

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Juliana Priscila Dreyer

**ELETROFIAÇÃO DO POLI(ÓXIDO DE ETILENO) E
ACETATO DE CELULOSE E A INFLUÊNCIA DA
INCORPORAÇÃO DE AROMATIZANTES NO PROCESSO DE
ELETROFIAÇÃO**

Dissertação de mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de
Santa Catarina como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre em
Química.

Florianópolis

2015

**Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.**

Dreyer, Juliana Priscila

Eletrofição do poli(óxido de etileno) e acetato de celulose e a influência da incorporação de aromatizantes no processo de eletrofição / Juliana Priscila Dreyer; orientador, Edson Minatti - Florianópolis, SC, 2015.
109 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Química

Inclui referências

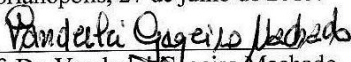
1. Química. 2. Eletrofição. 3. Polímeros. 4. Aromatizantes.
I. Minatti, Edson. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Juliana Priscila Dreyer

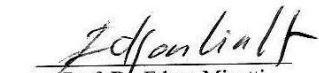
**ELETROFIAÇÃO DO POLI(ÓXIDO DE ETILENO) E ACETATO
DE CELULOSE E A INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE
AROMATIZANTES NO PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO**

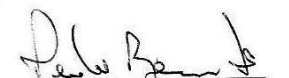
Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química.

Florianópolis, 27 de julho de 2015.

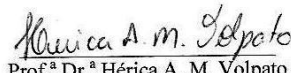

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Coordenador do Curso

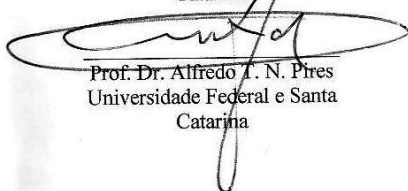
Banca Examinadora:


Prof. Dr. Edson Minatti
Orientador
Universidade Federal de Santa
Catarina


Prof. Dr. Pedro Manique Barreto
Universidade Federal de Santa
Catarina


Prof.^a Dr.^a Vera L. A. F. Bascuñan
Universidade Federal de Santa
Catarina


Prof.^a Dr.^a Hérica A. M. Volpato
Universidade Federal de Santa
Catarina


Prof. Dr. Alfredo T. N. Pires
Universidade Federal de Santa
Catarina

Este trabalho é dedicado aos meus pais, Sueli e Icelcio Dreyer, sem eles eu nada seria.

AGRADECIMENTOS

Nenhum trabalho é feito por uma só pessoa. Neste trabalho tive ajuda de tantos que peço desculpa se por ventura esquecer-me de alguém.

Agradeço aos meus pais, Sueli e Icelcio Dreyer, que mesmo de longe sempre me deram apoio, incentivo aos estudos, ajuda financeira, me consolaram em momentos de tristeza, enfim, foram os melhores pais do mundo. Aos meus irmãos, Renato Augusto e Carlos Henrique Dreyer, dois chatos maravilhosos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Edson Minatti, pela oportunidade de trabalhar no grupo, pela orientação, sabedoria e por ter me aceitado como orientanda. Obrigada pela confiança.

À Lizandra Bretanha e ao Prof. Dr. Gustavo Micke pelas análises de CG, ajuda, explicações e disponibilidade. Muito obrigada mesmo.

À professora Alessandra Fonseca, sempre a primeira orientadora e uma grande amiga.

Ao meu namorado paciente e calmo, Alexandre Amorim, por me aguentar em momentos de estresse, nervosismo, tristeza e euforia que ocorriam todos em um dia só. Amo você.

Ao meu irmão de laboratório e de mestrado, que me ajudou tanto que nem tenho como mensurar e agradecer em tão poucas palavras. Gilmar Hanck, obrigada por tudo.

Às melhores, amadas, vitaminadas e mais lindas que se pode ter em um laboratório: Rafa, Ale, Ju, Adri, Léia e Dra. Samira. Obrigada pelas infinitas risadas, terapia e todo apoio.

Aos meninos também, por me aguentarem e aguentarem todas, Carlos, Celso, Jonatan e Vavá, todos vivos e bem até o momento.

Ao Leandro, que me socorreu incontáveis vezes e à sua esposa Lindsey pela simpatia.

Ao Prof. Dr. Ismael, que também ajudou infinitamente, dando conselhos, explicações, pela paciência, boa vontade, pelas risadas, enfim, por ser tão prestativo e adorável.

Aos meus amigos(as) que me toleram e entendem a correria que nos impede de manter mais contato: Idejan, Giles, Lele, Jonas, Giu, Bruna, Luiza, Desiree, Cláudia, Luis Gustavo, a sempre simpática Graci, Elder, Fábía, Felipe(s) e todas as pessoas incríveis à minha volta.

Aos amigos da química, da biologia e da oceanografia.

A todos do PoliMat, pela ajuda e paciência.

À Eliana Medeiros e Julliane Marques do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), por serem umas amadas e sempre prestativas, me salvaram a vida.

A todos os técnicos e estagiários do LCME pela atenção e ajuda.

Ao André Cabral do CERMAT, pela ajuda e força para realização do MEV.

À Marly Soldi, pelas análises de DSC e TGA, por toda ajuda, paciência e explicações.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para meu aprendizado, agradeço aos meus professores, sempre.

Aos membros da coordenadoria de pós-graduação em química.

À CAPES e à UFSC pelo apoio financeiro e estrutura para efetuar este trabalho.

Se o conhecimento pode criar problemas, não é
através da ignorância que vamos resolvê-los.
(Isaac Asimov)

Os adultos esqueceram como compreender a
natureza (...) Você deve continuar curioso, por
você e por todos os outros.
(Neil deGrasse Tyson)

RESUMO

Nas últimas décadas, a pesquisa mundial sobre nanomateriais tem sido muito intensa devido às propriedades exclusivas que emergem somente em nanoescala, permitindo um leque de novas aplicações para estes materiais. A eletrofiação, do inglês *electrospinning* é uma técnica rápida e versátil para obtenção de micro- e nanofibras a partir de soluções poliméricas e polímeros fundidos. Essa técnica está presente atualmente em muitos setores industriais tais como bioquímico, farmacêutico, cosmético e eletrônico. Neste trabalho realizou-se o estudo e otimização da eletrofiação do poli(óxido de etileno) ($M_v \sim 1.000$ kDa) em 4% (m/m) e da posterior incorporação de duas fragrâncias diferentes, sendo a primeira o óleo essencial de *Eucalyptus globulus* e a segunda uma essência sintética de Dama da Noite. O polímero e as fragrâncias foram misturados em soluções de etanol/água e diferentes morfologias foram observadas. A presença do óleo e da essência foi verificada através da análise de cromatografia gasosa e pela microscopia confocal, pois ambos os aromatizantes possuíram emissão de fluorescência. Comparou-se a morfologia das nanofibras de PEO com as obtidas a partir da eletrofiação de um polímero menos hidrofílico, o acetato de celulose (CA). Os resultados obtidos permitiram concluir que, enquanto as moléculas maiores e mais hidrofóbicas do óleo essencial apresentam forte afinidade com o CA, as moléculas menores e mais hidrofílicas presentes na essência têm mais afinidade com o PEO. Finalmente, este trabalho tem como intenção promover a melhor compreensão do processo de eletrofiação assim como a influência de diferentes aditivos e variáveis ambientais na morfologia e composição das fibras para que sejam aplicadas na produção de acessórios aromatizados e cosméticos com propriedades bactericidas/fungicidas.

Palavras-chave: Eletrofiação. Nanofibras. Microfibras. Poli(óxido de etileno). Acetato de celulose. *Eucalyptus globulus*. Essência.

ABSTRACT

In the last decades, the worldwide research on nanomaterials has been very intense due to exclusive properties that emerge only at the nanoscale, allowing many new applications for these materials. Electrospinning is a quick and versatile technique for obtaining solid micro- and nanofibers from liquid solutions. This technique is already present in many industrial sectors, such as biochemistry, pharmacy, cosmetics and electronic. In this work we show the optimization of the electrospinning process of aqueous solution of poly(ethylene oxide) ($M_w \sim 1,000$ kDa), aiming to produce nanofibers able to encapsulate two different fragrances, where the first was essential oil extracted from *Eucalyptus globulus* and the second is a synthetic essence of night lady. Both polymer and fragrances were mixed in an ethanol/water solution and, after the electrospinning fibers with different morphologies were obtained. The presence of oil and essence in the fibers were verified by gas chromatography analysis and also by confocal microscopy, since both oils possessed blue fluorescence emission. We also compared the morphology of PEO fibers with nanofibers obtained when using a less hydrophilic polymer, cellulose acetate (CA). We also compared the efficiency of the encapsulation of the fragrances in both systems. Our results show that while the larger and more hydrophobic molecules from the essential oil have strong affinity with CA, the smaller scent molecules from the essence have more affinity for the PEO. Finally, the execution of this work helps to provide a better understanding of the electrospinning process as well as the influence of different additives and environmental variables on the morphology and composition of the fibers and shows a way to produce scented and flavored cosmetics with bactericidal/fungicides properties.

Keywords: Electrospinning. Nanofibers. Microfibers. Poly(ethylene oxide). Cellulose acetate. *Eucalyptus globulus*. Essence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do equipamento usado na eletrofiação.....	27
Figura 2: Esquema representando o Cone de Taylor.....	27
Figura 3: Fibras de poli(óxido de etileno) em 2% e em 4% de concentração m/m.....	29
Figura 4: Efeito da viscosidade na morfologia das fibras de poli(óxido de etileno) formadas. Da esquerda para direita: 13 centipoise, 289 centipoise e 1250 centipoise.....	30
Figura 5: Esquema da formação do cone pela repulsão eletrostática das cargas.....	31
Figura 6: Influência da distância da agulha ao coletor em nanofibras de poliácridonitrila (PAN): da esquerda para direita, 2 cm, 8 cm e 12 cm..	34
Figura 7: Tipos de coletores mais comuns e orientação das fibras obtidas. (A) placa paralela, (B) placas paralelas, (C) disco giratório, (D) cilindro rotatório e (E) grades condutoras.....	36
Figura 8: Fórmula estrutural do PEO.....	37
Figura 9: Fórmula estrutural do CA.....	38
Figura 10: Plantação de <i>Eucalyptus globulus</i>	40
Figura 11: Jasmim da Noite (<i>Cestrum nocturnum</i>).....	42
Figura 12: <i>Professional electrospinner</i> da Yflow.....	47
Figura 13: Aparência dos filmes retirados do alumínio (a, c, e) e suas respectivas imagens na MO (b, d, f) em aumento e 250x. As soluções usadas na eletrofiação foram de PEO 4% em água (a e b), água/ 40% etanol (c e d) e água/60% etanol (e e f). A voltagem aplicada foi de 7,0 kV e a taxa de 0,5 mL/h, as fibras foram coletadas por 30 minutos.....	54
Figura 14: MEV para a solução PEO 4% em água (a) e PEO 4% em etanol/água à etanol 60% (b).....	57
Figura 15: Aparência das nanofibras obtidas de PEO 4% em solução água/etanol à 80% etanol (a) e imagem das mesmas obtidas por MO em um aumento de 250x (b). A voltagem aplicada no injetor foi de 7,0 kV, com taxa de vazão de 0,5 mL/h e as fibras foram coletadas por 30 minutos.....	58
Figura 16: Aparência do Cone de Taylor (a, c, e) e as respectivas imagens de MO das fibras obtidas (b, d, f) com aumento de 250x, para a solução PEO 4%, água/etanol à 80% etanol. As voltagens aplicadas no injetor foram de 5,0 kV (a e b), 7,0 kV (c e d) e 15 kV (e e f). As fibras foram coletadas durante 30 minutos. Fonte: próprio autor.....	59

Figura 17: Fibras coletadas no alumínio na voltagem aplicada no injetor de 5,0 kV (a) e 7,0 kV (b). A taxa de vazão foi de 0,5 mL/h, fibras coletadas durante 30 minutos.....	60
Figura 18: Esquema representando o efeito da voltagem aplicada na formação do jato de eletrofição.....	60
Figura 19: MEV das fibras obtidas da solução de PEO 4% em misturas de solvente água/etanol à 80% etanol.....	61
Figura 20: MEV das fibras obtidas da solução de PEO 4% em misturas de solvente água/etanol à 80% etanol.....	61
Figura 21: Soluções de óleo essencial de eucalipto (a, direita) e solução de essência (b, direita) sob a incidência de luz no UV curto. À esquerda em a e b, encontram-se etanol absoluto, usado para diluir as amostras.....	62
Figura 22: Espectros de emissão de fluorescência para o óleo essencial de eucalipto (a) e para a essência de <i>Dama da Noite</i> (b). Ambos foram diluídos em etanol absoluto (concentração m/m), para o óleo essencial o $\lambda_{\text{max}} = 365$ nm, para a essência o $\lambda_{\text{max}} = 350$ nm. Voltagem de 700 V, slit de emissão 5 nm e slit excitação 10 nm.....	63
Figura 23: Cromatograma para o óleo essencial de <i>Eucalyptus globulus</i> diluído em etanol absoluto (0,8% m/m).....	63
Figura 24: Fórmula estrutural do eucaliptol, principal componente dos óleos essenciais do eucalipto.....	64
Figura 25: Espectro de excitação e emissão de fluorescência do óleo essencial extraído da espécie <i>Eucalyptus polybractea</i> . O óleo foi diluído em acetonitrila, $\lambda_{\text{máx}} = 290$ nm.....	64
Figura 26: Cromatograma obtido para a essência diluída em etanol absoluto (0,8% m/m).....	65
Figura 27: Fórmula estrutural do acetato de benzila.....	66
Figura 28: MEV das nanofibras obtidas das soluções com 2% (a e b), 9% (c e d) e 12% (d e e) de óleo essencial de eucalipto.....	67
Figura 29: Fibras obtidas a partir da solução com 2% de essência de <i>Dama da Noite</i>	68
Figura 30: MEV das fibras obtidas a partir das soluções com 2% (a e b), 5% (c e d) e 10% (d e f) de essência de <i>Dama da Noite</i>	69
Figura 31: MEV das nanofibras obtidas a partir da solução com 12% de óleo (a) e 10% de essência (b).....	70
Figura 32: Imagens de MC das fibras feitas a partir da solução de 2% óleo essencial de eucalipto. Da esquerda para direita: emissão de fluorescência, imagem das fibras, sobreposição das duas imagens.....	71

Figura 33: Imagens de MC das fibras feitas a partir da solução de 9% óleo essencial de eucalipto. Da esquerda para direita: emissão de fluorescência, imagem das fibras, sobreposição das duas imagens.....	71
Figura 34: Imagens de MC das fibras feitas a partir da solução de 12% óleo essencial de eucalipto. Da esquerda para direita: emissão de fluorescência, imagem das fibras, sobreposição das duas imagens.....	71
Figura 35: Imagens de MC das fibras feitas a partir da solução de 2% essência de Dama da Noite. Da esquerda para direita: emissão de fluorescência, imagem das fibras, sobreposição das duas imagens.....	72
Figura 36: Imagens de MC das fibras feitas a partir da solução de 5% essência de Dama da Noite. Da esquerda para direita: emissão de fluorescência, imagem das fibras, sobreposição das duas imagens.....	72
Figura 37: Imagens de MC das fibras feitas a partir da solução de 10% essência de Dama da Noite. Da esquerda para direita: emissão de fluorescência, imagem das fibras, sobreposição das duas imagens.....	73
Figura 38: Cromatograma obtido da extração das nanofibras de PEO eletrofiadas a partir da solução com 12% de óleo essencial.....	73
Figura 39: Cromatograma obtido da extração das nanofibras de PEO eletrofiadas a partir da solução com 10% da essência.....	74
Figura 40: Curvas de DSC obtidos para as amostras de PEO.....	75
Figura 41: Curvas de DSC obtidos para as amostras de PEO.....	77
Figura 42: Espectro de infravermelho para as nanofibras de PEO 4%.	78
Figura 43: Aparência das fibras de CA.....	79
Figura 44: MEV das fibras de CA.....	80
Figura 45: MEV das fibras obtidas a partir da solução com óleo essencial em 1% (a e b) e 10% (c e d).....	81
Figura 46: MEV das fibras obtidas a partir da solução com essência em 2% (a e b) e 10% (c e d).....	82
Figura 47: Imagens de MC das fibras feitas a partir da solução de 1% óleo essencial de eucalipto. Da esquerda para direita: emissão de fluorescência, imagem das fibras, sobreposição das duas imagens.....	83
Figura 48: Imagens de MC das fibras feitas a partir da solução de 10% óleo essencial de eucalipto. Da esquerda para direita: emissão de fluorescência, imagem das fibras, sobreposição das duas imagens.....	83
Figura 49: Imagens de MC das fibras feitas a partir da solução de 2% de essência. Da esquerda para direita: emissão de fluorescência, imagem das fibras, sobreposição das duas imagens.....	84
Figura 50: Imagens de MC das fibras feitas a partir da solução de 2% de essência. Da esquerda para direita: emissão de fluorescência, imagem das fibras, sobreposição das duas imagens.....	84

Figura 51: Imagens sobrepostas de MC das fibras obtidas a partir solução com 10% de essência. O azul observado na imagem é a cor verdadeira da emissão de fluorescência.....	85
Figura 52: Curvas de DSC obtidas para as amostras de CA.....	86
Figura 53: Curvas de DSC obtidos para as amostras de CA.....	87
Figura 54: Cromatograma obtido para a amostras extraídas das fibras eletrofiadas a partir da solução com 10% de óleo essencial.....	88
Figura 55: Cromatograma obtido para a amostras extraídas das fibras eletrofiadas a partir da solução com 10% de essência.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre alguns métodos para obtenção de nanofibras.....	26
Tabela 2: Constantes dielétricas de alguns solventes.....	32
Tabela 3: O efeito da constante dielétrica do solvente na eletrofiação do PMMA.....	33
Tabela 4: Composição química do óleo essencial de <i>Eucalyptus globulus</i>	40
Tabela 5: Composição química do vapor do óleo essencial de <i>Eucalyptus globulus</i>	41
Tabela 6: Composição química do extrato das flores de <i>Cestrum nocturnum</i>	43
Tabela 7: Valores de condutividade obtidos para cada solução de PEO em misturas de solvente água/etanol.....	56
Tabela 8: Valores de ΔH_f e grau de cristalinidade obtidos. Valor de referência usado para ΔH_f° foi de 188,1 J/g.....	76
Tabela 9: Valores de ΔH_f e grau de cristalinidade obtidos. Valor de referência usado para ΔH_f° foi de 188,1 J/g.....	77
Tabela 10: Bandas características do Infravermelho do PEO.....	78
Tabela 11: Valores de ΔH_f e grau de cristalinidade obtidos. Valor de referência usado para ΔH_f° foi de 58,8 J/g.....	86
Tabela 12: Valores de ΔH_f e grau de cristalinidade obtidos. Valor de referência usado para ΔH_f° foi de 58,8 J/g (Cerqueira, 2006).....	87
Tabela I: Compostos identificados por GC-MS no óleo essencial de <i>Eucalyptus globulus</i> . O óleo foi diluído para 0,8% em etanol absoluto.....	105
Tabela II: Compostos identificados por GC-MS na essência de Dama da Noite. A essência foi diluída para 0,8% em etanol absoluto.....	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- 3D - Três dimensões.
- a - Exponencial função da configuração da cadeia polimérica em solução.
- c - Concentração da solução (mol L^{-1}).
- CA - Acetato de celulose, do inglês *cellulose acetate*.
- CCD - Do inglês *charge-coupled device* - câmera CCD.
- cm - Centímetro, unidade de comprimento equivalente à 10^{-2} metros.
- DSC - Calorimetria exploratória diferencial, do inglês *differential scanning calorimetry*.
- ϵ - Constante dielétrica.
- F - Constante de Faraday ($96.485,3365 \text{ C mol}^{-1}$).
- GC - MS - Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa
- H - Distância entre os eletrodos.
- h - Hora, unidade de tempo.
- IR - Infravermelho, do inglês *infrared*.
- K - Constante da célula de condutividade.
- K - Constante de proporcionalidade característica de cada polímero.
- kDa - Quilodalton, unidade de massa molar equivalente a 1000 g mol^{-1} .
- kV - Quilovolts, unidade de tensão.
- L - Comprimento do capilar.
- MC - Microscopia confocal.
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura.
- min - Minutos, unidade de tempo.
- mL - Milímetro, unidade de volume.
- mm - Milímetro, unidade de comprimento equivalente à 10^{-3} metros.
- M_n - Massa molar numérica média.
- MO - Microscopia ótica.
- M_v - Massa viscosimétrica.
- N - Newton, unidade de medida de força.
- nm - Nanômetros, unidade de comprimento equivalente à 10^{-9} metros.
- P.A. - “Para análise”.
- Pa - Pascal (unidade de pressão).
- PEO - Poli(óxido de etileno), do inglês *poly(ethylene oxide)*.
- PVP - Poli (vinil pirrolidona).
- R - Raio do capilar.
- s - Segundo.
- S - Siemens (unidade de condutância elétrica).
- T_c - Temperatura de cristalização.
- T_g - Temperatura de transição vítrea.

T_m - Temperatura de fusão cristalina.

UV - Ultravioleta.

V_c - Voltagem crítica.

z - Valor da carga dos íons.

γ - Tensão superficial.

κ - Condutividade específica.

μ - Mobilidade de cada íon ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$).

