia, farmacêutico e alimentício. Em 2012, o grupo de Yumar [24] investigou o tempo de prateleira e a estabilidade térmica da vanilina encapsulada em nanofibras de poli (álcool vinílico) obtidas pela técnica de eletrofiação. A vanilina é uma fragrância largamente empregada em setores como indústria de alimentos, embalagens ativas e indústria têxtil. Os resultados apresentados evidenciaram que a formação de complexos de inclusão favorece o processo de liberação sustentada de substâncias voláteis e aumentaram consideravelmente sua vida de prateleira e sua estabilidade térmica[5].

Artigos recentemente publicados mostram a engenharia de tecido como uma alternativa altamente viável no campo de liberação controlada. Uyar e seu grupo, em seus estudos utilizaram nanofibras de Poliestireno (PS) e Polimetilmetacrilato (PMMA), obtidas por eletrofiação para encapsular aromas de menthol, avaliando o poder encapsulante das fibras em relação à molécula com propriedades encapsulantes. Nos resultados obtidos, foi possível observar que as fibras poliméricas obtidas pelo processo controlaram a liberação do mentol [20].

Sootitawat e seu grupo mostra em seus estudos a microencapsulação de mentol por spray drying analisando o processo de liberação controlada em relação à umidade relativa do ar e temperatura [25].

### **1.2.2.Hexanoato de Etila**

Hexanoato de etila (EH) ou caproato de etila é um éster de fórmula molecular,  $C_8H_{16}O_2$  (FIGURA 1.4). Juntamente com o butirato de etila compõem 95% do total de ésteres responsáveis pelo aroma do suco do maracujá amarelo[26].

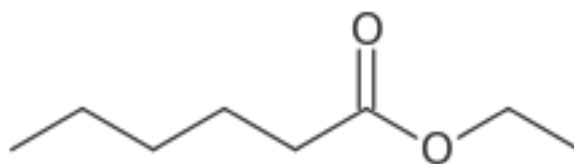


FIGURA 1.4 - Estrutura molecular do hexanoato de etila. [27]

Na temperatura ambiente encontra-se em estado líquido, entrando em estado de fusão entre 67 °C e ebulição 168 °C, tendo em água baixa solubilidade tendo um forte aroma frutal [28]. O EH tem sido muito utilizado em bebidas alcoólicas, sorvete, produtos de panificação, doces e geleias. Sua produção pode ser realizada por via biotecnológica, resultantes do metabolismo secundário de micro-organismos, visto que são substâncias não essenciais para o seu metabolismo[27, 29].

A literatura mostra pesquisas onde o índice de aceitação em produtos com aroma de maracujá são maiores[30]. A indústria faz uso das propriedades do maracujá, em calmantes, sucos, cremes, shampoo e alimento, dando ao consumidor uma sensação agradável e de bem estar[31]. Além disso, estudos mostram que carotenóides como EH possuem também propriedades anti fungíca e, uma possível relação com um menor índice de infeções[30].

Neste sentido torna-se interessante buscar vias que aumentem sua permanência no meio. Estudos mostram sistemas de retenção de EH em filmes, com uso da ciclodextrina, devido às suas propriedades encapsulantes e dupla polaridade que permite aumentar a solubilidade do aroma a ser trabalhado[32].

Em um de seus trabalhos o grupo de pesquisas de Yumar [33] utilizou diferentes ciclodextrinas ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) para investigar a estabilidade térmica do mentol em nanofibras de poli (metil metacrilato), evidenciando que o encapsulamento de mentol, por meio de complexos, com diferentes ciclodextrinas levou a um aumento significativo da estabilidade térmica do mentol.

Pesquisas com complexos contendo os aromas também foram realizadas com seis aromas, dentre eles mentol e EH, utilizando os três tipos de ciclodextrinas trabalhadas. Os autores reportaram como a massa molar do aroma, temperatura do meio e polaridade da molécula pode afetar a eficácia do processo [34].

### 1.3. Micro encapsulação e o uso da Ciclodextrina

A microencapsulação é definida como um processo onde pequenas partículas são rodeadas, de forma a ser revestida por uma matriz, seja ela homogênea ou heterogênea, conferindo a ela propriedades distintas (FIGURA 1.5). [35]

No setor alimentício, a microencapsulação abriu possibilidades para usos de ingredientes antes considerados tecnicamente inviáveis. A técnica de microencapsulação ocorre quando gotículas de líquido, partículas sólidas ou compostos gasosos, são aprisionados em películas finas de um produto comestível, sendo este chamado de agente de microencapsulação. A capacidade de retenção desses agentes microencapsuladores é regulada por sua funcionalidade química, solubilidade, volatilidade e polaridade [36].

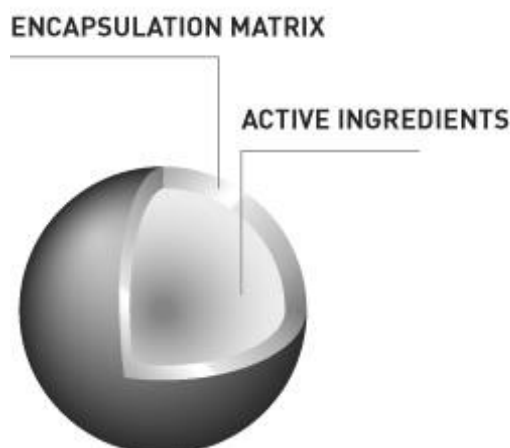


FIGURA 1.5 - Esquema da microencapsulação.

\*Imagem retirada de Umer,H.,et al, 2011[35]

Dentre outras aplicações a microencapsulação possui aplicações variadas, como por exemplo, reduzir a reatividade do material encapsulado, controlar a liberação do material encapsulado e mascarar cheiro ou sabor, uma vez que ele está envolto por outro material. Além da indústria alimentícia, outros setores possuem interesses em técnicas de microencapsulação, como setor farmacêutico, cosmético e agropecuário [37].

No ramo farmacêutico, técnicas de microencapsulação têm sido reportadas com o intuito de mascarar os sabores ou odores desagradáveis de alguns princípios ativos e, controlar a liberação deste para o meio de interesse [38]. Além disso, alguns princípios são insolúveis no meio de interesse, podendo entrar

em contato com este ambiente quando encapsulados em uma matriz solúvel [37]. Quando encapsulado, o princípio ativo que é de fácil oxidação ou possui sua atividade influenciada pela presença da luz, passa a ter maior estabilidade, podendo ser liberado para o meio por um tempo prolongado [39].

Desde o final do século XIX, a hidrofobicidade dos anestésicos locais é diretamente proporcional ao tempo de duração de anestesia, assim como à toxicidade. Como as características desejáveis para uma molécula anestésica incluem, além de longa duração de ação e da seletividade para o bloqueio sensorial em relação ao bloqueio motor, a diminuição da toxicidade, uma alternativa, que atualmente tem se mostrado capaz de promover estes efeitos desejáveis, é a liberação modificada desses fármacos, através de formação de complexos de inclusão com ciclodextrinas [38].

O uso da ciclodextrina (CD) como agente encapsulante, para formação de complexos de inclusão, tem sido reportado de forma contínua nos últimos anos. As ciclodextrinas (CDs) são carboidratos complexos compostos de unidades de glicose ( $\alpha$ -D-glicopiranoose) unidas por ligações tipo  $\alpha$ -1,4, com estrutura semelhante a um tronco de cone (FIGURA 1.6).

A hidrólise enzimática do amido pode originar a glicose, maltose e até mesmo uma classe de dextrinas lineares e ramificadas. Porém, alguns microrganismos podem degradar o amido formando produtos cíclicos, chamados ciclodextrinas. Existem CDs mais amplamente empregadas para fins comerciais, as quais são: a alfa ( $\alpha$ ), a beta ( $\beta$ ) e a gama ( $\gamma$ ), formadas por seis, sete e oito unidades, respectivamente, podendo ser observado na FIGURA 1.6.

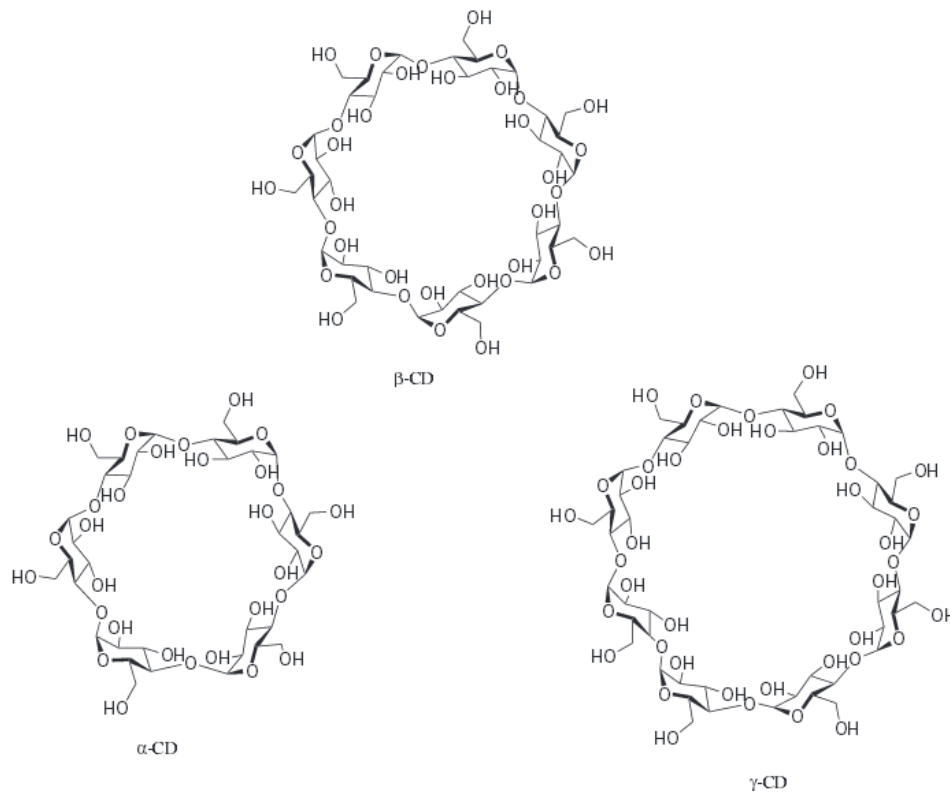


FIGURA 1.6 - Estruturas dos diferentes tipos de ciclodextrina.[40]

Observando as estruturas químicas expostas na FIGURA 1.6, nota-se que as ciclodextrinas possuem em seu exterior uma propriedade hidrofílica devido aos grupos hidroxil orientados para fora do ciclo. Em seu estado natural são moléculas rígidas, cristalinas e homogêneas, que oferecem diversas utilidades em função do seu tamanho, sua forma e de grupos funcionais livres [41].

Estudos de difração raios X mostraram que estas moléculas anulares possuem as hidroxilas primárias na parte mais estreita do tronco, ao passo que as hidroxilas secundárias encontram-se na sua parte mais larga [17]. As hidroxilas das extremidades tornam as ciclodextrinas solúveis em água, devido à possibilidade de formação de ligações de hidrogênio com o solvente. Por outro lado, o interior da cavidade é delimitado pelo alinhamento dos hidrogênios C(3)-he C(5)-h e pelo oxigênio da ligação éter C(1)-O-C(4), o que lhes confere caráter hidrofóbico [18] (FIGURA 1.7).

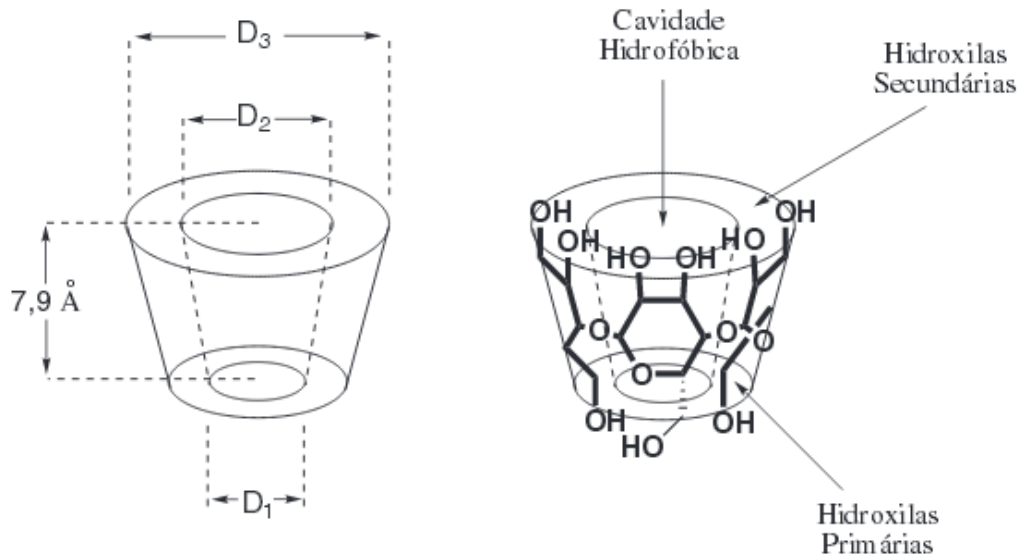


FIGURA 1.7 - Esquema da hidrofobicidade e dimensões das ciclodextrinas.[40]

Como as CDs possuem em seu interior propriedades hidrofóbicas, é possível que ocorra a complexação de substâncias que possuem polaridade e compatibilidade estérica semelhante, assim é viável e favorecido o encapsulamento de substâncias, podendo ser aplicadas em liberação controlada [12,13]. Dentre os diversos complexos de inclusão que podem ser formados com as ciclodextrinas, estão às substâncias de odor desagradável, perfumes, repelentes, antimicrobianos e até protetores solares.

A  $\alpha$ -CD, por ter uma cavidade menor, limita-se em complexar com moléculas menores ou cadeias laterais alifáticas. Estudos mostram que a  $\beta$ -CD é mais adequada para encapsular anéis aromáticos, enquanto a  $\gamma$ -CD por ter a maior cavidade, é mais adequada para encapsular moléculas maiores, como antibióticos e esteroides[42].

É de grande conhecimento as diversas aplicações para as CDs na indústria de agroquímicos, fragrâncias, alimentícia, farmacêutica. Podemos destacar como umas das principais características, sua capacidade em formar complexos de inclusão com uma grande variedade de moléculas hóspedes em solução. Estes complexos de inclusão vêm sendo utilizados em produtos farmacêuticos, alimentícios e agrícolas[43]. Nesses produtos, as CDs atuam como veículos para solubilização em água, porque as substâncias apolares e insolúveis estão no interior



do cone. Neste sentido a solubilidade e consequente, interação com a água é feita com a parte exterior (polar) do tronco[44] (FIGURA 1.8).

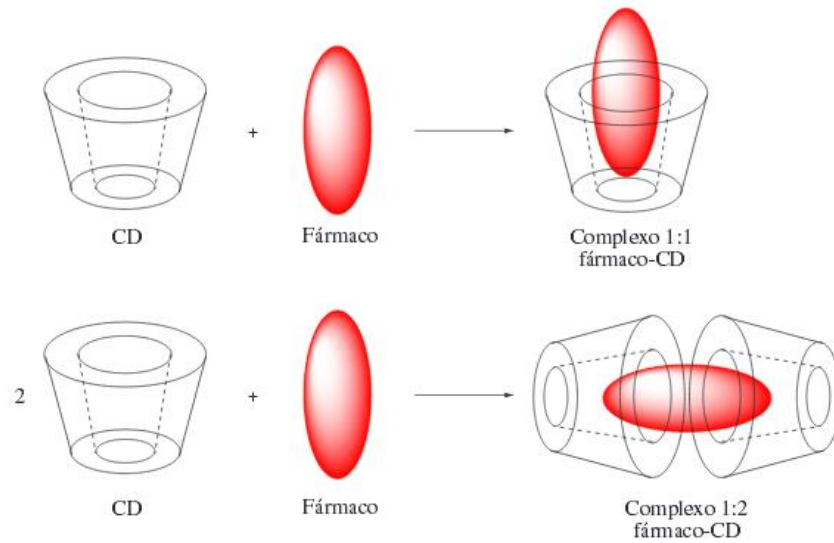


FIGURA 1.8 - Formação de complexos entre CD e fármaco.

\*Imagem Adaptada de Davis, M. E., et al, 2004[45]

As interações eletrostáticas, como as forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo contribui para que ocorra a formação e estabilização dos complexos de inclusão. No entanto, quando em solução aquosa, as moléculas de água podem preencher a cavidade central das CDs, em uma condição energeticamente desfavorável à formação do complexo, devido à interação polar-apolar. Brewster e Oftsson (2007) evidenciam que as moléculas de água são em seguida substituídas pelas moléculas de fármaco de carácter menos polar, processo energeticamente favorável em termos de entalpia e entropia, diminuindo a energia total do sistema [46]. Nem todas as moléculas apresentam características adequadas para serem complexadas, apenas moléculas apolares, com grupos funcionais cujas dimensões sejam inferiores às da cavidade da CD, podem ser incluídas nessa cavidade. A inclusão de moléculas na cavidade das CDs pode ser influenciada por diversos fatores como tamanho da cavidade, substituição molar dos derivados, solubilidade intrínseca e ionização do fármaco, entre outros [47].

O equilíbrio dinâmico existente entre as moléculas de fármaco livre e as moléculas de fármaco complexadas é quantitativamente descrito pela constante de estabilidade ou associação,  $K_c$ , onde magnitude da constante de estabilidade pode ser usada para comparar a eficácia de ligação de várias CDs [48].

Já foi reportada, na literatura, a utilização de nanofibras poliméricas usadas para a formação de complexos de inclusão incorporando a ciclodextrina[49]. Existem alguns trabalhos na literatura que indicam o uso de complexos de inclusão baseados em ciclodextrinas para o encapsulamento de aromas em nanofibras poliméricas [24, 48, 50]

## **2. OBJETIVOS**

Este trabalho de mestrado teve como objetivo produzir nanofibras de poli (ácido láctico)(PLA) por meio de duas rotas de obtenção, fiação por sopro em solução e eletrofiação e incorporar aromas de menta e maracujá, com uso da ciclodextrina. As fibras obtidas foram investigadas por análises morfológicas e físico-químicas com a finalidade de fazer um estudo comparativo entre a eficiência das duas rotas na encapsulação e a diferença no encapsulamento entre os aromas.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Os materiais utilizados no desenvolvimento do projeto e seus respectivos fornecedores estão descritos na TABELA 3.1.

TABELA 3.1 Reagentes utilizados.

Reagentes	Fornecedor
Propanona (acetona)	Qhemis
Poli(ácido láctico) (PLA)	Cargil
Tricolometano (clorofórmio)	Synth
Hexanoato de etila	Sigma-Aldrich
(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-2-isopropyl-5-methylcyclohexanol (mentol)	Sigma-Aldrich
1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propano (HFIP)	Sigma-Aldrich
$\beta$ -ciclodextrina	Sigma-Aldrich

#### 3.2 Métodos

##### 3.2.1 Desenvolvimento das nanofibras poliméricas

As nanofibras poliméricas foram obtidas pela técnica de fiação por sopro em solução e eletrofiação. Os equipamentos utilizados para a obtenção das nanofibras se encontram instalados no Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio – LNNA da Embrapa Instrumentação. As amostras obtidas pelo processo de Eletrofiação foram fiadas sob tensão de 24KV, taxa de ejeção de 0,5mL/h, 10cm de distância da agulha até o coletor e rotação de 200 rpm. No

processo de Fiação por Sopros em Solução a pressão do ar de arraste foi 60 PSI, taxa de ejeção 7,2mL/h, 12cm de distância da agulha até o coletor e rotação de 200 rpm. As amostras foram obtidas a partir de uma solução de poli (ácido lático) com e sem hexanoato de etila, mentol e seus complexos de inclusão com  $\beta$ -ciclodextrina, a fim de analisar o efeito das diferentes técnicas de obtenção das nanofibras no encapsulamento desses aromas. Com intuito de formar complexos de inclusão, nas soluções contendo ciclodextrina, foi feito inicialmente a dissolução do aroma (mentol ou hexanoato de etila) no solvente 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HFIP), seguida da adição da ciclodextrina na solução e deixando o sistema sob agitação por 2 horas. Na sequência, foi adicionado o poli (ácido lático)(PLA), deixando sob agitação até obter uma solução homogênea. As soluções sem ciclodextrina, foram feitas com a solubilização completa do PLA no HFIP seguida da adição do aroma.

