



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

LARISSA KEROLLAINÉ MAIA GOMES

**FIBRAS DE PBAT COM ÓLEO DE CANELA PRODUZIDAS POR FIAÇÃO
POR SOPRO EM SOLUÇÃO (SBS)- CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO
ANTIMICROBIANO**

Recife

2023

LARISSA KEROLLAINÉ MAIA GOMES

**FIBRAS DE PBAT COM ÓLEO DE CANELA PRODUZIDAS POR FIAÇÃO
POR SOPRO EM SOLUÇÃO (SBS)- CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO
ANTIMICROBIANO**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciências de
Materiais da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito para obtenção do
título de Mestre em Ciências de Materiais.
Área de concentração: Materiais não
metálicos.

Orientadora: Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida

Co-orientadora: Profa. Dra. Carolina Lipparelli Morelli

Orientadora externa: Dra. Edvânia Trajano Teófilo

Recife

2023

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-
1722

- G633f Gomes, Larissa Kerollaine Maia
Fibras de PBAT com óleo de canela produzidas por fiação por sopro em
solução (SBS): caracterização e estudo antimicrobiano / Larissa Kerollaine Maia
Gomes. – 2023.
106 f.: il., fig., tab.
- Orientadora: Yêda Medeiros Bastos de Almeida.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN,
Ciência de Materiais, Recife, 2023.
Inclui referências.
1. Materiais não metálicos. 2. SBS. 3. Nanofibras. 4. PBAT. 5. Óleo
(*Cinnamomum cassia*). 6. Atividade antimicrobiana. I. Almeida, Yêda Medeiros
Bastos de (orientadora). II. Título.
- 620.19 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2023 - 133

LARISSA KEROLLAINÉ MAIA GOMES

**FIBRAS DE PBAT COM ÓLEO DE CANELA PRODUZIDAS POR FIAÇÃO POR
SOPRO EM SOLUÇÃO (SBS) - CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO
ANTIMICROBIANO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 24/07/2023

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^º. Dr. Eliton Souto de Medeiros (Examinador Externo)
Universidade Federal da Paraíba

Prof^º. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

A Deus.

Por ser esse Pai bondoso, amável e fiel comigo.

Por sempre ser meu refúgio e amparo.

Por permitir a minha existência e sempre guiar minhas decisões.

Por me fazer levantar todos os dias para fazer o que tem que ser feito!

Sem ti não seria nada, gratidão!

Ao meu esposo, Ismael.

Por estar há tantos anos ao meu lado, apesar de fazê-los parecer apenas dias.

Pela sua cumplicidade e companheirismo nos momentos bons e ruins.

Por sempre acreditar em mim, até quando nem eu mesma acreditava.

Por ter sempre me incentivado nas minhas escolhas e decisões.

Por sempre me fazer sentir completamente feliz e amada!

A minha mãe, Andrea Kelly.

Pelo amor incondicional.

Por sempre acreditar em mim.

Pelo apoio de sempre.

Por todos os ensinamentos transmitidos durante toda minha vida.

Ao meu filho, Heitor!

Gerado no meu ventre no finalzinho do mestrado, esteve comigo nesses últimos momentos da pesquisa.

Não vejo a hora de ter de ver e te ter em meus braços, meu amor.

Obrigada por existir, é por você também!

Já amo cada pedacinho seu que se gera dentro do meu ventre.

Mamãe já te ama imensamente!

AMO VOCÊS!

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, pelo dom de existir e por me dar forças ao longo desta jornada. “Vós sois meu Deus e vos rendo graças, vós sois meu Deus e vos exalto. Daí graças a Javé, porque ele é bom; porque eterno é seu amor.” (Salmo 118, 28-29). “Em todas as ocasiões daí graças a Deus. Esta é a vontade de Deus a respeito de vós em Cristo Jesus” (1 Tessalonicenses 5,18). “E tudo o que fizerdes em palavras e obras seja feito em nome do Senhor Jesus, agradecendo por meio dele a Deus Pai” (Colossenses 3,17).

Ao meu amor, companheiro de todas as horas, **Ismael**, pela imensa ajuda ao longo deste trabalho e por sua compreensão nos meus momentos de desespero e desânimo.

A todos da minha família que direta ou indiretamente me apoiaram, me ajudaram e sempre torceram por mim, em especial a minha mãe **Kelly** e meus irmãos, **Priscilla e Kalleu**.

A minha orientadora, **Professora Doutora Yêda Medeiros**, por aceitar me orientar, mesmo com todas as minhas dificuldades, pela excelente maestria com a qual conduziu este trabalho, por todos os ensinamentos e pela paciência.

À professora **Dra. Carolina Lipparelli**, minha “co-orientadora”, a quem não tenho nem palavras para expressar toda a minha gratidão, pela ajuda inestimável em tudo neste trabalho, a sua orientação foi imprescindível para o sucesso dessa pesquisa.

A professora **Dra. Edvânia Trajano**, minha orientadora externa, que me acompanha desde a graduação e gentilmente me acolheu novamente, grata por me proporcionar a oportunidade de trabalhar com o SBS, por toda ajuda e orientação na pesquisa.

A professora, **Dra. Glória Maria Vinhas**, por todo apoio e ajuda nas análises antimicrobianas, juntamente com **a Michelle Andrade, Grazielle e a Giselle** (meninas vocês foram show), sem vocês essa parte não sairia.

Ao meu grande amigo, **Ermeson David**, o qual me fez reacender o sonho adormecido de fazer uma pós-graduação, e voltar a fazer pesquisa. Meu amigo, muito obrigada pelo grande empurrão e por ter depositado tanta confiança e credibilidade em mim. Grata pela sua amizade, por toda ajuda e conhecimento sobre SBS passado a mim nesses dois anos.

Ao **Daniel Bernardes**, técnico do laboratório de Caracterização de Materiais do curso de Engenharia de Materiais da UFCA, pela ajuda com o MEV das minhas amostras.

A **Nicheilly, Rhodivan e Janilson** por sempre terem a boa vontade de trazer materiais na rota Juazeiro/ Recife para mim.

A **Priscilla, Daniel e Rhodivam** pelos ensinamentos com o Origin, com paciência, cada um me ensinou muito sobre o uso da ferramenta.

Aos amigos e colegas da pós-graduação em especial à, **Rafaela, Alessandra e Tereza**, pelos momentos de troca de conhecimentos e descontração, pelas conversas produtivas, e às vezes, não tão produtivas, rs. Por não soltarmos a mão uma da outra, nesse sistema de ensino remoto tão difícil, em tempos de pandemia. Pelos surtos e alívios diários, a nossa troca foi imprescindível para continuar na labuta. Obrigada pela amizade de vocês!

A todos do Laboratório de Petroquímica (LPQ) no Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITPEG) da UFPE, em especial a **Grazielle, Mariana, Ivo Diego e Rhodivam**, obrigada por todo suporte técnico nas análises, colaboração e paciência.

Ao **Igor Fernandes**, do Laboratório de Tecnologia dos Aglomerantes – LabTag, pelas análises de DRX das minhas amostras, obrigada pela disposição do tempo e apoio de suporte técnico.

Ao **Robson**, meu padrinho de batismo, por ter confeccionado com tanto carinho o projeto do meu coletor metálico fixo, para a coleta das minhas fibras de PBAT.

A todas as pessoas não citadas até então, que direta ou indiretamente contribuíram no desenvolvimento deste trabalho minha gratidão.

Ninguém faz nada sozinho! A todos vocês...

MEU MUITO OBRIGADA!

RESUMO

A técnica de Fiação por Sopros em Solução, ou Solution Blow Spinning (SBS), permite a obtenção de mantas de fibras poliméricas que podem ser utilizadas em diversas aplicações na área biomédica, como: *scaffolds*, curativos e dispositivos de liberação controlada de fármacos. Considerando que o óleo essencial de canela (*Cinnamomum Cassia*) possui propriedades antimicrobianas, no presente trabalho, objetivou-se desenvolver mantas de nanofibras de poli (butileno adipato co-tereftalato) – (PBAT) incorporadas com óleo essencial de canela (OC) produzidas por SBS, usando uma taxa de injeção de $7,2 \text{ mL/h}^{-1}$, pressão de ar de 20 Psi e distância de trabalho de 35 cm, visando sua aplicação em sistemas de liberação controlada de fármacos, em embalagens de alimentos e/ou curativos. As mantas foram produzidas a partir de soluções contendo 15 e 20% (m/v) de PBAT em clorofórmio e foram estudados os efeitos da adição de 20% em peso do OC na morfologia e nas propriedades estruturais das mantas obtidas. As mantas foram caracterizadas quanto às suas propriedades morfológicas (por MEV), térmicas (por TGA e DSC), difratométricas (por DRX), espectroscópicas (por FTIR) e antimicrobianas (através de difusão em ágar). Foi possível observar pelo MEV, uma morfologia cilíndrica, lisa e entrelaçada para todas as composições de PBAT com e sem adição do OC, com diâmetros de fibra variando em média de 242 a 314 nm para as mantas de PBAT puro. Após a adição de OC, esses diâmetros médios aumentaram, variando de 323 a 461 nm. O OC comportou-se como um plastificante para o PBAT, diminuindo a sua temperatura de transição vítrea (T_g), sua temperatura de fusão (T_m), sua temperatura de cristalização (T_c) e cristalinidade. Os resultados de FTIR com o auxílio da Análise de Componentes Principais (PCA) confirmaram a presença de OC nas nanofibras de PBAT. As nanofibras mostraram ação antimicrobiana, com halos de inibição médios variando de 2,6 a $2,1 \pm 0,1 \text{ mm}$ para *Escherichia coli* e 1,4 a $1,6 \pm 0,2 \text{ mm}$ para *Staphylococcus aureus*.