μm - Micrômetros, unidade de comprimento equivalente à 10^{-6} metros.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	25
1.1 JUSTIFICATIVA.....	25
1.2 ELECTROSPINNING.....	25
<u>1.2.1 Parâmetros da solução.....</u>	<u>28</u>
<u>1.2.1.1 Tensão superficial.....</u>	<u>28</u>
<u>1.2.1.2 Concentração da solução.....</u>	<u>29</u>
<u>1.2.1.3 Viscosidade da solução.....</u>	<u>29</u>
<u>1.2.1.4 Condutividade da solução.....</u>	<u>31</u>
<u>1.2.1.5 Constante Dielétrica.....</u>	<u>32</u>
1.2.2 Parâmetros do processo.....	33
<u>1.2.2.1 Distância do injetor ao coletor.....</u>	<u>33</u>
<u>1.2.2.2 Voltagem aplicada.....</u>	<u>34</u>
<u>1.2.2.3 Velocidade de injeção.....</u>	<u>35</u>
<u>1.2.2.4 Natureza do coletor.....</u>	<u>35</u>
1.2.3 Parâmetros ambientais.....	36
1.3 POLÍMEROS.....	36
1.3.1 PEO.....	37
1.3.2 CA.....	37
1.4 ÓLEOS ESSENCIAIS E ESSÊNCIAS.....	38
1.4.1 <i>Eucalyptus globulus</i>	39
1.4.2 Dama da noite.....	41
2. OBJETIVOS.....	45
2.1 OBJETIVO GERAL.....	45
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	45
3. METODOLOGIA.....	47
3.1 EQUIPAMENTO PARA ELETROFIAÇÃO.....	47
3.2 SOLVENTES E POLÍMEROS.....	48
3.2.1 PEO.....	48
3.2.2 CA.....	48
3.2.3 Óleo e essência usados.....	48
3.3 SOLUÇÕES PARA ELETROFIAÇÃO.....	48
3.3.1 Soluções poliméricas.....	48
3.3.2 Soluções poliméricas com óleo e essência.....	49
3.4 ELETROFIAÇÃO.....	49
3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES E MATERIAIS OBTIDOS.....	49
3.5.1 Microscopia Ótica (MO).....	49
3.5.2 Microscopia Confocal (MC).....	50
3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	50

3.5.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	50
3.5.5	Condutividade das soluções para eletrofiação.....	51
3.5.6	Cromatografia Gasosa (GC-MS).....	51
3.5.7	Espectrometria na região do infravermelho.....	52
3.5.8	Espectrometria de Fluorescência.....	52
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
4.1	ELETROFIAÇÃO DO PEO.....	53
4.2	INCORPORAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL E ESSÊNCIA ÀS FIBRAS DE PEO.....	62
4.2.1	Caracterização do óleo e da essência.....	62
4.2.2	Morfologia e diâmetro das fibras obtidas.....	66
4.2.3	Fluorescência das nanofibras-MC.....	70
4.2.4	GC-MS.....	73
4.2.5	DSC.....	74
4.2.6	Espectrometria na região do infravermelho.....	78
4.3	ELETROFIAÇÃO DO CA.....	78
4.4	INCORPORAÇÃO DO ÓLEO E DA ESSÊNCIA NAS FIBRAS DE CA.....	80
4.4.1	Morfologia das fibras obtidas.....	80
4.4.2	Fluorescência das nanofibras-MC.....	82
4.4.3	DSC.....	85
4.4.4	GC-MS.....	87
5.	CONCLUSÕES.....	91
6.	REFERÊNCIAS.....	93
	APÊNDICE - Compostos identificados através de CG-MS para o óleo essencial e a essência.....	105

1. INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVA

A nanotecnologia é aplicada em diversas áreas comerciais e de pesquisa, tais como farmacêutica, médica, computacional, física, eletrônica, entre outras tantas. A eletrofição (no inglês *electrospinning*) permite a confecção de nanofibras e microfibras a partir de polímeros fundidos ou de soluções poliméricas de forma rápida e relativamente barata. O PEO e o CA possuem baixo custo e pouca ou nenhuma nocividade aos organismos vivos, o que os tornam atraentes para incorporação de aditivos alimentares, terapêuticos e aromatizantes.

A incorporação de substâncias em materiais poliméricos é interessante por três fatores principais: o primeiro é que óleos essenciais e essências são constituídos de compostos com alta volatilidade e sofrem oxidação com relativa facilidade o que provoca perda das propriedades olfativas e terapêuticas quando as fragrâncias não são encapsuladas; outro fator é que alguns destes compostos podem ser nocivos para a pele e mucosas, sendo assim, a encapsulação permite que esses efeitos sejam diminuídos ou anulados; por último, a mistura com os materiais poliméricos pode permitir o aumento de propriedades interessantes para o uso do material, agindo, por exemplo, como um plastificante.

Os óleos extraídos do eucalipto são fortes fungicidas, além de possuírem odor agradável, porém, evaporam e oxidam com facilidade, portanto, a encapsulação em matriz polimérica é uma boa alternativa para aumentar o tempo de atividade destes óleos. A essência de plantas odoríferas como a da Dama da Noite, constitui um modelo de baixo custo para a texturização de perfumes, que podem ser aplicados em roupas, calçados e estofados.

1.2 ELECTROSPINNING

Fenômeno primeiramente observado por Willian Gilbert, em 1600¹ o *electrospinning* não é uma técnica nova. O primeiro documento existente sobre a técnica foi desenvolvido por J. F Cooley e W. J. Morton, em 1902.² Formhals, em 1934, descreveu um aparato onde um cilindro com rotação constante era parcialmente imergido na solução polimérica e submetido à alta tensão.^{1,3} A técnica foi redescoberta recentemente por Reneker⁴ e extensivamente explorada por diversos

autores, os quais se destacam trabalhos de Bhardwaj & Kundu⁵, Kulkarni e colaboradores⁶, Feng⁷, Gañán⁸, que apresentam evoluções quanto ao modelamento matemático e experimental do processo de eletrofiiação. O *electrospinning* tem sido então muito estudado para diversos tipos de aplicações em áreas como filtragem⁹, suportes para tecidos (*scaffolds*) e cicatrização de ferimentos¹⁰, carregamento de fármacos¹¹, imobilização de enzimas, biossensores, geração de energia, roupas protetoras, membranas de afinidade e cosméticos.^{2,5} A aplicação de nanofibras em setores como agrícola e indústria de alimentos ainda é relativamente recente e pouco explorada.¹²

Entre as vantagens da eletrofiiação encontra-se a versatilidade em relação ao polímero que usado e a continuidade na produção de fibras com diâmetros em micro- e nanoescala.⁵ A tabela 1 indica uma breve comparação entre os métodos mais usados para a produção de nanofibras.

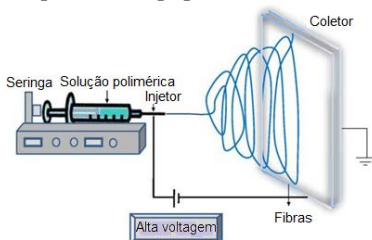
Tabela 1: Comparação entre alguns métodos para obtenção de nanofibras.

Processo	Controle de diâmetro	Vantagens	Desvantagens
Eletrofiiação	Sim	Fibras longas e contínuas	Baixa produtividade
Sopragem	Sim	Fibras longas e contínuas, alta produtividade	Polímeros usados limitados
Template	Sim	Fácil modificação do diâmetro	Processo complexo
Separação de fases	Não	Equipamento simples	Apenas alguns polímeros podem ser usados
Auto-associação	Não	Fácil de conseguir fibras pequenas	Processo complexo

Fonte: Modificado de Nayak e colaboradores¹³

O processo de eletrofiiação ou *electrospinning* consiste basicamente em uma solução polimérica que é injetada com o uso de uma bomba de infusão, onde é aplicada alta tensão na ponta da agulha e um jato da solução é projetado devido à influência do campo elétrico até um coletor condutor aterrado (Fig. 1).

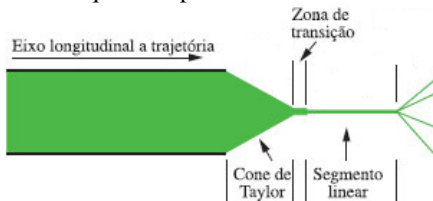
Figura 1: Esquema do equipamento usado na eletrofiação.



Fonte: Modificado de Bhardwaj & Kundu⁵

Ao se aplicar a diferença de potencial à solução polimérica ou polímero fundido, a gota na ponta do injetor é deformada. A medida que a gota é sujeita a um potencial elétrico crescente, esta sofre um estiramento até o ponto em que subitamente assume uma forma aproximadamente cônica (Fig. 2), chamada de cone de Taylor.^{2,14}

Figura 2: Esquema representando o Cone de Taylor.



Fonte: Modificado de Costa e colaboradores³.

As fibras formadas a partir do processo de eletrofiação podem apresentar tamanhos nano e de alguns poucos micrometros, além de apresentarem diversas propriedades interessantes tais como alta porosidade, elevada área superficial, alta permeabilidade gasosa e pequeno espaço interfibras.¹² Muitos destes parâmetros são responsáveis pelas diferentes aplicações das fibras produzidas por eletrofiação. Contudo, existe uma sensibilidade da técnica diante de parâmetros envolvidos no processo e que devem ser cuidadosamente observados e controlados. Tais parâmetros são principalmente divididos em: parâmetros da solução, parâmetros do processo e parâmetros ambientais^{2,5,12,14} e serão discutidos brevemente a seguir.

1.2.1 Parâmetros da solução

Os parâmetros da solução polimérica são aqueles relacionados à solução preparada, suas características físico-químicas e interações polímero-solvente. São estes: tensão superficial, concentração do polímero, condutividade da solução, viscosidade e propriedades dielétricas.

1.2.1.1 Tensão superficial

As forças de coesão entre as moléculas que compõem um líquido são responsáveis pelo fenômeno físico conhecido como tensão superficial. A tensão superficial de um material é a força que atua impulsionando as moléculas “para dentro” a partir dos limites de sua superfície, de forma perpendicular, fazendo com que o líquido tenda a contrair-se e minimizar a área de contato com a outra superfície. A unidade de medida da tensão superficial, é força por unidade de comprimento (N/m).¹⁵

A tensão superficial da solução influencia diretamente na formação do cone de Taylor. A eletrofiliação inicia-se assim que a solução carregada eletricamente pela aplicação de um campo elétrico supera a tensão superficial da gota que se forma na ponta da agulha, a tensão mínima aplicada para que isso ocorra é chamada de tensão crítica.^{2,16} Sob a influência das cargas eletrostáticas, as moléculas de solvente tendem a se espalhar sobre as cadeias emaranhadas do polímero.^{17,18}

Quando a tensão superficial da solução é muito alta, a formação do cone de Taylor é dificultada, o que leva a uma descontinuidade e instabilidade no jato formado, ou seja, o processo tende a não formar fibras homogêneas e sim fibras com contas (*beads*), pequenas bolinhas, consequências da não uniformidade do jato eletrofiado. A medida que a tensão superficial é diminuída, a formação do cone é facilitada e há uma tendência na diminuição da presença de contas nas fibras formadas. Contudo, uma tensão superficial muito baixa não necessariamente indica um processo de eletrofiliação bem sucedido.⁵

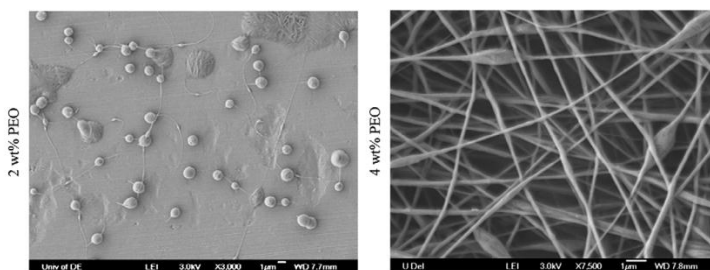
Uma saída para diminuir a tensão superficial é a adição de surfactantes à solução polimérica usada.¹⁹ Alguns autores defendem que até mesmo a adição de um surfactante insolúvel disperso na solução, na forma de pó fino, melhora a morfologia e diâmetro das fibras pelo fato, já que diminuem algumas interações entre as moléculas do solvente.^{19,20} Outra opção é sugerida por Fong e colaboradores¹⁷ que propõe a adição

do etanol como solvente para reduzir a tensão superficial de soluções de PEO em água.

1.2.1.2 Concentração da solução

A concentração do polímero em solução influencia o grau de emaranhamento das cadeias do polímero e é determinante na formação e morfologia das fibras. Uma concentração mínima de polímero é necessária para obter-se fibras e há uma concentração máxima (ótima) para que as fibras obtidas não apresentem contas (Fig. 3). De uma forma geral, ao aumentar a concentração do polímero, aumenta-se o diâmetro das fibras e sua uniformidade.^{2,5,12,14}

Figura 3: Fibras de poli(óxido de etileno) em 2% e em 4% de concentração m/m.



Fonte: Helgeson e colaboradores²¹.

1.2.1.3 Viscosidade da solução

A viscosidade é uma propriedade física de um fluido relacionada à resistência de escoamento ou deformação de cisalhamento em função da temperatura. A viscosidade está diretamente relacionada à difusão molecular e a unidade internacional usada para sua determinação é Pa.s, porém é comum usar-se a unidade poise, em homenagem ao fisiologista francês Jean Louis Poiseuille (1799-1869).^{22,23} A viscosidade de uma solução polimérica é a soma da contribuição da viscosidade do solvente com as restrições que as cadeias poliméricas presentes na solução impõem ao movimento de escoamento do líquido em uma certa temperatura.^{24,25,26} Está relacionada com a concentração do polímero e sua massa molar, como pode-se observar na equação de Staudinger-Mark-Houwink (Eq.1), que demonstra que a configuração das cadeias

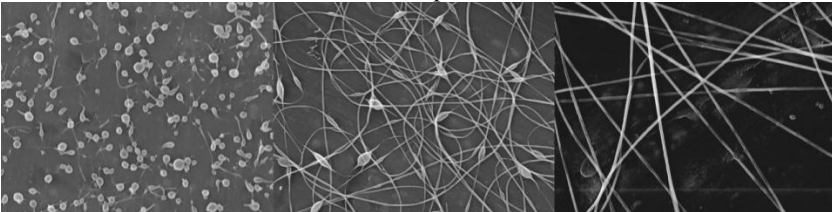
afeta a viscosidade intrínseca da solução, que representa o volume hidrodinâmico das cadeias, dado pelo peso molecular médio (M_v) do polímero, pela constante de proporcionalidade característica (K) de cada polímero e do respectivo solvente e pela exponencial a , função da configuração da cadeia polimérica em solução.^{24,26}

$$[\eta] = K \cdot [\overline{M}_v]^a \quad (\text{Equação 1})$$

Quanto maior for a interação polímero solvente, maior será a viscosidade intrínseca da solução. Um solvente que apresenta maior interação com o polímero usado é determinado como um bom solvente, já um solvente que possui baixa interação é chamado mau solvente. Quando não há nenhuma interação polímero solvente, este solvente é denominado não solvente.^{24,26,27}

Em uma solução que possua menor viscosidade, o grau de emaranhamento das cadeias poliméricas é menor, quando a viscosidade é maior, as cadeias do polímero estão mais emaranhadas, a tensão superficial, conseqüentemente, tende a ser maior, portanto há mais carga sobre o jato da eletrofiação o que favorece a estabilidade do jato formado e a formação das fibras. A medida que a viscosidade da solução aumenta, maior será o diâmetro das fibras formadas. Dessa forma, a viscosidade do solvente deve ser adequada, nem muito alta, o que evitaria a formação do jato, nem demasiadamente baixa, para promover a drenagem da solução de polímero no corpo da seringa e a formação e estabilidade do jato.^{2,14} Na figura 4 pode-se observar o estudo da influência da viscosidade na formação das fibras descrito por Fong e colaboradores¹⁷.

Figura 4: Efeito da viscosidade na morfologia das fibras de poli(óxido de etileno) formadas. Da esquerda para direita: 13 centipoise, 289 centipoise e 1250 centipoise.



Fonte: Fong e colaboradores¹⁷.

1.2.1.4 Condutividade da solução

A condutividade elétrica é a capacidade de transporte de carga através de uma solução de eletrólitos (condutância) medida em um cubo da solução do eletrólito de 1 cm de comprimento por 1 cm² de área. De uma maneira geral, a condutividade é o inverso da resistividade, sendo descrita como uma função da mobilidade dos íons que compõem a solução do eletrólito.²⁸

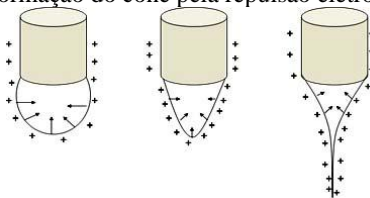
$$k = zFc(\mu^+ + \mu^-) \quad (\text{Equação 2})$$

Nesta equação, κ representa a condutividade específica, z é o valor da carga dos íons, F é a constante de Faraday (C mol⁻¹), c é a concentração (mol cm⁻³) e μ corresponde à mobilidade referente a cada íon (cm² V⁻¹ s⁻¹).

A unidade da condutividade específica geralmente usada é S cm⁻¹. A condutividade é medida em solução determinando a resistência à passagem de corrente entre dois eletrodos de platina em uma célula conectada a um condutivímetro, sendo dependente da temperatura.

A eletrofiação é um processo que requer a transferência de cargas elétricas do eletrodo para a gota no injetor. Para tanto, uma condutividade mínima da solução é essencial para a formação das micro e nanofibras. Soluções que não possuem condutividade elétrica não podem ser eletrofiadas, portanto, o tipo de solvente usado, a natureza do polímero, sua concentração e a temperatura devem ser observadas.^{2,5,12,14} Quando são adicionados íons ou polieletrólitos na solução que será eletrofiada o aumento da mobilidade iônica permite que as cargas se orientem fazendo com que a gota sofra maior alongamento e ocasionando fibras com menores diâmetros (Fig.5).¹²

Figura 5: Esquema da formação do cone pela repulsão eletrostática das cargas.



Fonte: NEPTEL²⁹

Apesar de polieletrólitos apresentarem alta condutividade quando dissolvidos em água, é necessário observar que o processo de eletrofição pode não ocorrer, já que em alguns casos (alginato de sódio, por exemplo), a repulsão entre as cadeias do polímero e interações com o solvente, tais como interações de hidrogênio, impedem que o jato formado seja estável, não originando as fibras ou levando muitas vezes ao *electrospraying*.^{30,31,32,33,34,35}

1.2.1.5 Constante Dielétrica

A constante dielétrica (ϵ) é uma medida essencial para avaliar a eficácia da concentração de linhas de fluxos eletrostáticos quando há influência de um campo elétrico.² De uma forma simples, é a medida de quanta carga o solvente é capaz de deter, reduzindo a intensidade do campo sobre uma partícula carregada imersa na solução. Solventes com diferentes valores de ϵ usados na eletrofição, interagem de maneira diferente com o campo elétrico, portanto, ϵ torna-se um parâmetro importante para a eletrofição.³⁶ A alta polaridade da água é indicada por uma constante dielétrica de 78,54 (Tab. 2), o etanol de 24,30 e a acetona de 20,7. Solventes com constantes dielétricas menores do que 15 são considerados, geralmente, apolares e não são adequados para a eletrofição.

Tabela 2: Constantes dielétricas de alguns solventes.

Solvente	ϵ
Cicloexano	2,023
CCl ₄	2,238
Benzeno	2,284
CHCl ₃	4,806
2-butanol	15,80
Acetona	20,70
Etanol	24,30
DMSO	45,00
Água	78,54

Fonte: Lide³⁷.

Em soluções com maiores valores de ϵ , a densidade de carga na superfície do jato eletrofiado tende a se distribuir mais uniformemente. Geralmente, soluções com maiores constantes dielétricas possuem menor incidência de contas e o diâmetro das fibras também é reduzido (Tab. 3).

Tabela 3: O efeito da constante dielétrica do solvente na eletrofiiação do PMMA.

Solvente	ϵ	Diâmetro médio (nm)	Morfologia
Tolueno	2,38	-	Não formou o jato
CHCl_3	4,81	-	Contas com finas fibras
CHCl_3/DMF (1:1)	-	620	Fibras com contas
THF	7,52	2490	Fibras com contas
THF/DMF (1:1)	-	770	Fibras
DMF	38,2	530	Fibras finas
Ácido fórmico	51,1	280	Fibras finas

Fonte: traduzida de Dong e colaboradores³⁸.

1.2.2 Parâmetros do processo

Além da influência das propriedades da solução polimérica de estudo, fatores como a distância (*gap*) da ponta da agulha no injetor até o coletor, a voltagem aplicada, velocidade de injeção e a natureza do coletor, também afetam a eletrofiiação. Estes fatores são chamados de parâmetros do processo.

1.2.2.1 Distância do injetor ao coletor

Para que as nano e microfibras que chegaram ao coletor não coalesçam, o solvente usado na preparação das soluções deve evaporar (Fig. 6). Para tanto a distância do injetor ao coletor deve ser ideal para que isso ocorra com eficiência, ao passo que, se a distância for muito grande, as fibras formadas tendem a formar contas.^{39,40}

Figura 6: Influência da distância da agulha ao coletor em nanofibras de poliacrilonitrila (PAN): da esquerda para direita, 2 cm, 8 cm e 12 cm



Fonte: Gomes e colaboradores³⁹.

1.2.2.2 Voltagem aplicada

A voltagem aplicada é o parâmetro de processo crítico à eletrofiação. É o que promove a migração de cargas para a superfície no jato da eletrofiação e afeta o diâmetro e homogeneidade das fibras formadas. De maneira geral, o aumento da voltagem aplicada no injetor diminui o diâmetro das fibras porque favorece o alongamento da solução devido às forças coulombicas que atuam no jato, porém, voltagens muito altas influenciam na estabilidade do cone de Taylor e fazem com que os diâmetros das fibras aumentem, além de favorecer a formação de contas.^{2,5,12,14,15,41,42,43,44,45,46} Porém o efeito da voltagem aplicada difere em muitos estudos e gera algumas discussões. Reneker e Chun⁴ demonstraram que não há muito efeito ocasionado pelo campo elétrico no diâmetro da fibra, já outros, como o estudo de Demir e colaboradores⁴⁷ e Zhang e colaboradores⁴⁸ sugeriram que, quanto mais elevada são as voltagens aplicadas, maior o diâmetro das fibras porque um aumento na voltagem implica em um aumento da quantidade de solução polimérica no jato da eletrofiação. Outros, porém, indicam que com o aumento da tensão, há um aumento da repulsão eletrostática no fluido do jato, favorecendo um estreitamento do diâmetro da fibra.⁴¹ Fica claro, portanto, que esta discussão fica a critério dos outros parâmetros envolvidos na eletrofiação, tais como, natureza e concentração do polímero, solvente, vazão da bomba e distância entre a agulha e o coletor.^{2,49}

A tensão aplicada não influencia só a morfologia e diâmetro das fibras, como também demonstrado por Zhao e colaboradores⁵⁰ influencia na cristalinidade das fibras. O campo eletrostático pode fazer com que as cadeias do polímero se orientem durante a eletrofiação, induzindo maior cristalinidade. Contudo, a partir de uma certa voltagem, a cristalinidade da fibra é reduzida porque com a tensão crescente a aceleração das fibras aumenta, reduzindo o tempo de voo a ponto de

fazer com que não haja tempo das cadeias poliméricas se orientarem antes da deposição.