As condições das soluções fiadas, para cada um dos processos, foram:

1. Nanofibras de PLA(10%*m/v*)
2. Nanofibras de PLA(10%*m/v*) + (5%*m/m*) mentol
3. Nanofibras de PLA(10%*m/v*) + (5%*m/m*) mentol + (24%*m/m*)  $\beta$ -Ciclodextrina
4. Nanofibras de PLA(10%*m/v*) + (20%*m/m*) mentol
5. Nanofibras de PLA(10%*m/v*) + (20%*m/m*) mentol + (24%*m/m*)  $\beta$ -Ciclodextrina
6. Nanofibras de PLA(10%*m/v*) + (5%*m/m*) Hexanoato de Etila
7. Nanofibras de PLA(10%*m/v*) + (5%*m/m*) Hexanoato de Etila + (24%*m/m*)  $\beta$ -Ciclodextrina
8. Nanofibras de PLA(10%*m/v*) + (20%*m/m*) Hexanoato de Etila
9. Nanofibras de PLA(10%*m/v*) + (20%*m/m*) Hexanoato de Etila + (24%*m/m*)  $\beta$ -Ciclodextrina

## **3.2.2 Caracterização das fibras**

### **3.2.2.1 Termogravimetria (TGA)**

As medidas termogravimétricas foram realizadas em um equipamento da marca TA Q-500. Utilizou-se, aproximadamente, 5 mg de cada amostra e um porta amostra de platina para a realização da análise termogravimétrica. Aqueceu-se

a amostra até uma temperatura de 600 °C sob uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto, com uma vazão de nitrogênio de 20mL.min<sup>-1</sup>.

### **3.2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial de Varredura (DSC)**

A marca do Equipamento utilizado foi TA Instruments Q100. A massa das amostras analisadas foram de, aproximadamente, 5 mg e utilizou-se porta amostras de alumínio. Todas as análises foram efetuadas na faixa de temperatura entre 10 e 200 °C à uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto. A vazão de nitrogênio usada foi de 20mL.min<sup>-1</sup>.

### **3.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A marca do equipamento utilizado foi Carl Zeiss (Germany) modelo Supra 35-VP e Philips XL 30 FEG. O software utilizado para a medida dos diâmetros médios foi o Image J. O estudo morfológico das mantas fiadas foi efetuado através da análise de imagens de pelo menos três diferentes pontos de cada amostra. Para analisar o efeito do encapsulamento dos aromas, sobre os diâmetros das nanofibras, assim como a formação de beads e a dispersão, foram realizadas, pelo menos, 100 medidas de diâmetros (por amostra). Amostras de nanofibras fiadas sobre o anteparo de alumínio foram fixadas sobre o porta amostra com fita de carbono e, ficaram acondicionadas em um dessecador até o momento de sua caracterização.

### **3.2.2.4 Análises de FT-IR**

Para as análises de espectroscopia utilizou-se um espectrômetro Paragon 1000 Perkin-Elmer Spectrum (Perkin-Elmer Life and Analytical Science, Inc., Waltham, MA USA). As amostras foram fiadas sobre anteparos de silício, onde posteriormente foram realizadas as medidas (128 scans por amostra).

### **3.2.2.5 Difração de Raio – X**

A marca do equipamento usado foi Shimadzu XRD- 6000 com velocidade de varredura: 2° por minuto. A faixa de varredura foi de 10 e 30° (2 $\theta$ ).

### **3.2.2.6 Ângulo de Contato**

A marca do Equipamento usado foi CAM 101 da KSV Instruments equipado com uma câmera CCD modelo KGV-5000. O volume aproximado da gota foi de 5  $\mu$ L. O software utilizado para análise: KSV CAM 2008. Adicionou-se gotas de água deionizadas na superfície das e imagens são registradas, com o intuito de analisar a variação do ângulo entre as gotas e as mantas e conseqüentemente a hidrofiliçidade do material.

### **3.2.3 Perfil de Liberação**

Para análise do perfil de liberação usou-se o equipamento TGA Q-500. A massa das amostras analisadas foram de aproximadamente 5 mg, sendo colocadas no porta amostra de platina, sob a temperatura de 30°C com fluxo de nitrogênio de 10mL.min<sup>-1</sup>. O tempo de duração do experimento foi de 6 horas com a temperatura fixa em 30°C.

Nestes experimentos a perda de massa devido à evaporação dos produtos voláteis a temperatura constante (30 °C) foi monitorada durante um período de 6 horas. Os resultados obtidos foram empregados no estudo do perfil de liberação dos aromas em cada amostra investigada.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

#### 4.1.1 Fibras contendo mentol

A FIGURA 4.1 apresenta as fibras obtidas, pelo processo de fiação por sopro em solução e por eletrofiação, não possuem *beads* em suas estruturas, quando analisa-se as blendas de PLA(10%) com as blendas contendo 20% de Mentol e complexo de inclusão da  $\beta$ -ciclodextrina - mentol [51].

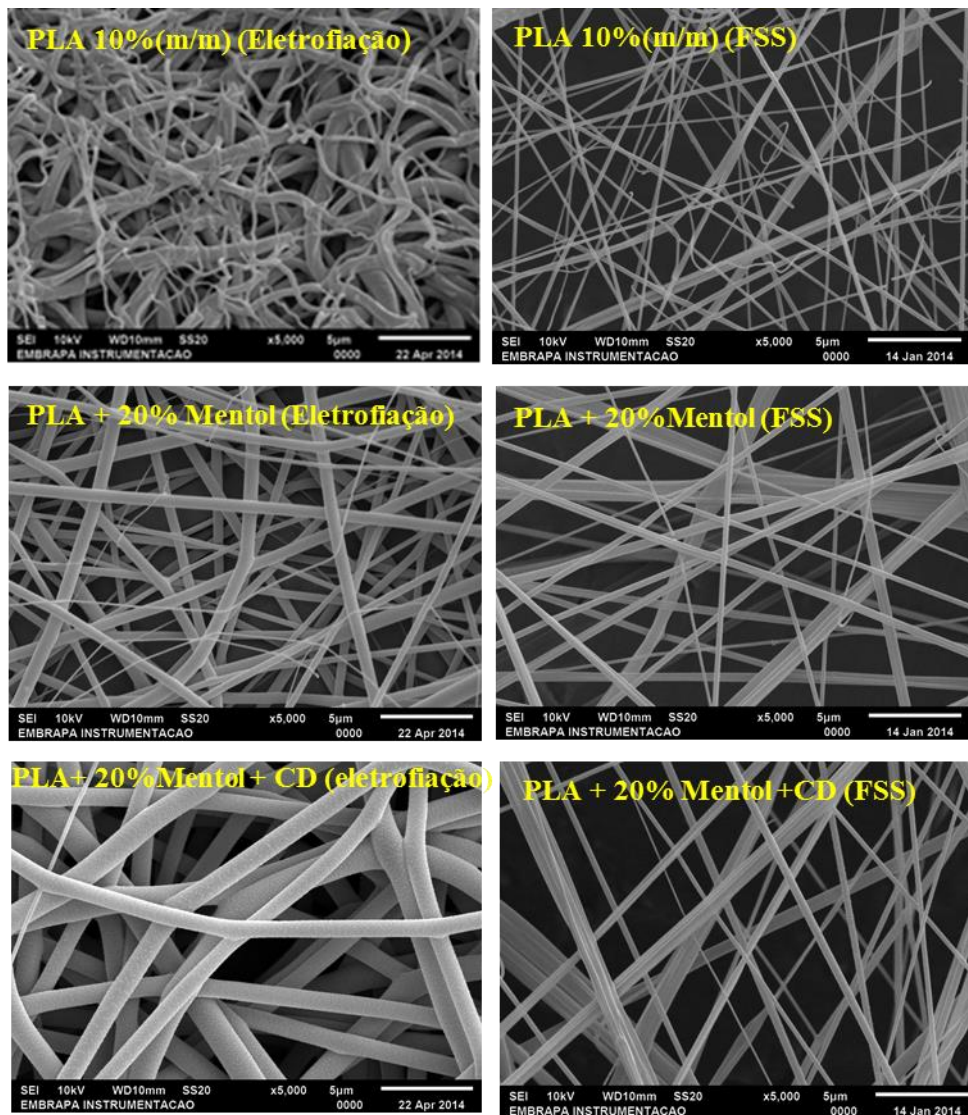


FIGURA 4.1 - Micrografias das fibras obtidas pelas técnicas de eletrofiação (lado esquerdo) e fiação por sopro em solução(FSS)(lado direito). De



cima pra baixo, blendas de PLA(10%), PLA+ 20% de mentol e PLA +20% de mentol+ 24% de  $\beta$ -CD.

Analisando os diâmetros médios das fibras nas FIGURAS 4.2 e 4.3 abaixo, observa-se que conforme se aumenta a concentração de mentol, o diâmetro da fibra também cresce [52], podendo ser justificado devido à baixa solubilidade do mentol e ao aumento da massa. Conforme o aroma é adicionado, a formação do jato é dificultada podendo ocasionar a formação de fibras com diâmetros maiores. Além da baixa solubilidade do mentol, a cristalinidade da ciclodextrina afeta o estiramento do polímero, que dá origem a fibra [53].

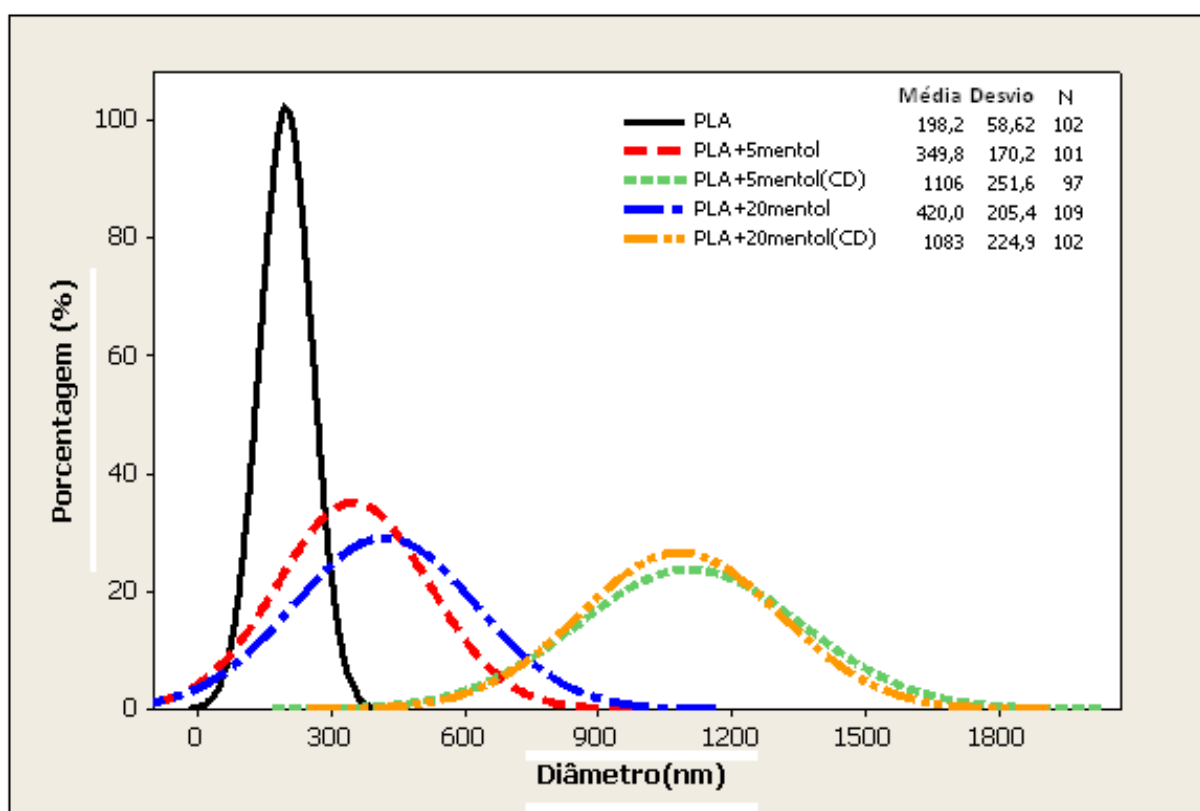


FIGURA 4.2 - Distribuição do diâmetro médio de fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de mentol, com e sem  $\beta$ -CD(24%), obtidas por eletrofiação.

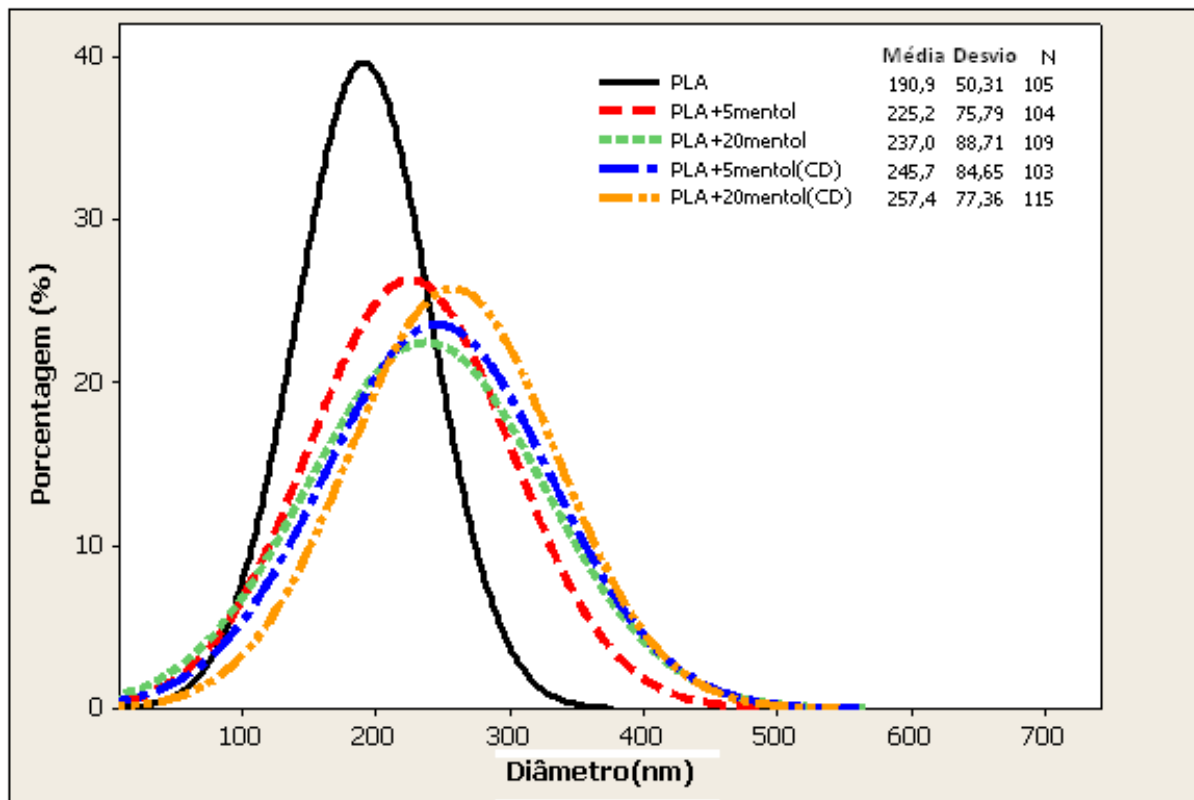


FIGURA 4.3 - Distribuição do diâmetro médio de fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de mentol, com e sem  $\beta$ -CD(24%), obtidas por Fiação pro Sopro em Solução(FSS).

No entanto, ao analisar os valores dos diâmetros, verifica-se que as fibras obtidas por FSS apresentam maior homogeneidade, quando comparada as fibras eletrofiadas. Isso pode ser explicado devido à rápida formação do jato no método FSS onde não há desestabilização, originando fibras homogêneas e com baixa dispersão. No processo de eletrofiação a literatura reporta que a diferença de potencial faz com que ocorra desestabilização do jato, podendo resultar em fibras ramificadas, justificando a maior dispersão [55]. Trabalhos semelhantes de complexos de inclusão com PLA e mentol, apresentam diminuição no tamanho das fibras com a adição de ciclodextrina e sugerem estequiometria de encapsulamento 1:1 [33]. Sendo assim, devido à cadeia volumosa da estrutura do mentol em conjunto com a rápida formação do jato, podemos indicar uma possível interação lateral da ciclodextrina com o mentol, das hidroxilas do mentol com as hidroxilas secundárias e primárias da CD, orientadas para o lado oposto à cavidade, justificando o aumento acentuado do diâmetro das fibras com CD, conforme apresentado na FIGURA 4.4. [56]

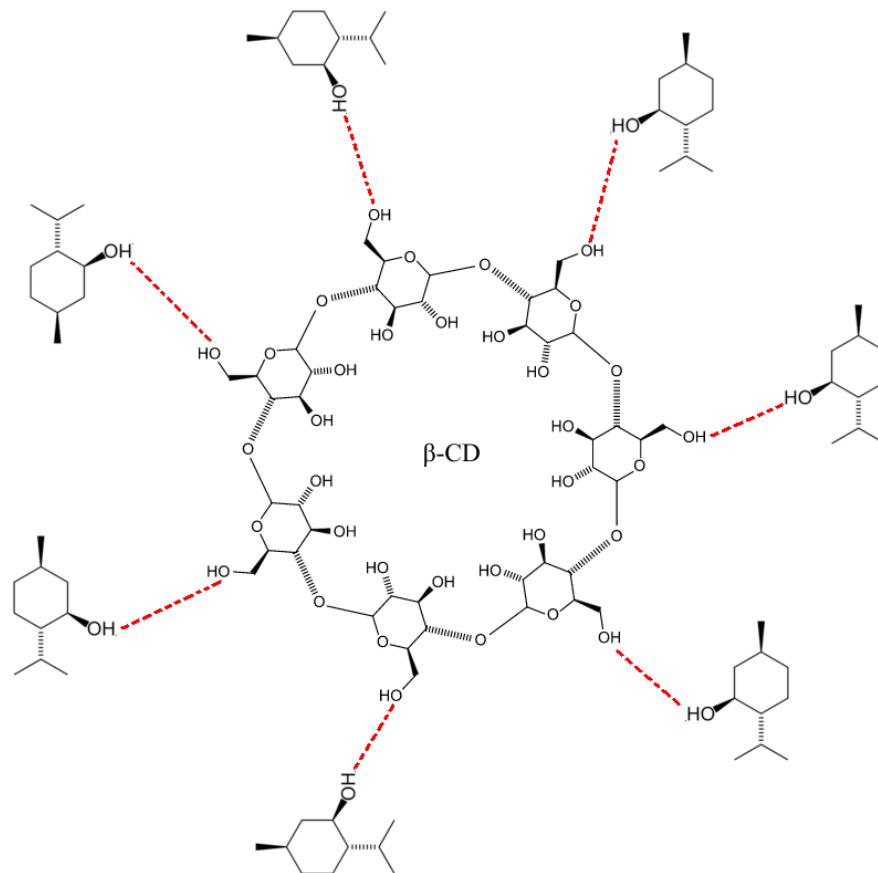


FIGURA 4.4 - Esquema de suposta interação lateral, por meio de ligações de Hidrogênio, entre os grupos OH do Mentol com os grupos OH da Ciclodextrina.