Palavras-chave: SBS; nanofibras; PBAT; óleo (*Cinnamomum cassia*); atividade antimicrobiana.

ABSTRACT

The Solution Blow Spinning (SBS) technique is a method that allows obtaining nonwoven mats of polymeric fibers that can be used in various biomedical applications such as scaffolds, dressings, and controlled drug release devices. Considering that cinnamon essential oil (*Cinnamomum Cassia*) possesses antimicrobial properties, the present study aimed to develop mats of poly (butylene adipate co-terephthalate) - PBAT nanofibers incorporated with cinnamon essential oil (EO) produced by SBS, using an injection rate of 7.2 mL/h^{-1} , gas pressure of 20 psi, and working distance of 35 cm, aiming at their application in controlled drug release systems, food packaging, and/or dressings. The mats were produced from solutions containing 15% and 20% (w/v) PBAT in chloroform, and the effects of adding 20% by weight of EO on the morphology and structural properties of the obtained mats were studied. The mats were characterized for their morphological properties (by SEM), thermal properties (by TGA and DSC), diffraction properties (by XRD), spectroscopic properties (by FTIR), and antimicrobial properties (by agar diffusion). SEM analysis revealed a cylindrical, smooth, and entangled morphology for all PBAT compositions, with fiber diameters ranging from an average of 242 to 314 nm for pure PBAT mats. After the addition of CE, these average diameters increased, ranging from 323 to 461 nm. CE acted as a plasticizer for PBAT, reducing its glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), crystallization temperature (T_c), and crystallinity. FTIR results, with the aid of Principal Component Analysis (PCA), confirmed the presence of CE in the PBAT nanofibers. The nanofibers exhibited antimicrobial activity, with average inhibition zones ranging from 2.6 to 2.1 ± 0.1 mm for *Escherichia coli* and 1.4 to 1.6 ± 0.2 mm for *Staphylococcus aureus*.

Keywords: SBS; nanofibers; PBAT; *cinnamomum cassia oil*; antimicrobial activity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1–	Comparação entre estruturas de tecidos e não tecidos: (a) tecidos, com espaços livres compartimentado entre as fibras e (b) não tecidos, com espaços livres e contínuos interconectados.	21
Figura 2 –	Configuração do sistema de SBS: 1 Seringa. 2 Bomba injetora. 3 Manômetro. 4 Compressor de ar. 5 Matriz com tubos concêntricos. 6 Distância de trabalho. 7 coletor	23
Figura 3 –	Detalhe do sistema de tubos concêntricos utilizados na fiação por SBS	24
Figura 4 –	Possíveis morfologias de fibras (a) lisas, (b) com beads, (c) porosas e (d) tipos de regime em soluções poliméricas	25
Figura 5 –	Imagens SEM de fibras de PMMA para diferentes concentrações de PMMA em solução: (a) 15, (b) 25, e (c) e 50 mg/mL	26
Figura 6 –	Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção	33
Figura 7 –	Estruturas do PBAT e suas unidades formadoras: BT – butileno tereftalato; BA – butileno adipato; B – 1,4 butanodiol; T – ácido tereftálico; A – ácido adípico	34
Figura 8 –	Compostos típicos encontrados em diversos óleos essenciais e exemplos das principais fontes dos compostos	37
Figura 9 –	Aspecto geral da <i>Cinnamomum cassia</i> (a) árvore (b) folhas, flores e frutos (c) casca	39
Figura 10 –	Estrutura química aldeído cinâmico e eugenol	40
Figura 11 –	Fluxograma geral da organização da dissertação	46
Figura 12 –	Aparato utilizado na fiação por sopro em solução: (A) sistema de injeção da solução polimérica, (B) sistema de tubos concêntricos acoplado a fonte de ar comprimido e (C) coletor metálico	47
Figura 13–	Esquema de preparo das soluções poliméricas de PBAT: Grupo I e Grupo II	49

Figura 14 –	(A) sistema de tubos concêntricos, (B) detalhe da concentricidade dos tubos interno e externo e (C) detalhe da protrusão do tubo interno em relação ao externo	49
Figura 15 –	Coletor metálico usado na fiação: a) visão interna, b) visão interna recoberto com manta de fibras e c) visão lateral	49
Figura 16 –	Micrografias das mantas de fibras obtidas nas concentrações de 10,11,12,13, 15 e 20% m/v de PBAT com e sem óleo de canela (20% m/m)	50
Figura 17 –	Aparência macroscópica das nanofibras de PBAT obtidas com as concentrações de 10,11,12,13,15 e 20% m/v de PBAT, com e sem óleo de canela (20% m/m)	55
Figura 18 –	(a) Micrografias do grupo I (beads destacados em vermelho) e (b) histogramas de distribuição de diâmetros	58
Figura 19 –	(a) Micrografias do grupo II (beads destacados em vermelho) e (b) histogramas de distribuição de diâmetros	61
Figura 20 –	(a) Espectros de FTIR para as mantas de PBAT puras, com óleo de canela e para o óleo essencial de canela e (b) zoom dos espectros em números de onda entre 1600 e 600 cm^{-1}	62
Figura 21 –	(a) Scores da PCA e (b) os loadings, para as mantas de PBAT com e sem óleo	65
Figura 22 –	Curvas termogravimétricas: (a) TGA e (b) DTG do óleo essencial de canela	68
Figura 23 –	Curvas termogravimétricas: (a) TGA e (b) DTG das mantas de PBAT 15 (pura) e PBAT15 –OC (20% Óleo de canela)	70
Figura 24 –	Curvas termogravimétricas: (a) TGA e (b) DTG das mantas de PBAT 20 (pura) e PBAT20 –OC (20% Óleo de canela)	71
Figura 25 –	Curvas de DSC das amostras PBAT15 e PBAT15-OC: (a) primeiro aquecimento (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento relacionando fluxo de calor e temperatura	72
Figura 26 –	Curvas de DSC das amostras PBAT20 e PBAT20-OC: (a) primeiro aquecimento (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento relacionando fluxo de calor e temperatura	77

Figura 27 –	Difratogramas de DRX para as nanofibras de(a) 15 e PBAT 15– 80 OC e (b) PBAT 20 e PBAT20-OC
Figura 28 –	Fotografia do teste de difusão em disco contra bactérias <i>E. coli</i> 82 (placa de petri a) e <i>S. áureus</i> (placa de petri b) para o óleo essencial de canela
Figura 29 –	Fotografia do teste de difusão em disco contra bactérias <i>E. coli</i> 85 para as mantas com suas respectivas concentrações de PBAT a 15% (a) e 20% (b)
Figura 30 –	Fotografia do teste de difusão em disco contra bactérias <i>S aureus</i> 85 para as para as mantas com suas respectivas concentrações de PBAT a 15% (a) e 20% (b)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Propriedades específicas do ecoflex® F Mistura C1200	44
Tabela 2 –	Composição química quantitativa do óleo essencial de canela obtido por GC-MS	45
Tabela 3 –	Composição das soluções poliméricas: PBAT15, PBAT20, PBAT15-OC e PBAT20-OC	48
Tabela 4 –	Quadro resumo dos parâmetros do processo utilizados na fiação	50
Tabela 5 –	Diâmetro médio e dispersão de diâmetros das fibras	63
Tabela 6 –	Temperaturas no começo (T_{onset} °C), no pico ($T_{Máx.}$ <i>Degradação</i> °C) e no fim (T_{offset} °C) da degradação térmica e perda de massa e resíduo, das mantas e do óleo de canela	74
Tabela 7 –	Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_C), temperatura de fusão (T_{f1} e T_{f2}), entalpia de fusão (ΔH_f) e grau de cristalinidade (XC) para as mantas de PBAT obtidos através de DSC	76
Tabela 8 –	Diâmetro médio dos halos de inibição (mm) e desvio padrão (mm) das diferentes concentrações de óleo de canela (OC), frente ao microrganismo <i>S. aureus</i> e <i>E. coli</i>	83
Tabela 9 –	Diâmetro médio dos halos de inibição (mm) e desvio padrão (mm) das diferentes concentrações de óleo de canela (OC), frente ao microrganismo <i>S. aureus</i> e <i>E. coli</i>	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Adipato - unidade precursora do monômero butileno adipato
B	Butileno - unidade precursora do butileno tereftalato e butileno adipato
BA	Unidade formadora do PBAT- butileno adipato
BT	Unidade formadora do PBAT- butileno tereftalato
DRX	Difração De Raios-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FDA	Food and Drug Administration
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica De Varredura
OE	Óleo essencial
OEs	Óleos essenciais
OC	Óleo essencial de canela
PBAT	Poli (Butileno Adipato Co-Tereftalato)
PCA	Análise de componentes principais
PCL	Poli (ϵ -caprolactona)
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PHA	Poli (hidroxialcanoatos)
PHB	Poli hidroxibutirato
PLA	Poli (ácido láctico)
SBS	<i>Solution Blow Spinning</i> (fiação por sopro em solução)
T	Tereftalato - unidade precursora do monômero butileno tereftalato
TGA	Análise termogravimétrica
UFC	Unidade Formadora de Colónias