Como mostrado por Taylor, a Voltagem crítica (V_c) é uma função da distância entre os eletrodos (H), o comprimento do capilar (L), seu raio (R) e a tensão superficial da solução (γ) (Eq. 3).⁵¹

$$V_c = 4 \frac{H^2}{L^2} (\ln \frac{2L}{R} - 1,5) (0,117\pi R\gamma) \quad (\text{Equação 3})$$

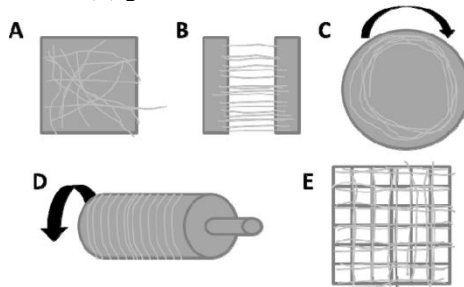
1.2.2.3 Velocidade de injeção

A velocidade de injeção determinará a quantidade de solução disponível para a eletrofição. Para cada tensão aplicada, solução polimérica, solvente usado, há uma vazão correspondente para que o cone de Taylor mantenha-se estável e não deixe a solução se solidificar na ponta da agulha, ou respingar no coletor. Quando a velocidade de injeção é muito alta, há um aumento no diâmetro da fibra, contudo, uma vazão muito baixa impede que a solução seja levada pelo jato constantemente, o que prejudica o processo de eletrofição.⁵² Uma menor vazão é desejável também para que a evaporação do solvente ocorra evitando que as fibras se fundam.⁵³

1.2.2.4 Natureza do coletor

O material onde as fibras são coletadas deve ser condutor (por exemplo alumínio e cobre), pois é necessário um campo elétrico entre a seringa e o coletor. Alguns materiais são adicionados na superfície do cobre ou alumínio para que as fibras sejam removidas mais facilmente, como papel manteiga, finas camadas de graxa de silicone e lamínulas de vidro. Contudo deve-se ter cuidado quando estes artifícios são usados, pois sua natureza também influencia na deposição das fibras. Quando um material não condutor é usado como coletor, as cargas se acumulam rapidamente, resultando em menos fibras depositadas.²⁷ Existem outros tipos de coletores, como coletores rotatórios de diversos diâmetros e áreas, que influenciam também na deposição e orientação das fibras formadas como pode ser observado na figura 7.⁵⁴

Figura 7: Tipos de coletores mais comuns e orientação das fibras obtidas. (A) placa paralela, (B) placas paralelas, (C) disco giratório, (D) cilindro rotatório e (E) grades condutoras.



Fonte: Zander⁵⁵

1.2.3 Parâmetros ambientais

Temperatura e umidade são parâmetros ambientais que têm sido estudados por influenciar a eletrofição. A temperatura afeta diretamente a viscosidade e tensão superficial da solução polimérica eletrofiada e, geralmente, um aumento na temperatura pode favorecer a eletrofição e a diminuição do diâmetro das fibras obtidas.⁵⁶ Já a umidade influencia a morfologia das fibras e, no caso de polímeros solúveis em água, influenciam na coalescência das fibras, resultante da não evaporação completa do solvente.^{57,58} Fibras fundidas de poli(óxido de etileno) foram observadas quando a umidade relativa ultrapassou 40%.⁵⁷ Por outro lado, a falta de umidade pode favorecer a evaporação muito rápida do solvente na ponta da agulha, causando entupimento.⁵⁹

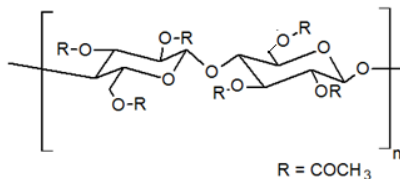
1.3 POLÍMEROS

Polímeros (poli – muitos, meros – parte, porção) são macromoléculas constituídas de diversas unidades de repetição ligadas covalentemente.

Neste trabalho, dois polímeros foram selecionados, por suas solubilidades em solventes propícios à eletrofição em condições de alta umidade (etanol e acetona), por sua baixa toxicidade, baixo custo e possíveis aplicações futuras: o poli(óxido de etileno) (PEO) e o acetato de celulose (CA).

magnéticas para gravadores, em isolantes elétricos e em filmes fotográficos à prova de fogo.⁶⁸ É um polímero termoplástico, com alguma flexibilidade devido às interações de hidrogênio originadas pelos grupos hidroxila existentes na estrutura.⁶⁹

Figura 9: Fórmula estrutural do CA.



A solubilidade do CA depende do grau de substituição que possui, sendo de 2-2,5 solúveis em acetona, dioxano e acetato de metila; já os tipos de CA com altos graus de acetilação são solúveis em diclorometano.^{69,70} Outras propriedades dependem do grau de substituição do CA, como por exemplo a cristalinidade, já que em derivados com maiores graus de substituição o empacotamento entre as cadeias do polímero é maior, o que permite uma maior cristalinidade.⁶⁹

1.4 ÓLEOS ESSENCIAIS E ESSÊNCIAS

O histórico da extração e utilização de substâncias de plantas é antigo. Na bíblia pode-se encontrar a história de três reis magos que levaram presentes ao recém-nascido, denominado pela cultura cristã, como Jesus. Um destes reis levou ouro, outros dois, porém, levaram presentes inusitados: incenso e óleo de mirra. A importância destes presentes atualmente é pouco considerada, contudo, o incenso era visto como um poderoso purificador para ambientes, acreditando-se que evitava doenças causadas por espíritos maus. A mirra, era antisséptico e usado para o embalsamento de múmias no antigo Egito, por apresentar aroma agradável e poder em conservar corpos. Seu custo era próximo ao do ouro.

Atualmente existem diversos medicamentos sintéticos, usados para combater diferentes enfermidades e dores, porém, muitos destes medicamentos apresentam efeitos colaterais ao organismo e cada vez mais procura-se pela terapia natural para tratar-se de doenças tanto físicas, como mentais.⁷¹ Óleos extraídos de plantas tais como o óleo essencial de menta, usado para dores de cabeça, de orégano para cicatrização da pele, do cravo para analgesia, de eucalipto para tratar de

doenças respiratórias, e, de camomila, um conhecido calmante, entre tantos outros, possuem seus efeitos comprovados por diversos estudos.⁷²

Muita discussão tem-se desenvolvido no sentido da quantidade destes óleos que deve ser ministrada para obter-se a eficiência desejada e apesar de haver uma divisão bem clara da homeopatia (onde a substância de interesse é diluída muitas vezes, sendo considerada placebo) e da fitoterapia com extratos vegetais, onde algumas vezes, o composto de interesse é cuidadosamente isolado para potencializar seu efeito no organismo, muito ainda está em discussão.^{72,73}

Óleos naturais são constituídos por misturas complexas de componentes, onde predominam altas concentrações de isopreno, também chamados terpenos: monoterpenos, diterpenos, sesquiterpenos e os fenilpropenos. Estes compostos são líquidos à temperatura ambiente, muito voláteis e exalam odores, muitas vezes agradáveis. São solúveis em solventes orgânicos e não solúveis em água. São produzidos e acumulados em regiões específicas de plantas para serem usados como defesa química (contra insetos, fungos, herbívoros, vírus, bactérias e herbívoros) e/ou atrativos para polinização.^{72,74}

Já essências (ou essências aromatizantes), do ponto de vista comercial, são sintéticas, produzidas a partir de diversos aromatizantes para mimetizar o aroma de diversas plantas, frutas e flores e geralmente são usadas como aromatizantes para ambientes e cosméticos. Contudo, pode-se encontrar essências naturais, extraídas de flores e plantas, mas com menor quantidade de ativos do que os óleos essenciais. As essências, podem ser hidrofóbicas e hidrofílicas, mas em geral, são hidrofóbicas, pela natureza dos compostos sintéticos usados para a sua produção.^{75,76}

Neste trabalho, usou-se um óleo essencial puro da espécie de eucalipto *Eucalyptus globulus*, e uma essência de Dama da Noite.

1.4.1 *Eucalyptus globulus*

O eucalipto (Fig. 10) é uma árvore muito alta, natural da Austrália, introduzida no mundo inteiro com sucesso e hoje em dia é muito cultivada para diversos fins e em muitos países, incluindo a Índia.⁷⁷ Os extratos de muitas espécies de eucalipto são amplamente usados na fito medicina chinesa, como exemplo, o chá das folhas de *Eucalyptus citriodora* é usado como anti-inflamatório, analgésico e antitérmico quando sintomas de infecções respiratórias.^{78,79}

Figura 10: Plantação de *Eucalyptus globulus*.

Fonte: Florabank⁸⁰.

Os óleos extraídos de espécies de eucalipto possuem efeitos biológicos diversos, é antifúngico, bactericida e antioxidante.^{81,82,83}

O óleo essencial da espécie *Eucalyptus globulus* possui um preço acessível e odor e aroma agradáveis. A composição química do óleo publicada por Tyagi & Malik⁸⁴ pode ser vista na tabela 4, onde constata-se grande percentual de limoneno (17,8%) e 1,8-cineol (eucaliptol, 45,4%).

Tabela 4: Composição química do óleo essencial de *Eucalyptus globulus*.

Composto	Percentual (%)
α -Pinenos	4,2
β -Mirceno	1,5
α -Felandreno	1,3
α -Terpineno	0,4
Limoneno	17,8
1,8-Cineol (eucaliptol)	45,4
β -Ocimeno	1,0
γ -Terpineno	8,8
p-Cimeno	9,5
Epoxilinanol	0,1
Óxido linalol	0,2
Linalol	0,5
Fenchol	0,1
Terpinen-4-ol	1,4
α -Humuleno	0,1
Mentol	0,1
Pinocarveol	0,4
α -Terpineol	3,6
Borneol	0,1
Geraniol	0,1

Fonte: traduzido de Tyagi & Malik⁸⁴

Os autores estudaram sua capacidade fungicida e bactericida estudando tanto o óleo bruto como seu vapor. Eles concluíram que o vapor do óleo essencial de *Eucalyptus globulus* apresenta maior eficiência contra micro-organismos, sendo que inibe o crescimento microbial e causa a completa inibição a fungos. Os autores indicaram o alto percentual de hidrocarbonetos monoterpenos (54,7%) presentes no vapor, responsável pela alta atividade antimicrobial do óleo (Tab. 5).

Tabela 5: Composição química do vapor do óleo essencial de *Eucalyptus globulus*.

Composto	Percentual (%)
α -Pinoeno	4,0
α -Felandreno	2,4
Limoneno	29,9
1,8-Cineol (eucaliptol)	34,6
β -Ocimeno	0,5
γ -Terpineno	7,4
p-Cimeno	10,5
Epoxilinanol	0,1
Óxido linalol	0,1
Linalol	0,2
Fenchol	0,1
Terpinen-4-ol	0,5
Mentol	0,2
Pinocarveol	0,2
α -Terpineol	0,8

Fonte: traduzido Tyagi & Malik⁸⁴

1.4.2 Dama da Noite

Dama da Noite é o nome popular dado para muitas espécies de flores que florescem no período noturno. As espécies mais conhecidas que florescem no período noturno são a *Epiphyllum oxypetalum*, *Selenicereus anthonyanus*, *Hylocereus undatus* e *Cestrum nocturnum*. A mais comum no Brasil e com o aroma mais conhecido, um aroma muito forte e doce, a *Cestrum nocturnum*, também chamada de Jasmim da Noite (Fig. 11).⁸⁵

O aroma liberado pelo Jasmim da Noite é peculiar. O gosto pelo perfume difere de pessoa para pessoa, e por ser muito forte, é considerado por alguns enjoativo. Contudo sua essência é amplamente

usada em perfumes e cosméticos, principalmente em sabonetes hidratantes.

O extrato natural do Jasmim da Noite é amplamente usada para tratamentos da pele, hipotensão arterial, é analgésico, diurético, abortivo, antiviral e relaxante muscular.⁸⁵

Figura 11: Jasmim da Noite (*Cestrum nocturnum*).



Filipeyr dinoah valko

Fonte: Faz fácil⁸⁶

A composição do extrato das flores de *Cestrum nocturnum* obtido por arraste a vapor, foi estudada por Nickavar e colaboradores⁸⁷ e pode ser observada na tabela 6.

Tabela 6: Composição química do extrato das flores de *Cestrum nocturnum*.

Composto	Percentual (%)
α -Pinoeno	5,1
Canfeno	0,3
Verbeneno	0,2
Sabineno	4,6
Mirceno	3,9
α -Felandreno	9,2
α -Terpineno	1,2
β -Felandreno	12,1
β -Ocimeno	11,6
γ -Terpineno	3,6
Terpinoleno	7,2
Linalol	11,3
Fenchol	5,9
Crisantenol	1,1
Terpineno-4-ol	0,3
β -fenchilo acetato	1,4
Linalil acetato	1,5
Crisantenil acetato	0,1
Bornil acetato	1,1
γ -Himacaleno	0,4
D-Germacreno	2,4
(E)-Nerolidol	3,2

Fonte: traduzido de Nickavar e colaboradores⁸⁷

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Encapsulação de óleo essencial de eucalipto e de essência de Dama da Noite em nanofibras poliméricas de PEO e CA obtidas por eletrofição.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Seguindo o objetivo geral, os objetivos específicos deste trabalho são:

- Obter fibras de PEO através da técnica de eletrofição.
- Otimizar o processo de eletrofição para PEO (parâmetros da solução, parâmetros do processo e parâmetros ambientais).
- Caracterizar as fibras obtidas por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC).
- Incorporar concentrações variadas do óleo essencial de *Eucalyptus globulus* e da essência de Dama da Noite.
- Avaliar a influência do óleo e da essência no processo de eletrofição.
- Caracterizar as fibras obtidas por microscopia ótica (MO), microscopia confocal (MC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC).
- Avaliar a presença do óleo e da essência nas fibras por cromatografia gasosa (GC), espectrometria de fluorescência e microscopia confocal (MC).
- Obter fibras de CA através da técnica de eletrofição.
- Caracterizar as fibras obtidas por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC).
- Incorporar concentrações variadas do óleo essencial de *Eucalyptus globulus* e da essência de Dama da Noite.
- Caracterizar as fibras obtidas por microscopia ótica (MO), microscopia confocal (MC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC).

- Avaliar a presença do óleo e da essência nas fibras por cromatografia gasosa (GC), espectrometria de fluorescência e microscopia confocal (MC).
- Comparar a morfologia e retenção do óleo e da essência das nanofibras de PEO com as de CA.

3. METODOLOGIA

3.1 EQUIPAMENTO PARA ELETROFIAÇÃO

O equipamento usado na eletrofiação neste trabalho foi o *Professional Electrospinner* (Fig. 12), da Yflow Sistemas y Desarrollos S. L., modelo 2.0S-500, com sistema de injeção com o uso de uma seringa de plástico da marca B-D, com diâmetro interno de 11,99 mm, localizado no laboratório de polímeros e surfactantes em solução (Polissol) - UFSC.

Figura 12: *Professional electrospinner* da Yflow.



Fonte: próprio autor.

O equipamento consiste em uma caixa isolada de alumínio e vidro para manter o material isolado ao máximo e para a segurança do operador. Uma câmera CCD (*charge-coupled device*) com sensor de imagem 1/3" *color sharp high sensitivity* CCD - 0,1 Lux, equipada com duas lentes, uma de 40 mm e uma de 20 mm, permite a visualização em alta resolução do cone de Taylor formado na ponta do injetor. A voltagem aplicada pode variar de 0 à 30 kV no injetor e de 0 à -30 kV no coletor. A vazão da bomba é controlada automaticamente e possui

fluxo apenas positivo. As fibras produzidas foram coletadas em folha de alumínio. A distância da ponta da agulha ao injetor é controlada manualmente.

Os parâmetros necessários para o sucesso da eletrofição foram estudados e otimizados, considerando as proporções de solvente ideais e a sua influência na condutividade e tensão superficial da solução polimérica.

3.2 SOLVENTES E POLÍMEROS

3.2.1 PEO

O PEO usado neste trabalho é da Sigma-Aldrich com $M_v \sim 1.000$ kDa.

3.2.2 CA

O CA usado é da Sigma Aldrich, possuindo 39,8% de grupos acetil, com grau de substituição dos grupos hidroxilas de aproximadamente 2,3 e $M_N \sim 30$ kDa. Com umidade em torno de 3,0%.

3.2.3 Óleo e essência usados

O óleo essencial usado neste trabalho foi o de *Eucalyptus globulus*, da World's Natural Fragrancesphytotechnologies e a essência usada de Dama da Noite da marca Nectar de Lua.

3.3 SOLUÇÕES PARA ELETROFIAÇÃO

Todas as soluções feitas para este trabalho foram calculadas em percentual m/m.

3.3.1 Soluções poliméricas

Foram feitos ensaios com PEO em diversos solvente tais como acetona, etanol, água e proporções destes solventes em mistura. O polímero não apresentou solubilidade em etanol puro, e em acetona a eletrofição não ocorreu porque a solução secava rapidamente na ponta da agulha. Portanto, foi escolhido para este polímero trabalhar com água e misturas de água/etanol. O etanol usado é etanol absoluto da marca Lafan e usou-se água destilada. Todas as soluções de PEO foram

mantidas sobre agitação mecânica por um período de 24 h para completa dissolução do polímero.

Para o CA, uma proporção de acetona e água foi estudada, já que a acetona apresentou o mesmo problema anterior e o acetato não é solúvel em água pura. A acetona usada foi da marca Vetec grau P.A.

3.3.2 Soluções poliméricas com óleo e essência

O óleo essencial e a essência apresentaram solubilidade em etanol e acetona, o que facilitou a preparação das amostras. O óleo e a essência foram pesadas, diluídas em etanol ou acetona e misturadas ao polímero e à água, cuidadosamente fechadas e agitadas de forma branda por agitação mecânica usando o agitador da marca Fisatom, por um período de 24 h.

3.4 ELETROFIAÇÃO

Para o poli(óxido de etileno) a vazão da bomba foi de 0,25 mL/h à 1,0 mL/h. As voltagens aplicadas no injetor variaram de acordo com a solução de 5,0 kV à 15,0 kV. Testou-se também voltagens no coletor de -1,0 kV à -5,0 kV. A distância do injetor ao coletor foi otimizada em 13 cm.

Para a solução de acetato de celulose, a vazão foi de 1,0 a 7,0 mL/h e a voltagem aplicada no injetor foi de 7,0 a 10,0 kV. Testou-se também voltagens no coletor de -1,0 kV à -5,0 kV. A distância usada do injetor ao coletor foi de 8 cm.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES E MATERIAIS OBTIDOS

3.5.1 Microscopia Ótica (MO)

A microscopia ótica é uma forma fácil, rápida e barata para verificar se a eletrofiação resultou em fibras e para avaliar o tamanho aproximado das mesmas. Foi usado o estereoscópio da marca Motic, modelo SMZ-168 com um tablet com câmera acoplada, da marca BestScope, modelo BLC-250, com software de medida, que permite aumentar a resolução da imagem e obter-se uma escala do material, disponível no Grupo de Estudos de Materiais Poliméricos (PoliMat) - UFSC.

3.5.2 Microscopia Confocal (MC)

No microscópio confocal, todas as estruturas fora do foco são eliminadas na formação da imagem, deixando a imagem com melhor definição e profundidade de campo em relação à microscopia ótica convencional. A microscopia confocal também tem a capacidade de realizar imagens em seções óticas para amostras com maior espessura, possibilitando a posterior sobreposição destas imagens para a formação de uma imagem em 3D. Como alguns óleos essenciais e essências apresentaram fluorescência, a microscopia confocal foi usada para avaliar a possível distribuição do óleo nas nanofibras. O microscópio usado é da marca Leica, modelo DMI6000, disponível no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) - UFSC. O microscópio possui um laser de diodo na linha UV 405 nm, de argônio nas linhas 458, 476, 488, 496 e 514 nm e de He-Ne, nas linhas de 543, 594 e 633 nm.

3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que baseia-se em uma fonte de elétrons direcionados a uma superfície em um ambiente sob vácuo. O feixe passa através de um colimador eletromagnético que direciona os elétrons acelerados. Eles então são coletados por um detector que transforma os sinais em imagem. Conforme os elétrons atingem a interface, ocorrem interações que resultam na emissão de elétrons e/ou fótons a partir da superfície. Os princípios da formação de imagens do MEV podem ser classificados em três tipos: imagens de elétrons secundários, imagens de elétrons refletidos e mapas de raio-x elementar. Esses fenômenos são relacionados aos choques inelásticos e elásticos dos elétrons espalhados que atingem a superfície da amostra e que sofrem uma complexa rede de interações.⁸⁸

O MEV usado pertence ao Núcleo de Pesquisa de Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT) da marca HITACHI modelo TM3030, com voltagem de aceleração de 5 a 15 kV, magnificação de 15x a 30.000x.

3.5.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica consiste em medir as diferenças de fluxo de calor em uma amostra em relação a um material de referência ou uma cápsula

vazia, enquanto são submetidos a um aquecimento ou resfriamento com taxa controlada. A energia direcionada aos aquecedores é constantemente ajustada, de forma que ambos estejam a mesma temperatura. Com isso, a área do pico obtido representa a energia elétrica necessária para manter a temperatura constante. Entre as principais aplicações do uso da DSC, estão a determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g), de fusão cristalina (T_m) e de cristalização (T_c). Além de ser possível verificar o grau de cristalinidade, reações químicas, cinética reacional, entre outras.²⁴

Foram pesadas aproximadamente 5,0 mg do polímero em pó, assim como das nanofibras obtidas, que foram colocadas em um porta amostras de alumínio, que são fechados para evitar perdas de massa para o ambiente externo. O equipamento usado da marca Shimadzu, modelo DSC-50. Para o PEO o aquecimento ocorreu após um resfriamento até -80 °C e então foram aquecidas até 120 °C a uma taxa de 5 °C/min. Para as amostras de CA o aquecimento deu-se após de -80 °C a 270 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. As amostras foram submetidas a uma corrida só para não perder a história térmica das mesmas.

3.5.5 Condutividade das soluções para eletrofição

A condutividade de cada solução foi verificada através do uso de um condutivímetro portátil, marca Gehaka, modelo CG220, usando uma célula de $K=1,0$ na temperatura de 25 °C, controlada com bomba d'água.

3.5.6 Cromatografia Gasosa (GC-MS)

A presença dos óleos essenciais e/ou de alguns de seus componentes nas nanofibras pode ser verificada através da cromatografia gasosa. As nanofibras eletrofiadas foram pesadas e colocadas em frascos com uma massa conhecida de etanol. Então foram fechadas e agitadas vagarosamente por agitação mecânica e agitador da marca Fisatom por 48 h sob atmosfera de argônio para evitar a oxidação excessiva do óleo e da essência.