Além das interações dos grupos OH da  $\beta$ -CD e do Mentol, pode-se considerar também a interação do solvente (HFIP), com as hidroxilas orientadas para a cavidade interna da ciclodextrina. A molécula do HFIP, além de possuir menor volume, possui em suas extremidades 6 átomos de Flúor. Sabe-se que a interação entre o Flúor e o Hidrogênio é maior, do que a do Oxigênio com o Hidrogênio, devido à maior diferença de eletronegatividade, podendo ocorrer, no momento do encapsulamento, uma concorrência entre o solvente e o aroma[57]. Neste sentido, as hidroxilas da cavidade interna da ciclodextrina podem atrair mais efetivamente as moléculas de HFIP (FIGURA 4.5) e as hidroxilas orientadas para o

lado externo, conforme abordado anteriormente, tendem a interagir mais efetivamente com o aroma (FIGURA 4.4).

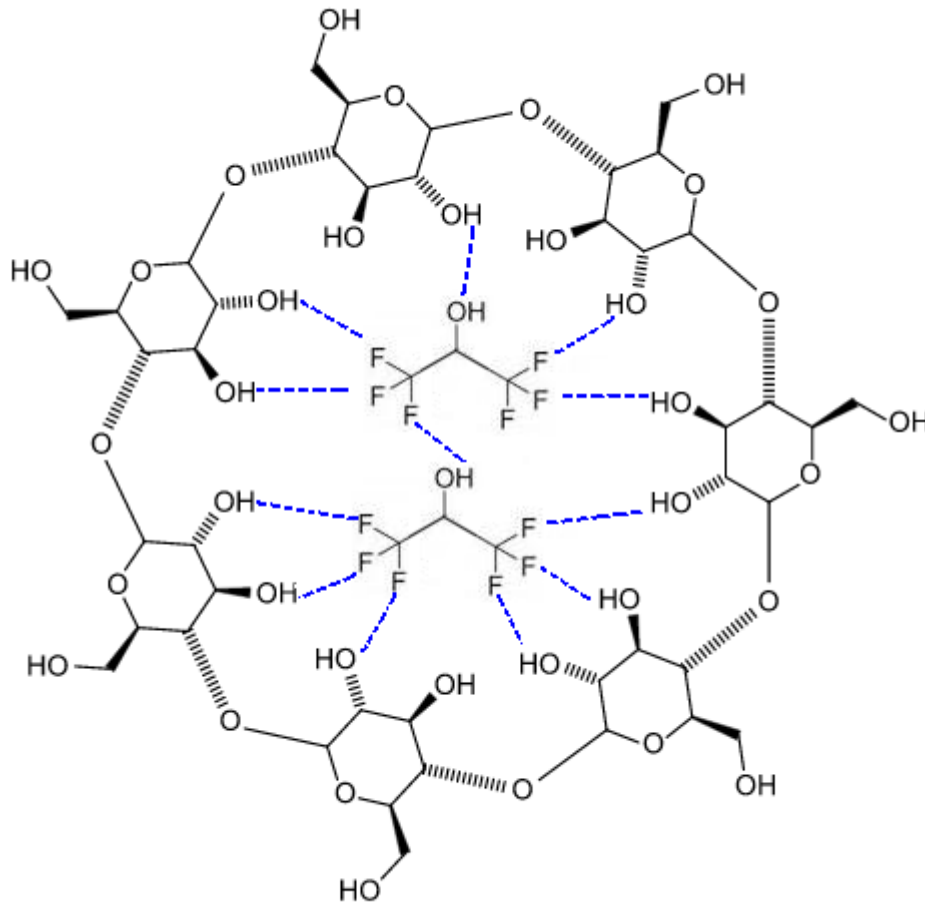


FIGURA 4.5 - Esquema de suposta Encapsulação do HFIP pela  $\beta$ -CD.

Em ambos os processos de obtenção, é possível notar que nas condições em que há ciclodextrina incorporada, os diâmetros médios são maiores [58], evidenciando o encapsulamento do solvente na região interna e do aroma com as hidroxilas laterais, sendo assim independente do processo de obtenção. Outro ponto à ser destacado é a estrutura rígida e cristalina da ciclodextrina, que quando complexada, pode dificultar o estiramento, originando fibras maiores.

Outro fato observado foi o aparecimento de aglomerados nas fibras contendo 20% mentol e ciclodextrina, em ambos os processos, conforme mostra as Figura 4.6 e Figura 4.7. Nas imagens das fibras obtidas por FSS não é possível observar as fibras com tanta nitidez, como observado nas fibras eletrofiadas, pois as fibras obtidas pela primeira técnica possuem menores diâmetros, mas é possível

perceber as irregularidades nas fibras, devido a esses aglomerados. Tais aglomerados, conforme reportado anteriormente por Yifeng He em seus estudos, evidenciam a formação dos complexos de inclusão [ 42].

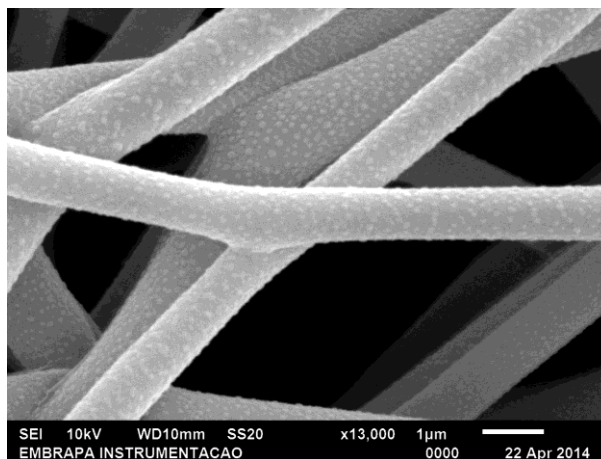


FIGURA 4.6 - Fibras de PLA(10%) contendo 20% mentol e 24% de  $\beta$ -CD obtidas por eletrofiação.

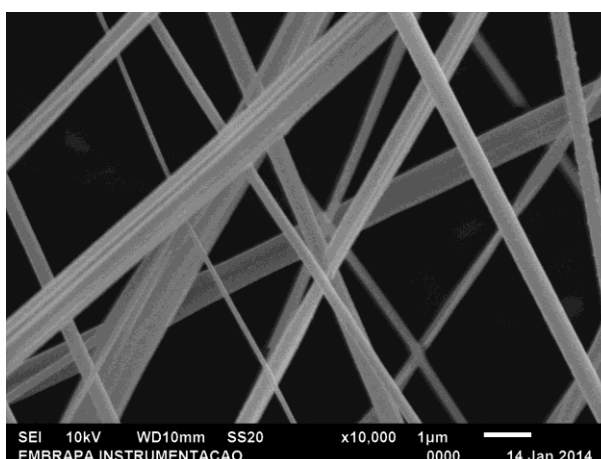


FIGURA 4.7 - Fibras de PLA(10%) contendo 20% mentol e 24% de  $\beta$ -CD obtidas por FSS.

#### 4.1.2 Fibras contendo Hexanoato de Etila

Pode-se observar na Figura 4.7 que as fibras obtidas, pelo processo de fiação por sopro em solução e por eletrofiação, não possuem *beads* em suas estruturas, quando analisamos as blendas de PLA(10%), as blendas de PLA contendo 20% de Hexanoato de Etila (EH) e as blendas com o complexo de inclusão da  $\beta$ -ciclodextrina-EH.

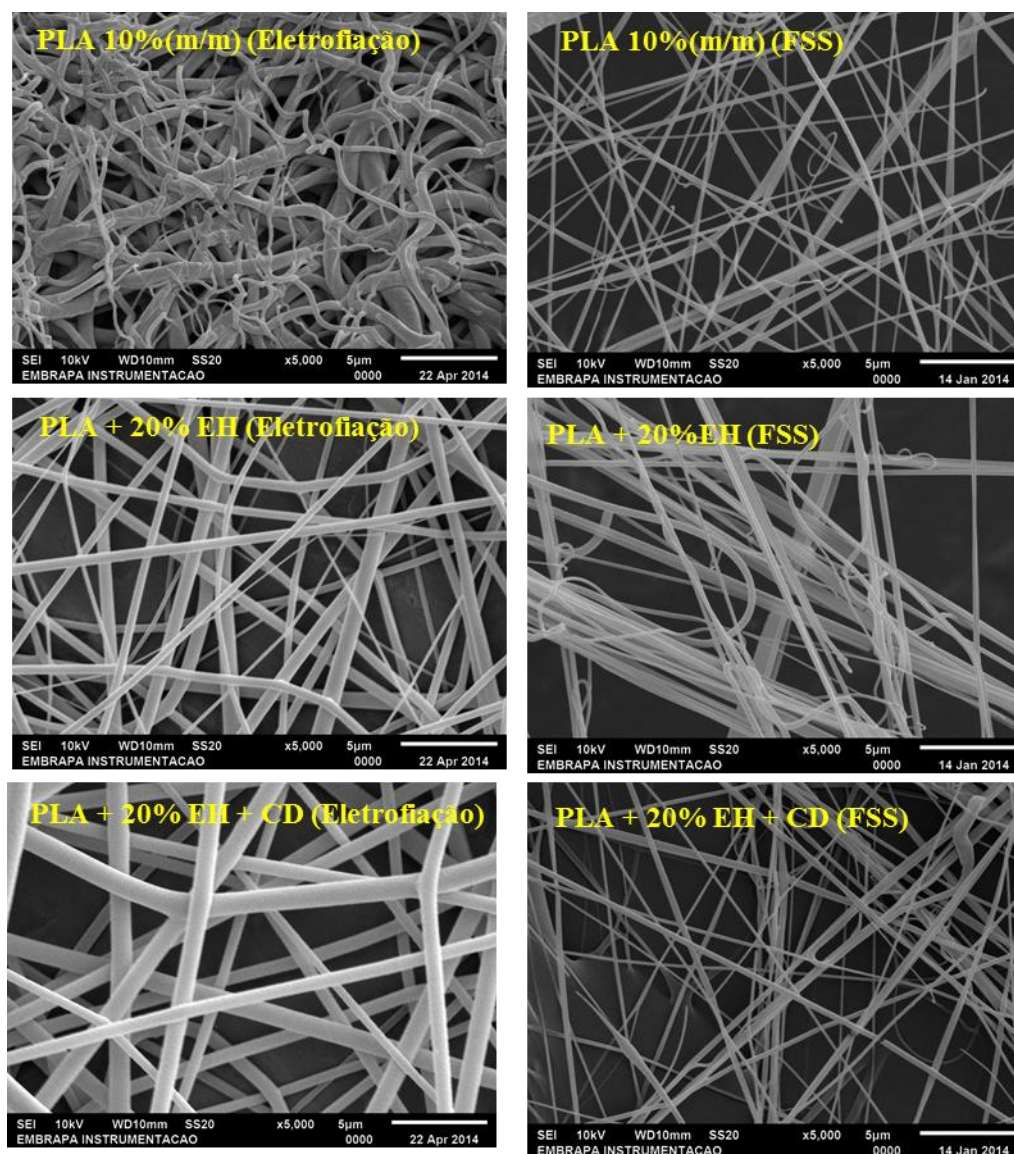


FIGURA 4.8- Micrografias comparativa das fibras obtidas pelas técnicas de eletrofição (lado esquerdo) e fição por sopra em solução(FSS)(lado direito). De cima pra baixo, blendas de PLA(10%), PLA+ 20% de EH e PLA +20% de EH+ 24% de β-CD.

Analisando os diâmetros médios das fibras nas FIGURAS 4.10 e 4.11, observa-se uma tendência diferente entre o método FSS e o de eletrofição. Nas fibras obtidas por FSS nota-se que ao adicionar o aroma EH houve uma diminuição no diâmetro médio da fibra. Por possuir cadeia linear e ser mais solúvel em HFIP, grau de estiramento polimérico é maior, originando fibras com diâmetros menores. No método de eletrofição, devido a esta maior solubilidade em HFIP, ao adicionar o EH, a polaridade da solução diminui, diminuindo também a condutividade do sistema, sendo este último um parâmetro determinante para o processo de eletrofição, pois há interferência no estiramento polimérico. Em ambos os métodos

de obtenção, à medida que aumenta a concentração de EH há um aumento no diâmetro, devido ao aumento da massa que dificulta o estiramento da solução polimérica. A presença da ciclodextrina e sua estrutura cristalina e rígida, pode ter influenciado na formação de fibras com diâmetros maiores, quando comparamos com fibras contendo o polímero puro e com o aroma EH. A cadeia linear do EH, com ligações C-H, pode interagir de forma mais intensa com a ciclodextrina, pois ela também possui em sua estrutura ligações C-H. Há também a possibilidade de interações laterais com os grupos OH orientados para o lado externo da Ciclodextrina [59]. A concorrência entre o solvente HFIP e o aroma EH, também pode ocorrer, no entanto, devido à linearidade da cadeia e sua maior solubidade, aumenta também a possibilidade de interação com os grupos OH da  $\beta$ -CD orientados para o interior da cavidade (FIGURA 4.9).

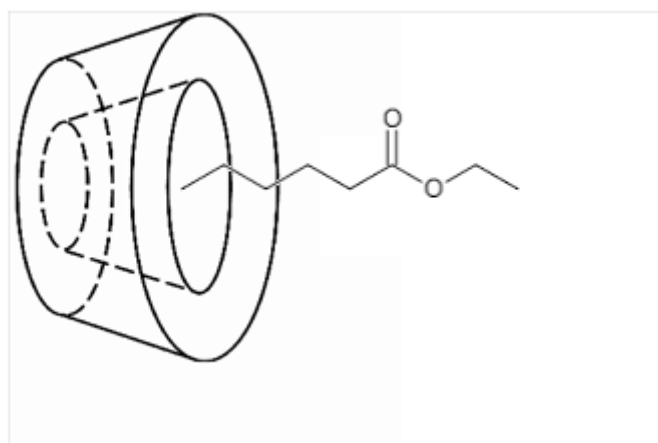


FIGURA 4.9 - Esquema de suposta encapsulação de EH pela  $\beta$ -CD.

Observa-se também que as fibras obtidas por FSS são mais homogêneas, apresentando menor dispersão do que as fibras obtidas por eletrofiação. Tal resultado pode ser justificado, pois na eletrofiação, a diferença de potencial do meio pode afetar a estabilidade do jato, dificultando o estiramento. Essa desestabilização pode originar fibras com diâmetros elevados ou gerar fibras ramificadas, o que justifica a maior dispersão.

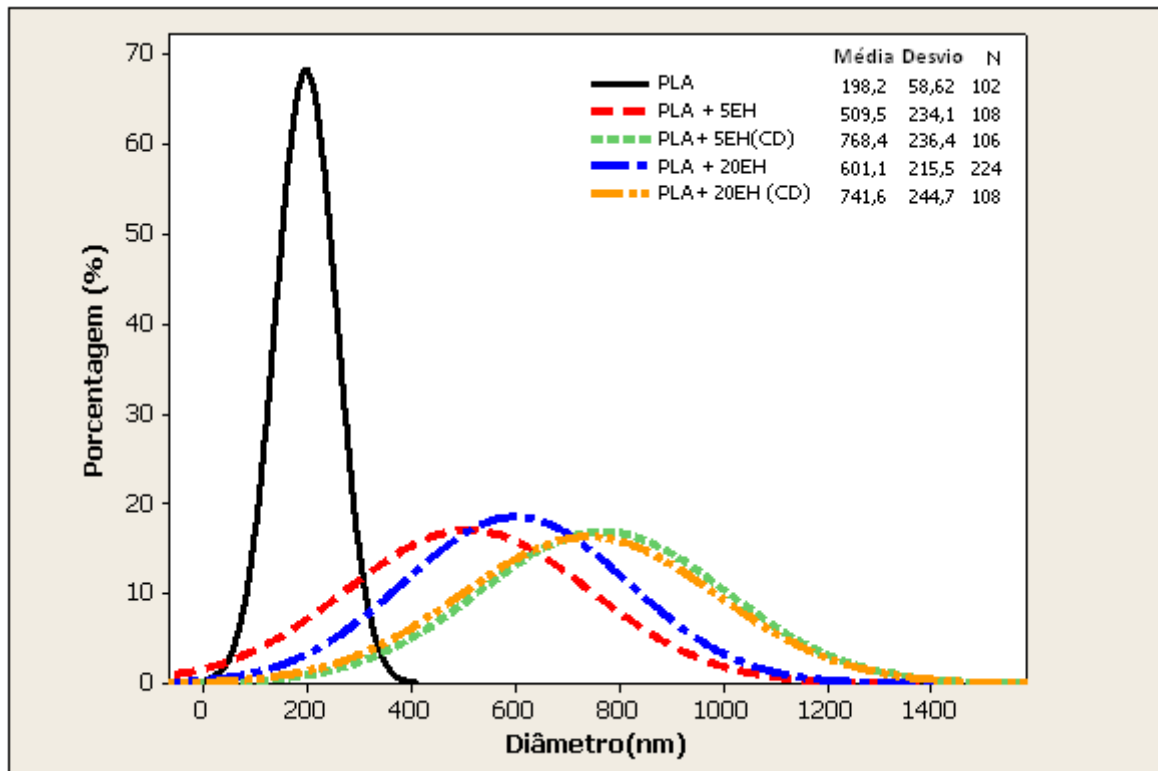


FIGURA 4.10 - Distribuição do diâmetro médio de fibras, com e sem EH e CD, obtidas por eletrofiação. Distribuição do diâmetro médio de fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de Hexanoato de Etila (EH), com e sem  $\beta$ -CD(24%), obtidas por eletrofiação.