LISTA DE SÍMBOLOS

T_C	Temperatura de cristalização (°C)
T_f	Temperatura de fusão (°C)
T Máx. Degradação	Temperatura de máxima degradação (°C)
TOFFSET	Temperatura de fim da degradação térmica (°C)
TONSET	Temperatura de início da degradação térmica (°C)
X_C	Grau de cristalinidade (%)
ΔH_f	Entalpia de fusão (J/g)
T_g	Temperatura de transição vítrea

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	OBJETIVOS	19
1.1.1	Objetivo geral.....	19
1.1.2	Objetivos específicos.....	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	NANOFIBRAS POLIMÉRICAS	20
2.2	FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO	22
2.2.1	Nanofibras poliméricas produzidas Sotion Blow Spinning –SBS	29
2.3	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	32
2.3.1	Poli (Butileno Adipato Co-Tereftalato) – PBAT.....	33
2.4	ÓLEOS ESSENCIAIS.....	36
2.4.1	Óleo Essencial de Canela.....	38
2.5	SISTEMA DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE FITOTERÁPICOS.	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1	MATERIAIS.....	44
3.1.1	Polímero.....	44
3.1.2	Solvente.....	44
3.1.3	Óleo essencial de canela.....	44
3.2	MÉTODOS	45
3.2.1	Aparato para fiação por SBS.....	46
3.2.2	Preparação das Soluções	47
3.2.3	Obtenção das Mantas de Fibras	49
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS	50
3.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
3.3.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	51
3.3.3	Análise termogravimétrica (TGA)	51

3.3.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	51
3.3.5	Difração de Raios-X (DRX)	52
3.4	TESTES <i>IN VITRO</i> DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DO ÓLEO DE CANELA E DAS MANTAS DE FIBRAS	52
3.4.1	Avaliação da atividade antimicrobiana do óleo de Canela através do teste disco-difusão em Ágar	53
3.4.2	Análise da atividade antimicrobiana das mantas de PBAT incorporadas com óleo de canela frente aos microrganismos <i>E. coli</i> e <i>S. Aureus</i> através do teste disco-difusão em Ágar	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	PRODUÇÃO DE MANTAS DE FIBRAS DE PBAT	55
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS	60
4.2.1	Caracterização morfológica	60
4.2.2	Caracterização espectroscópica	64
4.2.3	Caracterização térmica	69
4.2.3.1	<i>Termogravimetria (TGA)</i>	69
4.2.3.2	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	75
4.2.4	Caracterização cristalográfica	80
4.2.5	Teste in vitro da atividade antimicrobiana do óleo de Canela através do teste disco- difusão em Ágar	82
4.2.6	Análise da atividade antimicrobiana Teste in vitro das mantas de PBAT incorporadas com óleo de canela frente aos microrganismos <i>E coli</i> e <i>S Aureus</i> através do teste disco-difusão em Ágar	84
5	CONCLUSÕES	88
5.1	PERSPECTIVAS	89
	REFERÊNCIAS	90

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de novos sistemas de transporte de fármacos tem recebido uma atenção considerável da área biomédica, ao lado do interesse na incorporação dos fitoterápicos em sistemas de liberação controlada (DURAN; MORAIS; MATTOSO 2006).

A nanotecnologia traz indiscutíveis vantagens para estes sistemas, principalmente para os medicamentos fitoterápicos, uma vez que esta nova tecnologia baseia-se no desenvolvimento, caracterização, produção e aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas com forma e tamanho na escala nanométrica, que podem apresentar propriedades físico-químicas e biológicas diferentes daquelas apresentadas em escalas maiores (DURAN; MORAIS; MATTOSO 2006).

Em escala nanométrica, os sistemas de liberação podem penetrar nos tecidos através dos finos capilares, podendo então ser absorvidos de forma eficiente pelas células, o que permite uma liberação eficiente de agentes terapêuticos nos locais alvo (PANYAM; LABHASETWAR, 2003).

Os sistemas carreadores em nanoescala, como nanofibras, nanopartículas e nanocápsulas, por exemplo, têm se destacado, pois as suas propriedades de superfície podem ser manipuladas para aumentar a solubilidade, a absorção celular e imunocompatibilidade de substâncias ativas neles incorporadas (GOLDBERG; LANGER, 2007).

Dentre as estruturas nanométricas mais importantes, as nanofibras poliméricas vêm se destacando, produzidas principalmente por técnicas tais como: fiação de polímero em estado fundido (melt spinning), em solução (melt blowing), eletrofiação (electrospinning) e fiação por sopro em solução (Solution Blow Spinning- SBS). A técnica SBS, visa a produção de fibras, utilizando uma matriz de fiação composta por bicos concêntricos, que permite a produção de micro e nanofibras de modo similar à eletrofiação. As nanofibras produzidas por SBS apresentam como principais vantagens, a possibilidade da produção de fibras micro e nanométricas em larga escala e com custo reduzido. Além disso, necessita de um aparato bastante simples para o seu funcionamento, sem a necessidade de equipamento de voltagem para a produção das fibras (MEDEIROS et al, 2009).

As nanofibras possuem diversas possibilidades de aplicações, as quais incluem dispositivos de filtração, sensores, têxteis, liberação controlada, além de aplicações biomédicas

na engenharia de tecidos e medicina regenerativa, devido à facilidade de incorporação de fármacos, materiais naturais e partículas inorgânicas em sua estrutura (SRIDHAR et al.,2013).

Os sistemas de liberação controlada de fármacos são, em sua grande maioria, de natureza polimérica (MENDES et al.,2023; BRANDÃO, et al.,2022; NATARELLI et al.,2020). Entre os polímeros que são utilizados nesses sistemas, pode-se citar o uso dos polímeros biodegradáveis, como o Poli (Butileno Adipato Co-Tereftalato) – PBAT, que vem sendo explorado no campo devido suas propriedades de biocompatibilidade e não toxicidade (ZANELLA et al., 2021 ZEHETMEYER et al., 2017; SCHEIBEL,2017).

Uma considerável atenção vem sendo dada no sentido de produzir dispositivos de liberação controlada com incorporação de fitoterápicos. A utilização dos fitoterápicos em dispositivos de liberação controlada traz como vantagens a possibilidade de liberação do fármaco em doses controladas diretamente sobre as células-alvo em conjunto com a utilização do potencial terapêutico de diversos fitoterápicos, devido às suas propriedades antimicrobianas e antifúngicas, associado ao seu menor custo em relação às medicações tradicionais (NADERI; MATIN; BAHRAMI, 2011; GOYAL, A., et al. 2011).

Um dos fitoterápicos de grande importância utilizados no mundo é o óleo de canela, oriundo de diferentes espécies do gênero *cinnamomum* (*Lauraceae*). As propriedades como atividades antioxidante, antimicrobiana, antidiabética e anti-inflamatória do óleo de canela são muito conhecidas. (WICKENBERG et al., 2014). Estudos apresentaram que o óleo essencial desta planta exerce forte atividade antimicrobiana, inibindo o crescimento de bactérias Gram positivas, Gram negativas, leveduras e fungos filamentosos (OLIVEIRA, 2017).

Estudos mostram que a incorporação de formulações à base de óleo essencial em sistemas de liberação nanométricos é capaz de diminuir a volatilidade, melhorar a estabilidade química, a solubilidade em água, além de manter a eficácia terapêutica destes compostos (MENDES et al.,2023; BRANDÃO, et al.,2022; NEPOMUCENO et al., 2018)

Com base na literatura, percebeu-se que o PLA vem sendo muito bem explorado em vários trabalhos na produção de nanofibras por SBS, com incorporação de fármacos, princípios ativos e/ou óleos essenciais, e foi encontrado apenas dois trabalhos recentes que estudaram a obtenção de fibras de PBAT por SBS, um em combinação com outro polímero, PVP (FREIRE et al., 2022) e o outro estudou o PBAT com a adição de zinco (NATARELLI et al., 2020). Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi produzir e caracterizar mantas de fibras de PBAT

com e sem a incorporação de óleo de canela (*Cinnamomum cassia*), produzidas através da técnica Solution Blow Spinning (SBS), assim como verificar a sua atividade antimicrobiana.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O presente trabalho visa a produção e caracterização de mantas poliméricas do polímero PBAT, com a incorporação de óleo essencial de canela (*Cinnamomum cassia*) produzidas pela técnica da fiação por sopro em solução – SBS, e análise *in vitro* da atividade antimicrobiana.