O equipamento usado foi da marca Agilent technologies, modelo 5975 MSD acoplado a um CG 7820A. A coluna usado é de sílica fundida, com dimensões de 25 m x 250 μ m x 0,25 μ m. A temperatura inicial foi de 50 °C subindo a uma taxa de 10 °C/min até 300 °C, permanecendo por 10 min. A temperatura do detector foi de 320 °C.

3.5.7 Espectrometria na região do Infravermelho

A radiação no infravermelho (IR) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. A porção principal usada para a identificação e caracterização de compostos situa-se entre 4.000 e 400 cm^{-1} . Embora o espectro de infravermelho seja uma resposta característica de uma molécula como um todo, alguns grupos de átomos dão origem a bandas que aparecem na mesma região específica (frequência). A presença destas bandas características então permite a obtenção de informações que permitem a identificação dos compostos de interesse e possíveis modificações químicas.⁸⁷

A radiação emitida na região do infravermelho, com faixa aproximada de 10.000 a 100 cm^{-1} converte-se em energia vibracional quando absorvida. As bandas aparecem no lugar de picos, porque a energia absorvida não promove apenas mudanças nos níveis vibracionais, como também nos rotacionais, fazendo com que os sinais se sobreponham.⁸⁷ A intensidade das bandas pode ser expressa em transmitância ou em absorvância.

O equipamento usado para as medidas de IR é disponível no Grupo de Estudos de Materiais Poliméricos (PoliMat), da Shimadzu, modelo IRPrestige-21. As fibras foram colocadas em placa de silício.

3.5.8 Espectrometria de fluorescência

A espectrometria de fluorescência ou espectrofluorimetria é medida através da excitação e emissão com detecção em 90 e/ou 180°. O fluorímetro usado neste trabalho é da marca Hitachi, modelo F-4500, com detecção à 90°, disponível no Laboratório de Polímeros e Surfactantes em Solução (Polissol) da UFSC. As soluções de óleo essencial de eucalipto foram excitadas em $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ para obter-se os espectros de emissão e as amostras de essência de Dama da Noite foram excitadas no $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados deste trabalho serão apresentados e discutidos a seguir baseados nos objetivos deste trabalho.

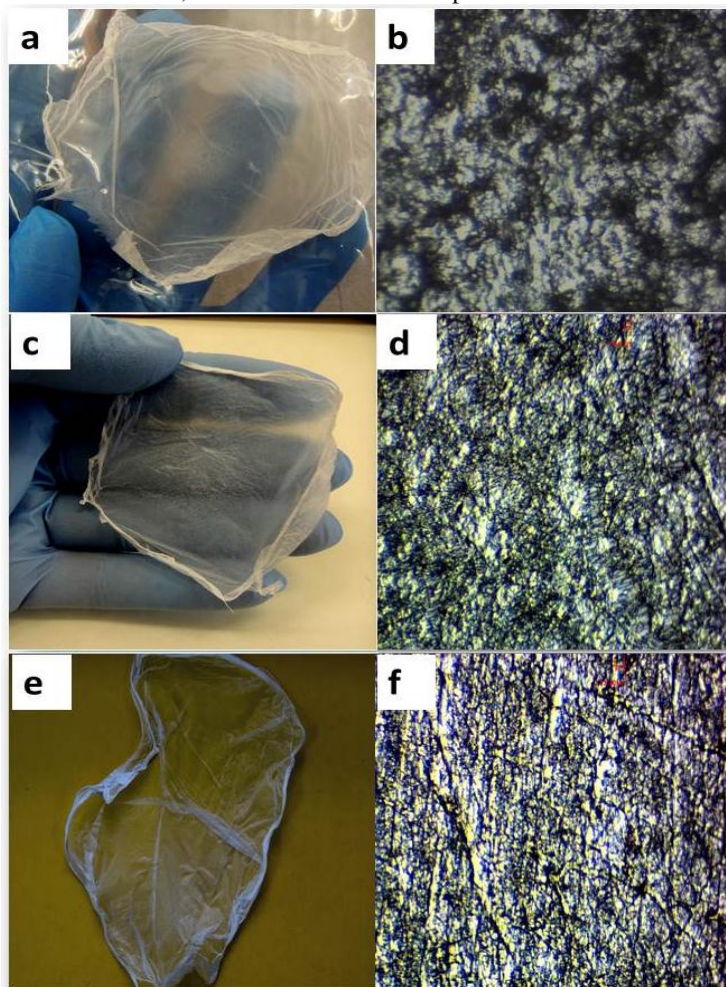
4.1 ELETROFIAÇÃO DO PEO

Foram realizados diversos testes com concentrações variáveis de PEO (2%; 2,5%; 3,0%; 3,5%; 4,0 e 4,5% em m/m) e diferentes distâncias do injetor ao coletor (5 cm, 8 cm, 10 cm, 13cm, 15 cm, 18 cm e 20 cm). A distância usada não deve ser nem muito grande, o que ocasionaria a perda da influência do campo elétrico no jato da eletrofiação, causando instabilidade, e nem muito pequena, o que evitaria que o solvente evaporasse completamente. A concentração de PEO mais adequada foi de 4% m/m e foi mantida constante em todas as etapas que serão descritas a seguir. A distância de 13 cm foi escolhida pelos motivos que serão expostos abaixo.

Para a eletrofiação do PEO, alguns solventes foram considerados, assim como a proporção de misturas de solventes. O polímero mostrou-se completamente solúvel em água destilada e acetona, porém muito pouco solúvel em etanol (para a concentração de 4% m/m). As soluções com acetona não foram eletrofiadas com sucesso, já que o solvente evaporava com muita facilidade na ponta da agulha, prejudicando a formação do jato e ocasionando o entupimento da agulha no injetor. Os resultados referentes às soluções em água e misturas de água/etanol (Fig.13a a 13f) foram mais concretos, já que o material coletado pôde ser retirado do alumínio e analisado por microscopia ótica para a verificação da formação ou não de filmes (ausência de fibras).

As figuras 13b, 13d e 13e, são as imagens de microscopias óticas obtidas para os percentuais de 0%, 40% e 60% de etanol em massa/massa, nas misturas etanol/água. É possível verificar nas imagens, que não houve formação de fibras, o que implicou também em maior rigidez no filme obtido. Como citado anteriormente, o etanol é um solvente muito usado na eletrofiação por proporcionar uma menor tensão superficial, favorecendo a formação do cone de Taylor e maior estabilidade do jato de eletrofiação, além de apresentar pressão de vapor menor do que o da água, favorecendo a evaporação durante o processo.

Figura 13: Aparência dos filmes retirados do alumínio (a, c, e) e suas respectivas imagens na MO (b, d, f) em aumento de 250x. As soluções usadas na eletrofiação foram de PEO 4% em água (a e b), água/ 40% etanol (c e d) e água/60% etanol (e e f). A voltagem aplicada foi de 7,0 kV e a taxa de 0,5 mL/h, as fibras foram coletadas por 30 minutos.



Fonte: próprio autor.

Alguns fatores podem explicar o fato de não ter-se obtido fibras das soluções sem etanol e com percentual de etanol até 60%. O primeiro destes fatores é a viscosidade que influencia na drenagem de polímero

na solução que será eletrofiada, o que ocasiona maior diâmetro nas fibras. Quando a viscosidade é muito alta, o jato eletrofiado fica carregado, já que a drenagem do polímero para o jato é maior, ocasionando fios grossos ou gotas, evitando que as nanofibras sejam formadas. Sendo assim, como a viscosidade das soluções diminui com o aumento do percentual de etanol na solução, porque este último apresentou-se um solvente menos eficiente para o PEO, a adição de etanol favorece a formação das fibras. Além disso, em soluções muito viscosas, a tensão superficial também é maior o que provoca uma instabilidade no jato da eletrofição, que ocorre de maneira irregular. Ao usar uma mistura de água/etanol, a presença do etanol favorece a diminuição da tensão superficial da solução, o que pode gerar jatos mais estáveis, como foi indicado por Fong e colaboradores¹⁷. Aparentemente, as fibras começam a se formar quando uma mistura de solventes etanol/água é usado (Fig, 13d e 13f). A microscopia ótica apresenta um padrão de orientação nos filmes, sendo maior na figura 13f referente à mistura com percentual de etanol de 60%. Sabe-se que o etanol diminui a tensão superficial da solução, o que pode promover uma maior estabilidade do jato durante a eletrofição, permitindo a formação das fibras. Mas como os valores de tensão superficial não foram mensurados, este fato não pôde ser comprovado.

A condutividade é outro fator importante na eletrofição. Na tabela 7 estão indicados os valores de condutividade específica para as soluções de PEO. A eletrofição ocorre com o estiramento das cadeias provocada pela repulsão entre as cargas em sua superfície e passagem de corrente em seu interior. Por isso que o aumento na condutividade deve favorecer o aumento da homogeneidade dos fios, pois o alongamento do jato é mais uniforme. Quando as cadeias do polímero não são totalmente esticadas, há formação de contas nas fibras resultantes. A solução com maior condutividade específica foi a solução sem etanol, sendo que o valor de condutividade diminuiu drasticamente com o aumento do percentual de etanol. Portanto, a condutividade neste caso não foi responsável pela não obtenção de fibras, já que este dado apontaria a solução sem etanol como a melhor para eletrofição. Porém a baixa condutividade das soluções foi compensada pela menor tensão superficial e, talvez o mais importante, pela maior eficiência em evaporação do solvente, que o etanol proporcionou para a solução com mistura de solventes. Resultado parecido foi obtido por Lugo⁹⁰, onde a presença do ácido acético permitiu menor tensão superficial e maior evaporação do solvente, permitindo a das fibras, mesmo possuindo menor condutividade das soluções estudadas pela autora.

Tabela 7: Valores de condutividade obtidos para cada solução de PEO em misturas de solvente água/etanol.

% Etanol (m/m)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
0	101,9
40	11,4
60	5,8
80	2,9

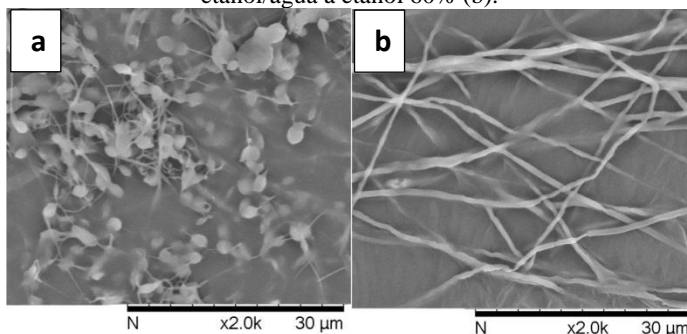
Outro fator muito importante que deve ser levado em consideração neste caso, é a umidade do ar. A umidade do ar na cidade de Florianópolis é em média acima de 60%. Neste trabalho, usou-se um desumidificador para fazer com que a umidade do ar ficasse aproximadamente constante em $50\% \pm 5$. O valor da umidade relativa foi acompanhado pelo sensor do *electrospinner*.

Com a alta umidade do ar, a evaporação do solvente da solução eletrofiada não ocorre com eficiência, o que faz com que as fibras cheguem úmidas ao coletor provocando a fusão entre elas. Muitos trabalhos indicam o mesmo resultado com diferentes polímeros. Nakagawa e colaboradores⁵⁸, mostrou que o polímero poli(vinil pirrolidona) (PVP) começa a apresentar contos nas fibras formadas quando a umidade atinge 50% e as fibras fundem-se quando a umidade chega a 60%. Com uma umidade relativa de 70%, o autor relata que um filme é formado em lugar de fibras. Já Vrieze e colaboradores⁹¹, também usando PVP, mas com massa molar maior, indica a formação de filmes (ausência de fibras) a partir de 45% de umidade relativa. De acordo com Liang e colaboradores⁶³ a rápida aceleração do jato através do ambiente com alta umidade relativa ocasiona a formação de gotículas de água no jato formado. Raghavan e colaboradores⁶⁴ estudaram o PEO em misturas de solventes etanol/água a 60% de etanol, e indicaram que a qualidade das fibras é deteriorada e há fusão das fibras quando há aumento na umidade relativa do ar.

Em relação à massa molar do polímero, os trabalhos de Li & Wong⁹² produzem fibras de PEO com $M_v = 1.000$ kDa dopadas com carbono, contudo o solvente usado também é uma mistura etanol/água com percentual de etanol de 40%, a umidade relativa não é indicada e o coletor usado é um cilindro giratório. Xu e colaboradores⁹³ obtiveram fibras de PEO com nanocristais de celulose e nanofilamento de celulose usando um disco giratório como coletor, a umidade também não é informada.

Um ensaio foi feito com os mesmos parâmetros, mas com 10 min de coleta das fibras para PEO em água e PEO em mistura à 60% etanol. Os filmes frágeis obtidos foram coletados diretamente do alumínio em fita de carbono dupla face de um *stub* para análise no MEV (Fig. 13a e 13b).

Figura 14: MEV para as soluções PEO 4% em água (a) e PEO 4% em etanol/água à etanol 60% (b).



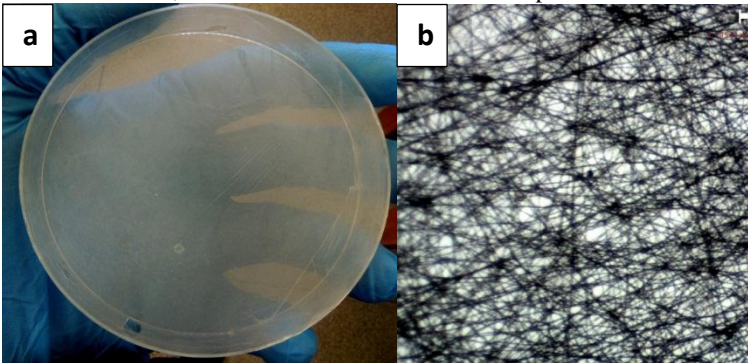
Nota-se na figura 14a, que finas fibras foram formadas, com alta incidência de contas. Além disso, é possível observar a fusão destas fibras e contas umas nas outras, levando a considerar o fato de que o jato eletrofiado ainda retém água ao ser coletado. A grande incidência de contas, é avaliada e atribuída por Fong e colaboradores¹⁷ e Tripatanasuwan e colaboradores⁴⁰ a maior umidade relativa do ar. Os autores defendem que, apesar da maior umidade diminuir o diâmetro médio das fibras, as contas são ocasionadas por acúmulo de solvente (água) em determinadas áreas do jato eletrofiado. Na figura 14b, pode-se observar que as fibras formadas não apresentaram contas, contudo a fusão das fibras também foi evidente.

A distância é outro fator importante neste caso. Distâncias menores favorecem a fusão das fibras porque o tempo de voo não é suficiente para a evaporação do solvente e, conseqüentemente, as fibras chegam úmidas ao coletor, fazendo então com que elas se fundam. Para a solução PEO em água, foram realizadas tentativas variando a distância do injetor ao coletor, taxa de vazão e voltagem, mas o resultado obtido não foi muito diferente.

A última solução testada foi com percentual de 80% de etanol, mantendo-se a concentração de PEO em 4% (m/m). O resultado da eletrofiação pode ser visto nas figuras 15a e 15b. Desta vez, a

eletrofição resultou em fibras bem definidas e em um “filme” com aparência de teia, muito mais flexível do que os filmes das soluções citadas anteriormente e com boa transparência. As fibras foram retiradas com facilidade do alumínio.

Figura 15: Aparência das nanofibras obtidas de PEO 4% em solução água/etanol à 80% etanol (a) e imagem das mesmas obtidas por MO em um aumento de 250x (b). A voltagem aplicada no injetor foi de 7,0 kV, com taxa de vazão de 0,5 mL/h e as fibras foram coletadas por 30 minutos.

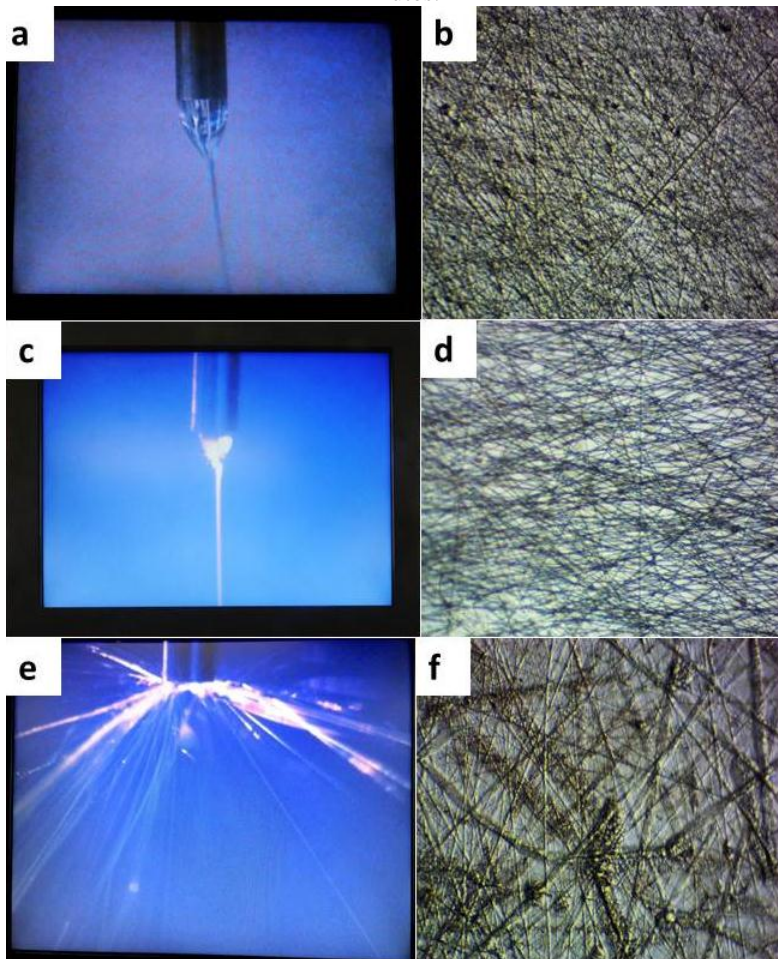


Fonte: próprio autor.

Estudou-se então a influência da voltagem aplicada no injetor e coletor na formação do cone de Taylor e na morfologia das fibras obtidas a partir da solução com 80% de etanol.

Primeiramente, avaliou-se a voltagem aplicada no injetor, como pode ser observado nas figuras 16a a 16f. As voltagens que permitiram a formação de um cone de Taylor estável na vazão de 0,5 mL/h, foram de 5,0 kV e 7,0 kV (Fig. 16a e 16c). Das duas voltagens, 7,0 kV apresentou fibras mais homogêneas e de menor diâmetro, isso acontece porque o aumento da voltagem permite que o jato na eletrofição fique mais alongado, favorecendo fibras mais homogêneas e sem contos. Com o aumento em demasia da voltagem aplicada a instabilidade do jato aumenta causando a formação de diversos jatos de diferentes tamanhos^{2,94} como pode ser visto na figura 16e e 16f.

Figura 16: Aparência do Cone de Taylor (a, c, e) e as respectivas imagens de MO das fibras obtidas (b, d, f) com aumento de 250x., para a solução PEO 4%, água/etanol à 80% etanol. As voltagens aplicadas no injetor foram de 5,0 kV (a e b), 7,0 kV (c e d) e 15 kV (e e f). As fibras foram coletadas durante 30 minutos.



Fonte: próprio autor.

A voltagem de 7,0 kV também permitiu distribuição mais uniforme das fibras no alumínio, como pode-se observar nas figuras 16a e 16b.

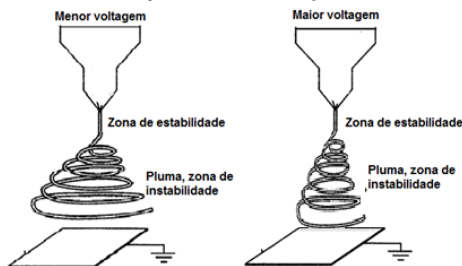
Figura 17: Fibras coletadas no alumínio na voltagem aplicada no injetor de 5,0 kV (a) e 7,0 kV (b). A taxa de vazão foi de 0,5 mL/h, fibras coletadas durante 30 minutos.



Fonte: próprio autor.

Isso ocorre porque ao aumentar a voltagem aplicada no injetor, o efeito do campo elétrico aplicado é maior e a zona de instabilidade do jato da eletrofiação consequentemente também, assim, o jato formado é mais alongado por conta da maior repulsão eletrostática das cargas na superfície, fazendo com que, na distância usada, a deposição seja mais homogênea (Fig. 18). O efeito do coletor é basicamente igual. Ao aumentar a voltagem aplicada no coletor, o jato sofre maior influência do campo elétrico, tornando-se mais carregado e aumentando a deposição das fibras. Neste trabalho o efeito da voltagem aplicada no coletor não foi positivo. Com o aumento na deposição das fibras e a redução do tempo de voo, a solução que chegou muito úmida ao coletor e não foi possível observar a formação de fibras.

Figura 18: Esquema representando o efeito da voltagem aplicada na formação do jato de eletrofiação.

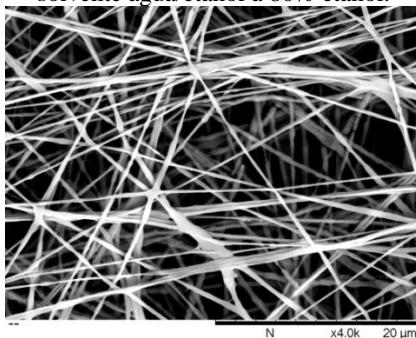


Fonte: próprio autor.

Na figura 19 é possível observar as fibras formadas. As fibras apresentaram relativa homogeneidade e o diâmetro médio obtido foi de

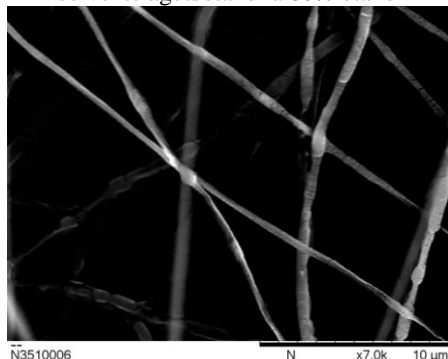
300 nm, sendo então classificadas como nanofibras, já que uma de suas dimensões engloba-se na escala nanométrica, como descrito também por Andrad². Foi possível observar também, que as fibras chegaram ainda um pouco úmidas ao coletor, fato este indicado por alguns pontos onde as fibras se fundiram umas nas outras (Fig. 19).

Figura 19: MEV das fibras obtidas da solução de PEO 4% em misturas de solvente água/etanol à 80% etanol.