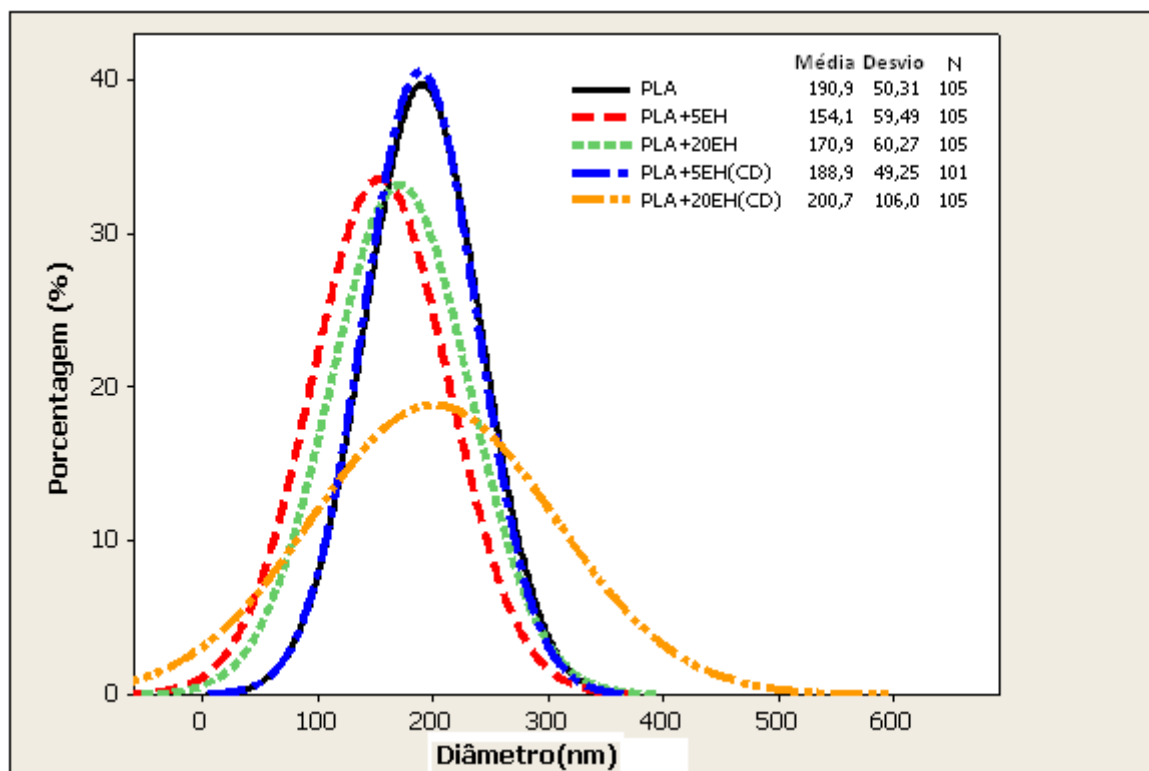


FIGURA 4.11 - Distribuição do diâmetro médio de fibras, com e sem EH e CD, obtidas por eletrofiação. Distribuição do diâmetro médio de fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de Hexanoato de Etila (EH), com e sem  $\beta$ -CD(24%), obtidas por FSS.

Pelas imagens de microscopia eletrônica nota-se que o método FSS se mostrou melhor na obtenção de fibras homogêneas com diâmetros menores. Já a não homogeneidade das fibras obtidas pela eletrofiação é explicada por Ramakrishna, que fala que a formação de nanofibras ramificadas decorre de um desequilíbrio entre as forças elétricas e a tensão superficial do jato. A evaporação do solvente ao longo do jato resulta em uma mudança dinâmica na forma e no modo que as cargas estão distribuídas, resultando na formação de jatos secundários a partir do jato primário[61].

A diferença na morfologia das fibras contendo diferentes aromas pode ser justificada devido à sua estrutura química. As estruturas moleculares linear do EH ocupam um menor volume, quando comparado à estrutura cíclica e volumosa do mentol. Os grupos de maior volume do mentol podem dificultar sua interação com região interna da  $\beta$ -CD, sugerindo um encapsulamento do tipo “channel type” com a suposta interação lateral entre as cadeias. [59, 62]. A cadeia linear do EH permite uma maior interação com a região interna da  $\beta$ -CD, facilitando o estiramento e

obtendo diâmetros menores das fibras com EH, que podem indicar o encapsulamento mais eficaz do EH pela  $\beta$ -CD.

## 4.2 Difração de Raios-X

### 4.2.1 Fibras contendo Mentol

A FIGURA 4.12 ,corresponde aos espectros de difração de Raios-X das fibras obtidas por eletrofiação e por FSS respectivamente, de PLA com diferentes concentrações de mentol e com a presença da ciclodextrina.

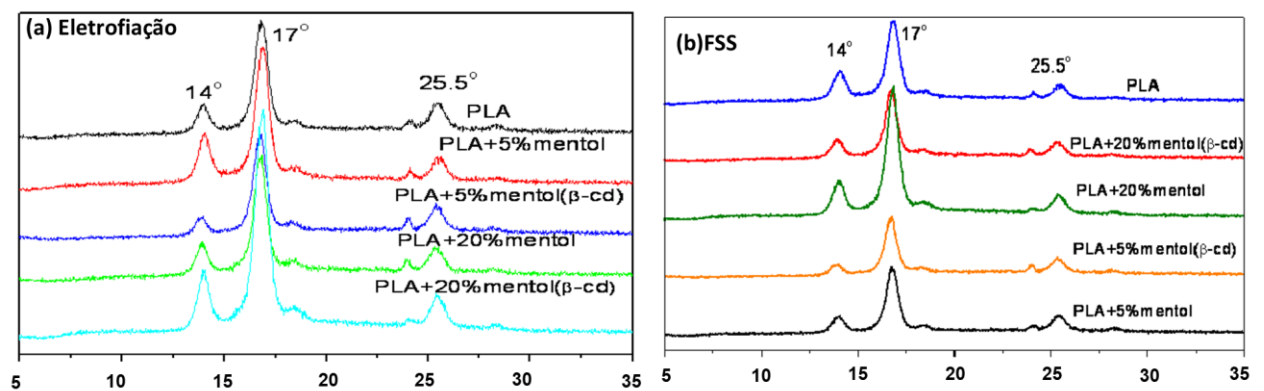


FIGURA 4.12 - - Difractogramas das fibras de PLA (10%) com 5% e 20% de mentol, com e sem 24% de  $\beta$ -CD, obtidas por Eletrofiação (a) e Fiação por Sopro em Solução(FSS) (b).

Os picos cristalinos dessas fases correspondem a  $2\theta = 14^\circ$  e  $17^\circ$  para fase cristalina  $\alpha$  e  $2\theta = 25,5^\circ$  pra a fase cristalina  $\beta$  do PLA. Não s eobservaproveniente da adição de mentol e ciclodextrina, o que pode ser decorrente da baixa concentração destes nas soluções poliméricas[55].

### 4.2.2 Fibras com Hexanoato de Etila

A FIGURA 4.13 corresponde aos espectros de difração de Raio-X das fibras obtidas por eletrofiação e por FSS respectivamente, de PLA com diferentes concentrações de Hexanoato de Etila e com a presença da ciclodextrina. Os picos

crystalinos dessas fases correspondem a  $2\theta = 14^\circ$  e  $17^\circ$  para fase cristalina  $\alpha$  e  $2\theta = 25,5^\circ$  pra a fase cristalina  $\beta$ . Pode-se verificar também que nenhuma modificação dessas estruturas cristalina foi observada decorrente da adição de HE e ciclodextrina, o que também pode ser decorrente a pequena concentração de HE e CD.

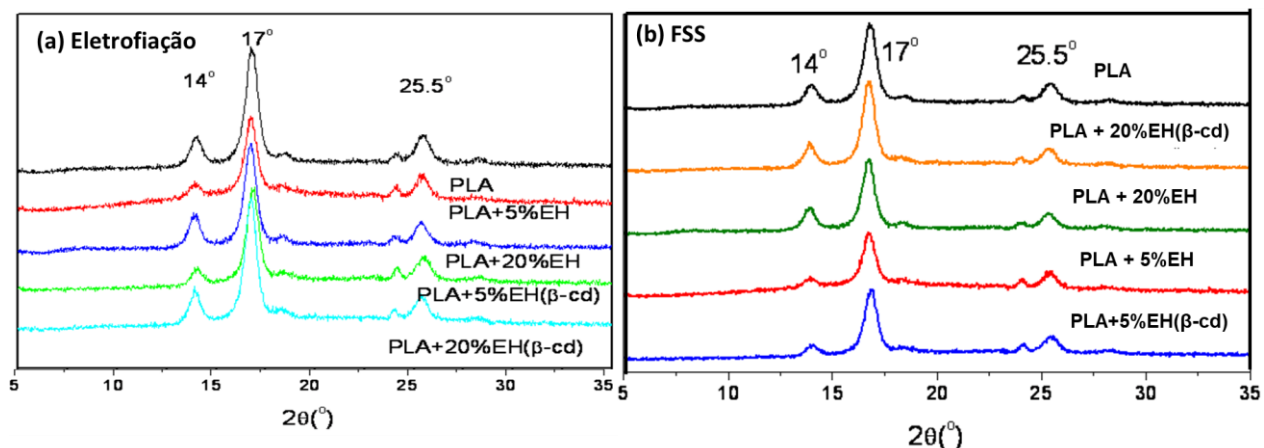


FIGURA 4.13 -Difratogramas das fibras de PLA (10%) com 5% e 20% de Hexanoato de Etila (EH), com e sem 24% de  $\beta$ -CD, obtidas por Eletrofiação (a) e Fiação por Sopro em Solução(FSS) (b).

### 4.3 Caracterização Espectroscópica por FT-IR

#### 4.3.1 Fibras contendo Mentol

Os espectros de FTIR das fibras de PLA, obtidos pelos métodos de eletrofiação e FSS, com diferentes concentrações de mentol e com adição de ciclodextrina são mostrados nas FIGURAS 4.14 e 4.15 com um resumo das bandas de absorção de interesse são apresentadas na TABELA 4.1. As bandas de  $1028\text{ cm}^{-1}$  a  $1055\text{ cm}^{-1}$  e  $946\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença da ciclodextrina nas fibras, uma vez que essas bandas são características da estrutura[36, 37, 63]. A banda  $1758\text{ cm}^{-1}$  indica a alongamento vibracional  $[v(C=O)]$  para a forma cristalina  $\alpha$  do PLA [41, 64]

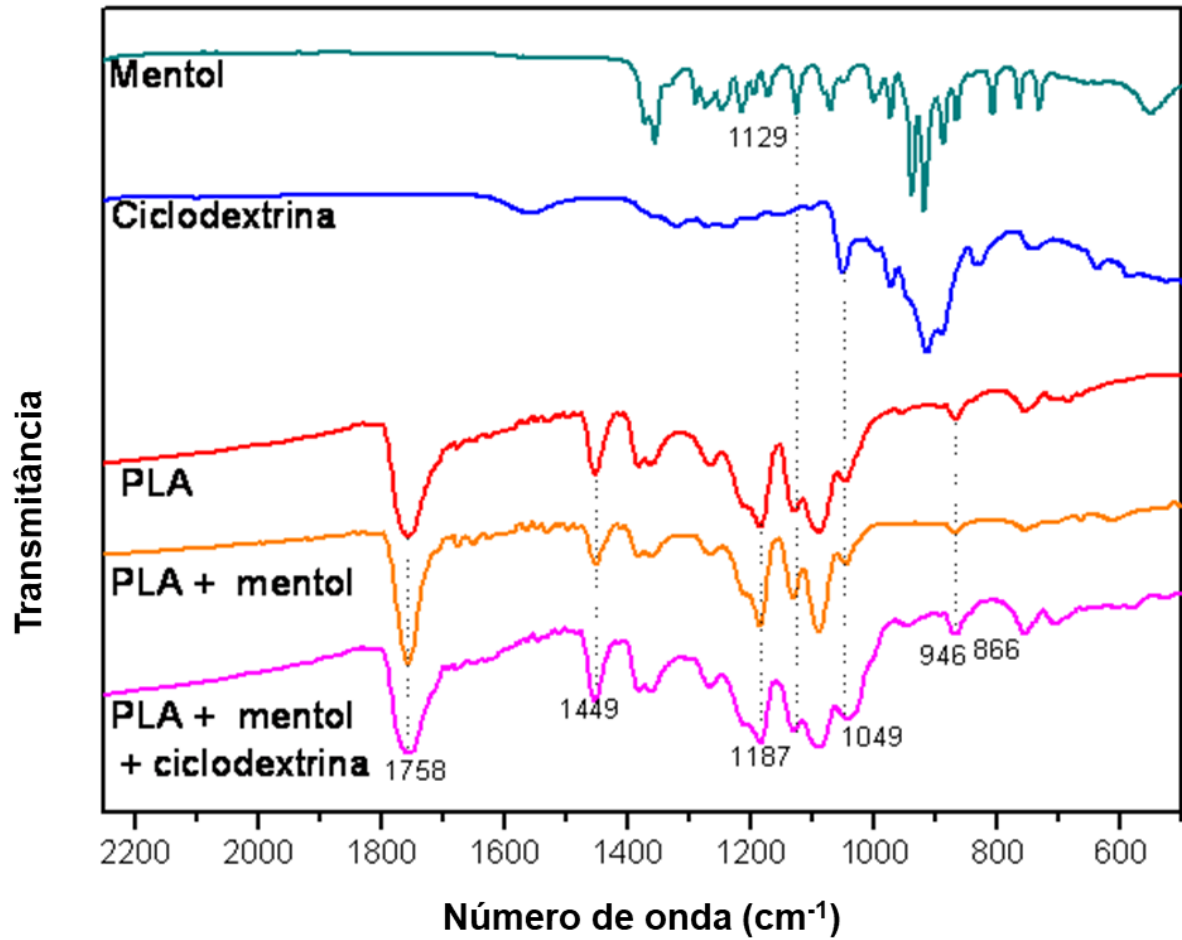


FIGURA 4.14- Espectros de FTIR de fibras de PLA contendo 5% e 20% de mentol, com e sem 24% de  $\beta$ -CD, obtidos por Eletrofiação.

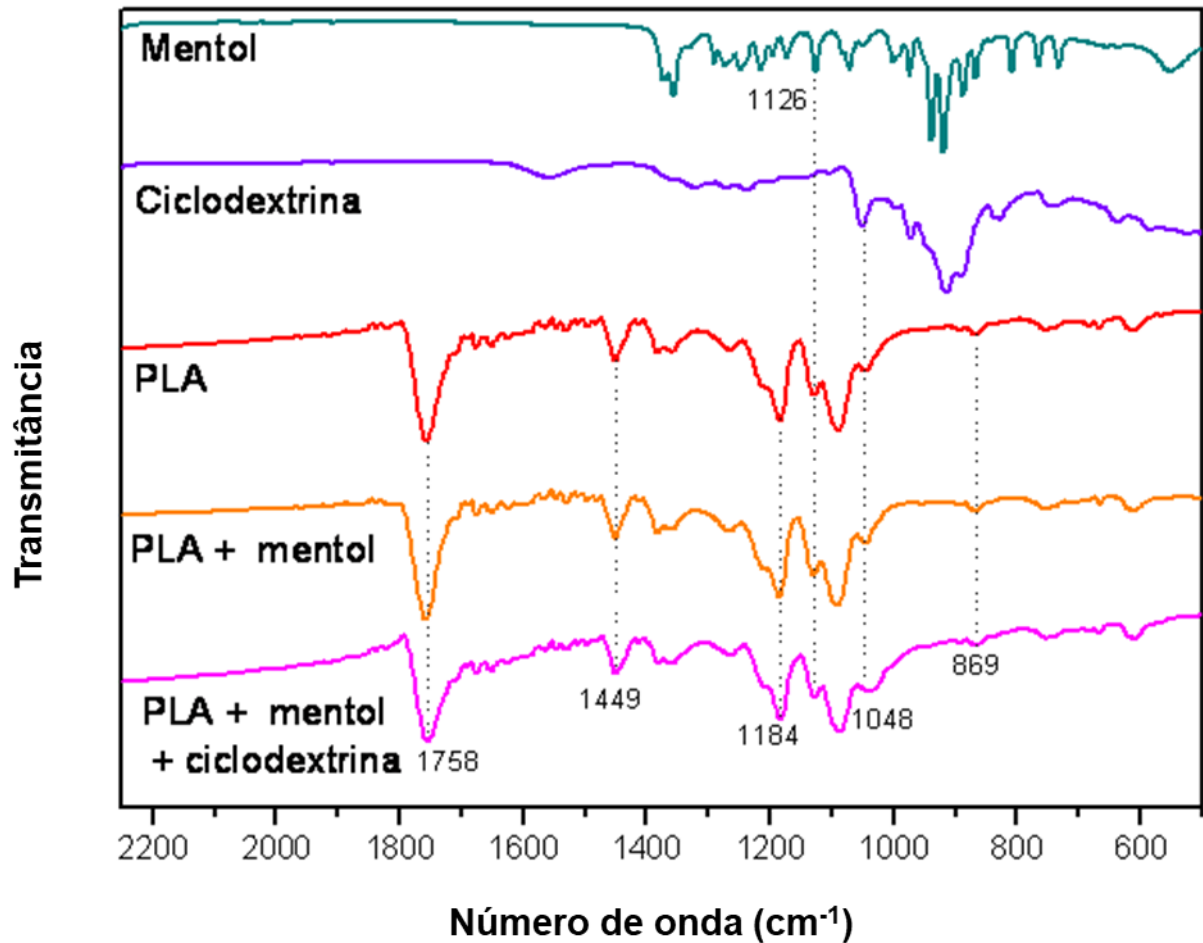


FIGURA 4.15 - Espectros Espectros de FTIR de fibras de PLA contendo 5% e 20% de mentol, com e sem 24% de  $\beta$ -CD, obtidos por FSS.

TABELA 4.1- Atribuição das bandas vibracionais observadas no espectro IR.

<b>Bandas ( cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupo Característico</b>
1758	Estiramento axial (C=O)
1449	Deformação angular assimétrico (CH <sub>3</sub> )
1187	Estiramento axial assimétrico+ deformação angular (C-O)+ (CH <sub>3</sub> )
1049	Estiramento axial simétrico (C-CH <sub>3</sub> )
1129	Estiramento axial assimétrico -C-C-O
868	Estiramento axial (C-COO)

Observa-se também que não houve alterações na estrutura molecular decorrentes do processo de obtenção, a estrutura do PLA não foi modificada e não houve formação de novos grupos funcionais, ou devido à baixa concentração não foi detectável ao equipamento.