1.1.2 Objetivos específicos

- Produzir mantas poliméricas de PBAT, a partir várias soluções com concentrações distintas do polímero, a fim de definir qual a melhor concentração para estudo;
- Produzir mantas poliméricas de PBAT com a incorporação do óleo essencial de canela;
- Caracterizar as propriedades morfológicas, térmicas, difratométricas e espectroscópicas das mantas produzidas.
- Avaliar a atividade antimicrobiana do óleo essencial de canela e das mantas produzidas contra os microrganismos *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 NANOFIBRAS POLIMÉRICAS

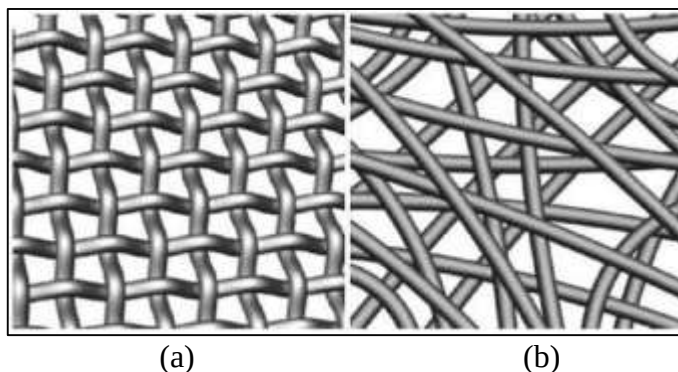
As nanofibras poliméricas destacam-se por ser uma classe importante dos nanomateriais, que vem atraindo cada vez mais atenção (ZHANG et al., 2005). Dentro da conotação das nanotecnologias e materiais nanoestruturados, uma nanofibra geralmente refere-se a uma fibra com um diâmetro inferior a 100 nanômetros (1 a 100 nm).

Essas nanofibras têm atraído grande interesse devido às suas propriedades particulares como diâmetros pequenos, comprimentos longos, presença ou não de poros e por suas estruturas contínuas e flexíveis. A porcentagem de cadeias moleculares poliméricas que estão expostas na superfície da fibra pode ser estimada aproximadamente como sendo de $100\pi d/D$, em que d e D representam respectivamente os diâmetros das cadeias poliméricas e das fibras. Isto significa, que a redução do diâmetro da fibra eleva a superfície exposta, mudando características específicas como solubilidade aquosa, biocompatibilidade e biorreconhecimento celular (ZHANG et al., 2005).

O tamanho das fibras poliméricas é muito dependente de algumas características intrínsecas do polímero em questão, como por exemplo a sua massa molar, além do método utilizado para sua obtenção. Quando essas fibras possuem diâmetros nanométricos, passam a ser consideradas nanofibras. (HUANG et al., 2003; SILVA et al., 2015). A partir da união dessas fibras é possível produzir uma manta não tecida (*nonwoen*), com grande área superficial resultante da estrutura de fibras com poros entre elas (REWALD, 2006).

De acordo com a norma NBR-13370, mantas não tecidas ou também conhecidas como *nonwoven*, são estruturas planas, flexíveis e porosas, constituídas de fibras ou filamentos, obtidas na forma de mantas ou véus, orientados direcionalmente ou ao acaso. As mantas não tecidas são altamente porosas, possuindo muitos vazios interconectados. Devido ao tamanho de poros muito pequeno e à elevada proporção entre área de superfície e volume, essas mantas de nanofibras têm sido utilizadas na área médica como arcabouços (*scaffolds*) para liberação controlada de fármaco, como curativo para regeneração dérmica e para produtos não médicos como sensores, filtros e vestuário (ZHANG et al., 2005; GUERRINI, BRANCIFORT, BRETAS, 2006). A Figura 1, compara a representação de um tecido (a) constituído de espaços vazios de tamanho regular entre as fibras, e de um não tecido (b) com espaços vazios interconectados e sem grande regularidade entre as fibras (BURGER; HSIAO; CHU, 2006).

Figura 1 – Comparação entre estruturas de tecidos e não tecidos: (a) tecidos, com espaços vazios de tamanho regular entre as fibras e (b) não tecidos, com espaços vazios interconectados e sem grande regularidade entre as fibras.



Fonte: Adaptado de Burger; Hsiao; Chu (2006).

A combinação dessas nanofibras em mantas ou tecidos forma estruturas com potencial aplicação em diversas áreas, tais como filtros, componentes de reforço em nanocompósitos, sensores óticos eletrônicos, matriz para a imobilização de catalisadores, catalisadores para células a combustível. Na área médica como liberação controlada de fármacos e fitoterápicos, curativo para a regeneração da pele, dentre outras. Na engenharia de tecidos, pode unir a tecnologia dos materiais nanométricos, com aplicações biológicas, que podem ser capazes de reparar ou substituir a função de um determinado tecido (CHAHAL; KUMAR; HUSSIAN, 2019; PAUL; ROBESON, 2008)

Na aplicação para a liberação controlada, quando comparadas com o encapsulamento de fármacos convencionais, a incorporação de fármacos em nanofibras poliméricas surgem com diversas melhorias, proporcionando o aumento da taxa de dissolução do fármaco com o aumento da área superficial da droga no material, facilitando a administração, reduzindo os impactos negativos e apresentando-se como um veículo fisiologicamente aceitável (ZHANG et al., 2005).

Juntamente com a crescente aplicação das nanofibras, faz-se necessário o desenvolvimento de tecnologias de ponta para sua produção em escala. As técnicas tradicionais para produção de fibras incluem: sopro por fusão (*melt blowing*), fiação por fusão (*melt spinning*) e a eletrofiação (*electrospinning*) (MEDEIROS et al., 2009, ELLISON et al., 2007).

Na técnica sopro por fusão (*melt blowing*), o polímero fundido é arrastado com auxílio de um jato de ar quente em alta velocidade e forçado a passar por orifícios extremamente pequenos presentes em um, gerando fibras com cerca de 2 μm . Já a técnica fiação por fusão

(*melt spinning*), consiste na extrusão de um polímero fundido, resfriado e coletado com o auxílio de uma bobina em movimento giratório, permitindo a produção de cadeias altamente orientadas, resultando em fibras fortes que podem ser produzidas em taxa rápida, porém, com diâmetro geralmente superior a 10µm (ELLISON et al.,2007; ELING; GOGOLEWSKI; PENNINGS,1982)

No que se refere, a técnica de eletrofiação, redescoberta na década de 90, ela é capaz de produzir fibras com diâmetros submicrométricos e nanométricos, através de forças eletrostáticas aplicadas a uma solução polimérica, despertou o interesse de diversos autores. É considerada uma técnica eficiente na obtenção de fibras, permitindo a utilização de uma vasta gama de materiais poliméricos, naturais e sintéticos (BHARDWAJ; KUNDU, 2010; RENEKER et al.,2000)

As nanofibras poliméricas são comumente obtidas pelo método de eletrofiação, o qual utiliza altas voltagens e produz um volume pequeno de nanofibras, tornando-o um método medeioroscaro para a indústria. Um dos métodos, que vem sendo cada vez mais utilizado para obtenção de nanofibras é a fiação por *Solution Blow Spinning* (SBS), que segue o mesmo arranjo da eletrofiação, mas não utiliza voltagem e permite produzir em escala comercial, tornando-se mais viável para a indústria (SILVA et al., 2015).

2.2 FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO

Medeiros et al., (2009), empregando elementos conceituais de eletrofiação e sopro por fusão (*melt blowing*), desenvolveram a técnica conhecida como Fiação por sopro em solução ou *Solution Blow Spinning* (SBS), para a produção de fibras com diâmetro variando na faixa entre poucos nanômetros a alguns micrômetros. O processo utiliza uma matriz de fiação composta por bicos concêntricos, que permitem a produção de nanofibras de polímeros de modo similar à eletrofiação, porém as forças elétricas são substituídas pelas forças aerodinâmicas usando apenas um gás pressurizado, semelhante à técnica *melt blowing* (OLIVEIRA et al., 2011; MEDEIROS et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2011). O princípio que governa a síntese são as forças de arraste aerodinâmicas para formação das fibras.

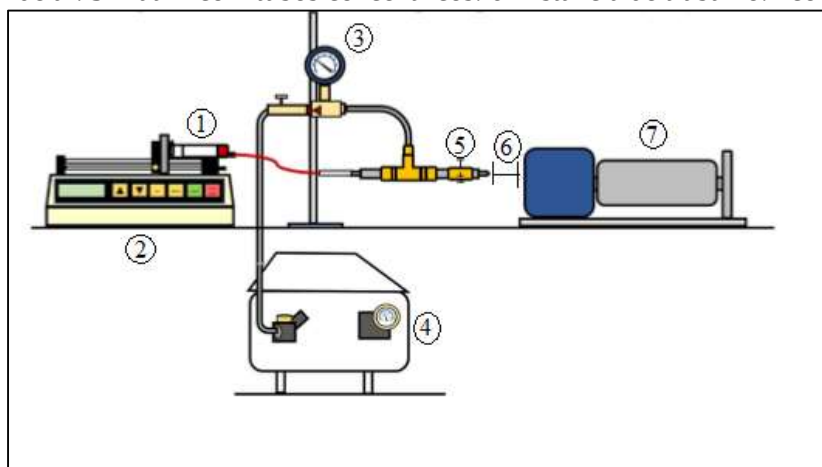
Este processo, compete com a eletrofiação com as vantagens de não precisar de equipamentos de alta voltagem, poder utilizar solventes de quaisquer constantes dielétricas, ser

mais produtiva pela velocidade de fiação e volume de fibras, devido ao aumento da taxa de injeção da solução polimérica (MEDEIROS et al., 2009).