Como dito anteriormente a umidade do ar em conjunto com a distância escolhida faz com que o solvente não evapore completamente, como apontado por Raghavan e colaboradores⁶⁴, Hardick e colaboradores⁹⁵, e Tripatanasuwan e colaboradores⁴⁰. Além disso, observou-se também pequenas falhas no comprimento das fibras com a aparência de gotas alongadas, possivelmente também relacionadas à umidade (Fig. 20).

Figura 20: MEV das fibras obtidas da solução de PEO 4% em misturas de solvente água/etanol à 80% etanol

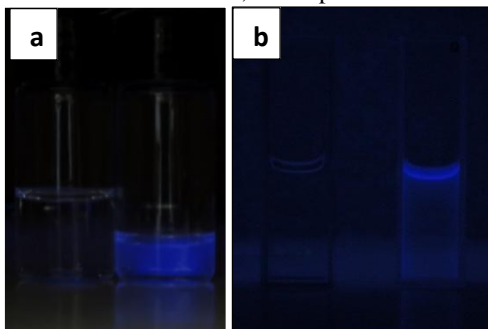


4.2 INCORPORAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL E ESSÊNCIA ÀS FIBRAS DE PEO

4.2.1 Caracterização do óleo e da essência

O óleo e a essência apresentaram fluorescência azul (Fig. 21a e 21b respectivamente). Este fato tornou-se útil para avaliar a possível presença e a distribuição do óleo e da essência nas fibras obtidas. Apesar de relatos de fluorescência das árvores de eucalipto na literatura, pouco é estudado sobre a fluorescência dos óleos essenciais extraídos destas plantas ou compostos relacionados ao fenômeno. Acredita-se que a fluorescência de óleos essenciais esteja ligada à situação de estresse e senescência das plantas relacionadas.^{96,97}

Figura 21: Soluções de óleo essencial de eucalipto (a, direita) e solução de essência (b, direita) sob a incidência de luz no UV curto. À esquerda em a e b, encontram-se etanol absoluto, usado para diluir as amostras.

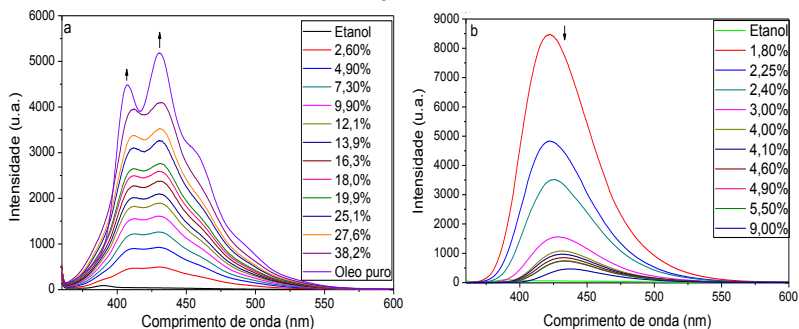


Fonte próprio autor.

Nas figuras 22a e 22b, pode-se observar o espectro de emissão de fluorescência do óleo (Fig. 22a) e da essência (Fig. 22b). A fluorescência foi medida através da dissolução do óleo essencial e da essência em etanol absoluto, as concentrações são relacionadas em percentual massa/massa. A fluorescência do óleo essencial aumentou a intensidade de emissão de fluorescência com o aumento da concentração do óleo em solução, contudo, ao aumentar a concentração da essência, a emissão de fluorescência diminuiu, fato que será explicado a seguir.

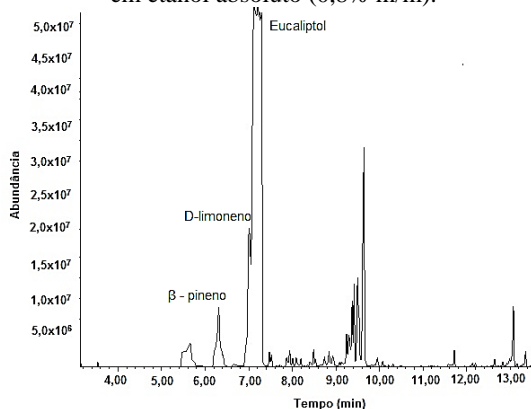
Para encontrar os possíveis compostos responsáveis pela emissão de fluorescência, usou-se da análise de cromatografia gasosa.

Figura 22: Espectros de emissão de fluorescência para o óleo essencial de eucalipto (a) e para a essência de Dama da Noite (b). Ambos foram diluídos em etanol absoluto (concentração m/m), para o óleo essencial o $\lambda_{exc} = 365$ nm, para a essência o $\lambda_{exc} = 350$ nm. Voltagem de 700 V, slit de emissão 5 nm e slit excitação 10 nm.



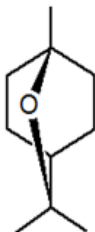
A GC-MS permitiu a identificação dos compostos presentes no óleo e na essência. O óleo essencial e a essência foram diluídos para 0,8% em etanol absoluto. Para o óleo essencial (Fig. 23), o composto majoritário foi o eucaliptol (53% do total de compostos identificados).

Figura 23: Cromatograma para o óleo essencial de *Eucalyptus globulus* diluído em etanol absoluto (0,8% m/m).



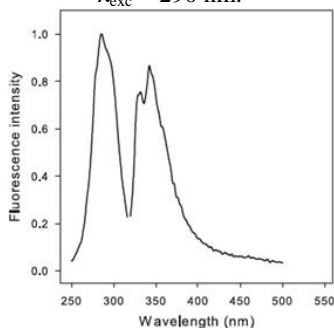
O eucaliptol não é um composto responsável pela fluorescência do óleo, pode-se ver na figura 24, que sua estrutura não possui conjugação e nem planalidade o que não permitiria emissão de fluorescência.

Figura 24: Fórmula estrutural do eucaliptol, principal componente dos óleos essenciais do eucalipto.



Na literatura foi possível encontrar referências à emissão de fluorescência azul e verde das cavidades secretoras de óleo e metabólitos presentes nas folhas das espécies de eucalipto.^{98,99,100} O óleo essencial usado é obtido comercialmente por destilação de arraste a vapor das folhas da espécie de *Eucalyptus globulus*. Heskes e colaboradores⁹⁹ também observaram emissão de fluorescência do óleo essencial obtido por arraste a vapor das folhas de *Eucalyptus polybractea* (Fig. 25), os autores acreditam que a emissão de fluorescência é ocasionada pela sinergia de vários compostos fenólicos, apontando como evidência o tempo de decaimento da fluorescência.

Figura 25: Espectro de excitação e emissão de fluorescência do óleo essencial extraído da espécie *Eucalyptus polybractea*. O óleo foi diluído em acetonitrila, $\lambda_{exc} = 290$ nm.

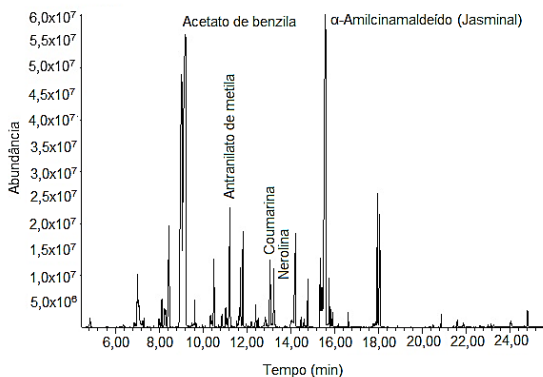


Fonte: Heskes e colaboradores⁹⁹.

Para a essência, diversos compostos foram identificados pela cromatografia gasosa (Fig. 26). O composto majoritário (23,77% do total de compostos identificados) foi o acetato de benzila (Fig 27),

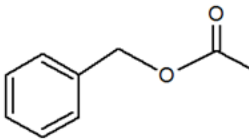
responsável por grande parte do odor floral de diversas essências e óleos naturais.¹⁰¹

Figura 26: Cromatograma obtido para a essência diluída em etanol absoluto (0,8% m/m).



A identificação da presença de coumarina (4,03% do total identificado), nerolina (1,86% do total identificado), carbometoxianilina (antranilato de metila) (2,16% do total identificado) também foi possível. Estes compostos são todos fluorescentes, apresentando emissão de fluorescência do verde azulado ao azul. A causa da diminuição da fluorescência com o aumento da concentração da essência provavelmente é a auto-absorção de fótons emitidos pela grande concentração de fluoróforos em solução. Isto é, quando uma espécie excitada emite um fóton, ao sofrer relaxação, outra espécie absorve este fóton e assim por diante, o que causa a perda de fluorescência em soluções muito concentradas.¹⁰²

Foi possível constatar também a partir do GC-MS a presença de diversos compostos na essência que possuem origem natural, como o D-limoneno, o jasminal, o α -pineno, entre outros. Este fato indica que a essência usada neste trabalho não completamente sintética, ou seja, a essência foi feita a partir de um extrato natural com adição de compostos sintéticos, tais como o acetato de benzila.

Figura 27: Fórmula estrutural do acetato de benzila.

Todos os outros compostos identificados para o óleo essencial de *Eucalyptus globulus* e para a essência de Dama da Noite, podem ser verificados nas tabelas I e II no apêndice deste trabalho.

4.2.2 Morfologia e diâmetro das fibras obtidas

Para a incorporação dos óleos essenciais, escolheu-se a solução de PEO 4% m/m, com percentual de etanol de 80% na mistura de solventes água/etanol.

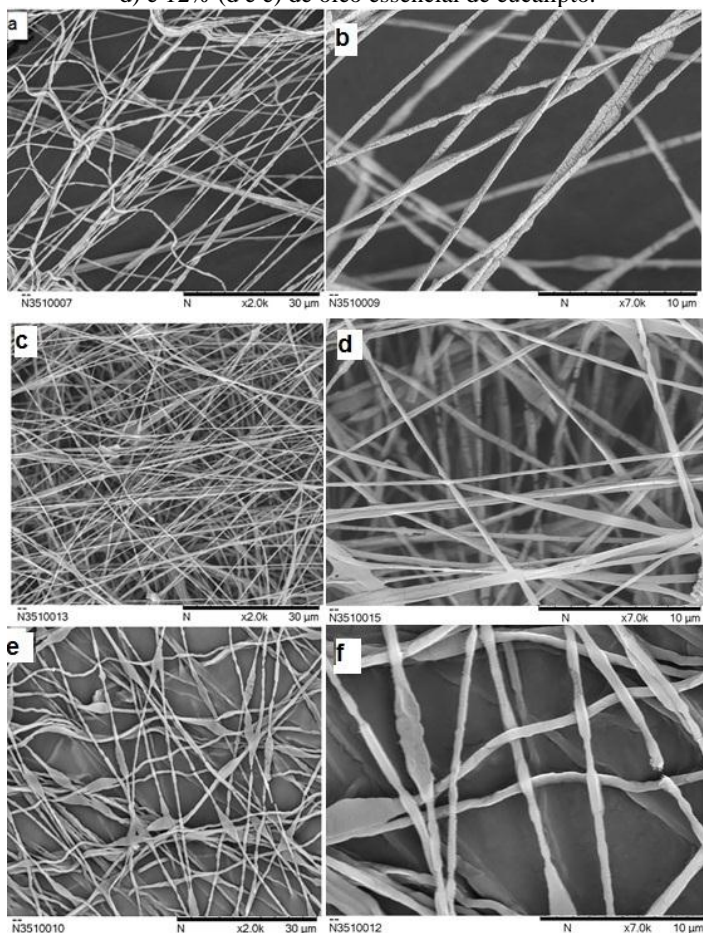
Os parâmetros escolhidos para a eletrofição das soluções com óleo essencial e essência foram: distância da ponta da agulha ao injetor de 13 cm, voltagem no injetor de 7,0 kV e a taxa de injeção da amostra de 0,5 mL/h.

Para o óleo essencial de *Eucalyptus globulus*, incorporou-se percentuais de 2%, 9% e 12% (m/m em relação a solução). Ambas as soluções promoveram a formação de fibras, como pode ser observado nas figuras 28a a 28f.

Os diâmetros das fibras obtidas com a incorporação dos óleos foram de 400-500 nm, classificando as fibras como nanofibras. Contudo, observou-se desta vez a incidência de contas nas fibras obtidas, sendo mais alongadas e maiores para as nanofibras obtidas a partir da solução com 12% de óleo essencial. A formação das contas indica a influência do óleo essencial na solidificação das fibras influenciada pela evaporação dos solventes da solução. O etanol possui pressão de vapor menor do que a da água e evapora-se mais rapidamente, a água evapora-se com maior dificuldade, proporcionando a acumulação deste solvente em certas regiões do jato da eletrofição, diluindo a solução polimérica (fibras com menores diâmetros) e favorecendo a acumulação de polímeros em certos pontos (contas). Com a presença do óleo essencial, há menos interação polímero-solvente favorecendo ainda mais estas irregularidades no comprimento do jato da eletrofição, quanto maior a concentração do óleo, mais estas zonas se acumulam e tornam-se mais alongadas (Fig. 28f). No caso de um polímero com natureza mais hidrofóbica, provavelmente a presença do

óleo facilitaria a interação polímero-solvente, diminuindo as contas, este fato foi observado por Millás¹⁰³, para o polímero acetato de celulose. Por este motivo, realizou-se alguns testes com o acetato de celulose, cujos resultados serão apresentados neste trabalho.

Figura 28: MEV das nanofibras obtidas das soluções com 2% (a e b), 9% (c e d) e 12% (e e f) de óleo essencial de eucalipto.

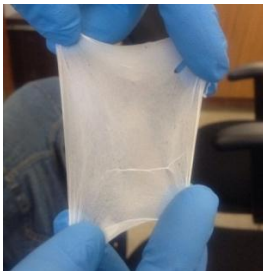


Para a essência de Dama da Noite, os percentuais incorporados na solução foram de 2%, 5% e 10%. Apesar de não ser solúvel em água, a essência mostrou-se mais miscível na solução polimérica estudada em

comparação com o óleo essencial, a evidência disto é a aparência das fibras obtidas.

As fibras eletrofiadas a partir da solução com 2% de essência (Fig. 29) apresentaram diâmetros entre 400 e 600 nm e fusão das fibras em todos os pontos de intersecção (Fig. 30a e 30b).

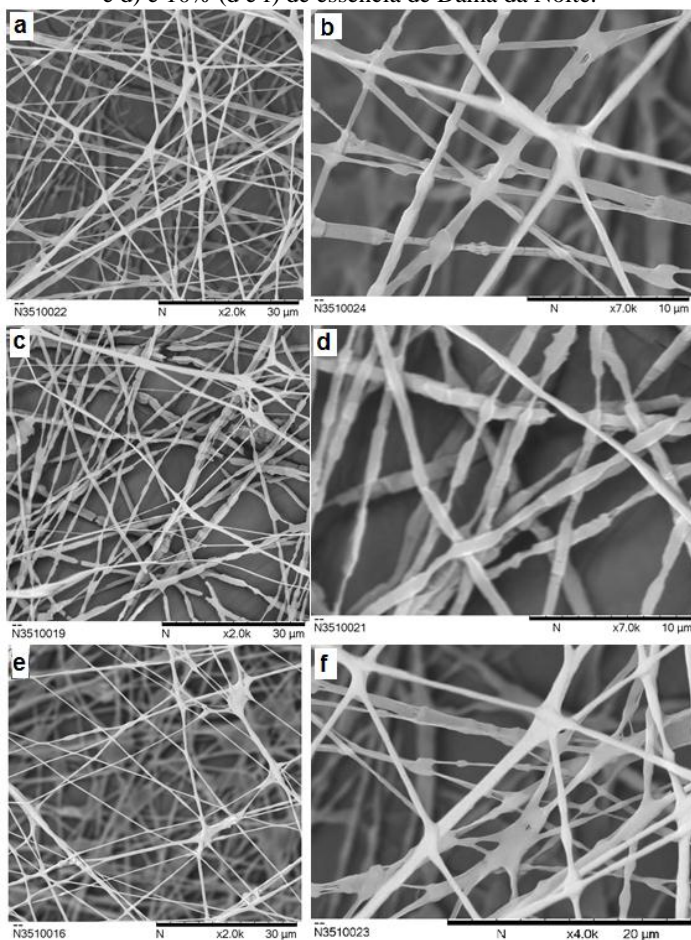
Figura 29: Fibras obtidas a partir da solução com 2% de essência de Dama da Noite.



Fonte: próprio autor.

As nanofibras obtidas a partir da solução com 5% de essência tiveram diâmetros parecidos entre 600 nm e 1 μm e apresentaram-se mais frágeis entre as três, sendo muito quebradiças, fato observado microscopicamente pela quantidade de fraturas (Fig. 30c e 30d). Já as fibras obtidas a partir da solução com 10% de essência mostraram-se mais irregulares, maiores (diâmetros de 800 nm à 1,5 μm) e com muitos pontos de fusão (Fig. 30f e 30e). As fusões entre as fibras obtidas são ocasionadas pela deposição das fibras ainda úmidas ao coletor e a ausência de contas indica que a essência proporcionou um aumento na interação polímero-solvente, agindo de forma parecida com surfactante, permitindo melhor alongamento do jato de eletrofiação. Melhorias no processo, tais como o aumento na distância do coletor ao injetor podem ser empregadas para diminuir os pontos de fusão e melhorar a qualidade das fibras. A maior solubilidade da essência, provavelmente aumentará o tempo de permanência destas nas fibras, em comparação com o óleo. Do ponto de vista cosmético, este fato é uma vantagem, já que a permanência do perfume no produto seria mais duradoura e a texturização seria vantajosa. Contudo, estudos sobre a eficiência de liberação ainda devem ser feitos.

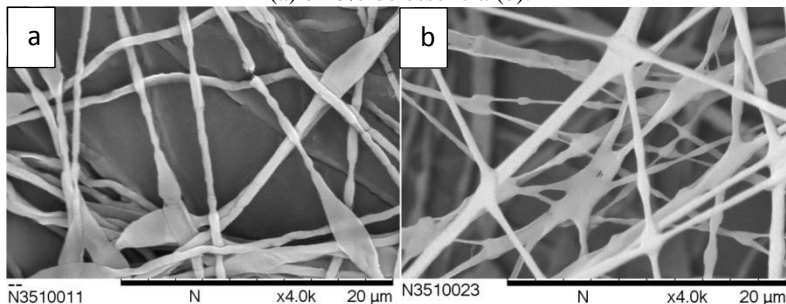
Figura 30: MEV das fibras obtidas a partir das soluções com 2% (a e b), 5% (c e d) e 10% (e e f) de essência de Dama da Noite.



Como foi observado, o aumento na concentração de óleo e essência incorporados nas soluções de PEO provocou uma mudança na morfologia e aparência das fibras. A melhor forma de comparação entre as fibras obtidas para cada espécie incorporada são as imagens obtidas para 12% de óleo essencial e 10% de essência (Fig. 31a e 31b). É importante ressaltar, contudo, que a deformação das nanofibras obtidas pelas soluções incorporadas com óleo e essência não significa necessariamente, a presença do óleo nas fibras. Só que o óleo

prejudica/influencia o processo de solidificação das nanofibras como foi discutido. Realizou-se outras análises para verificar a presença do óleo nas nanofibras. Estas análises foram a microscopia confocal e a cromatografia gasosa (GC-MS) e serão discutidas a seguir.

Figura 31: MEV das nanofibras obtidas a partir da solução com 12% de óleo (a) e 10% de essência (b).



4.2.3 Fluorescência das nanofibras - MC

A distribuição do óleo e da essência nas fibras pode então ser verificada usando microscopia confocal (Fig. 32 a 36), excitou-se as amostras com laser no comprimento de onda na região do ultravioleta e uma fluorescência azul pode ser observada distribuída nas fibras. Apesar da fluorescência observada ser azul, mudou-se a cor das imagens para ciano, com o intuito de aumentar o contraste em relação ao preto de fundo.

Para o óleo essencial, a fluorescência observada foi mais sutil (Fig. 32 a 34), enquanto que para a essência a fluorescência foi mais perceptível (Fig. 35 a 37). A fluorescência observada na microscopia das fibras feitas a partir da solução com 2% de óleo essencial de eucalipto (Fig. 32) foi muito baixa, provavelmente indicando áreas de intersecção das nanofibras.

Figura 32: Imagens de MC das fibras feitas a partir da solução de 2% óleo essencial de eucalipto. Da esquerda para direita: emissão de fluorescência, imagem das fibras, sobreposição das duas imagens.

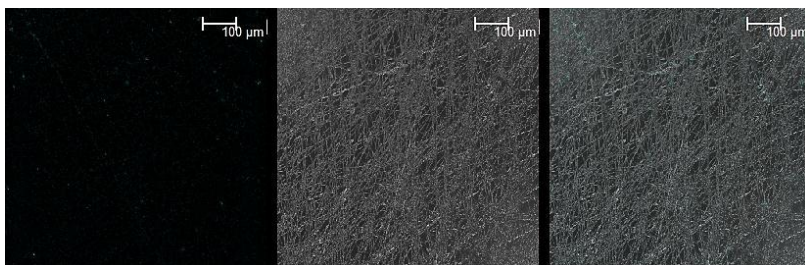


Figura 33: Imagens de MC das fibras feitas a partir da solução de 9% óleo essencial de eucalipto. Da esquerda para direita: emissão de fluorescência, imagem das fibras, sobreposição das duas imagens.

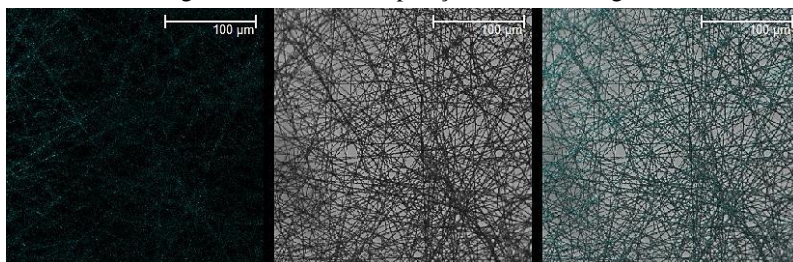
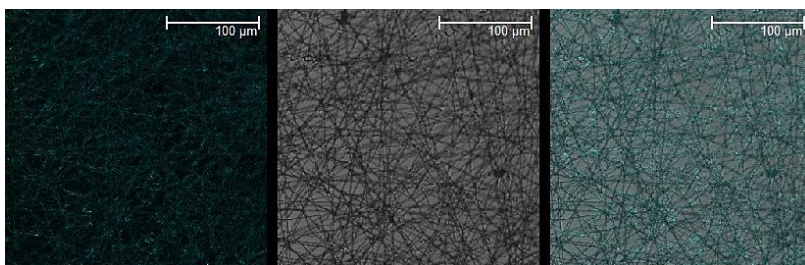


Figura 34: Imagens de MC das fibras feitas a partir da solução de 12% óleo essencial de eucalipto. Da esquerda para direita: emissão de fluorescência, imagem das fibras, sobreposição das duas imagens.