#### 4.3.2 Fibras contendo Hexanoato de Etila

Os espectros de FTIR das fibras de PLA, obtidos pelos métodos de eletrofiação e FSS, com diferentes concentrações de Hexanoato de Etila e com adição de ciclodextrina são mostrados nas FIGURAS 4.16 e 4.17 com um resumo das bandas de interesse contidos na Tabela 4.2. Conforme reportado no item acima, os espectros abaixo mostram as bandas características da ciclodextrina e o pico em  $1069\text{ cm}^{-1}$  característico do EH, indicando a presença do aroma nas fibras

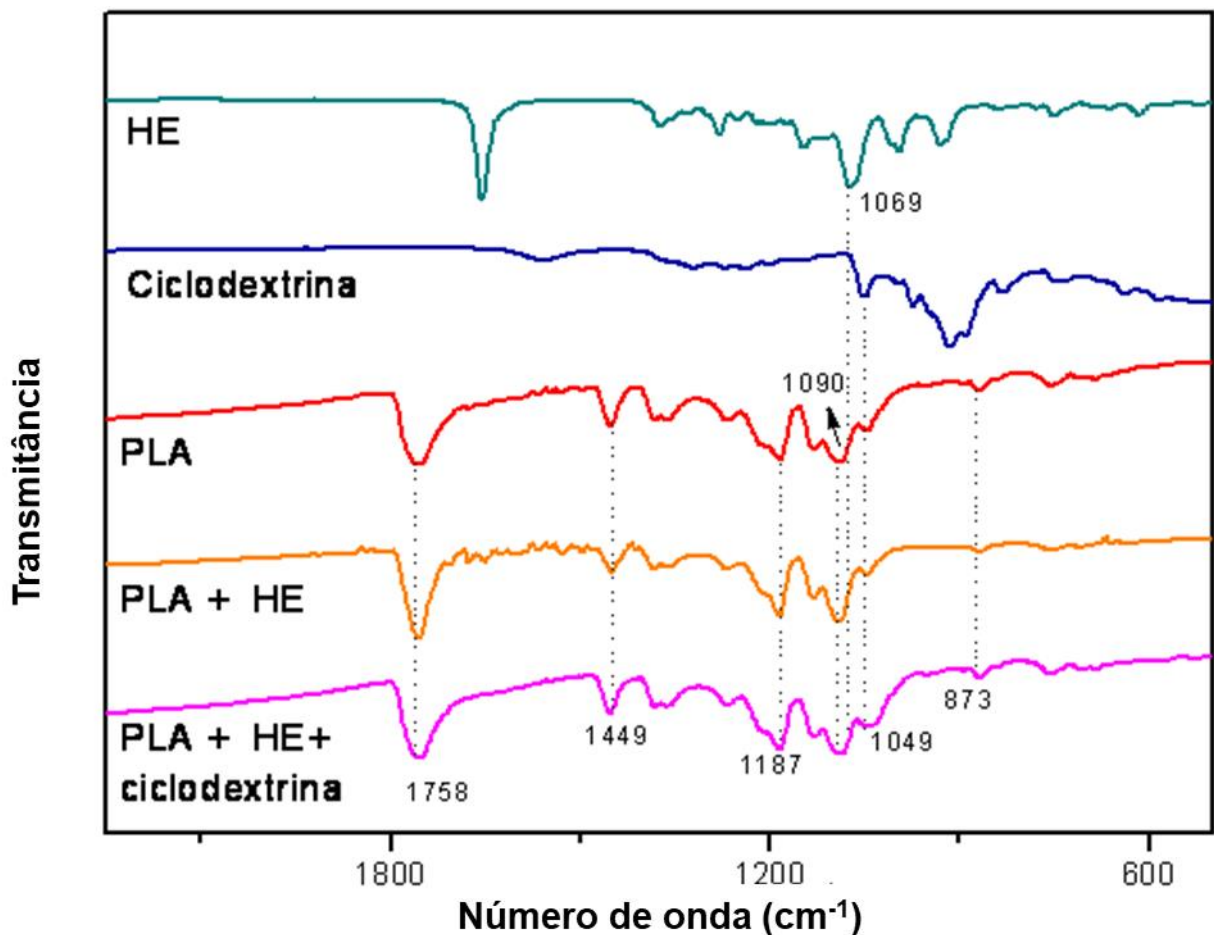


FIGURA 4.16- Espectros de FTIR de fibras de PLA contendo 5% e 20% de Hexanoato de Etila (EH), com e sem 24% de  $\beta$ -CD, obtidas por eletrofiação.

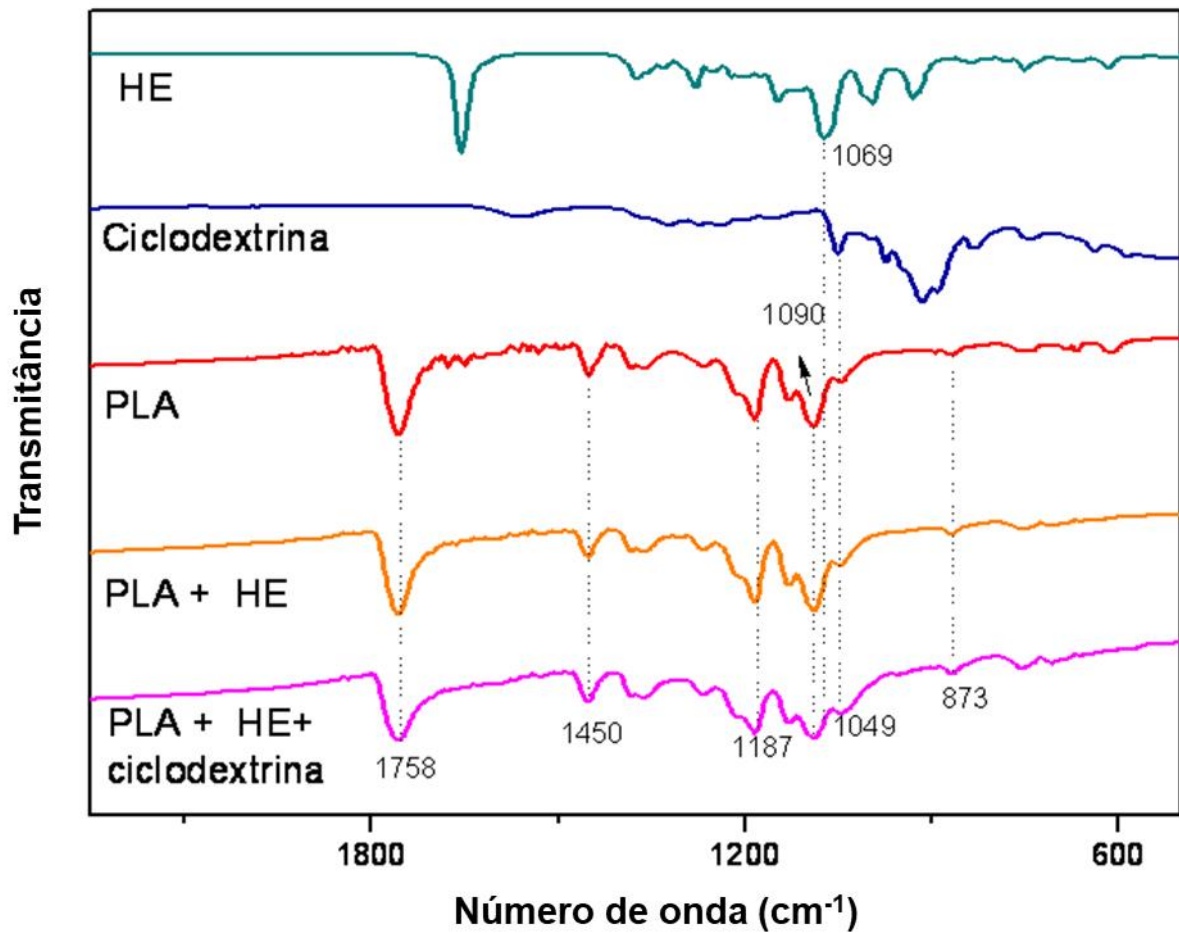


FIGURA 4.17 - Espectros de FTIR do Aroma de Hexanoato de Etila(EH),  $\beta$ -CD, PLA, das fibras de PLA contendo 20% de EH e das fibras de PLA contendo 20% de EH e 24% de  $\beta$ -CD, obtidas por FSS.

TABELA 4.2- Atribuição das bandas vibracionais observadas no espectro IR.

Bandas ( cm <sup>-1</sup> )	Grupo Característico
1758	Estiramento axial (C=O)
1449	Deformação angular assimétrico (CH <sub>3</sub> )
1187	Estiramento axial assimétrico + deformação angular (C-O)+ (CH <sub>3</sub> )
1049	Estiramento axial simétrico (C-CH <sub>3</sub> )
873	Estiramento axial (C-COO)

Observa-se que não houve aparecimento de novos grupos funcionais decorrentes dos diferentes processos de obtenção das fibras. Conforme evidenciado

anteriormente, nos difratogramas de Raios-X, é evidenciado que a estrutura do PLA não teve modificações e não houve formação de novos grupos funcionais, ou devido à baixa concentração não foi detectável ao equipamento.

## 4.4 Perfil de liberação dos Aromas

### 4.4.1 Fibras contendo mentol

Nas FIGURAS 4.18 à 4.21 se encontram os gráficos com o perfis de liberação das fibras contendo 5% e 20% de mentol, comparada às blendas com o complexo de inclusão com 24% de ciclodextrina, obtidas pelos métodos de obtenção, eletrofiação e FSS.

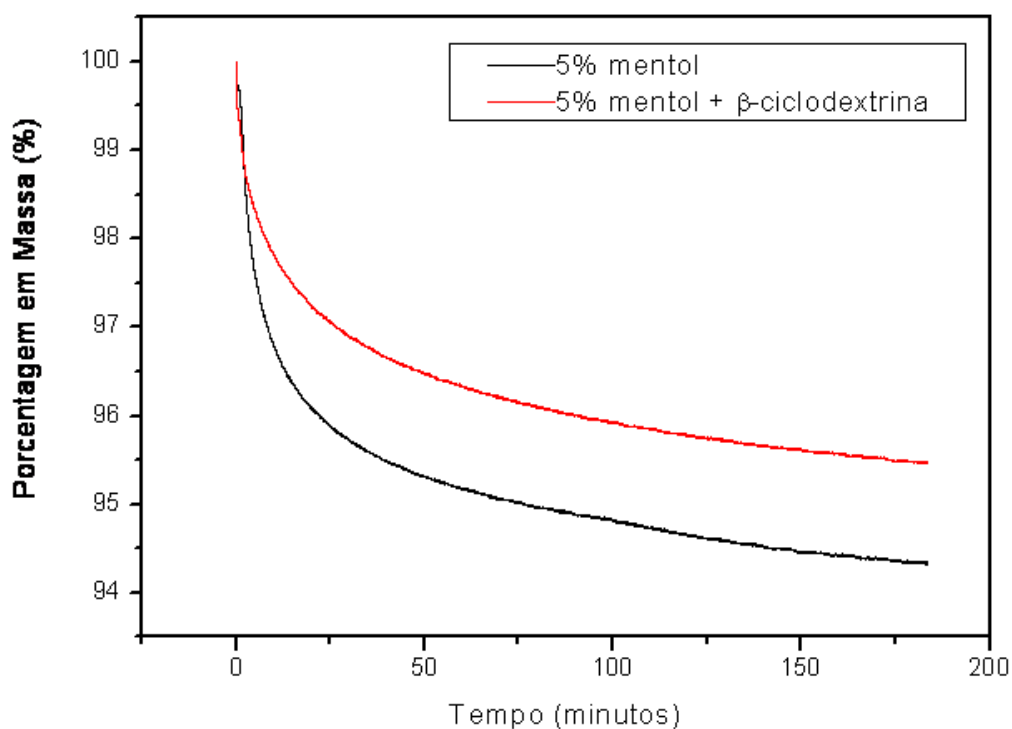


FIGURA 4.18 - Perfil de liberação para fibras de PLA (10%) contendo 5% de mentol e 5% de mentol+24% de β-CD, obtidas por eletrofiação.



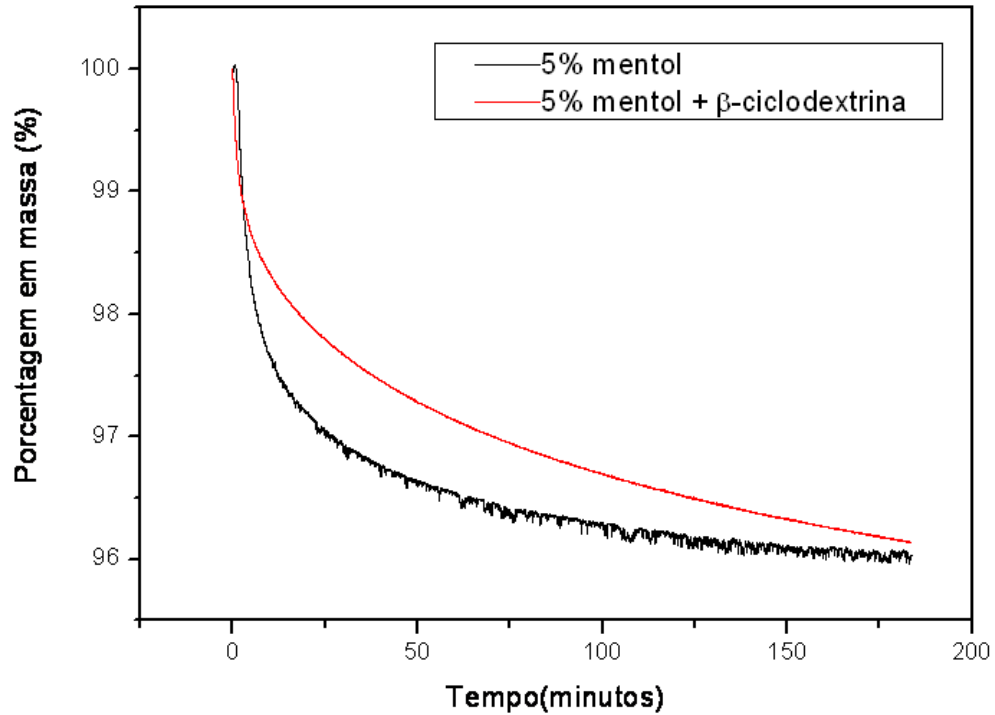


FIGURA 4.19 - Perfil de liberação para fibras de PLA (10%) contendo 5% de mentol e 5% de mentol+24% de  $\beta$ -CD, obtidas por FSS.

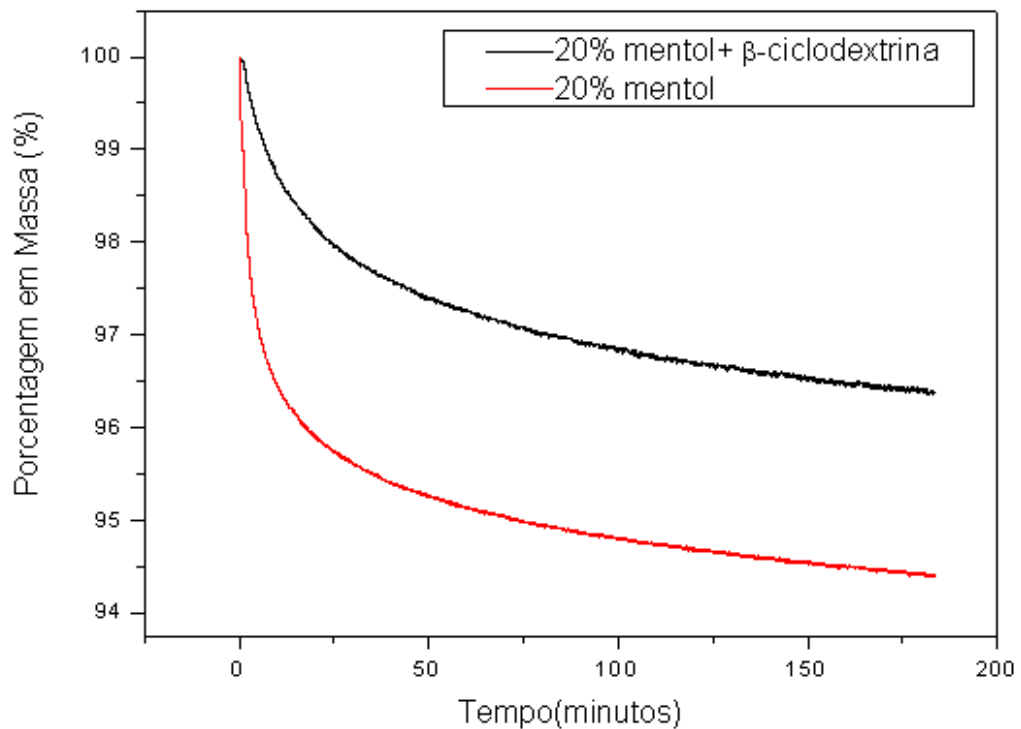


FIGURA 4.20 - Perfil de liberação para fibras de PLA (10%) contendo 20% de mentol e 20% de mentol+24% de  $\beta$ -CD, obtidas por eletrofição.

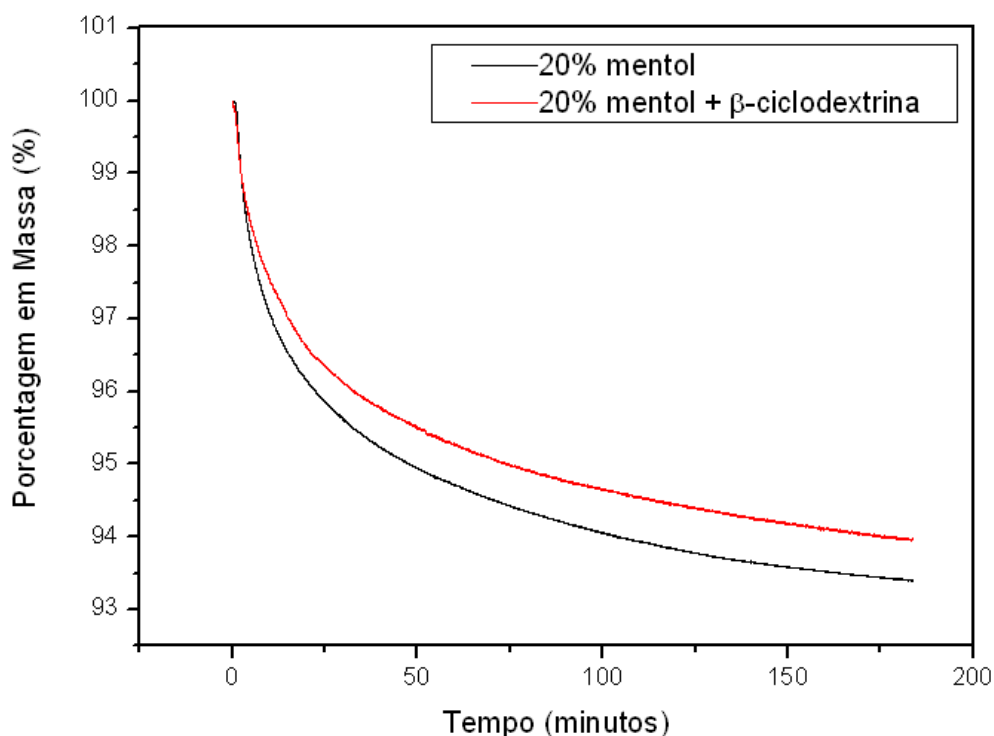


FIGURA 4.21 - Perfil Perfil de liberação para fibras de PLA (10%) contendo 20% de mentol e 20% de mentol+24% de  $\beta$ -CD, obtidas por FSS.

Analisando os gráficos acima é possível observar a influência da ciclodextrina na liberação do mentol decorrente do aumento do tempo. Em todas as concentrações de mentol (5% e 20%) e em ambos os processos de obtenção, as amostras contendo ciclodextrina apresentaram uma liberação mais lenta do mentol.

Este fato evidencia o encapsulamento efetivo do mentol pela ciclodextrina. As fibras obtidas por eletrofiação reteram por mais tempo o aroma quando comparado com as amostradas obtidas por FSS. Uma possível justificativa para a menor retenção do aroma pelas fibras por FSS é a interação lateral do mentol com a Ciclodextrina, conforme sugerido nos resultados de microscopia. Quando o grupo OH do Mentol interage com a  $\beta$ -CD, toda a parte cíclica de sua cadeia, fica exposta aos fatores externos do ambiente. Além disso, a alta volatilidade do mentol, aliado ao maior volume de suas cadeias favorecem a liberação do mentol para o meio, quando o ar pressurizado passa pela solução, durante a rápida formação do jato, dificultando a interação do aroma com a  $\beta$ -CD, durante o estiramento[65].

As fibras contendo 20% de aromas apresentaram maior retenção do que as com 5% de mentol podendo ser justificado pelos diâmetros médios maiores, onde sugere interações laterais com as hidroxilas da CD. Sendo as ligações de

hidrogênio, um tipo de interação intensa, torna-se mais difícil liberar o aroma para o meio. As fibras com 5% de Mentol por possuírem menores diâmetros e supondo encapsulamento 1:1, a superfície de contato com o meio é maior e aliado à quantidade menor de aroma, as fibras tendem a reter menos o aroma [54, 55]. Além disso, considerando encapsulamento 1:1 conforme retratado em literatura, a região apolar do mentol pode interagir com a CD por interações do tipo dipolo induzido-dipolo induzido, que são menos intensas quando comparadas com as ligações de hidrogênio realizadas, o que reforça os resultados obtidos [56]

#### 4.4.2 Fibras contendo Hexanoato de Etila

Nas FIGURAS 4.22 – 4.24 são apresentados os gráficos com o perfil de liberação das fibras com diferentes concentrações de EH e com inclusão da ciclodextrina, levando em consideração também os métodos de obtenção, eletrofiação e FSS.