A simplicidade da configuração do sistema SBS é outra vantagem dessa tecnologia de fabricação de nanofibras. Essa vantagem, torna essa tecnologia promissora para a fabricação de nanofibras em escala industrial e com menor custo quando comparada ao método de eletrofiação (DADOL et al., 2020).

O SBS consiste em um aparato composto por uma seringa, uma bomba de injeção para controlar a taxa de injeção das soluções, uma fonte de gás comprimido (compressor de gás ou cilindro de gás, que pode ser nitrogênio, argônio ou simplesmente ar comprimido), um regulador de pressão (manômetro), uma matriz de fiação de tubos concêntricos e um coletor com velocidade de rotação controlável, como esquematizado na Figura 2 (MEDEIROS et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2011).

Figura 2 – Configuração do sistema de SBS: 1 Seringa. 2 Bomba injetora. 3 Manômetro. 4 Compressor de ar. 5 Matriz com tubos concêntricos. 6 Distância de trabalho. 7coletor.



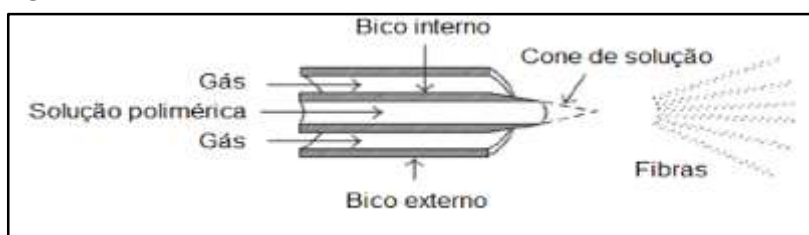
Fonte: Adaptado de Dias (2016).

Essa tecnologia produz nano e microfibras a partir de uma solução polimérica por meio do uso de gás pressurizado. As nanofibras geradas são formadas a partir de fluxos paralelos da solução de polímero e gás pressurizado, os quais são soprados através de um tubo de câmaras concêntricas (DADOL et al., 2020). Nesse caso, a solução polimérica é forçada através do tubo interno da câmara concêntrica, numa determinada taxa constante, resultando na formação de uma gota em sua ponta, que é estendida pelo jato de ar oriundo do tubo externo (Figura 3). Quando a tensão superficial do líquido é superada, a gota é deformada até adquirir o formato de um cone. A partir daí, quando a pressão de ar crítica é excedida, o jato irrompe resultando no alongamento da solução de polímero que é acelerado até o coletor. Nesse trajeto, as correntes

de polímeros alongados, rapidamente se transformam em fibras à medida que o solvente evapora e se depositam umas sobre as outras em um coletor.

A Figura 3 ilustra o detalhe do sistema de tubos concêntricos utilizados na fiação por SBS (DADOL et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2012).

Figura 3 – Detalhe do sistema de tubos concêntricos utilizados na fiação por SBS.



Fonte: Oliveira et al. (2013).

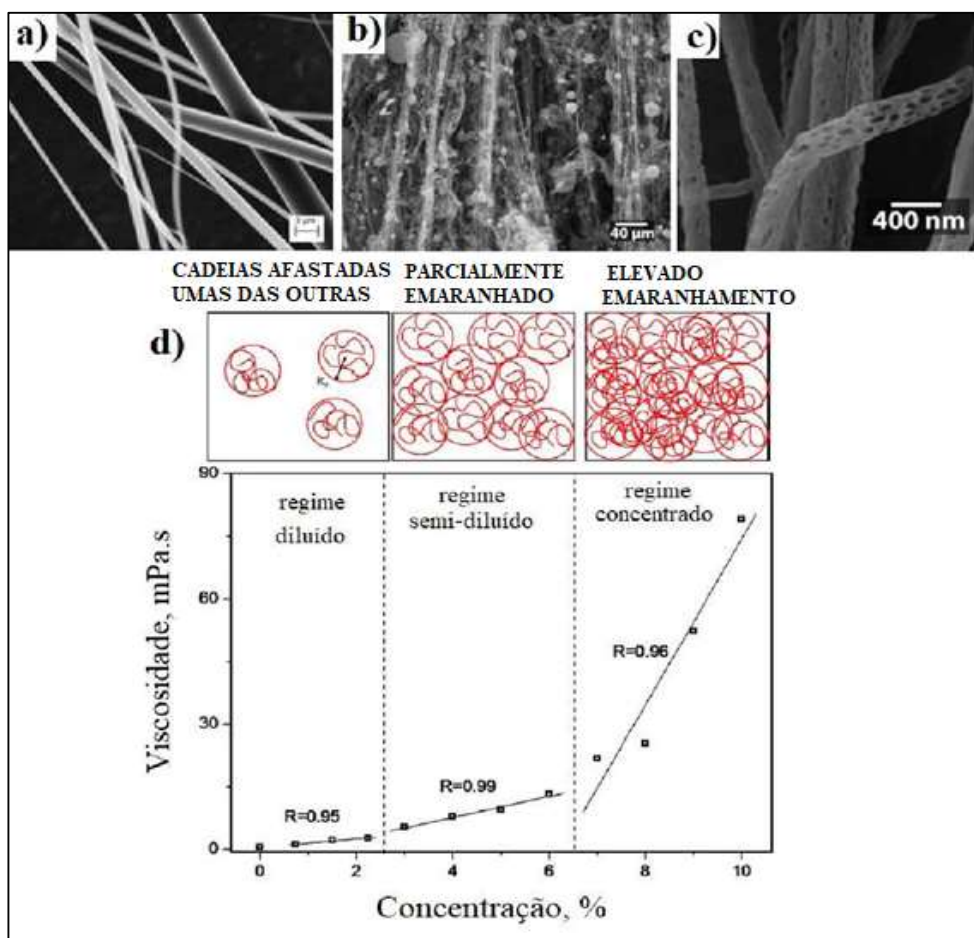
Outras denominações vêm sendo dadas ao SBS, como o Solution Blowing (SINHARAY et al. 2012; ZHUANG et al., 2012) e Gas Jet (BENAVIDE; JANA; RENEKER; 2013; SHANG; BENAVIDES; JANA; 2014), quando existe a utilização de forças aerodinâmicas na produção de micro e nanofibras, em substituição às forças elétricas.

Variações nos parâmetros durante o processo de fiação por SBS podem interferir na morfologia e diâmetro finais da fibra, os quais podem ser classificados em: parâmetros de processo, como a taxa de injeção da solução polimérica, fluxo de ar utilizado, distância de trabalho (ponta do tubo interno até o coletor), distância de protrusão do tubo interno em relação ao externo, atmosfera usada e tipo de coletor; e parâmetros da solução, como interação polímero-solvente, tipo de polímero e sua concentração, viscosidade, tensão superficial e taxa de evaporação de solvente, além dos fatores ambientais que também interferem na geração das fibras, como temperatura e umidade (MEDEIROS et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2012). Sendo assim, a geração bem-sucedida de fibras depende do ajuste desses parâmetros, conforme serão descritos a seguir.

Na Figura 4 estão apresentadas possíveis morfologias obtidas a partir do processo SBS (Figuras 4a, b e c) decorrentes de variações na concentração do polímero em solução e na respectiva viscosidade do meio (Figura 4d). Em elevadas concentrações (regime concentrado) ocorre elevado nível de emaranhamento entre as cadeias poliméricas, levando ao aumento da viscosidade do meio e consequente aumento do diâmetro das fibras (Figura 4a). Para soluções menos concentradas, obtém-se morfologias com contas (*beads*) (Figura 4b) (COSTA et al., 2012, SRINIVASAN et al., 2011), referente ao regime semi-diluído em que as cadeias

poliméricas estão parcialmente emaranhadas. Filmes podem ser obtidos quando a evaporação do solvente não é completa (DARISTOTLE et al., 2016) e isto geralmente acontece no regime diluído, devido as cadeias poliméricas estarem afastadas umas das outras (Figura 4d). Por fim, fibras porosas (Figura 4c) são possíveis utilizando diferentes atmosferas (MEDEIROS et al., 2016), níveis de umidade ou temperatura (LIU et al., 2017).

Figura 4 – Possíveis morfologias de fibras (a) lisas, (b) com beads, (c) porosas e (d) tipos de regime em soluções poliméricas.



Fonte: Adaptado de Bonan et al. (2017), Gupta et al. (2005), Medeiros et al. (2016) e Oliveira et al. (2011).