A fluorescência observada foi mais perceptível para as nanofibras obtidas a partir das soluções com percentual de 9 e 12% (Fig. 33 e 34) de eucalipto, sendo maior quando o percentual incorporado na solução foi de 12% (Fig. 35). A emissão de fluorescência apresentou um comportamento condizente com aquele obtido para o espectro de emissão, isto é, a fluorescência aumentou com o aumento do percentual de óleo essencial presente na solução ou nas nanofibras. Pode-se

observar também, que o óleo distribui-se por todo o comprimento das fibras obtidas.

Para as fibras incorporadas com essência, não foi possível observar diferenças na emissão de fluorescência, apenas na morfologia das fibras, como foi discutido anteriormente (Fig. 35 a 37). A intensidade de fluorescência foi maior do que aquela observada para as amostras incorporadas com óleo essencial. Novamente, a distribuição da essência nas fibras obtidas foi relativamente homogênea, distribuindo-se em todo o comprimento das fibras.

Figura 35: Imagens de MC das fibras feitas a partir da solução de 2% essência de Dama da Noite. Da esquerda para direita: emissão de fluorescência, imagem das fibras, sobreposição das duas imagens.

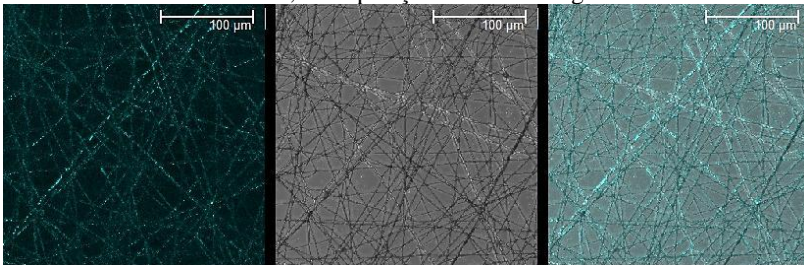


Figura 36: Imagens de MC das fibras feitas a partir da solução de 5% essência de Dama da Noite. Da esquerda para direita: emissão de fluorescência, imagem das fibras, sobreposição das duas imagens.

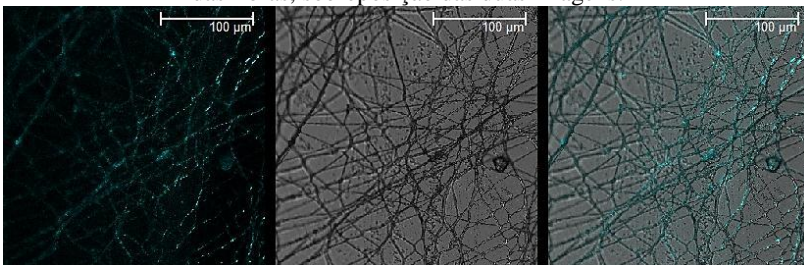
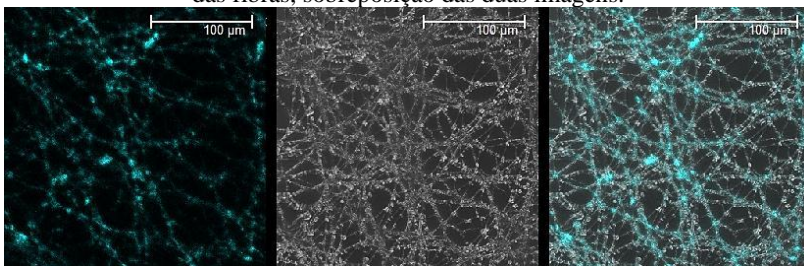


Figura 37: Imagens de MC das fibras feitas a partir da solução de 10% essência de Dama da Noite. Da esquerda para direita: emissão de fluorescência, imagem das fibras, sobreposição das duas imagens.

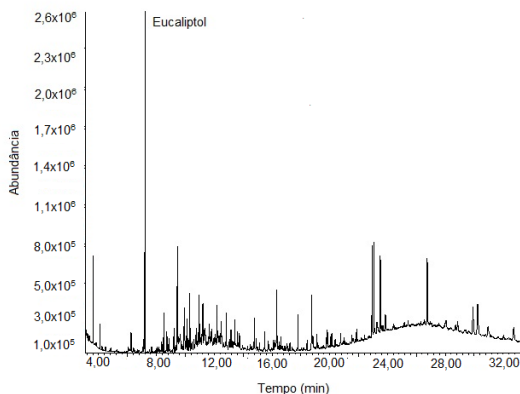


4.2.4 GC-MS

Através da GC-MS foi possível verificar a presença de compostos do óleo essencial e da essência extraídos das fibras com etanol absoluto.

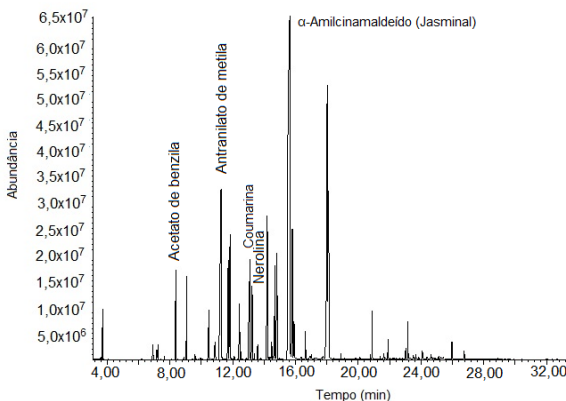
Não foi possível identificar compostos na extração das nanofibras obtidas a partir da solução com 2% de eucalipto. Já para a amostras extraídas das nanofibras eletrofiadas a partir da solução com 9% e 12% de óleo pôde-se identificar a presença do eucaliptol e de outros componentes do óleo essencial. Na figura 38 pode-se observar o cromatograma relativo à 12% de óleo.

Figura 38: Cromatograma obtido da extração das nanofibras de PEO eletrofiadas a partir da solução com 12% de óleo essencial.



Para a essência, a extração de ambas as fibras produzidas revelou os compostos, entre outros, nerolina, coumarina, acetato de benzila e o antranilato de metila. Para a amostra extraída das nanofibras eletrofiadas a partir da solução com 10% de essência, obteve-se 3,74% de coumarina, 1,69% de nerolina, 1,59% de acetato de benzila e 2,55% de antranilato de metila (Fig. 39).

Figura 39: Cromatograma obtido da extração das nanofibras de PEO eletrofiadas a partir da solução com 10% da essência.



Portanto, através da microscopia confocal foi possível avaliar a presença e distribuição de fluorescência nas nanofibras, enquanto que a análise do extrato em etanol absoluto das nanofibras por GC-MS indicou a presença de compostos químicos presentes em ambos os aromatizantes, indicando, então a presença do óleo essencial de *Eucalyptus globulus* e da essência de Dama da Noite nas fibras eletrofiadas.

4.2.5 DSC

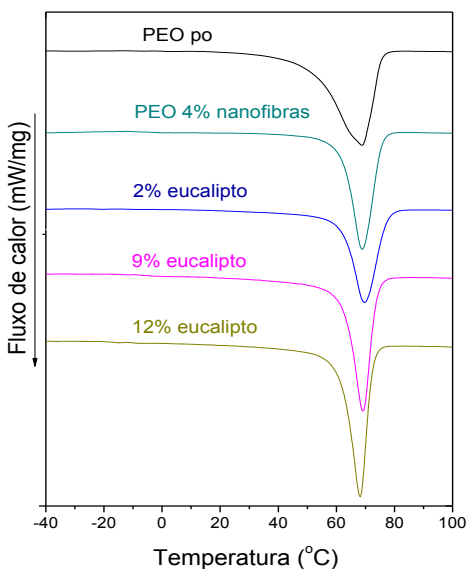
As análises de DSC para ambas as amostras apresentaram um pico endotérmico que ocorre próximo a temperatura esperada para a fusão do poli(óxido de etileno) indicando a cristalização em ambos os casos. Considerando-se que o grau de cristalinidade pode ser calculado a partir das variações de entalpia de fusão (ΔH_f), pela razão do ΔH_f do material obtido e o ΔH_f padrão (ΔH_f^0), relacionado com um valor de referência onde obteve-se maior cristalinidade (Eq. 4). O ΔH_f^0 é multiplicado por um fator de correção (F%) que está relacionado ao

percentual em massa do pó, já que o grau de cristalização depende da massa de PEO.

$$\%C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 \times F\%} \times 100\% \quad (\text{Equação 4})$$

As curvas de DSC obtidas para as nanofibras incorporadas com óleo essencial podem ser observados na figura 40. Obteve-se o valor de ΔH_f de cada amostra através da área das respectivas curvas obtidas. O cálculo do percentual de cristalinidade para cada amostra foi aproximado, já que é necessário levar em consideração a quantidade em massa de óleo e essência para cada caso.

Figura 40: Curvas de DSC obtidas para as amostras de PEO.



Como pode ser visto na tabela 8, o grau de cristalinidade diminuiu para as nanofibras de PEO e com a incorporação do óleo diminuiu um pouco mais. O fato de a cristalinidade diminuir significativamente para as nanofibras em relação ao PEO em pó condiz com dados obtidos por Deitzel e colaboradores⁴². O autor relata por meio dos resultados obtidos por DSC e WAXD (difração de raios-X em

altos ângulos) que o grau de cristalização das nanofibras obtidas de PEO ($M_v = 400$ kDa) é muito menor do que aquele obtido para o PEO em pó (cerca de 50 J/g de diferença entre as ΔH_f).

Outros autores também relatam resultados similares com outros polímeros como o nylon¹⁰⁴, acetato de celulose¹⁰⁵ e poli (ácido láctico)¹⁰⁶.

Tabela 8: Valores de ΔH_f e grau de cristalinidade obtidos. Valor de referência usado para ΔH_f° foi de 188,1 J/g¹⁰⁷

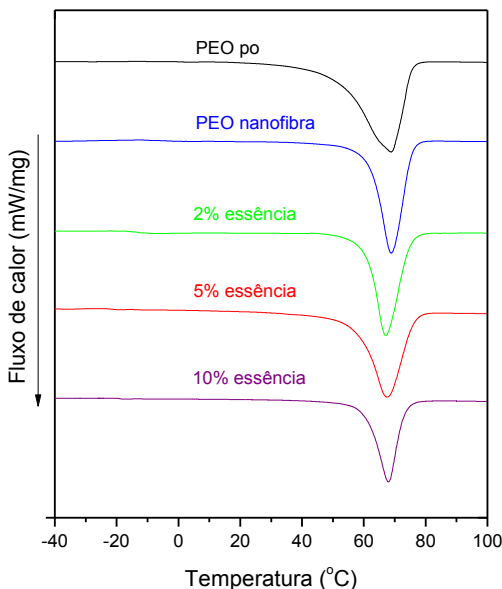
	ΔH_f	Grau de Cristalinidade
PEO pó	-163,43 J/g	87%
PEO nanofibras	-114,33 J/g	61%
2% eucalipto	-113,66 J/g	59%
9% eucalipto	-105,74 J/g	51%
12% eucalipto	-102,90 J/g	49%

Na eletrofiação as cadeias poliméricas ficam menos empacotadas porque no processo de alongamento da solução pela influência do campo elétrico não há tempo suficiente para que este empacotamento seja mais eficiente, ou seja, as cadeias poliméricas não têm tempo suficiente de se organizarem e se orientarem.^{104,105} É evidenciado porém, que o grau de orientação das cadeias poliméricas na eletrofiação é maior do que quando filmes são produzidos através da técnica de “*casting*” (formação de um filme por deposição da solução polimérica seguida de evaporação do solvente).²

É possível aumentar a orientação das cadeias poliméricas através do uso de discos e cilindros rotatórios, mas não necessariamente este artifício levará a um aumento no grau de eletrofiação.¹⁰³ Além disso, a concentração de polímero usada no processo de eletrofiação influencia também no grau de cristalinidade. Em concentrações mais baixas, as cadeias poliméricas estão com maior mobilidade resultando, conseqüentemente, em maior orientação.¹⁰⁶

No caso da incorporação da essência, as curvas de DSCs obtidas podem ser vistas na figura 41. O grau cristalização para as nanofibras eletrofiadas a partir da solução com 2%, foi maior do que para as nanofibras sem essência (Tab. 9).

Figura 41: Curvas de DSC obtidas para as amostras de PEO.



A diminuição do grau de cristalização para as nanofibras eletrofiadas a partir das soluções com 5 e 10% de essência também foi maior se comparado com as nanofibras obtidas das soluções com maiores percentuais de óleo essencial.

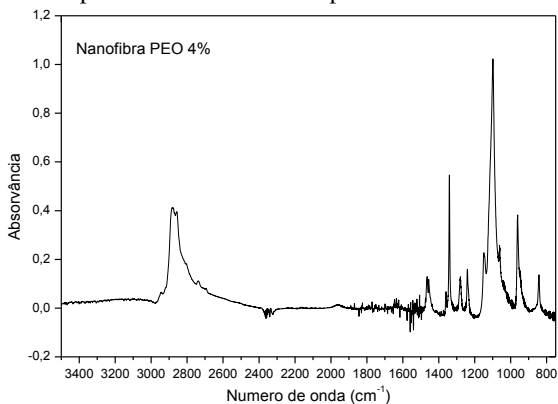
Tabela 9: Valores de ΔH_f e grau de cristalinidade obtidos. Valor de referência usado para ΔH_f^0 foi de $188,1 \text{ J/g}^{107}$

	ΔH_f	Grau de Cristalinidade
2% de essência	-119,50 J/g	63%
5% de essência	-112,67 J/g	57%
10% de essência	-113,11 J/g	54%

4.2.6 Espectrometria na região do infravermelho

A espectrometria na região do infravermelho foi feita com o intuito de caracterizar as nanofibras de PEO quanto à sua estrutura química.

O espectro de infravermelho (Fig. 42) apresentou as bandas características do PEO, como pode ser visto na tabela 10.

Figura 42: Espectro de infravermelho para as nanofibras de PEO 4%.**Tabela 10:** Bandas características do Infravermelho do PEO

Posição (cm ⁻¹)	Modo vibracional	
2890	Estiramento assimétrico	CH ₂
2856	Estiramento simétrico	CH ₂
1464	Deformação angular simétrica no plano	CH ₂
1345	Deformação angular simétrica fora do plano	CH ₂
1284	Deformação angular assimétrica fora do plano	CH ₂
1234	Deformação angular assimétrica fora do plano	CH ₂
1147	Estiramento	CO
1104	Estiramento	CO
1069	Estiramento	CO
966	Deformação angular assimétrica no plano	CH ₂

4.3 ELETROFIAÇÃO DO CA

O CA é um polímero não hidrossolúvel. A solução usada para a eletrofiação foi composta da mistura de solventes água/acetona, sendo assim o polímero pôde ser sobulubilizado e uma certa constante dielétrica foi mantida. A concentração de polímero escolhida foi de 10% por apresentar estudos anteriores na literatura indicando melhor homogeneidade da fibras.¹⁰³ Usou-se um percentual de acetona de 80%

em mistura acetona/água. A eletrofição foi realizada a uma distância do injetor ao coletor de 8,0 cm, a voltagem aplicada no injetor foi de 9,0 kV e a taxa de vazão foi 1,0 mL/h. Estes parâmetros foram ajustados com o que pôde ser adquirido da literatura^{5,103,108} e por estudos experimentais.

A eletrofição do CA mostrou-se mais dificultosa do que a de PEO porque uma película formava-se em volta da gota durante o processo de eletrofição, causando a necessidade de diversas pausas para que a limpeza da agulha fosse realizada.

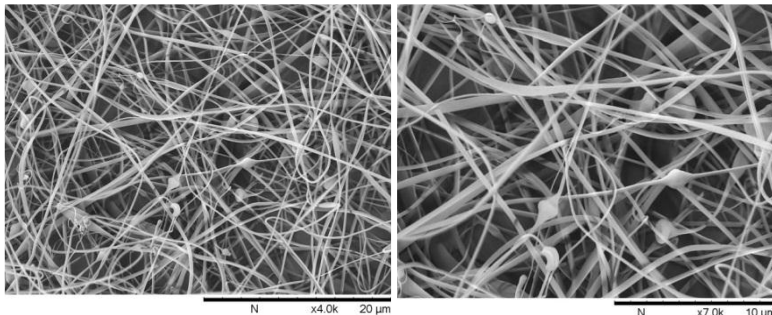
Para evitar que a formação desta película influenciasse o processo de eletrofição, uma limpeza contínua da ponta da agulha foi feita cuidadosamente durante a eletrofição, permitindo-se a obtenção das fibras desejadas. Outra forma para minimizar a formação desta película é o aumento da taxa de vazão da bomba, mas quando aumentou-se este parâmetro, os diâmetros das fibras foram de alguns micrômetros.

As fibras de CA apresentaram um aspecto diferente em comparação com as nanofibras de PEO (Fig. 43), apesar de saírem com facilidade do alumínio, as fibras apresentaram-se mais soltas umas das outras e não formaram um “filme” contínuo de nanofibras.

Figura 43: Aparência das fibras de AC. Fonte próprio autor.



O diâmetro das fibras obtidas do CA (Fig 44) foram entre 300 e 600 nm, com baixa incidência de contos.

Figura 44: MEV das fibras obtidas de CA.

4.4 INCORPORAÇÃO DO ÓLEO E DA ESSÊNCIA NAS NANOFIBRAS DE CA

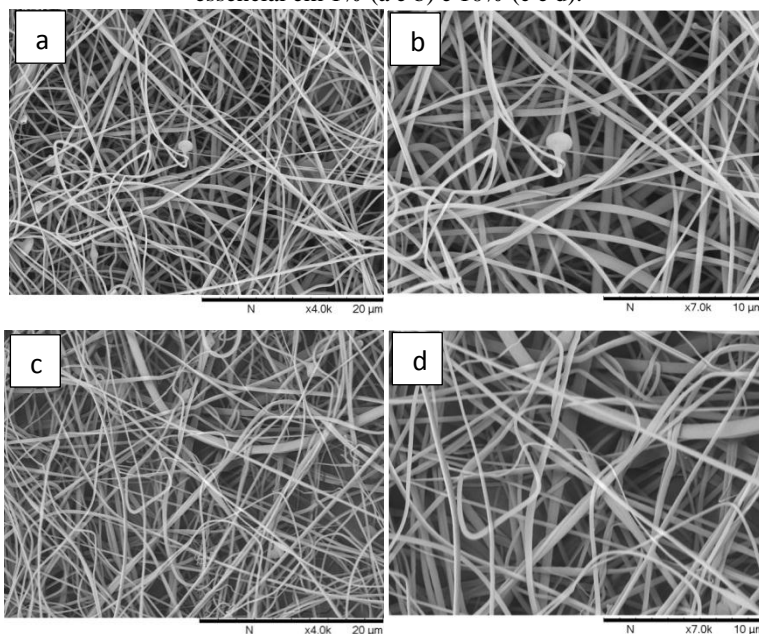
4.4.1 Morfologia das fibras obtidas

Os percentuais de óleo essencial de *Eucalyptus globulus* incorporados nas soluções para eletrofição foram de 1% e 10% (m/m).

Em ambos os casos foi possível a obtenção de fibras (Fig. 46a a 46d). As fibras obtidas da solução com 1% de eucalipto apresentaram uma sutil incidência de contas e diâmetros que variaram de 300 a 800 nm.

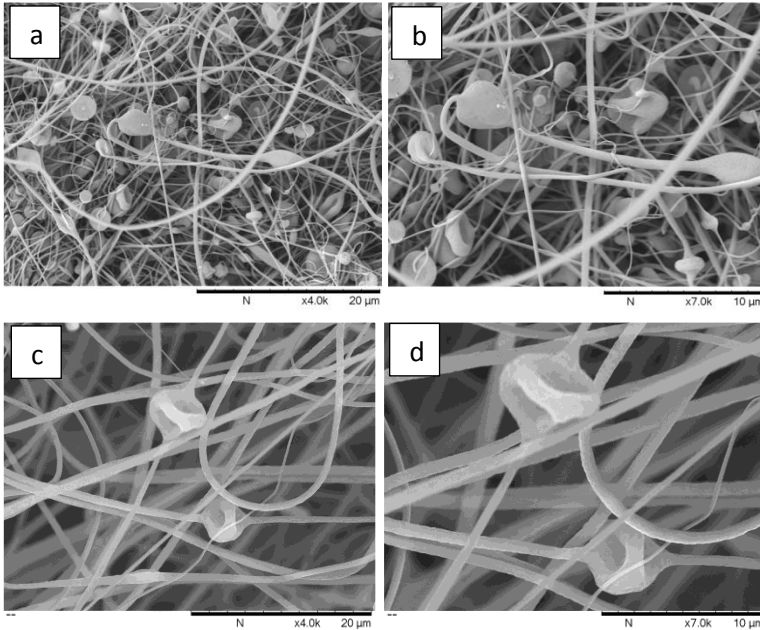
Para as fibras obtidas a partir da solução com 10% de eucalipto a formação de contas não foi detectada (Fig. 45c e 45d) e os diâmetros obtidos foram entre 300 a 900 nm. Millás¹⁰³ obteve resultado parecido ao aumentar a concentração de óleo essencial de copaíba nas soluções de eletrofição. A autora constatou que as nanofibras formadas a partir da solução com 15% de copaíba não obtinha mais contas em contraste com as nanofibras produzidas a partir da solução com 5% de copaíba, onde as contas estavam presentes em demasia. Millás propôs que a diminuição da incidência de contas ocorre porque óleos mais miscíveis na solução polimérica que será eletrofiada atuam como um surfactante, interagindo com o solvente e o polímero e permitindo maior distribuição do solvente nas cadeias poliméricas, fazendo com que o jato seja mais uniforme.

Figura 45: MEV das fibras de CA obtidas a partir da solução com óleo essencial em 1% (a e b) e 10% (c e d).



Mais uma evidência disso é a que as fibras obtidas a partir das soluções com 2 e 10% de essência, apresentaram grande incidência de contos (Fig. 46a a 46d). Como visto anteriormente, as soluções de PEO que continham essência, não apresentaram a incidência de contos em contraste com as com óleo essencial. Isto indica a melhor miscibilidade do óleo essencial na solução de CA em relação a solução de PEO, assim como a maior miscibilidade da essência na solução de PEO em comparação com a solução de CA, o que é esperado, já que o PEO é um polímero mais hidrofílico do que o CA.

Figura 46: MEV das fibras de CA obtidas a partir da solução com essência em 2% (a e b) e 10% (c e d).