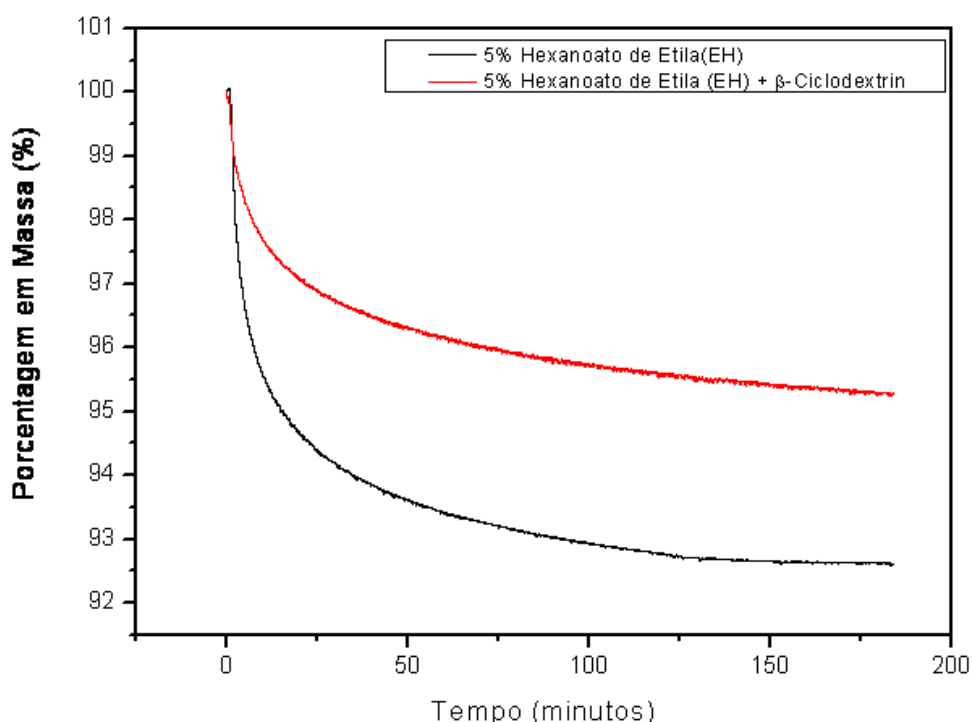


FIGURA 4.22 - Perfil de liberação para fibras de PLA (10%) contendo 5% de Hexanoato de Etila (EH) e 5% de Hexanoato de Etila (EH) +24% de β-CD, obtidas por FSS.

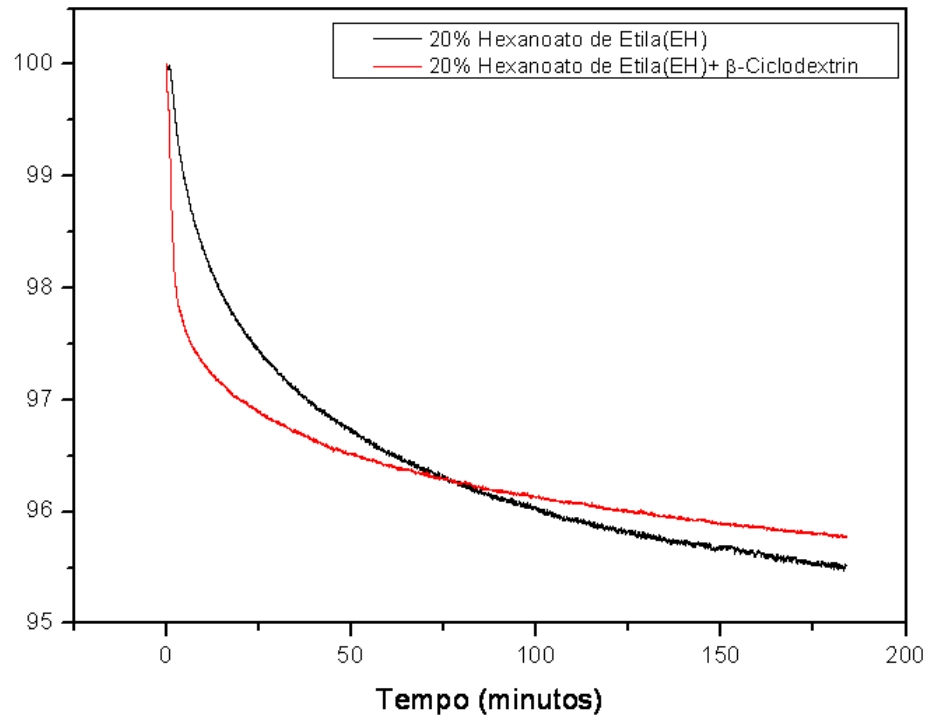


FIGURA 4.23 - Perfil de liberação para fibras de PLA (10%) contendo 5% de Hexanoato de Etila (EH) e 5% de Hexanoato de Etila (EH) +24% de β-CD, obtidas por Eletrofiação.

FIGURA 32 - Perfil de liberação para fibras de PLA (10%) contendo 20% de Hexanoato de Etila (EH) e 20% de Hexanoato de Etila (EH) +24% de β-CD, obtidas por Eletrofiação

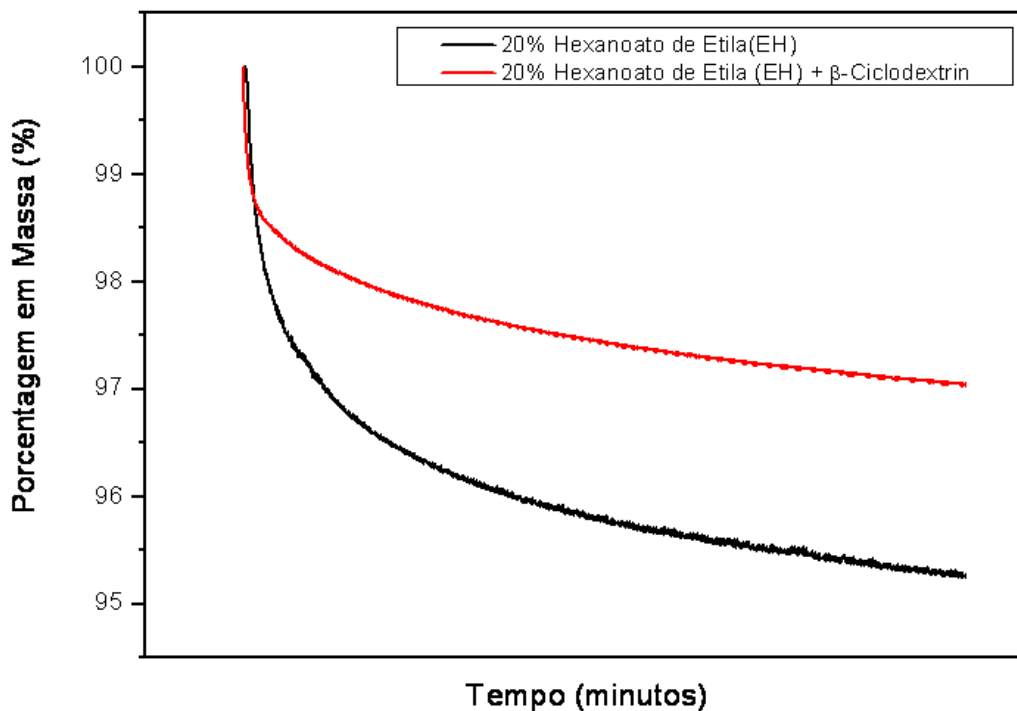


FIGURA 4.24 - Perfil de liberação para fibras de PLA (10%) contendo 20% de Hexanoato de Etila (EH) e 20% de Hexanoato de Etila (EH) +24% de  $\beta$ -CD, obtidas por FSS.

A estrutura linear do EH sugere complexação com a cavidade interna da ciclodextrina. Por ser linear, quando dentro cavidade, há mais regiões da molécula interagindo via interação dipolo induzido-dipolo induzido[51]. Além disso, na condição em que há 5% de EH, a quantidade maior de  $\beta$ -CD presente no meio mostra uma possibilidade de estequiometria de encapsulamento 2:1.

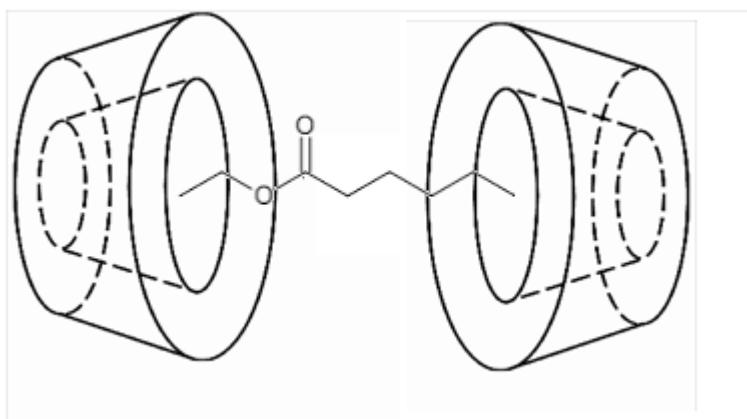


FIGURA 4.25 - Esquema de Suposto Encapsulamento 2:1 entre a  $\beta$ -CD e o EH.

Verifica-se também que o processo FSS se mostrou mais eficaz para encapsular o EH, o que é esperado uma vez que é sugerido mais interações com a

região interna da  $\beta$ -CD do que com a região externa. Sendo assim, a molécula fica menos exposta à fatores externos que podem romper a interação do aroma e do encapsulante, como o ar pressurizado por exemplo [53]. Conforme abordado nos resultados de microscopia, no processo de eletrofiação, a baixa condutividade elétrica do EH pode desestabilizar a formação do jato no estiramento polimérico, aumentando não só a dispersão das fibras obtidas, mas a superfície de contato com o meio, o que favorece a liberação do aroma para o ambiente.

## **4.5 Análises Térmicas**

### **4.5.1 Fibras contendo Mentol**

As FIGURAS 4.26 e 4.27 representam as curvas termogravimétricas e as FIGURAS 4.28 e 4.29 apresentam as curvas de DSC para as fibras de PLA com mentol, obtidas por eletrofiação e fiação por sopro em solução. É possível observar polimorfismo nas fibras obtidas por FSS, que pode ser justificado pela rápida evaporação do solvente durante o estiramento polimérico, que resulta em fases cristalinas distintas[66]. Conforme mostrado nas discussões anteriores de microscopia, é considerado a possibilidade da interação lateral da  $\beta$ -CD com o mentol (encapsulamento do tipo chanel-type). A TABELA 4.3 e 4.4, mostram os valores obtidos das análises do DSC, verifica-se que o valor da Tg diminui quando o Mentol é adicionado. Essa diminuição pode ser explicada pelo fato do mentol possuir cadeia volumosa e de maior parte apolar. Quando incorporado às fibras poliméricas, o mentol interage com as regiões alquílicas do PLA, sendo a maior parte das interações entre regiões apolares[61]. Sabe-se que interações entre regiões apolares são de menor intensidade, assim o grau de organização molecular diminui e diminui também a energia necessária para que as cadeias adquiram mobilidade, resultando na menor Tg.

TABELA 4.3 - Valores de Tg e Tm para fibras de 10%PLA contendo 20%Mentol e 24% de  $\beta$ -CD, obtidas por eletrofiação.

<b>Amostras obtidas por Eeletrofiação</b>	<b>Tg</b>	<b>Tm</b>
PLA	59°C	190 °C
PLA + Mentol	53 °C	147 °C
PLA + Mentol + $\beta$ -CD	57 °C	149 °C

TABELA 4.4- Valores de Tg e Tm para fibras de 10%PLA contendo 20%Mentol e 24% de  $\beta$ -CD, obtidas por Fiação por Sopro em Solução.

<b>Amostras obtidas por Fiação por Sopro em Solução (FSS)</b>	<b>Tg</b>	<b>Tm</b>
PLA	53°C	157 °C
PLA	58°C	151 °C
PLA + Mentol	52 °C	147 °C
PLA + Mentol + $\beta$ -CD	59 °C	151 °C

Pelas curvas de DSC também é possível notar o efeito plastificante da  $\beta$ -CD nas fibras[58]. As interações laterais e o possível encapsulamento do mentol, pela ciclodextrina[62], aumenta o grau de organização molecular, pois quando o Mentol interage com a  $\beta$ -CD, os grupos OH da  $\beta$ -CD interage com o polímero. Sendo essa interação de maior polaridade e conseqüentemente de maior intensidade, a energia necessária para que as cadeias ganhem mobilidade é maior, aumentando também o valor de Tg.

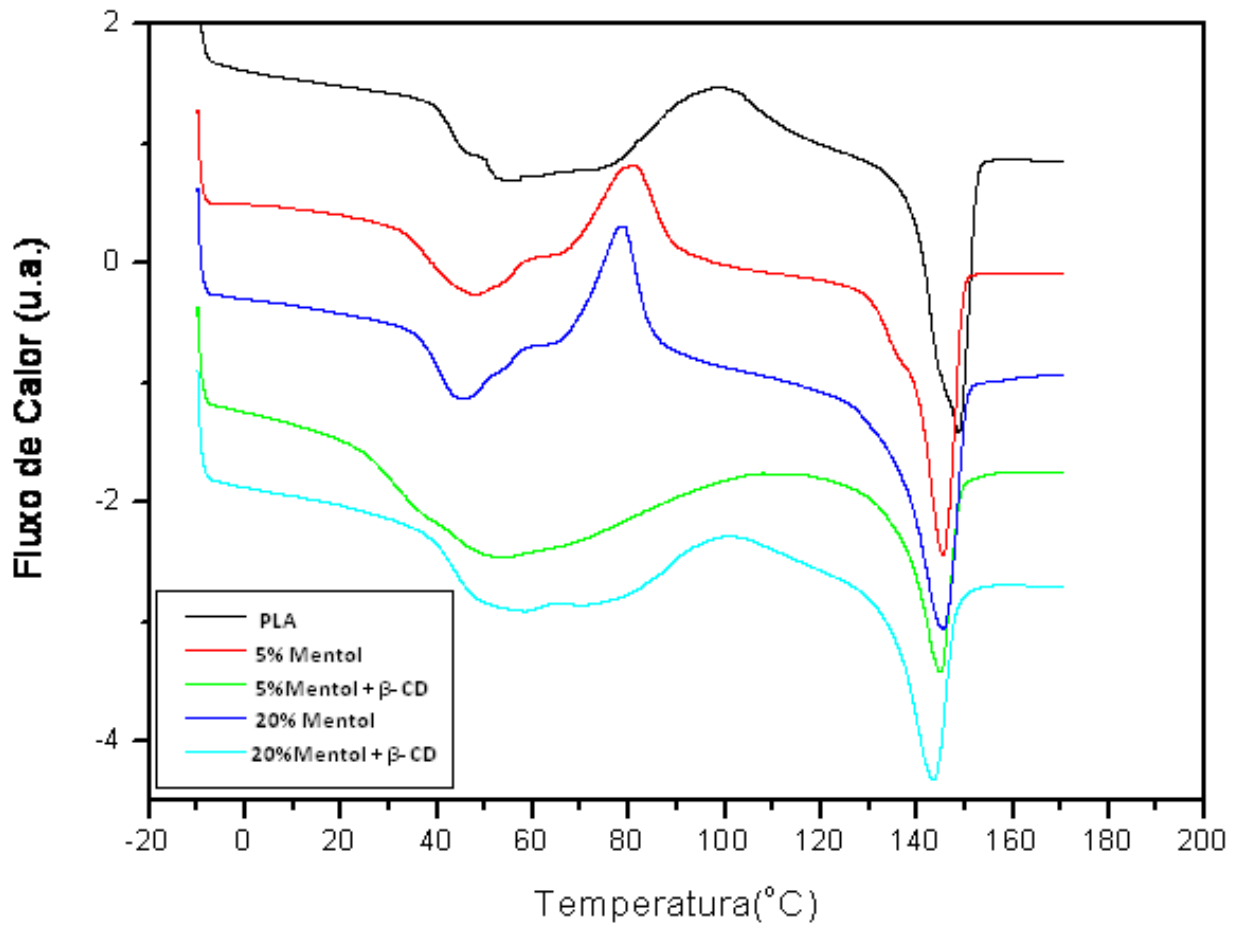


FIGURA 4.26- Curvas de DSC das fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de mentol, com e sem 24% de  $\beta$ -CD, obtidas por eletrofição.



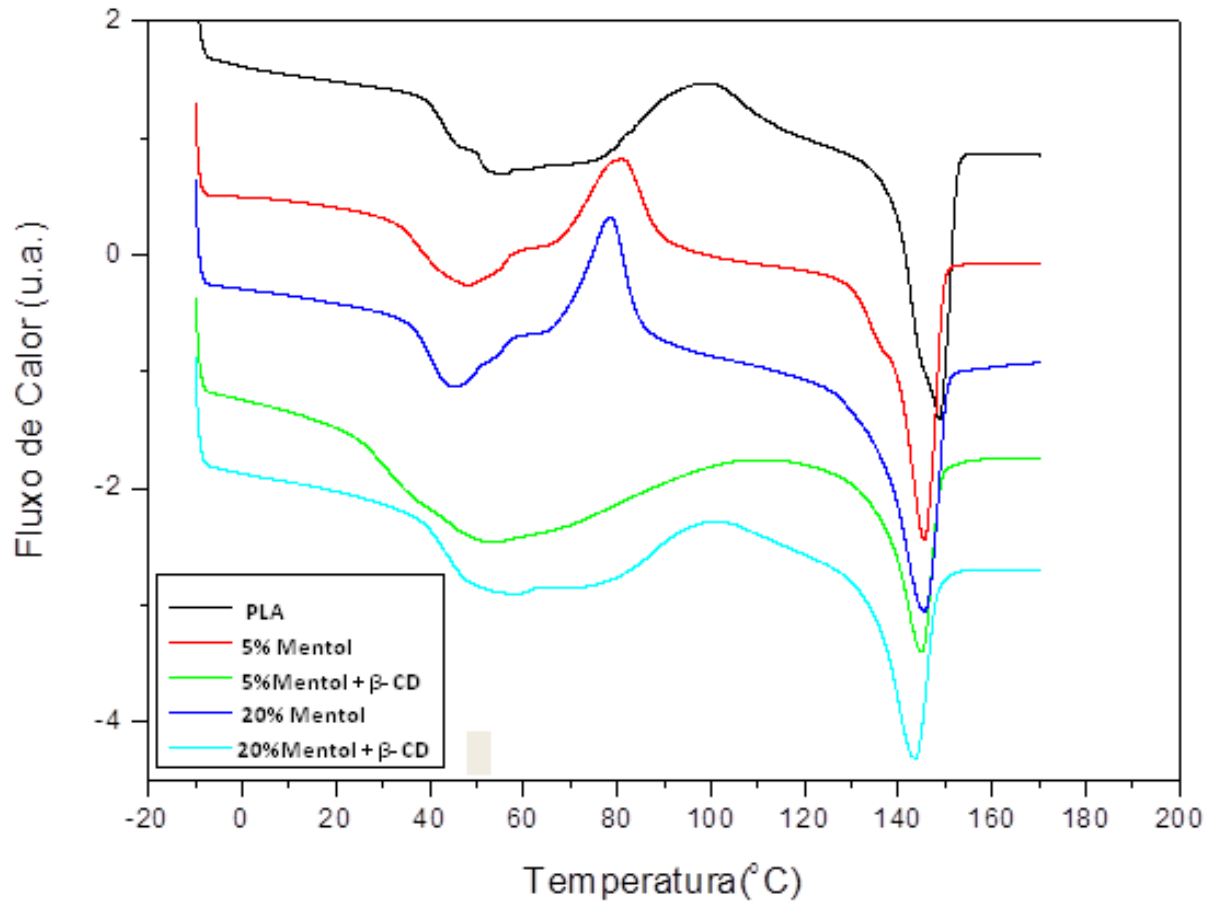


FIGURA 4.27 - Curvas de DSC das fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de mentol, com e sem 24% de  $\beta$ -CD, obtidas por FSS.