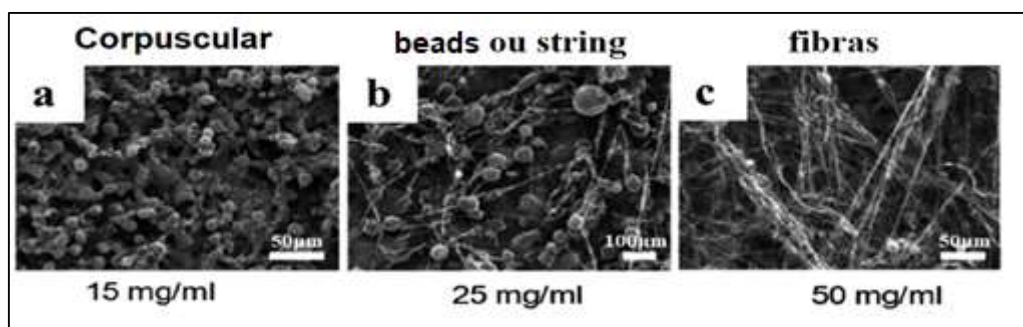
Oliveira e colaboradores, em seus estudos sobre a variação de parâmetros do SBS para a fiação de fibras de poli (ácido láctico), PDLLA, comprovaram que o aumento da viscosidade da solução favorece a formação de fibras emaranhadas e ramificadas (OLIVEIRA et al, 2011). Em outro trabalho com PDLLA, eles avaliaram o efeito do tipo de solvente e da concentração da solução na morfologia das fibras obtidas por SBS, concluindo que a mudança de solvente e concentração afeta a miscibilidade do meio, sua viscosidade, a taxa de evaporação do solvente

e até a cristalinidade do polímero, devido ao emaranhamento ineficiente do polímero por causa de sua concentração levando a formação de *beads* (contas) (OLIVEIRA et al., 2014).

A concentração de sobreposição, c^* , definida como sendo o ponto crítico em que ocorre o emaranhamento de polímero, é outro parâmetro importante para a morfologia das fibras. Representando o ponto crítico, em que ocorre o emaranhamento significativo de polímero, de maneira que o jato de polímero se torne estável, superando as forças da inércia, levando à formação de fibras em vez de contas (BEHRENS et al., 2014)

Estudos com relação aos efeitos da massa molecular e da concentração do poli (metacrilato de metila) (PMMA) na formação e morfologia das fibras foram realizados por Srinivasan e colaboradores (2011). Os autores confirmaram o papel decisivo que a concentração de sobreposição desempenha na formação de fibras, mostrando que o SBS forma fibras acima da concentração de sobreposição c^* ($c > c^*$) (Figura 5c), *beads* ou *string* ("contas na cadeia") próximo de c^* ($c \sim c^*$) (fig 5b) e morfologias corpusculares abaixo de c^* ($c < c^*$) (fig 5a). Este estudo mostrou que a concentração crítica (c^*) apresenta uma boa estimativa para a formação de microestruturas fibrosas. Para polímeros com massas moleculares muito elevadas, é possível obter fibras mesmo em soluções diluídas ($c < c^*$), devido à viscosidade elevada da solução diluída (SRINIVASAN et al., 2011; BEHRENS et al., 2014).

Figura 5 – Imagens SEM de fibras de PMMA para diferentes concentrações de PMMA em solução: (a) 15, (b) 25, e (c) 50 mg/ml.



Fonte: Adaptado de Srinivasan et al. (2011).

O aumento na taxa de injeção da solução é responsável pela elevação do diâmetro das fibras e sua distribuição. Este parâmetro no valor ideal promove a formação de um cone estável de solução na saída do bico interno em associação com a pressão de gás e distância de protrusão entre os bicos (área anelar de vazão de gás) (OLIVEIRA et al., 2011).

Com uma taxa de injeção adequada, uma redução no tamanho e no diâmetro da fibra é esperada, pois quando a taxa de alimentação é equivalente à taxa na qual o jato leva a solução para fora, a forma cônica na saída do bocal permanece estável. Elevadas taxas de alimentação podem ocasionar a obstrução do bocal, devido a formação de uma gota pendente que se acumula na ponta e começa a solidificar, bloqueando o bocal. A instabilidade do jato acontece quando a solução é arrastada para o coletor de forma mais rápida do que a taxa de alimentação. Taxas mais elevadas ampliariam naturalmente a produtividade de fibras, pelo menos nos casos em que não ocorreria a obstrução do bocal. O valor ótimo da taxa de alimentação é consideravelmente afetado pela viscosidade da solução, a qual depende do peso molecular e da concentração de polímero (OLIVEIRA et al., 2011).

Em relação a pressão, em altas pressões de gás a taxa de evaporação do solvente é aumentada, reduzindo consequentemente o diâmetro da fibra, produzindo uma distribuição de diâmetro de fibra mais estreita (BEHRENS et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2011; ZHANG et al., 2009). Já a redução da pressão, aumenta o diâmetro da fibra e sua distribuição de diâmetros, pois não há alongamento suficiente e, consequentemente, fibras mais espessas são formadas e, quando a pressão é excessivamente alta, outros efeitos ocorrem, tais como a instabilidade do jato ocasionada pela turbulência na saída do bocal. (OLIVEIRA et al., 2011).

A escolha do solvente que será empregado para dissolver um polímero é de suma importância, devido ao fato de que cada solvente interage de forma diferente com o polímero. Alguns solventes dissolvem completamente um polímero, enquanto outros dissolvem parcialmente ou incham o polímero (OLIVEIRA et al., 2014).

Um bom solvente significa que as interações entre o solvente e o polímero são adequadas a ponto de que o novelo polimérico se estenda. O solvente deve ser, de fato, compatível com o soluto e com o polímero. No processo de SBS um solvente volátil deve ser selecionado. Se o solvente não se volatilizar suficientemente rápido até chegar ao coletor, a fibra terá dificuldade para secar, e pode dissolver-se novamente. (ZHANG et al., 2009). A evaporação incompleta do solvente antes de alcançar o coletor, além de poder diminuir o poder de estiramento das fibras, pode fazer com que haja a formação de filmes contínuos ou regiões não fibrosas, ao invés de mantas não-tecidas (OLIVEIRA et al., 2017).

A distância de trabalho, a qual é definida como sendo a distância entre o dispositivo de fiação e o coletor, é outro parâmetro relevante para controlar o diâmetro das fibras. Seu efeito

está no tempo de alongamento do jato e na evaporação do solvente. Uma maior distância de trabalho permite maior alongamento das fibras e melhor dissipação do solvente, o que significa menores diâmetros das fibras. Uma distância de trabalho mais curta resultaria em alongamento insuficiente e fraca evaporação do solvente, formando fibras com diâmetros maiores e a presença de grânulos ou filmes úmidos na morfologia da fibra (LI et al., 2017; POLAT et al., 2016).

Assim, aumentar a distância de trabalho é benéfico para solventes com uma taxa de evaporação mais lenta (OLIVEIRA et al., 2014) mas apenas até um comprimento que não faça com que as fibras sejam sopradas para fora da faixa do coletor (LI et al., 2017). A faixa de trabalho eficaz estende-se desde a distância mínima exigida para as fibras secarem antes da coleta até uma distância máxima que impede a perda excessiva das fibras lançadas (PARIZE et al., 2016).

Oliveira et al. (2011), avaliaram a influência dos parâmetros como taxa de injeção do polímero, concentração da solução polimérica e pressão de ar utilizadas sobre a morfologia final de fibras de PLA obtidas a partir do SBS. Os resultados mostraram que, de maneira geral, o aumento do diâmetro das fibras teve relação com o aumento da concentração do polímero e da taxa de injeção, bem como com a redução da pressão de ar utilizada. A concentração da solução polimérica utilizada exerceu importante papel na morfologia das fibras, onde baixas concentrações facilitaram a formação de fibras com *beads*.

No processo SBS, as fibras obtidas podem ser depositadas aleatoriamente em um coletor estacionário ou rotativo coberto com um polímero ou substrato de alumínio. O coletor age no controle de alinhamento de fibra. O coletor pode ser equipado com um soprador de vácuo para melhorar a adesão das fibras e a evaporação do solvente (XING; WANG; LI; 2008; SETT; STEPHANSEN; YARIN; 2016; ZHUANG et al., 2013). A aplicação de calor durante o SBS melhora a secagem e a capacidade de fiação das fibras, o ar aquecido também pode ser usado para facilitar uma melhor evaporação do solvente. Além do aquecimento, o resfriamento também pode ser aplicado para permitir que as nanofibras desenvolvam estruturas porosas, quando desejado (DADOL et al., 2020).

Em relação aos fatores ambientais, a temperatura e umidade do ambiente também afetam as propriedades de volatilização do solvente, em particular no caso de sistemas de polímeros solúveis em água (SONG; LI; WU, 2020). A maioria dos dispositivos de fiação por

sopro opera com fluxos de polímero à temperatura ambiente. No entanto, a temperatura do fluxo do polímero pode ser aumentada para reduzir a viscosidade da solução de polimérica ou aumentar a solubilidade do polímero (SANTOS et al., 2016).

2.2.1 Nanofibras poliméricas produzidas Sotion Blow Spinning –SBS

Diversos estudos foram relatados na literatura sobre a produção de nanofibras por fiação por sopro em solução, inclusive em comparação com a técnica de eletrofiação.

Mendes et al. (2023), produziram por SBS mantas de nanofibras de poli (ácido láctico) e poli (etileno glicol), PLA/PEG, incorporados com óleo essencial de hortelã-pimenta (PO), para aplicação em embalagens. A análise de MEV mostrou uma morfologia cilíndrica e entrelaçada para PLA/PEG/PO e um aumento significativo no diâmetro das nanofibras com o aumento do teor de PO. Todas as nanofibras apresentaram alta estabilidade térmica. A adição de PO levou à obtenção de nanofibras hidrofóbicas, aumentando o ângulo de contato da água e diminuindo a permeabilidade ao vapor de água. Embora as nanofibras não tenham apresentado propriedades antibacterianas avaliadas contra *Staphylococcus aureus*, elas efetivamente estenderam a vida útil dos morangos aos 25°C, evidenciando a liberação da PO ao longo do tempo.