4.4.2 Fluorescência das nanofibras - MC

Através da microscopia confocal foi possível a verificação da emissão de fluorescência nas fibras obtidas. Novamente é importante ressaltar que o azul da emissão de fluorescência foi substituído pelo ciano devido ao melhor contraste com o preto. Observa-se nas figuras 47 e 48, que a emissão de fluorescência para as fibras obtidas a partir da solução com 10% de eucalipto foi maior do que das fibras obtidas a partir da solução com 1% de eucalipto.

Figura 47: Imagens de MC das fibras feitas a partir da solução de 1% óleo essencial de eucalipto. Da esquerda para direita: emissão de fluorescência, imagem das fibras, sobreposição das duas imagens.

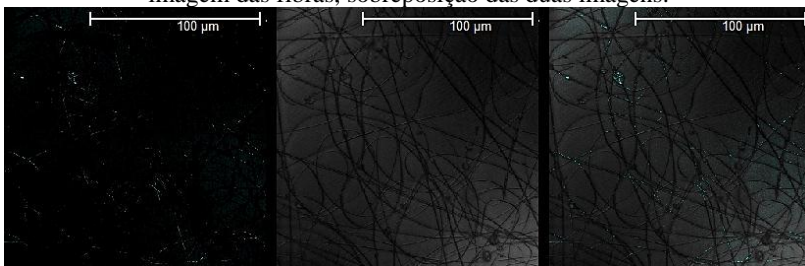
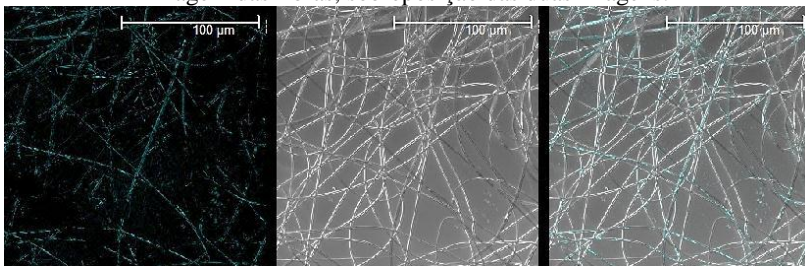


Figura 48: Imagens de MC das fibras feitas a partir da solução de 10% óleo essencial de eucalipto. Da esquerda para direita: emissão de fluorescência, imagem das fibras, sobreposição das duas imagens.



Já no caso da essência (Fig 49 e 50), curiosamente, a fluorescência foi mais perceptível nas contas formadas, o que mostra a presença da essência nas contas. Mais uma vez, indicando a baixa interação da essência com a solução polimérica de CA.

Figura 49: Imagens de MC das fibras feitas a partir da solução de 2% de essência. Da esquerda para direita: emissão de fluorescência, imagem das fibras, sobreposição das duas imagens.

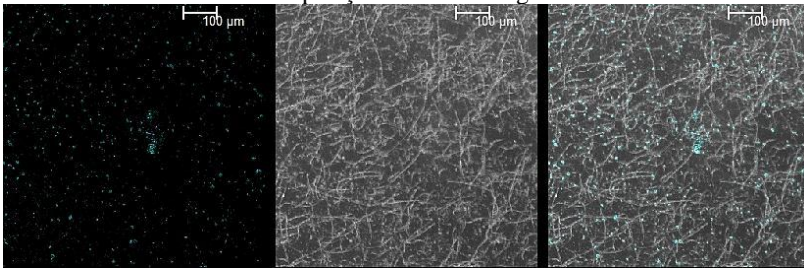
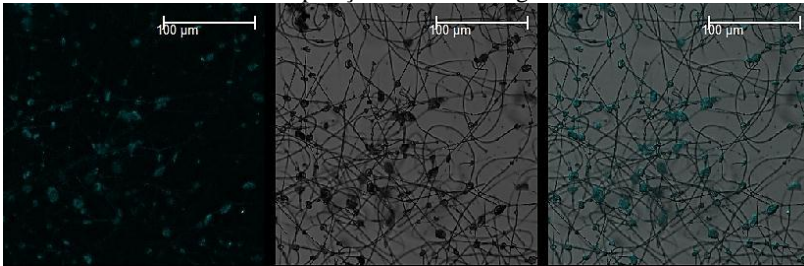


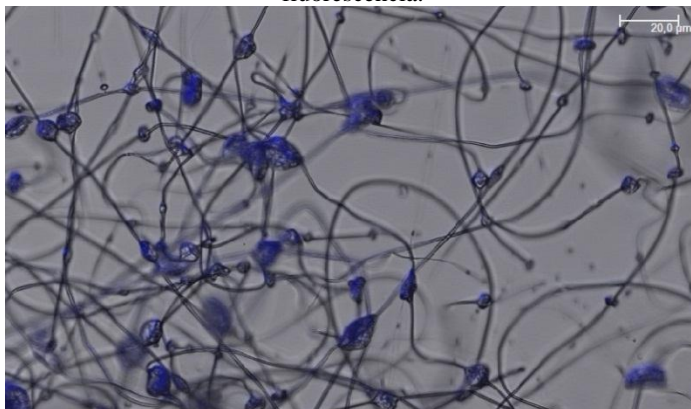
Figura 50: Imagens de MC das fibras feitas a partir da solução de 10% de essência. Da esquerda para direita: emissão de fluorescência, imagem das fibras, sobreposição das duas imagens.



Na figura 51, é possível observar com mais detalhes a emissão de fluorescência das contas formadas. A coloração azul presente na figura é a original de emissão quando a amostra é excitada. Pode-se notar, que muito pouco da essência permanece nas regiões sem contas onde o jato no processo de eletrofiação está mais alongado em comparação com a região das contas. A formação das contas neste caso, levando-se em consideração que todos os outros parâmetros foram mantidos iguais, possivelmente está relacionada à menor interação polímero-solvente ocasionada pela presença da essência. A formação das contas é provocada pela concentração do polímero em certas regiões e a diluição do polímero em outras. Para que ocorra a diluição efetiva na formação do jato (espalhamento do solvente entre as cadeias poliméricas), a interação polímero-solvente deve ser boa, quando não há interação eficiente, o polímero acumula-se formando as contas. Outra possibilidade seria a diminuição do emaranhamento das cadeias poliméricas (diminuição da interação polímero-polímero) provocada

pela presença da essência, contudo, se este fosse o caso, provavelmente a fluorescência não estaria concentrada nas regiões com as contas.

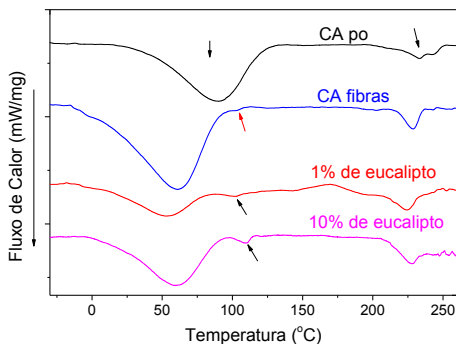
Figura 51: Imagens sobrepostas de MC das fibras obtidas a partir solução com 10% de essência. O azul observado na imagem é a cor verdadeira da emissão de fluorescência.



4.4.3 DSC

As amostras de CA apresentaram 2 picos endotérmicos principais (Fig 52). O primeiro pico, maior, é referente a presença de umidade no polímero. Curiosamente, este pico desloca-se para temperaturas menores nos curva de DSCs obtidos para as fibras eletrofiadas em relação ao CA em pó, a medida que um segundo pico, mais sutil, aparece em torno de 110 °C. Nenhuma das amostras foi submetida a secagem, o que provavelmente reduziria ou eliminaria o pico em questão, mas o processo de secagem também eliminaria o óleo essencial e a essência ou ocasionaria a degradação destes.

O fato de o pico relacionado a hidratação deslocar-se para temperaturas menores está relacionado com o solvente usado na solução para eletrofição. A acetona é usada para dissolver o CA e quando ocorre a eletrofição, parte da acetona permanece interagindo com as cadeias poliméricas. Quando energia é fornecida para a análise de DSC, a acetona é eliminada gerando o pico endotérmico em questão na curva de DSC.

Figura 52: Curvas de DSC obtidas para as amostras de CA.

O segundo pico endotérmico indica uma transição de primeira ordem, que corresponde à temperatura esperada para a fusão do CA (~230°C); novamente, algumas características deste pico podem ser usadas como índice do grau de cristalização das cadeias poliméricas nas fibras. Sendo assim, o grau de cristalinidade de cada amostra de CA foi determinado através da área deste pico. O CA em pó possui um baixo grau de cristalinidade, que diminui para as fibras e um pouco mais nas fibras com presença do óleo essencial (Tab. 11).

Tabela 11: Valores de ΔH_f e grau de cristalinidade obtidos. Valor de referência usado para ΔH_f^0 foi de 58,8 J/g⁶⁹

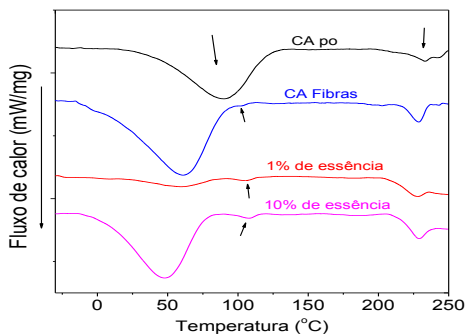
	ΔH_f	Grau de Cristalinidade
AC em pó	-9,07 J/g	15%
Nanofibras AC 10%	-6,12 J/g	10%
1% de óleo	-6,41 J/g	11%
10% de óleo	-5,85 J/g	9%

A transição vítrea (T_g), é a temperatura onde as cadeias começam a sofrer maior mobilidade. A T_g do CA não apresentou-se de forma óbvia, contudo um pequeno desnível pode ser observado próximo à temperatura de fusão, em aproximadamente em 193°C, possivelmente correspondendo à temperatura de transição vítrea do CA. Para o CA eletrofiado, este valor diminui para aproximadamente 185 °C. Valor próximo a este foi obtido por Hardick e colaboradores⁹⁶. Já no caso das fibras eletrofiadas com incorporação do óleo essencial, os valores de T_g

diminuem para aproximadamente 170 °C, indicando que o óleo essencial pode estar agindo como um plastificante.

No caso da incorporação da essência, o resultado foi bem parecido (Fig. 53). Contudo as curvas de DSC para as fibras obtidas a partir da solução com 2% apresentou um pico relacionado à hidratação, muito menor do que as outras amostras de fibras. As condições de eletrofição e estocagem para ambas as amostras foram as mesmas, não foi possível descobrir o por quê deste ocorrido.

Figura 53: Curvas de DSC obtidos para as amostras de CA.



Os valores para o grau de cristalinidade também diminuíram na presença da essência (Tab. 12).

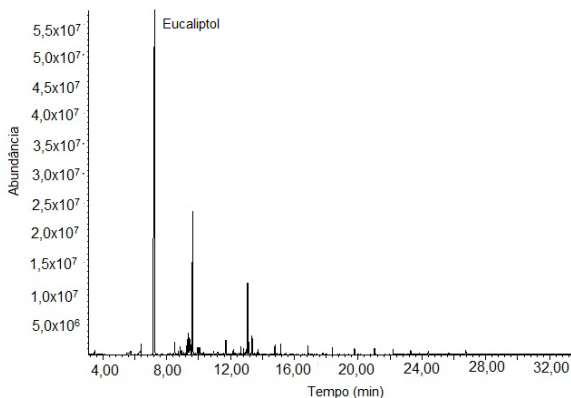
Tabela 12: Valores de ΔH_f e grau de cristalinidade obtidos. Valor de referência usado para ΔH_f^0 foi de 58,8 J/g⁶⁹

	ΔH_f	Grau de Cristalinidade
2% da essência	-9,04 J/g	15%
10% da essência	-6,82 J/g	11%

4.4.4 GC-MS

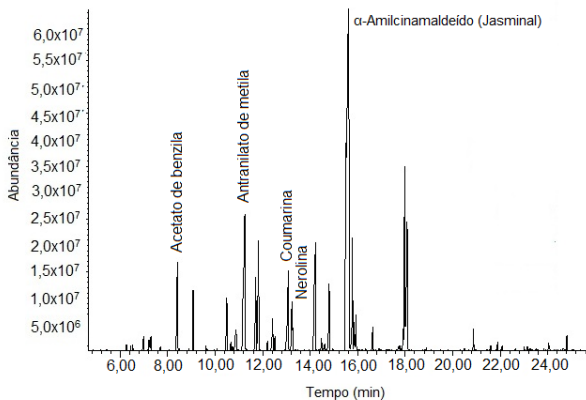
Através do CG-MS, foi possível determinar a presença dos compostos do óleo em ambas as extrações, das fibras de 1% de eucalipto e de 10% de eucalipto (Fig. 54).

Figura 54: Cromatograma obtido para a amostras extraídas das fibras eletrofiadas a partir da solução com 10% de óleo essencial.



Para as amostras extraídas das fibras eletrofiadas a partir das soluções com essência também foi possível determinar a presença do acetato de benzila, nerolina e coumarina, entre outros compostos. O cromatograma para a extração feita de 10% de essência pode ser observada na figura 55.

Figura 55: Cromatograma obtido para a amostras extraídas das fibras eletrofiadas a partir da solução com 10% de essência.



Através das microscopias obtidas por MC e das análises feitas com o extrato das nanofibras em etanol absoluto, pode-se observar a presença tanto do óleo essencial de *Eucalyptus globulus* como da essência de Dama da Noite nas fibras eletrofiadas de CA assim como foi

constatado também para as fibras de PEO. Contudo, a extração deve ser mais bem estudada para que um método seja desenvolvido a fim de quantificar e determinar com exatidão e precisão os compostos de cada aromatizante presentes nas fibras obtidas por eletrofição.

5. CONCLUSÕES

- Com as condições testadas neste trabalho não foi possível a eletrofiação do PEO ($M_v \sim 1.000$ kDa) diluído apenas em água, contudo, uma proporção de etanol/água como mistura de solventes permitiu que as fibras fossem obtidas com diâmetros na escala nanométrica (300-500 nm). Sendo então determinadas como nanofibras. A impossibilidade de obter-se fibras a partir da solução de PEO em água deve ser ocasionada pela alta umidade relativa do ar, que impede a evaporação completa do solvente fazendo com que as fibras se coalesçam ao depositarem-se no coletor.

- Foram obtidas fibras ao incorporar-se óleo essencial de *Eucalyptus globulus* e essência de Dama da Noite nas soluções para eletrofiação. Contudo notou-se diâmetros menores para as fibras obtidas a partir das soluções com óleo essencial (400-600 nm) e também, foi perceptível a formação de contas, derivadas da menor interação do óleo essencial com a solução polimérica. Já para a essência, obteve-se diâmetros maiores (400 nm-1,5 μ m) derivados da maior interação da essência com a solução polimérica, que provocou maior carregamento do jato na eletrofiação, ocasionando, consequentemente maiores diâmetros.

- A presença do óleo e da essência pôde ser verificada usando as técnicas de fluorescência e cromatografia gasosa, infelizmente a quantificação não foi possível por falta de padrões para cada substância.

- Para a essência, os compostos responsáveis pela fluorescência, foram facilmente identificados, contudo, para o óleo essencial não foi possível identificar o(s) composto(s) responsável pela emissão de fluorescência, sendo que na literatura indica-se que a fluorescência emitida é ocasionada pela sinergia de vários compostos.

- Para as nanofibras incorporadas tanto com óleo essencial como com a essência, o grau de cristalização foi menor, porque ambos interferem nas interações polímero-polímero, diminuindo a orientação das cadeias no processo de eletrofiação.

- Obteve-se também fibras de CA com diâmetros entre 300 a 600nm.

- Com a incorporação do óleo essencial e da essência, a eletrofiação tornou-se mais fácil e as fibras formadas mostraram-se mais homogêneas. No caso do óleo essencial, as fibras obtidas tiveram menor incidência de contas, sendo ausentes no caso das fibras

eletrofiadas a partir da solução com 10% de eucalipto. Já no caso da essência, a incidência de contas foi muito alta, indicando a menor interação da essência com a solução polimérica de CA. Este resultado foi contrário ao obtido para o PEO, um polímero solúvel em água, indicando a maior hidrofiliçidade da essência em comparação com a do óleo essencial.

- Através da cromatografia gasosa e a microscopia confocal, foi possível observar a presença dos compostos do óleo e da essência nas fibras eletrofiadas. Sendo que, as fibras de CA reteram maior variedade de compostos em comparação com as nanofibras de PEO.

- A microscopia confocal revelou a presença da essência preferencialmente nas contas obtidas nas soluções eletrofiadas de CA. Mais uma vez indicando a menor interação da essência com a solução de CA.

- Considerando que as propriedades de ambos os polímeros foi importante para a incorporação de óleos e essências em nanofibras poliméricas, a formação de blendas de ambos os polímeros torna-se interessante, porém no decorrer deste trabalho não foi possível a otimização do processo para obter-se fibras com as características desejadas.

- Mostrou-se também, a importância dos parâmetros envolvidos no processo de eletrofição e a sensibilidade da técnica frente aos parâmetros da solução, parâmetros do processo e parâmetros ambientais, levando-se em consideração a alta umidade relativa da região de trabalho e a importância em controlar este parâmetro para obter-se fibras com sucesso.

6. REFERÊNCIAS

1. TUCKER, N.; STANGER, J. J.; STAIGER, M. P., RAZZAQ, H.; HOFMAN, K. The History of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995. **J Eng Fiber Fabr.** Special Issue, 2012, 63-73.
2. ANDRADY, A. L. **Science and Technology of Polymer Nanofibers**. New Jersey: Wiley. 2008.
3. COSTA, R. G. F.; PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S. RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. Eletrofiiação de Polímeros em Solução. Parte I: Fundamentação Teórica. **Polímeros**. 22, 2012, 170-177.
4. RENEKER, D., & CHUN, I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. **Nanotechnology**. 7, 1996, 216-223.
5. BHARDWAJ, N., & KUNDU, S. C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**. 28, 2010, 325-347.
6. KULKARNI, A., BAMBOLE, V. A., & MAHANWAR, P. A. Electrospinning of polymers, their modeling and applications. **Polymer Plastic Technology and Engineering**. 49, 2010, 427-441.
7. FENG, J. J. Stretching of a straight electrically charged viscoelastic jet. **J. Non-Newton. Fluid**. 116, 2003, 55-70.
8. GAÑÁN, A. M. Cone-Jet Analytical Extension of Taylor's Electrostatic Solution and the Asymptotic Universal Scaling Laws in Electrospraying. **Phys. Rev. Lett**. 79, 1997, 217-220.
9. AGARWAL, S., WENDORFF, J. H., & GREINER, A. Use of electrospinning technique for biomedical applications. **Polymer**, 49(26), 2008, 5603-5621.

10. LI, W., LAURENCIN, C. T., CATERSON, E. J., TUAN, R. S., & KO, F. K. Electrospun nanofibrous structure: a novel scaffold for tissue engineering. **J Biomed Mater Res-A**, 60, 2002, 613-621.
11. HAMORI, M; YOSHIMATSU, S.; HUKUCHI, Y.; SHIMIZU, Y.; FUKUSHIMA, K.; SUGIOTA, N.; NISHIMURA, A.; SHIBATA, N. Preparation And Pharmaceutical Evaluation Of Nano-Fiber Matrix Supported Drug Delivery System Using The Solvent-Based Electrospinning Method. **Int. J. Pharm.** 464, 2014, 243-251.
12. OKUTAN, N.; TERZI, P.; ALTAY, F. Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers. **Food Hydrocolloids**. 39, 2014, 19-26.
13. NAYAK, R.; PADHYE, R.; KYRATZIS, I. L.; TRUONG, Y. B.; ARNOLD, L. Recent advances in nanofibre fabrication techniques. **Text Res J**, 82(2), 2011, 129-147.
14. YARIN, A.; POURDEYHIMI, B.; RAMAKRISHNA, S. **Fundamentals and Applications of Micro- and Nanofibers**. New York: Cambridge University Press. 2014.
15. ERBIL, Y. **Surface Chemistry Of Solid and Liquid Interfaces**. Blackwell. 2006.
16. GARG, K. & BOWLIN, G. L. Electrospinning jets and nanofibrous structures. **Biomicrofluidics**, 5, (013403) 2011, 1 - 16.
17. FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. H. Beades nanofibers formed during electrospinning. **Polymer**, 40, 1999, 4585-4592.
18. HUANG, M. Z., ZHANG, Y. Z.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. A Review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Compos. Sci. Technol**, 63, 2003, 2223-2253.

19. ZENG, J., XU, X., CHEN, X., LIANG, Q., BIAN, X., YANG, L. AND JING, X. Biodegradable electrospun fibers from drug delivery. **J. Control. Release**, 92, 2003, 227-231.
20. LIN, T.; WANG, H. X.; WANG, H. M.; WANG, X. G. The charge effect of cationic surfactants on the elimination of fibre beads in the electrospinning of polystyrene. **Nanotechnology**, 15(9), 2004. 1375–1381.
21. HELGESON, M. E.; GRAMMATIKOS, K. N.; DEITZEL, J. M.; WAGNER, N. J. Theory and kinematic measurements of the mechanics of stable electrospun polymer jets. **Polymer**, 49, 2008, 2924-2936.
22. ATKINS, P.; JONEAS, L. **Princípios de Química - Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 5^a ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
23. BEHROOZI, F.; LAMBERT, B.; BUHROW, B. Noninvasive measurement of viscosity from damping of capillary waves. *Isa Transactions*, 42, 2003, 3-8.
24. CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**. 2^a ed. São Paulo: Artiiber. 2006.
25. DUBIN, P. L.; TONG, P. **Colloid - Polymer Interactions - Particulate, Amphiphilic, and Biological Surfaces**. San Francisco: ACS. 1992.
26. SPERLING, L. H. **Introduction To Physical Polymer Science**. 4TH ed. New Jersey: Wiley. 2006.
27. RAMAKRISHNA, S., FUJIHARA, K., TEO, W.-E., LIM, T.-C., MA, L., MA., Z. **An Introduction to Electrospinning and Nanofibers**. World Scientific Publishers, Singapore, 2005.
28. SCHOLZ, F. **Eletroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications**, 2nd ed. New York: Springer, 2010.