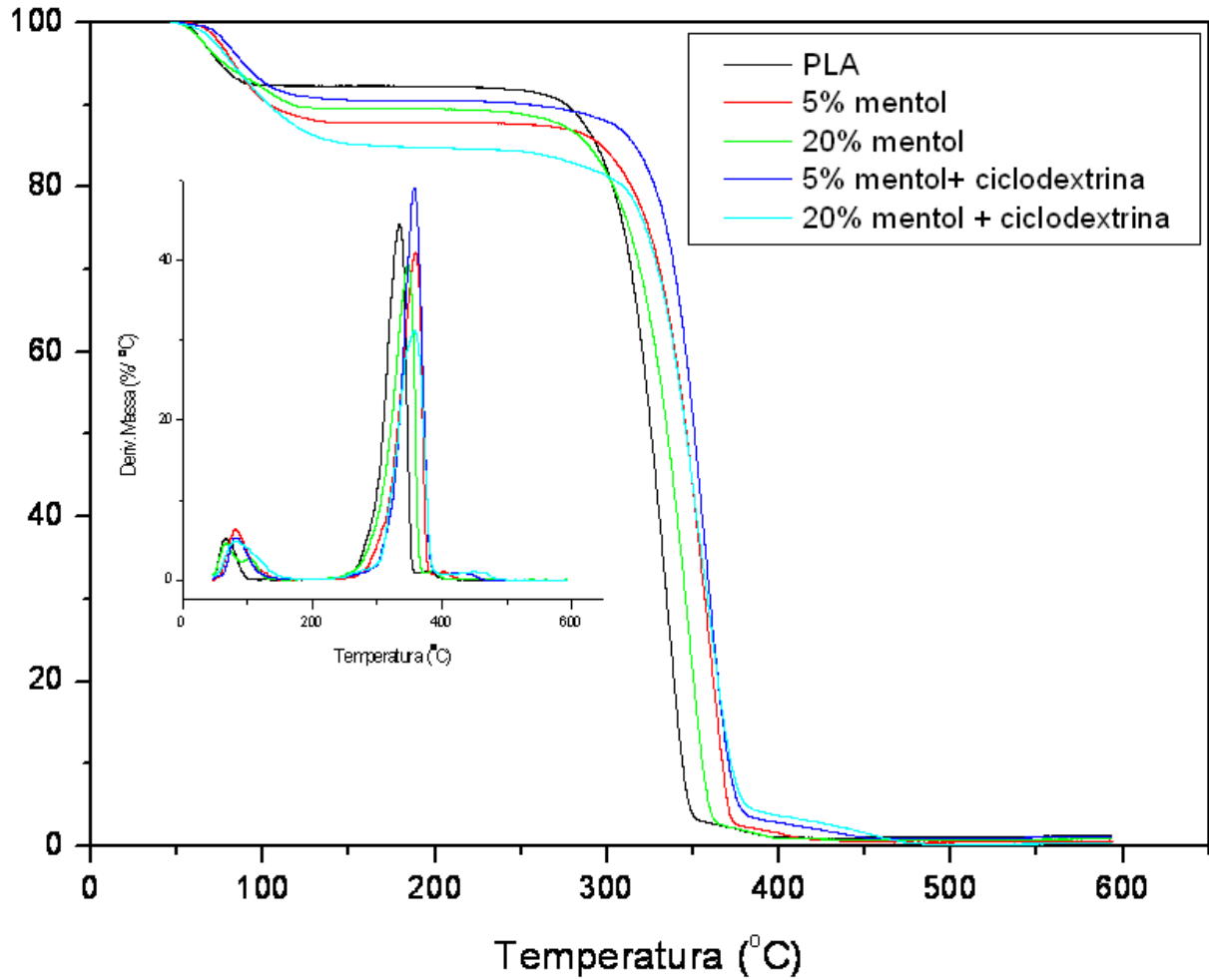


FIGURA 4.28 - Análise termogravimétrica das fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de Mentol, com e sem 24% de  $\beta$ -CD, obtidas por FSS.

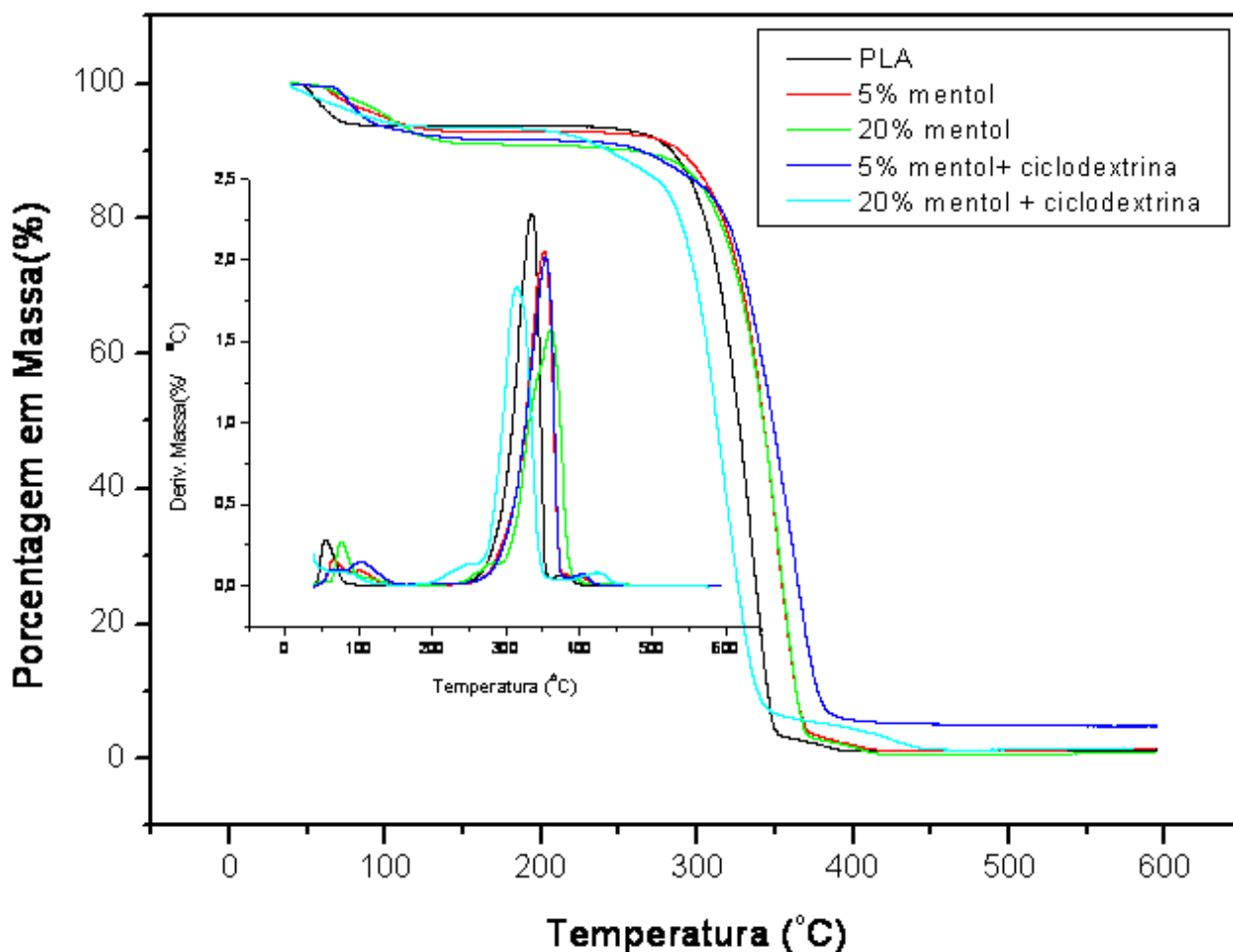


FIGURA 4.29- Análise termogravimétrica das fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de Mentol, com e sem 24% de  $\beta$ -CD, obtidas por Eletrofiação.

#### 4.5.2 Fibras com hexanoato de etila

Mantendo o mesmo comportamento com mentol, as fibras com EH obtidas por FSS, também apresentaram o polimorfismo como resultado da rápida formação do jato resultando em conformações diferentes. As tabelas 4.5 e 4.6 à seguir mostram valores de  $T_g$  e  $T_m$  para fibras com EH

TABELA 4.5 - Valores de Tg e Tm para fibras de 10%PLA contendo 20%EH e 24% de  $\beta$ -CD, obtidas por eletrofiação.

<b>Amostras obtidas por Eletrofiação</b>	<b>Tg</b>	<b>Tm</b>
PLA	58°C	151°C
PLA + EH	58°C	150°C
PLA + EH + $\beta$ -CD	59°C	149°C

TABELA 4.6 - Valores de Tg e Tm para fibras de 10%PLA contendo 20%EH e 24% de  $\beta$ -CD, obtidas por eletrofiação.

<b>Amostras obtidas por Fiação por Sopros em Solução (FSS)</b>	<b>Tg</b>	<b>Tm</b>
PLA	54°C	157°C
PLA	59°C	150°C
PLA + EH	57°C	150°C
PLA + EH + $\beta$ -CD	56°C	
PLA + EH + $\beta$ -CD	61°C	151°C

Observa-se que a presença do aroma não alterou os valores para as fibras obtidas por eletrofiação. Fato este que pode ser justificado pela cadeia linear e pouco volumosa do EH que não afeta de maneira significativa o grau de organização das cadeias, por possuir baixo impedimento estérico.

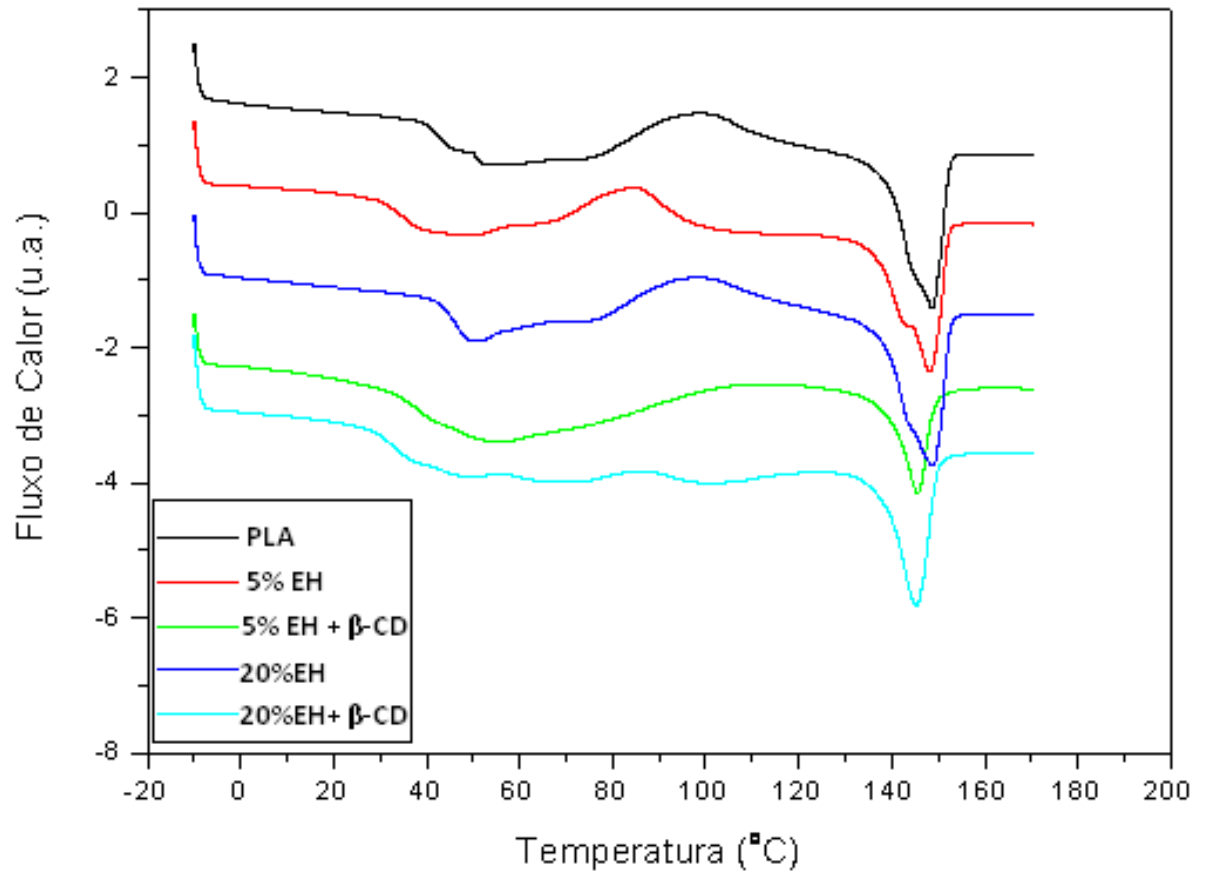


FIGURA 4.30- Curvas de DSC das fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de EH, com e sem 24% de β-CD, obtidas por Eletrofiação.

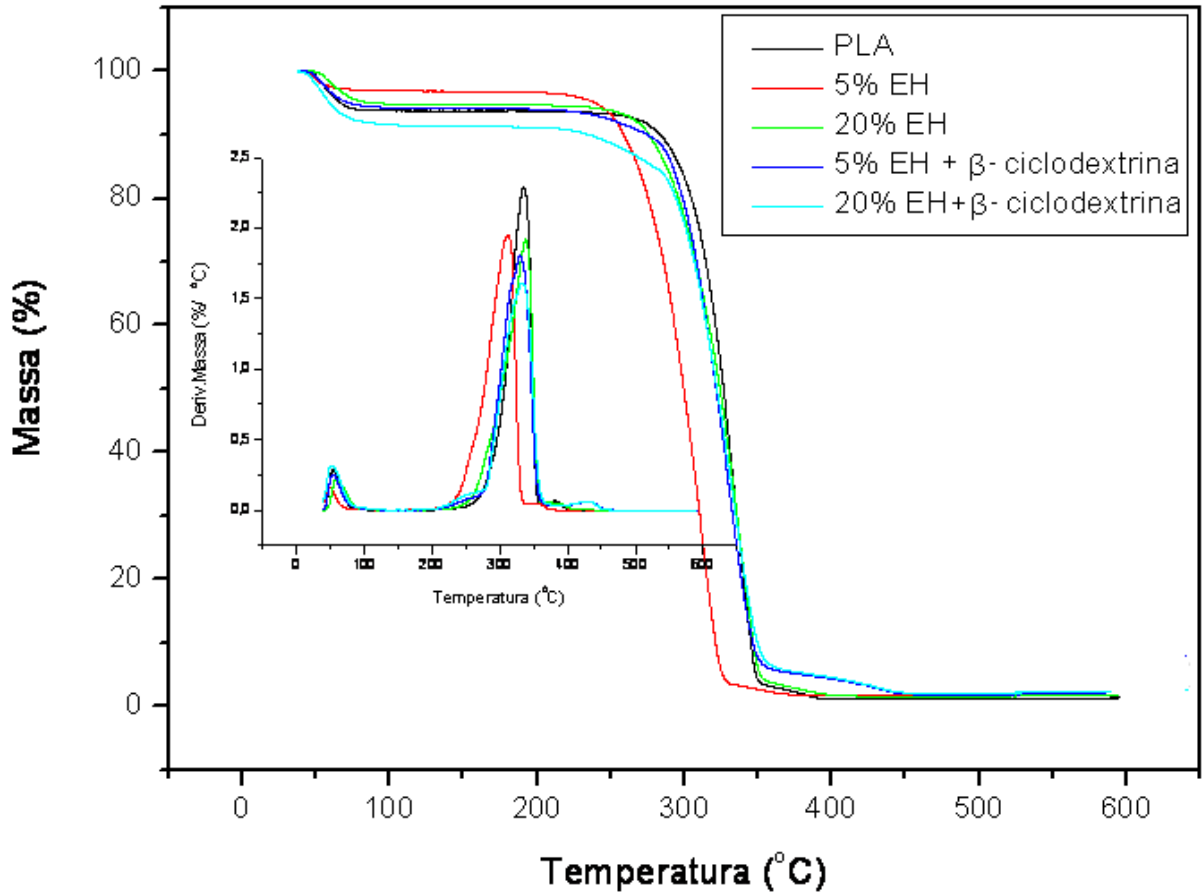


FIGURA 4.31 - Análise termogravimétrica das fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de EH, com e sem 24% de  $\beta$ -CD, obtidas por eletrofiação.

Em ambos os processos de obtenção foi possível observar um breve aumento no valor de  $T_g$ , nas condições em que há ciclodextrina. Estudos anteriores reportaram que ésteres de cadeias longas interagem de maneira mais intensa com a  $\beta$ -CD[67]. Assim como as fibras contendo Mentol e CD[67, 68], observa-se que tal aumento pode ser justificado pelas interações de maior intensidade do grupo OH primários e secundários da CD com o polímero presente[69].