Freire et al. (2022), produziram por SBS nanofibras de mistura de poli (butileno-adipato-co-tereftalato) (PBAT) e poli(vinilpirrolidona) (PVP) e estudaram o efeito dos parâmetros do processo em sua formação. A concentração de PVP e a distância de trabalho tiveram um efeito significativo na produção de nanofibras. As mantas nanofibrosas apresentaram diâmetro médio variando de 164 a 656 nm. Uma maior concentração de PVP e uma menor distância de trabalho resultaram em menor diâmetro médio da fibra. Além disso, a difração de raios X, revelou um aumento no grau de cristalinidade do PBAT nanofibroso devido ao maior grau de empacotamento entre as moléculas do polímero. No entanto, a adição de PVP à matriz polimérica foi associada a uma redução no grau de cristalinidade da manta nanofibrosa.

Brandão et al. (2022a), produziram mantas de PLA encapsuladas com óleos essenciais de colônia (*Alpinia speciosa*) e capim limão (*Cymbopogon flexuosus*), para serem utilizadas como método alternativo para o controle de fungos e micotoxinas. A análise de MEV mostrou que a adição de óleos essenciais causou um aumento no diâmetro das nanofibras. As espectroscopias no infravermelho indicaram a presença de óleos essenciais nas nanofibras de

PLA. As curvas de calorimetria exploratória diferencial também indicaram a existência de interações entre os óleos essenciais e macromoléculas poliméricas através de sua ação plastificante. O caráter hidrofóbico das nanofibras foi revelado pela técnica do ângulo de contato. Um efeito antifúngico foi observado nas mantas fiadas.

Natarelli et al. (2020), produziram sistemas de entrega de micronutrientes compostos de nanofibras de poli (butileno adipato-co- tereftalato) (PBAT) carregados com Zn preparados por SBS. Os resultados de MEV mostraram que foram produzidas nanofibras de PBAT com diâmetros variando de 306 ± 150 a 380 ± 169 nm. A adição de zinco reduziu tanto a cristalinidade quanto as propriedades térmicas das nanofibras. Os resultados demonstraram que as nanofibras de PBAT fiadas liberaram Zn lentamente para o solo de forma controlada.

Miranda et al. (2019), produziram nanofibras de poliestireno (PS) usando tolueno e óleo de laranja (solvente verde) como solventes. Os resultados mostraram que as nanofibras fiadas a partir de soluções de óleo de laranja tinham diâmetros médios de 306 ± 74 nm em oposição a 441 ± 110 nm para o tolueno. Além disso, quando comparado com fibras fiadas a partir de soluções de tolueno, o óleo de laranja produziu fibras mais flexíveis com ângulos de contato ligeiramente menores e melhores propriedades antimicrobianas devido à presença de óleo residual. As nanofibras contendo óleo de laranja residual apresentaram propriedades antimicrobianas inibindo o crescimento do fungo *A. alternata*.

Liu et al. (2018a), produziram nanofibras de gelatina de pele de peixe, incorporadas com cinamaldeído, pela técnica SBS. A perda de cinamaldeído foi observada durante o processo de fiação por sopro de solução e o cinamaldeído foi localizado principalmente na superfície das nanofibras resultantes. Todas as nanofibras mostraram atividade antibacteriana pelas técnicas de disco-difusão e liberação de vapor contra *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium* e *Listeria monocytogenes*. As zonas de inibição aumentaram à medida que a proporção de cinamaldeído aumentou.

No mesmo ano, Liu et al. (2018b) produziram nanofibras de gelatina de pele-de-peixe, incorporadas com carvacrol, por SBS. Todas as nanofibras de carvacrol-FSG mostraram efeitos inibidores contra o crescimento de *Escherichia coli*, *Salmonella enterica* e *Listeria monocytogenes*. Além disso, as nanofibras com menores proporções de carvacrol mostraram maiores zonas de inibição para *E. coli* e *L. monocytogenes*.

Bonan et al. (2015), produziram membranas PLA/PVP fiadas em SBS com óleo de Copaíba (*Copaifera sp.*). Quantidades crescentes de PVP no PLA resultaram em um diâmetro crescente de 172 a 466 nm em média. A adição de óleo de Copaíba de 20% em peso em todas as amostras aumentou ainda mais o tamanho do diâmetro da membrana. Todas as composições avaliadas foram capazes de produzir fibras contínuas e lisas. A adição de PVP aumentou o diâmetro da fibra e diminuiu o ângulo de contato da água com a superfície, que se tornou mais hidrofílica. Os testes de liberação controlada do óleo de copaíba demonstraram uma maior taxa de liberação em fibras contendo PVP. As fibras contendo maiores quantidades de PVP tiveram maior ação antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus*.

Souza et al. (2015), produziram nanofibras de PLA com linalol encapsulado em três concentrações (10, 15 e 20% em peso), por eletrofiação e por sopro de solução (SBS). Os resultados mostraram que os diâmetros médios das nanofibras obtidas por eletrofiação e por SBS foram semelhantes, variando de 176 a 240 nm. O linalol comportou-se como um plastificante para o PLA, diminuindo a temperatura de transição vítrea (Tg), temperatura de fusão (Tm) e a temperatura de cristalização (Tc) do PLA. O tempo necessário para liberar 50% de linalol (t1/2) diminuiu com o aumento da concentração de linalol.

Martins (2015), produziu micro e nanofibras de PLA, com e sem a incorporação de diferentes concentrações do óleo essencial extraído da candeia (*Eremanthus erythropappus*) e de seu principal fitoconstituente, o α - bisabolol por SBS, usando dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente. A adição do óleo de candeia e do α - bisabolol gerou aumento dos diâmetros das fibras, bem como de sua distribuição. As análises cristalográficas mostraram a natureza semicristalina do PLA. Em relação às propriedades físico-químicas, não houve diferença em encapsular o óleo de candeia ou o α -bisabolol em nanofibras de PLA.

Oliveira et al. (2013), avaliaram mantas de nanofibras de poli (ácido láctico) (PLA), poli (óxido de etileno) (PEO), e poli (ϵ -caprolactona) (PCL) preparadas por SBS e eletrofiação, a fim de comparar a estrutura cristalina e a morfologia das fibras desenvolvidas por ambos os processos. A análise por MEV mostrou que tanto as fibras produzidas por SBS quanto por eletrofiação tinham morfologia similares. As análises por FTIR confirmaram a ausência de solventes residuais e bandas de infravermelhos características de PLA, PCL e PEO nas fibras produzidas. Os padrões de difração de raios X das mantas revelaram algumas diferenças em relação aos mecanismos de formação de fibras desenvolvidas por cada processo. Ao comparar

SBS e eletrofiação, os autores verificaram que a morfologia e as propriedades físicas das fibras dependiam tanto da técnica de fiação quanto do tipo de polímero.

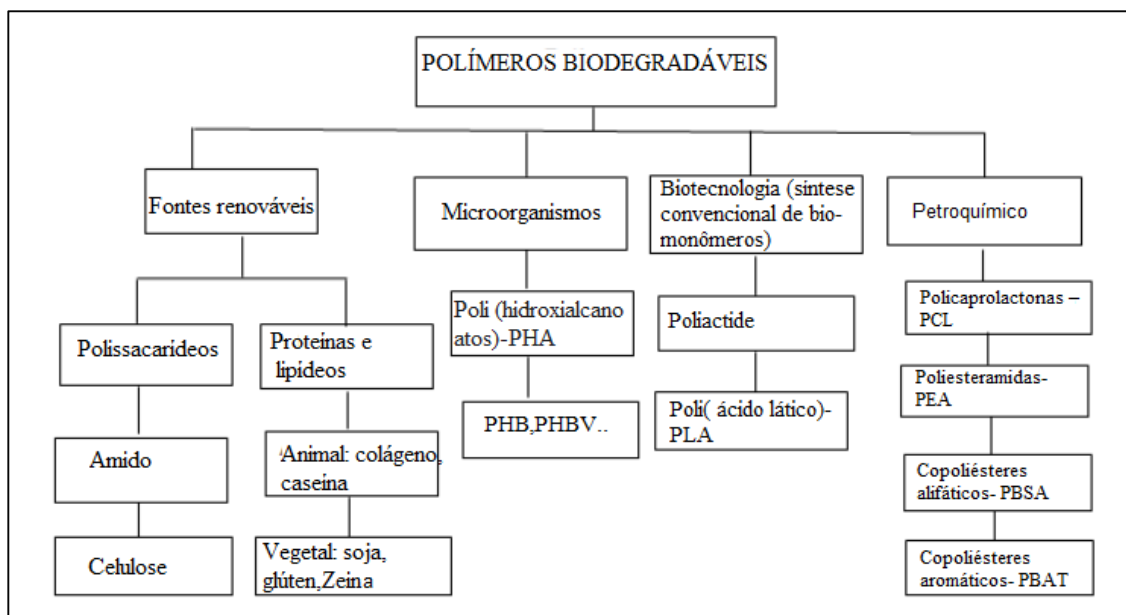
Com base na literatura, percebeu-se que o PLA vem sendo muito bem explorado em vários trabalhos na produção de nanofibras por SBS, com incorporação de fármacos, princípios ativos e/ou óleos essenciais, e foi encontrado apenas dois trabalhos recentes que estudaram a obtenção de fibras de PBAT por SBS, um em combinação com outro polímero, PVP (FREIRE et al., 2022) e o outro estudou o PBAT com a adição de zinco (NATARELLI et al., 2020). O PBAT é um copolímero de cadeia alifática/aromática que apresenta vantagens para aplicação como nanofibras por associar a biodegradabilidade dos poliésteres alifáticos às boas propriedades mecânicas e térmicas dos poliésteres aromáticos, além de ser biocompatível. No presente trabalho optou-se por estudar a produção de nanofibras por SBS do PBAT com a incorporação do óleo essencial de canela, que tem propriedades antimicrobianas.