29. NPTEL, disponível em <<http://nptel.ac.in/courses/116102006/20>>, acessado em 27 de março de 2015.
30. BONINO, C. A.; ELFIMENKO, K.; JEONG, S. I.; KREBS, M. D; ALSBERG, E.; KHAN, S. A. Three-Dimensional Electrospun Alginate Nanofiber Mats via Tailored Charge Repulsions. **Small**, 8, 2012, 1928-1936.
31. FANG, D.; LUI, Y.; JIANG, S.; NIE, J.; MA, G. Effect of intermolecular interaction on electrospinning of sodium alginate. **Carbohydr. Polym**, 85, 2011, 276-279.
32. HU, W. W. & YU, H. N. Coelectrospinning of chitosan/alginate fibers by dual-jet system for modulating material surfaces. **Carbohydr. Polym**, 95, 2013, 713-727.
33. LU, J. W.; ZHU, Y. L.; GUO, Z. X.; HU, P.; YU, J. Electrospinning of sodium alginate with poly(ethylene oxide). **Polymer**, 47, 2006, 8026-8031.
34. NISTA, S. V. G.; BETTINI, J.; MEI, L. H. I. Coaxial nanofibers of chitosan-alginate-PEO polycomplex obtained by electrospinning. **Carbohydr. Polym**, 127, 2015, 222-228.
35. ROGINA, A. Electrospinning process: Versatile preparation method for biodegradable and natural polymers and biocomposite systems applied in tissue engineering and drug delivery. **Appl. Surf. Sci**, 296, 2014, 221-230.
36. WANNATONG, L.; SIRIVAT, A.; SUPAPHO, P. Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. **Polym Int**, 53, 2004, 1851-1859.
37. LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 73rd ed., London: CRC Press, 1992-1993.

38. DONG, H., V. NYAME, A. G. MACDIARMID, AND W. E. JONES, JR. Polyaniline/poly(methyl methacrylate) coaxial fibers: the fabrication and effects of the solution properties on the morphology of electrospun core fibers. **J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.** 42(21), 2004, 3934–3942.
39. GOMES, D. S.; SILVA, A. N. R.; MORIMOTO, N. I.; MENDES, L. T. F.; FURLAN, R.; RAMOS, I. Characterization of an Electrospinning Process using Different PAN/DMF Concentrations. **Polímeros**, 17 (3), 2007, 206-211.
40. TRIPATANASUWAN, S.; ZHONG, Z.; RENEKER, D. H. Effect of evaporation and solidification of the charged jet in electrospinning of poly(ethylene oxide) aqueous solution. **Polymer**, 48, 2007, 5742-5746.
41. BUCHKO, C. J, CHEN, L. C, SHEN, Y.; MARTIN, D. C. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. **Polymer**, 40(26), 1999, 7397-7407.
42. DEITZEL, J. M., KEINMEYER, J., HARRIS, D.; TAN, N. C. B. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. **Polymer**, 42, 2001, 261-272.
43. MEGELSKI, S.; STEPHENS, J. S.; CHASE, D. B.; RABOLT, J. F. Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers. **Macromolecules**, 35, 2002, 8456-8466.
44. MO, X. M.; XU, C. Y.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. Electrospun P(LLA-CL) nanofiber: a biomimetic extracellular matrix for smooth muscle cell and endothelial cell proliferation. **Biomaterials**, 25, 2004, 1883–1890.
45. KATTI DS, ROBINSON KW, KO FK, LAURENCIN CT. Bioresorbable nanofiber-based systems for wound healing and drug delivery: optimization of fabrication parameters. **J Biomed Mater Res**, 70B, 2004, 286–296.

46. HAGHI, A. K.; AKBARI, M. Trends in electrospinning of natural nanofibers. **Phys Status Solidi**, 204, 2007, 1830–1834.
47. DEMIR, M. M., YILGOR, I., YILGOR, E.; ERMAN, B. Electrospinning of polyurethane fibers. **Polymer**, 43, 2002, 3303-3309.
48. ZHANG, C., YUAN, X., WU, L., HAN, Y.; SHENG, J. Study of morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. **Eur. Polym. J.**, 41, 2005, 423-432.
49. YORDEM, O. S.; PAPILA, M.; MENCELOGLU, Y. Z. Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter: An investigation by response surface methodology. **Mater Design**, 29, 2008, 34-44.
50. ZHAO, S. L.; WU, X. H.; WANG, L. G.; HUANG, Y. Electrospinning of Ethyl-Cyanoethyl Cellulose/Tetrahydrofuran Solutions. **J Appl. Polym. Sci.** 91, 2004, 242-246.
51. TAYLOR, G. Electrically Driven Jets. **Proc. Roy. Soc. Lond.**, 313, 1969, 453-475.
52. ZONG, X. H.; KIM, K. S.; FANG, D. F.; RAN, S. F.; HSIAO, B. S.; CHU, B. Structure and process relationship of Electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. **Polymer**. 43, 2002, 4403-4412.
53. YUAN, X., ZHANG, Y., DONG, C. and SHENG, J. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. **Polym. Int. In Press**. 2005.
54. MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H.C.; ITO, E. N.; GREGORSKI, K. S.; ROBERTSON, G. H.; OFFEMAN, R.D.; WOOD, D. F.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Electrospun Nanofibers of Poly(vinyl alcohol) Reinforced with Cellulose Nanofibrils. **J. Biobased Mater. Bio.**, 2, 2008, 1-12.
55. ZANDER, N. E. Hierarchically Structured Electrospun Fibers. **Polymers**, 5, 2013, 19-44.

56. MIT-UPPATHAM, C.; NITHITANAKUL, M.; SUPAPHOL, P. Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter. **Macromol Chem Phys**, 205, 2004, 2327–2338.
57. BONINO, C. A.; KREBS, M. D.; SAQUING, C. D.; JEONG, S. I.; SHEARER, K. L.; ALSBERG, E.; KHAN, S. A. Electrospinning alginate-based nanofibers: From blends to crosslinked low molecular weight alginate-only systems. **Carbohydr. Polym.**, 85, 2011, 111-119.
58. NAKAGAWA, Y.; KAI, W.; KIM, B. S.; KIM, I. S. Morphology controlled electrospun poly(vinyl pyrrolidone) fibers: And relative Humidity. **Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology**, 2, 2010, 97-112.
59. BAUMGARTEN, P. K. Electrostatic spinning of acrylic microfibers. **J Colloid Interface Sci**, 36, 1971, 71–79.
60. HARRIS, J. M. & ZALIPSKY, S. **Poly(ethylene glycol) - Chemistry and Biological Applications**. San Francisco: ACS, Chapter 1, 1997.
61. BALLEY, F. E.; KOLESKE, J. V. **Poly(ethylene oxide)**. London: Academic Press, 1976.
62. DOSHI, J.; RENEKER, D. H. Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. **J Electrostat**, 35, 1995, 151-160.
63. LIANG, T.; PARHIZHAR, M.; EDIRISINGHE, M.; MAHALINGAM, S. Effect of humidity on the generation and control of the morphology of honeycomb-like polymeric structures by electrospinning. **Eur. Polym. J.**, 61, 2014, 72-82.
64. RAGHAVAN, B. K.; COFFIN, D. W. Control of Inter-fiber Fusing for Nanofiber Webs via Electrospinning. **J Eng Fiber Fabr**, 6(4), 2011, 1-5.
65. PAKRAVAN, M.; HEUZEY, M. C.; AJJI, A. A fundamental study of chitosan/PEO electrospinning. **Polymer**, 52, 2011, 4813-4824.

66. RIEGER, K. A.; SCHIFFMAN, J. D. Electrospinning an essential oil: Cinnamaldehyde enhances the antimicrobial efficacy of chitosan/poly(ethylene oxide) nanofibers. **Carbohydr. Polym.**, 113, 2014, 561-568.
67. ROCKWELL, P. L.; KIECHEL, M. A.; ATCHISON, J. S.; TOTH, L. J.; SCHAUER, C. L. Various-sourced pectin and polyethylene oxide electrospun fibers. **Carbohydr. Polym.**, 107, 2014, 110-118.
68. COUTEUR, P. L.; BURRESON, J. **Os Botões de Napoleão - As 17 moléculas que mudaram a história**. Rio de Janeiro: Zahar, 2006.
69. CERQUEIRA, D.A., FILHO, G.R., ASSUNÇÃO, R.M.N. A New Value for the Heat of Fusion of a Perfect Crystal of Cellulose Acetate. **Polymer Bulletin**, 56, 2006, 475-484.
70. FISCHER, S.; THUMMLER, K.; VOLKERT, B.; HETTRICH, K.; SCHMIDT, I.; FISCHER, K. Properties and Applications of Cellulose Acetate. **Macromol. Symp.**, 262, 2008, 89-96.
71. BASER K. H. C. & BUCHBAUER, G. **Handbook of Essential Oils - Science, Technology and Applications**. London: CRC Press, 2006.
72. GUBA, R. Toxicity Myths - The Actual Risks Of Essential Oil Use. **Int. J. Aromather.**, 10, 2000, 1-12.
73. SAXENA, M.; SAXENA, J.; NEMA, R.; SINGH, D.; GUPTA, A. Phytochemistry of Medicinal Plants. **J Pharmacogn Phytochem**, 1(6), 2013, 168-182.
74. SIMÕES, C.M.O. **Farmacognosia da planta ao medicamento**, UFRGS/UFSC. Florianópolis, Porto Alegre, 1999.
75. PARRY, E. J. **The Chemistry of Essential Oils and Artificial Perfumes**. 4th ed. London: Scott, Greenwood and Son. Vol. 1, 1921.

76. KAMINSKI, P. Choosing Flower Essences - An Assessment Guide. Flower **Essence Society**, 1996, 1-48.
77. BRUNETON, J. **Pharmacognosy, phytochemistry of medicinal plants**. 2nd ed. Paris: Lavoisier Publishing. 1995.
78. GHISALBERTI, E. L. Bioactive acylphloroglucinol derivatives from Eucalyptus species. **Phytochemistry**, 41, 1996, 7–22.
79. SILVA, J., ABEBE, W., SOUSA, S. M., DUARTE, V. G., MACHADO, M. I. L., & MATOS, F. J. A. Analgesic and anti-inflammatory effects of essential oils of Eucalyptus. **Bioresource Technology**, 89, 2003, 277–283.
80. Florabank: Eucalyptus globulus. Disponível em <http://www.florabank.org.au/lucid/key/species%20navigator/media/html/Eucalyptus_globulus.htm>, acessado em 20 de março de 2015.
81. BAKKALI, F., AVERBECK, S., AVERBECK, D., & IDAOMAR, M. Biological effects of essential oils – A review. **Food Chem Toxicol**, 46, 2008, 446–475.
82. BURT, S.. Essential oils: Their antibacterial properties and potential applications in foods – A review. **Int J Food Microbiol**, 94, 2004, 223–253.
83. TAKAHASHI, T., KOKUBO, R., & SAKAINO, M. Antimicrobial activities of Eucalyptus leaf extracts and flavonoids from Eucalyptus maculate. **Lett Appl Microbiol**, 39, 2004, 60–64.
84. TYAGI, A. K. & MALIK, A. Antimicrobial potential and chemical composition of Eucalyptus globulus oil in liquid and vapour phase against food spoilage microorganisms. **Food Chem**, 126, 2011, 228-235.
85. SAAD, H. P. & BUZNEGO, M. T. Behavioral and antiepileptic effects of acute administrations of the extract of the plant *Cestrum nocturnum* Lin (lady of the night). **E&B**, 12, 2008, 366-372.

86. FAZ FÁCIL, **Dama da Noite**. Disponível em <<http://www.fazfacil.com.br/jardim/diferentes-dama-da-noite/>>, acessado em 25 de março de 2015
87. NICKAVAR, B.; SORMAGHI, M. S.; MOHANDESI, S. Steam Volatiles of *Cestrum nocturnum* Flowers. **J Essent Oil Bear Pl.** 12(2), 2014, 181-184.
88. DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS. 2007.
89. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
90. LUGO, A. C. V. **Understanding the Role of Poly(ethylene oxide) in the Electrospinning of Whey Protein Isolate Fibers**. A Thesis presented to University of Guelph. Ontario, Canada, 2012.
91. VRIEZE, S. D.; CAMP, T. V.; NELVIG, A.; HAGSTROM, B.; WESTBROEK, P.; CLERCK, K. D. The effect of temperature and humidity on electrospinning. **J Mater Sci**, 44, 2009, 1357–1362.
92. LI, W. K. & WONG, Y. W. Electrical properties of electrospun nanofibers of PEO/carbon black composite. **Solid State Phenomena**, 151, 2009, 67-71.
93. XU, X.; WANG, H.; JIANG, L.; WANG, X.; PAYNE, S. A.; ZHU, J. Y.; LI, R. Comparison between Cellulose Nanocrystal and Cellulose Nanofibril Reinforced Poly(ethylene oxide) Nanofibers and Their Novel Shish- Kebab-Like Crystalline Structures. **Macromolecules**, 47, 2014, 3409–3416.
94. HOMAYONI, H.; RAVANDI, S. A. H.; VALIZADEH, M. Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization. **Carbohydr. Polym.**, 77, 2009, 656-661.

95. HARDICK, O.; STEVENS, B.; BRACEWELL, D. G. Nanofiber fabrication in a temperature and humidity controlled environment for improved fibre consistency. **J. Mater. Sci.**, 46, 2011, 3890-3898.
96. PEDRÓS, R.; MOYA, I.; GOULAS, Y.; JACQUEMOUD, S. Chlorophyll fluorescence emission spectrum inside a leaf. **Photochem Photobiol Sci**, 7, 2008, 498-502.
97. ZHANG L, XING D, WANG J, LI L. Rapid and non-invasive detection of plants senescence using a delayed fluorescence technique. **Photochem Photobiol Sci** 6, 2007, 635-641.
98. GOODGER, J. Q. D.; HESKES, A. M.; MITCHELL, M. C.; KING, D. J.; NEILSON, E. H.; WOODROW, I. E. Isolation of intact sub-dermal secretory cavities from Eucalyptus. **Plant Methods**, 6:20, 2010, 1-10.
99. HESKES, A. M.; LINCOLN, C. N.; GOODGER, J. Q. D.; WOODROW, I. E.; SMITH, T. A. Multiphoton fluorescence lifetime imaging shows spatial segregation of secondary metabolites in *Eucalyptus* secretory cavities. **J Microsc**, 247, 2012, 33-42.
100. SUHLING, K.; HIRVONEN, L. M.; LEVITT, J. A.; CHUNG, P. H.; TREGIDGO, C.; MAROIS, A. L.; RUSANOV, D. A.; ZHENG, K.; AMEER-BEG, S.; POLAND, S.; COELHO, S.; HENDERSON, R.; KRSTAJIC, N. Fluorescence lifetime imaging (FLIM): Basic concepts and some recent developments.
101. SELL, C. **The Chemistry of Fragrances - From Perfumer to Consumer**. 2nd ed. Cambridge: RSC Publishing, 2006.
102. HENDERSON, G. The effects of absorption and self-absorptions quenching on fluorescent intensities. **J. Chem. Educ.**, 54, 1977, 57-59.

103. MILLÁS, A. L. G. **Instalação Da Tecnologia De Electrospinning Para A Produção E Caracterização De Nanofibras De Celulose Incorporadas Com Óleos Naturais** (Dissertação). Campinas: UNICAMP, 2012.
104. LARRONDO, L. & R. ST. JOHN MANLEY. Electrostatic fiber spinning from polymer melts. I. Experimental observations of fiber formation and properties. **J Polym Sci Pol Phys**, 19(6), 1981, 909–920.
105. HAAS, D.; HEINRICH, S.; GREIL, P. Solvent control of cellulose acetate nanofibre felt structure produced by electrospinning. **J. Mater. Sci.**, 45, 2010, 1299-1306.
106. PHILLIPS, O. E.; JENKINS, M.; SATAMBOLIUS, A. Tailoring Crystallinity of Electrospun PIIa Fibres by Control of Electrospinning Parameters. **Polymers**, 4, 2012, 1331-1348.
107. LEWIS, O. G. **Physical Constants of Linear Homopolymers**. New York : Springer. 1968.
108. KONWARH, R.; KARAK, N.; MISRA, M. Electrospun cellulose acetate nanofibers: The present status and gamut of biotechnological applications. **Biotechnol Adv**, 31, 2013, 421-437.

APÊNDICE
Compostos identificados através de GC-MS para o óleo essencial e a essência

Tabela I: Compostos identificados por GC-MS no óleo essencial de *Eucalyptus globulus*. O óleo foi diluído para 0,8% em etanol absoluto.

Nome do composto	%
β-Pineno	6,98
D-Limoneno	6,40
Eucaliptol	53,41
γ-Terpineno	0,89
Etil 2-(5-metil-5-viniltetrahydrofurano-2-il)propan-2-il carbonato	0,12
α- Terpinoleno	1,39
Linalol	0,37
Isovalerato de amila	0,04
Oxido de α-pineno	0,06
1,1'-Octil-biciclo	0,34
β-Citral	0,07
1,3,8-p-Mentatrieno	0,05
Fenchol	0,61
trans-p-Menta-2,8-dienol	0,16
Allo-Ocimene	0,05
2,2-Dimetilocta-3,4-dienal	0,32
cis-p-Menta-2,8-dien-1-ol	0,14
3-Etenil-1,2-dimetil-1,4-ciclohexadieno	0,11
Pinocarveol	0,88
Isopulegol	0,51
Hidrato de canfeno	0,19
Isopregol	0,44
D-Pinocanfona	0,03
Isoborneol	1,38
Butirato de garaniol	5,12
L-α-Terpineol	12,08
(-)-Mirtenol	0,35
2-Ciclopentilidieno-ciclopentanona	0,12
cis-Carveol	0,14

Tabela I cont.: Compostos identificados por GC-MS no óleo essencial de *Eucalyptus globulus*. O óleo foi diluído para 0,8% em etanol absoluto.

Nome do composto	%
Citronelol	0,48
cis-p-menta-1(7),8-dien-2-ol	0,11
Carveol	0,04
1,4-Ciclohexadieno, 3-etenil-1,2-dimetil-	0,08
D-Carvona	0,12
6-Metileno Spiro-[4,5-decano]	0,02
fotocitral B	0,04
trans-3(10)-Caren-2-ol	0,07
Estireno	0,02
trans- Glicol ascaridol	0,02
Fumaric acid, cyclohex-3-enylmethyl hexyl ester	0,05
3-Nonanol, 1,2:6,7-diepoxi-3,7-dimetil-, acetato	0,06
1,5,5-Trimetil-6-metilene-ciclohexeno	0,06
Acetato de α -Terpineol	0,65
δ 1, α -ciclohexanoacetaldeído	0,02
Cis-2-Butildecalina	0,03
Isoledeno	0,19
α -Copaeno	0,17
β -Elemeno	0,04
Verbenol	0,02
3,3,7,11-Tetrametil-triciclo[6.3.0.0(2,4)]undec-8-eno	0,04
α -Gurgujeno	0,39
Aloaromadendreno	0,04
Cariofileno	0,25
γ -Maalena	0,09
β -Gurjeneno	0,24
Aromandendreno	2,57
α -Gurgujeno	0,07
Aloaromadendreno	0,73
γ -Muuroleno	0,08
β -Selineno	0,13
Viridifloreno (Ledeno)	0,19
β -Amorfeno	0,02
cis-Calameneno	0,04
Epiglobulol	0,03
3,3,7,11-Tetrametil-triciclo[6.3.0.0(2,4)]undec-8-eno	0,02
γ -Gurjuneno	0,04

Tabela II: Compostos identificados por GC-MS na essência de Dama da Noite. A essência foi diluída para 0,8% em etanol absoluto.

Nome do composto	%
β -Terpineno	0,02
α -Pino	0,02
β -Pino	0,01
2-Octanona	0,13
Anisol	0,14
D-Limoneno	3,97
γ -Terpineno	0,05
Álcool benzílico	0,08
1,1'-Oxibis-2-propanol	0,53
Álcool benzílico	0,05
Dipropileno glicol	0,37
p-Linalol	1,68
1-(2-metoxi-1-metiletoxi)-2-propanol	0,18
Álcool β -fenetílico	6,64
Acetato de benzila	23,77
Borneol	0,11
α -Terpinen-4-ol	0,08
α -Terpineol	0,95
γ -Terpineol	0,15
Citronelol	0,09
3-Fenilpropanol	0,05
p- Aldeído cúmico	0,02
p-Anisaldeído	3,15
Citral	0,03
Mesotol	0,06
(E)-Cinamaldeído	0,12
Hidroxicitronelal	0,79
Álcool cinamílico	6,63
Antranilato de metila	2,16
m-Eugenol	4,09
Geranil acetato	0,05
1-Fenilciclohexanol	0,28
Dodecanal	0,40
Vanillina	0,75
Cariofileno	0,47
Ylangeno	0,02

Tabela II cont.: Compostos identificados por GC-MS na essência de Dama da Noite. A essência foi diluída para 0,8% em etanol absoluto.

Nome do composto	%
5-Heptildihidro-2(3H)-furanona	0,26
Dietil ftalato	1,49
4-Hidrazinobenzonitrila	0,05
Jasminal	18,18
3-(3,4-Dimetoxifenil)-ácido propionico	0,73
3,4-Dimethoxifenilacetidrazida	0,60
1,2-Difenilciclopropano	0,01
Aldeído α -Hexilcinâmico	0,49
Cedranil acetato	0,03
8-oxo-H-cicloisolongifoleno	0,02
Cis-2-Butildecalina	0,02
2-Aminopurina	0,04
Isoamil mandelato	0,05
4-hidroxi-5-nitro-benzeno-1,2-dicarbonitrila	5,83
Salicilato de benzila	1,23
Ácido 4-hidroxi- 2-quinolinacarboxílico	0,05
1-Ciclohexiliminometil-nafitalen-2-ol	0,01
1,1,4a-Trimetil-5,6-dimetilenidecahydronaftaleno	0,36
1-Metil-2,3-diidro-1H-7-oxa-11b-aza-benzo[de]antraceno-9,10-dicarbonitrila	0,13
Crisina	0,04
1,1,4a-Trimetil-5,6-dimetilenodecaidronafitaleno	0,08
n-Nonenilsuccinico anidrido	0,06
6,7-Dimetoxiquinoxalina	0,10
3-(1,4-Dimetil-1-vinil-hex-5-enil)-1H-indole	0,02
Coumarina	4,03
Nerolina	1,86
cis-Tujopseno	0,02
Di-tert-butilcresol	0,06
δ -Amorfeno	0,02
Anisaldeído propileno glicol acetal	5,51
Ácido glutárico, di (2-metilbenzil) éster	0,03
2-Amilnon-2-enal	0,26

Tabela II cont.: Compostos identificados por GC-MS na essência de Dama da Noite. A essência foi diluída para 0,8% em etanol absoluto.

o-Carbometoxanilina	0,19
E-15-Heptadecenal	0,05