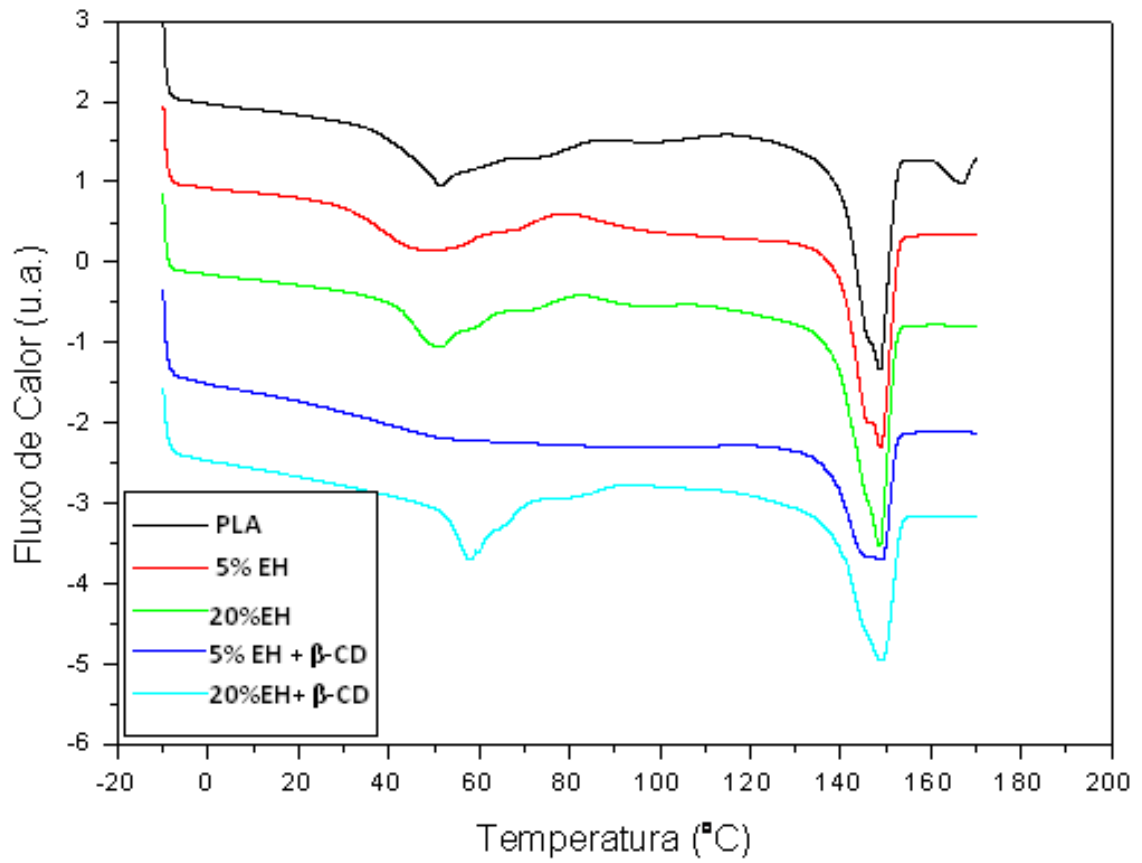


FIGURA 4.32 - Curvas de DSC das fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de EH, com e sem 24% de β-CD, obtidas por FSS.

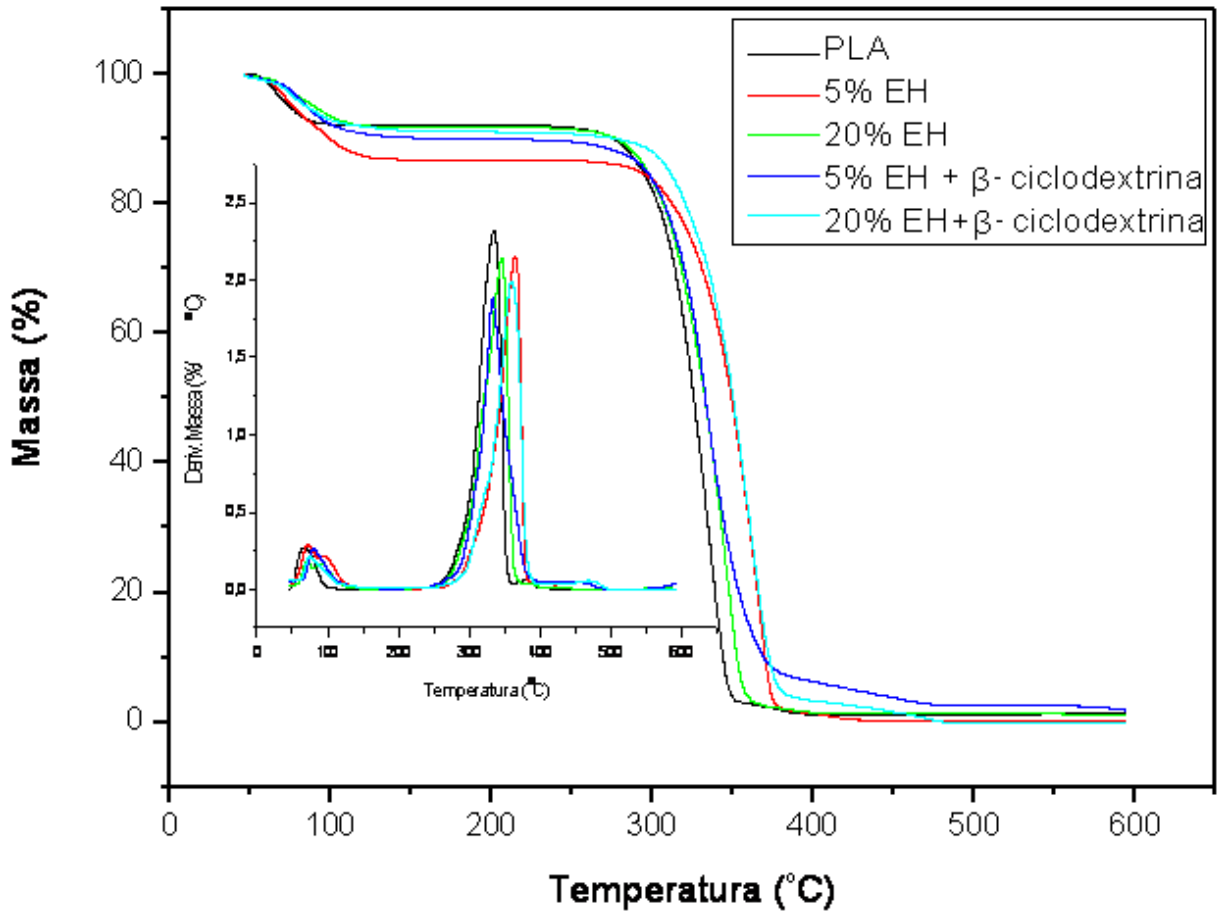


FIGURA 4.33 - Análise termogravimétrica das fibras de PLA(10%) contendo 5% e 20% de EH, com e sem 24% de  $\beta$ -CD, obtidas por FSS.



## 5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que foi possível obter fibras de PLA com os aromas de Mentol e EH, por meio das técnicas de fiação por sopro em solução e eletrofiação. As fibras se mostraram com potencial para reter o aroma quando adicionadas na solução polimérica. A adição da CD evidenciou a maior retenção dos aromas, devido à sua propriedade encapsulante por possuir dupla polaridade.

Pelos resultados obtidos, quando o aroma interage com a cavidade interna da Ciclodextrina e fica menos exposto ao ambiente externo, pode favorecer o processo de Fiação por sopro em solução (FSS), uma vez que é mais difícil o ar de arraste retirar o aroma, quando o mesmo encontra-se encapsulado internamente. Neste sentido, o encapsulamento do EH pelo processo de fiação por sopro em solução (FSS) mostrou possuir maior eficácia em reter aroma.

Para as amostras contendo mentol, foi possível concluir que as fibras obtidas pelo processo de Eletrofiação encapsularam de maneira mais intensa o mentol, se mostrando mais eficaz em reter o aroma. Ao interagir com a região externa da ciclodextrina, a cadeia do Mentol fica mais exposta ao ambiente externo, que favorece sua liberação para o meio com a passagem do ar de arraste no processo de FSS.

A escolha do solvente pode influenciar de maneira significativa a eficácia do encapsulamento. Foi possível observar neste trabalho que o solvente escolhido por possuir átomos ligantes Flúor, foi possivelmente encapsulado de forma prioritária pela Ciclodextrina, induzindo interações laterais com os aromas e consequente diminuindo o poder encapsulante da mesma.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TAYLOR, G. "Electrically Driven Jets". Proceedings of Royal Society London A., **313**(15): 453, 2006.
2. BAUMGARTEN, P.K. "Electrostatic spinning of acrylic microfibers". Journal of Colloid and Interface Science, **36**(1): 71, 1971.
3. PLATEAU, J.A.F. "Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires, **3**: 508, 1873
4. DOSHI, J.; D.H. RENEKER. "Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers". Journal of Electrostatics, **35**(2-3):151, 1995.
5. RAYLEIGH, L."On the Capillary Phenomena of Jets". Proceedings of Royal Society London A, **29**(196-199): 71, 1879.
6. RISTIĆ, M., ET AL."The Influence of Experimental Conditions on the Formation of ZnO Fibers by Electrospinning". Croatica Chemica Acta, **87**(4): 315, 2014.
7. COSTA, R.G.F.; ET AL. "Eletrofiação de Polímeros em Solução: parte I: fundamentação Teórica". Polímeros. **22**(2):170, 2012.
8. HAN, T.; D.H. RENEKER; A.L. YARIN. "Pendulum-like motion of straight electrified jets". Polymer, **49**(8): 2160, 2008.
9. RENEKER, D.H. AND A.L. YARIN. "Electrospinning jets and polymer nanofibers". Polymer, **49**(10): 2387,2008.
10. MEDEIROS, E.S., ET AL."Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions". Journal of Applied Polymer Science, **113**(4): 2322, 2009.
11. BADROSSAMAY, M.R., ET AL."Nanofiber Assembly by Rotary Jet-Spinning". Nano Letters, **10**(6): 2257, 2010.
12. A.L. YARIN; E. ZUSSMAN. "Upward needleless electrospinning of multiple nanofibers". Polymer, **45**(9): 2977, 2004.
13. KIM, D.H.; ET AL."Biomimetic Nanopatterns as Enabling Tools for Analysis and Control of Live Cells". Advanced Materials. **22**(41): 4551, 2010.
14. DOSUNMU, O.O.;ET AL." Electrospinning of polymer nanofibres from multiple jets on a porous tubular surface". Nanotechnology, **17**(4): 1123, 2006.
15. FERNANDEZ, A.; S. TORRES-GINER; J.M. LAGARON. "Novel route to stabilization of bioactive antioxidants by encapsulation in electrospun fibers of zein prolamine". Food Hydrocolloids, **23**(5): 1427,2009.

16. KIM, H.W.; H.H. LEE; J.C. "Knowles, Electrospinning biomedical nanocomposite fibers of hydroxyapatite/poly(lactic acid) for bone regeneration". *J Biomed Mater Res A*, **79**(3) 643, 2006
17. GELAL, A.; JACOB., P. "Disposition kinetics and effects of menthol". *Clinical Pharmacology & Therapeutics*, **66**(2): 128, 2007.
18. GELAL, A.; ET AL. "Ecological Chemistry and Biochemistry of Plant Terpenoid" *Clinical Pharmacology & Therapeutics*, **68**(2): 128, 2010.
19. ABBASZADEH, S.; ET AL. "Antifungal efficacy of thymol, carvacrol, eugenol and menthol as alternative agents to control the growth of food-relevant fungi". *J Mycol Med*, **24**(2): 51, 2014. 2014.
20. BADROSSAMAY, M.R.; ET AL. "Nanofiber assembly by rotary jet-spinning". *Nano Lett*, **10**(6): 2257, 2010.
21. TAKAHASHI, L.S.; ET AL. "Mentol e eugenol como substitutos da benzocaína na indução anestésica de juvenis de pacu. *Acta Scientiarum*". *Animal Sciences*, **30**(3): 339, 2008.
22. WATSON, H.R.; ET AL. "New compounds with menthol cooling effect". *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **29** 185, 1978.
23. KAMATOU, G.P.; ET AL. "Menthol: a simple monoterpene with remarkable biological properties". *Phytochemistry*, **96**: 15, 2013.
24. KAYACI, F.; T. UYAR. "Encapsulation of vanillin/cyclodextrin inclusion complex in electrospun polyvinyl alcohol (PVA) nanoweb: Prolonged shelf-life and high temperature stability of vanillin. *Food Chemistry*, **133**(3): 641, 2012.
25. SOOTTITANTAWAT, A.; ET AL. "Microencapsulation of l-menthol by spray drying and its release characteristics". *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, **6**(2): 163, 2005.
26. DOSUNMU, O.O.; ET AL. "Electrospinning of polymer nanofibres from multiple jets on a porous tubular surface". *Nanotechnology*, **17**(4): 1123, 2006
27. ZERAIK, M.; ET AL. "Maracuja um alimento funcional". *Revista Brasileira de Farmacognosia*, **20**(3): 459, 2010.
28. CARVALHO, D. S. Produção de aroma frutal por linhagens de neurospora em meios sintéticos e resíduos agroindustriais. Campinas, Programa de Pós Graduação em Química-UNICAMP, 2011. Tese de Doutorado, 65p.
29. NARAIN, N.; ET AL. "Compostos voláteis dos frutos de maracujá" *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, **24**(2): 212, 2004.
30. PASSOS, X. "Atividade antifúngica de caryocar brasiliensis". *Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical*, **35**(6): 623, 2002.

31. MACORIS, M. S.; JANZANTTI, N. S.; ET AL. "Volatile compounds from organic and conventional passion fruit". *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, **31**(2):430,2011
32. GOUBET, I.; ET AL."Retention of aroma compounds by carbohydrates Influence of flavor".*J. Agric. Food Chem.*, **46** 1981, 1998.
33. UYAR, T.;ET AL."Electrospinning of functional poly(methyl methacrylate) nanofibers containing cyclodextrin-menthol inclusion complexes". *Nanotechnology*, **20**(12):125, 2009.
34. REINECCIUS, T.A.; ET AL. "Flavor Release from Cyclodextrin Complexes". *Food Chemistry and Toxicology*, **68**(4): 1234, 2003.
35. UMER, H.; ET AL."Microencapsulation, process, techine,aplications". *International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences*, **2**(2): 474, 2011
36. PETROVIC, G.M.; STOJANOVIC, G. S. "Encapsulation of cinnamon oil in  $\beta$  cyclodextrin". *Journal of Medicinal Plants Research*,**4**(14): 1382, 2010
37. KAYACI, F.; T. UYAR. "Electrospun zein nanofibers incorporating cyclodextrins". *Carbohydr Polym*, **90**(1):558, 2012.
38. SZEJTLI, J.; L. SZENTE. "Elimination of bitter, disgusting tastes of drugs and foods by cyclodextrins". *Eur J Pharm Biopharm*, **61**(3):115, 2005.
39. MESSNER, M.: ET AL. "Self-assembled cyclodextrin aggregates and nanoparticles". *Int J Pharm*, **387**(1-2):199, 2010.
40. LI, S.; PURDY, W. C."Cyclodextrins and their app in analytical chemistry". *Chem. Rev.*,**92** (6),1457, 1992.
41. YANG, D.Z.; ET AL. "Preparation of poly(L-lactic acid) nanofiber scaffolds with a rough surface by phase inversion using supercritical carbon dioxide". *Biomed Mater*, **10**(3):35, 2015.
42. HE, Y.; ET AL."Cyclodextrin-based aggregates and characterization by microscopy". *Micron*, **39**(5): 495, 2008.
43. SINGH , M.; ET AL."Biotechnological applications of cyclodextrins". *Biotechnology Advances*, **20**:341, 2001.
44. KARAPINAR,M.; ET Al. "Inhibition of foodborne pathogens by thymol, eugenol, menthol and anethole Internacional". *Journal of food Microbiology*, **4** 16, 1987.
45. DAVIS, M.E. ; M.E. BREWSTER. "Cyclodextrin-based pharmaceuticals: past, present and future". *Nature Reviews Drug Discovery*, **3**(12):1023, 2004.

46. BREWSTER, M.E.; Loftsson, T. "Cyclodextrins as pharmaceutical solubilizers". *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2007. **59**(7): p. 645-666.
47. VEIGA, F.; PECORELLI, L. R. "As ciclodextrinas em tecnologia farmacêutica". *Minerva Coimbra: Coimbra*. **9** (33), 2006.
48. UYAR, T.; ET AL. "Molecular filters based on cyclodextrin functionalized electrospun fibers". *Journal of Membrane Science*, **332**(1-2): 129, 2009.
49. ANDREAUS, J.; DALMOLIN, M.C.; ET AL. "Aplicação De Ciclodextrinas Em Processos Têxteis". *Quim. Nova*, **33**(4): 929,2010
50. UYAR, T.; HACALOGLU, J.; BESENBACHER, F. "Electrospun polystyrene fibers containing high temperature stable volatile fragrance/flavor facilitated by cyclodextrin inclusion complexes". *Reactive and Functional Polymers*, **69**(3): 145,2009.
51. CELEBIOGLU, A.; UYAR, T. "Electrospinning of polymer-free nanofibers from cyclodextrin inclusion complexes". *Langmuir*, **27**(10): 6218, 2011.
52. KAYACI, F.; UYAR, T. "Enhanced thermal stability of eugenol by cyclodextrin inclusion complex encapsulated in electrospun polymeric nanofibers". *J Agric Food Chem*, **61**(34): 8156, 2013.
53. BAZHBAN, M.; NOURI, M.; ET AL. "Electrospinning of cyclodextrin functionalized chitosan/PVA nanofibers as a drug delivery system". *Chinese Journal of Polymer Science* , **31**(1):1343,2013
54. MARQUES, H.M.C. "A review on cyclodextrin encapsulation of essential oils and volatiles". *Flavour and Fragrance Journal*, **25**(5): 313,2010.
55. GUERREIRO, G. F. C.; ET AL. "Eletrofiação de polímeros em solução". *Polímeros*, **22**(2) 170, 2012.
56. LI, J.; X.J. LOH. "Cyclodextrin-based supramolecular architectures: syntheses, structures, and applications for drug and gene delivery". *Adv Drug Deliv Rev*, **60**(9): 1000,2008
57. KIDA, T.; SATO, S. I.; ET AL. "1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HFIP) as a novel and effective solvent to facilitate prepare cyclodextrin-assembled materials". *Chem. Commun.*, **50** 142,2014
58. NEOH, T.L.; ET AL. "Electrospinning of polystyrene fibers functionalized with inclusion complex of 1-methylcyclopropene and  $\alpha$ -cyclodextrin". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **55**(26): 11020,1997.
59. HUANG, L.; ET AL. "Inclusion compounds formed between cyclodextrins and nylon 6". *Fiber and Polymer Science*, **40**(1999): 3211, 1998.
60. UYAR, T.; ET AL. "Electrospinning of cyclodextrin functionalized poly(methyl methacrylate) (PMMA) nanofibers". *Polymer*, **50**(2): 475, 2009.

61. ZHOU, H.; GREEN, T.B.; JOO, Y.L. "The thermal effects on electrospinning of polylactic acid melts". *Polymer*, **47**(21): 7497, 2006.
62. HUANG, L.; ET AL. "Study of the inclusion compounds formed between cyclodextrin and high molecular weight poly(ethylene oxide) and poly (caprolactone)". *Fiber and Polymer Science*, 1998. 39 ( 20) :p.. 4857-4865
63. MO, X.M.; XU, C. Y.; ET AL. "Electrospun P(LLA-CL) nanofiber: a biomimetic extracellular matrix for smooth muscle cell and endothelial cell proliferation". *Biomaterials*, **25** (20): 1883, 2004.
64. MEAURIO, E.; ET AL. "Analysis of the C=O Stretching Band of the  $\alpha$ -Crystal of Poly(L-lactide)". *Macromolecules*, **42**(15): 5717, 2009.
65. MUNOZ, B.; ET AL. "Las ciclodextrinas : características y aplicaciones de la formacion de complejos de inclusion". *Ars Pharm.*, **36**(2): 87, 1995.
66. HOOGSTEEEN, W.; POSTEMA, A. R.; ET AL. "Crystal Structure, Conformation, and Morphology of Solution-Spun Poly(L-lactide)". *Fibers Macromolecules*, **23**:634, 1990.
67. AACHMANN, F.L.; OTZEN, D.E.; et al. "Structural background of cyclodextrin–protein interactions". *Protein Engineering*, **16** (12): 905, 2003.
68. UYAR, T.; ET AL. "Molecular filters based on cyclodextrin functionalized electrospun fibers". *Journal of Membrane Science*, **332**(2): 129, 2009.
69. SONG, L.T.; JIANG, X.Y.; TANG, K.W. y MIAO, J. B. "Study on inclusion interaction of ibuprofen with B-cyclodextrin derivatives". *Lat. Am. appl. res.*, **41**(2):147, 2011.