2.3 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Trata-se de uma classe de polímeros que tem seu processo degradativo ativado por meio de síntese bioquímica enzimática ocasionada por microorganismos como bactérias, fungos e algas, no qual consomem o material polimérico como alimento transformando-o em água (H₂O), dióxido de carbono (CO₂), energia e biomassa (húmus), podendo também ser susceptíveis a degradação não enzimática como a hidrólise e a fotólise (BRITO et al, 2011).

Uma das formas de classificar os polímeros biodegradáveis é através da sua fonte de obtenção. Segundo Avérous (2008), podem ser classificados a partir de quatro fontes, como: produtos de biomassa, de micro-organismos, da biotecnologia e de produtos petroquímicos. Assim, a origem dos plásticos biodegradáveis pode ser natural ou sintética, a partir de fontes renováveis ou de fonte fóssil. Os poliésteres compõem os polímeros produzidos por três das quatro fontes citadas e são organizados em dois grupos: alifáticos e aromáticos. A figura 6 mostra a classificação dos polímeros biodegradáveis, de acordo com Avérous, 2008.

Figura 6 – Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.



Fonte: Adaptado de Avérous (2008).

Os principais polímeros biodegradáveis são os poliésteres biodegradáveis, poli (hidroxibutirato) – PHB, a poli (ϵ -caprolactona) – PCL, o poli (ácido láctico) – PLA e os copoliésteres biodegradáveis como o PBAT (WANG et al., 1998; MÜLLER, KLEEGERG e DECKWER, 2001; PELLICANO et al., 2009; FARIA et al., 2010). A biodegradabilidade é devida à presença, em sua estrutura, da ligação éster. Segundo Muller et al., (1998), os poliésteres biodegradáveis possuem algumas limitações, como o polihidroxibutirato (PHB) que possui alto custo de produção; o PLA possui boas propriedades de barreira, é rígido, porém frágil; e as poli (ϵ -caprolactonas) (PCL) possuem uma baixa temperatura de fusão baixa.

Apesar dos polímeros biodegradáveis apresentarem boas propriedades mecânicas, elas são inferiores, em algumas aplicações, aos polímeros provenientes do petróleo. Sendo assim, Bordes et al., (2009) relata que os co-poliésteres alifáticos aromáticos surgiram com o objetivo de aliar a biodegradabilidade dos poliésteres alifáticos às boas propriedades mecânicas e térmicas dos poliésteres aromáticos, como o poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT).

2.3.1 Poli (Butileno Adipato Co-Tereftalato) – PBAT

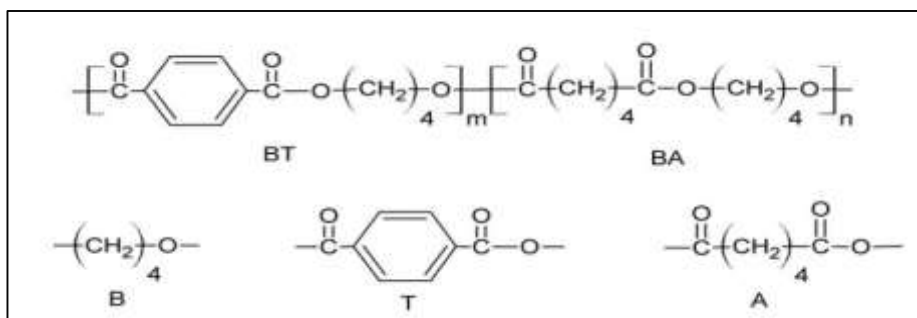
O Poli (butileno adipato co-tereftalato), ou PBAT, é um copolímero alifático e aromático desenvolvido pela BASF em 1998 sob nome comercial de Ecoflex®. Segundo a

BASF (2013), o Ecoflex ® é o primeiro plástico biodegradável e compostável certificado pela própria empresa com base fóssil. Possui ainda, excelentes propriedades para preparação de filmes por extrusão ou o para revestimentos, além de ser aprovado pela *Food and Drug Administration* (FDA), agência federal americana que controla e supervisiona a segurança nos alimentos e fármacos, tornando-o um excelente candidato para a preparação de embalagens ativas. (WITT et al, 2001, ZEHETMEYER et al, 2015).

Sua estrutura química está representada na Figura 7. A unidade repetitiva “BA” (butileno adipato) representa 57% da sua composição e a unidade repetitiva “BT” (butileno tereftalato) ocupa o resto da sua estrutura. É obtido a partir da policondensação de 1,4-butanodiol (B) com ácidos adípico (A) e tereftálico (T), em que os monômeros aromáticos contribuem para a boa estabilidade térmica e propriedades mecânicas e os monômeros alifáticos fornecem flexibilidade e boa biodegradabilidade (KIM;LEE;KIM, 2015; GUO et al.,2015) Além disso, o PBAT é flexível e possui maior alongamento na ruptura que a maioria dos polímeros biodegradáveis, tais como o poli(ácido láctico) (PLA), muito utilizado em parafusos de fixação ortopédica (BASTARRACHEA et al.,2010).

Como a maioria dos polímeros semicristalinos, as propriedades finais do PBAT são em função da sua morfologia, que por sua vez é controlada pela razão da composição entre as unidades do butileno tereftalato (BT) e as unidades do butileno adipato (BA). O PBAT contém pequenos cristais com uma ampla faixa de distribuição após a fusão, e a região cristalina é composta basicamente por unidades BT, enquanto todas as unidades BA se localizam na região amorfa (SHI; ITO; KIKUTANI, 2005; FENG et al., 2014).

Figura 7 – Estruturas do PBAT e suas unidades formadoras: BT – butileno tereftalato; BA – butileno adipato; B – 1,4 butanodiol; T – ácido tereftálico; A – ácido adípico.



Fonte: Kijchavengkul et al. (2010).

A sua temperatura de fusão é estimada na faixa de 110 a 120 °C, e é estável termicamente até 230 °C, apresentando temperaturas de processamento mais baixas, na faixa de 120-150°C. (BASF, 2013)

Poli (butileno adipato co-tereftalato), é totalmente biodegradável quando submetido ao processo de compostagem. Proveniente de fontes fósseis, deve a sua biodegradabilidade ao grupo adipato de butileno e sua estabilidade e propriedades mecânicas ao grupo tereftalato. Entretanto, devido à estrutura aleatória do copolímero, como representado na Figura 7, ele não apresenta um alto grau de cristalinidade e, conseqüentemente, possui um menor módulo e rigidez, quando comparado aos homopolímeros alifáticos ou aromáticos, como o poli (butileno adipato) e poli (tereftalato de butileno) (BASTIOLI, 2005).

De acordo com seu fabricante, o PBAT pode ser utilizado para a fabricação de filmes por sopro ou por extrusão, com destinações finais típicas sendo embalagens alimentícias, filmes para agricultura e sacolas compostáveis, com espessura mínima de 10 µm. Ele também é certificado para ter contato com alimentos pelas normas europeia e americana EU Directive 2002/72/EC e US food contact notification FCN 907, respectivamente, além de ser certificado como biodegradável e compostável pelas normas europeia, americana e japonesa, respectivamente: DIN EN 13432, ASTM D 6400 e GreenPla (BASF, 2013).

O Poli (butileno adipato co-tereftalato) possui propriedades mecânicas e características de processamento semelhante ao polietileno de baixa densidade (PEBD), o que demonstra que é possível utilizar os mesmos equipamentos de fabricação de polietileno, como por exemplo as linhas de produção de filmes (YAMAMOTO et al, 2002). Para Witt et al. (2001), este copoliéster supera algumas desvantagens apresentadas por polímeros alifáticos pois combina propriedades mecânicas com biodegradabilidade.

As propriedades de permeabilidade seletiva e facilidade de degradação do Ecoflex® são consideradas nas possibilidades de uso, principalmente onde se necessita de um plástico que após descartado possa ser compostável, resistente ao rasgo, resistente à perfuração, capaz de receber impressão. O PBAT também possui alta permeabilidade ao vapor de água, permitindo a troca adequada de oxigênio e dióxido de carbono, ajudando a prolongar a vida útil dos alimentos. Além disso, a alta permeabilidade ao vapor de água inibe o crescimento de fungos, evitando o apodrecimento e a contaminação dos alimentos e possibilita seu uso em embalagens

de alimentos (YAMAMOTO et al, 2002; MÜLLER; KLEEGERG; DECKWER, 2001; MÜLLER et al, 1998).

2.4 ÓLEOS ESSENCIAIS

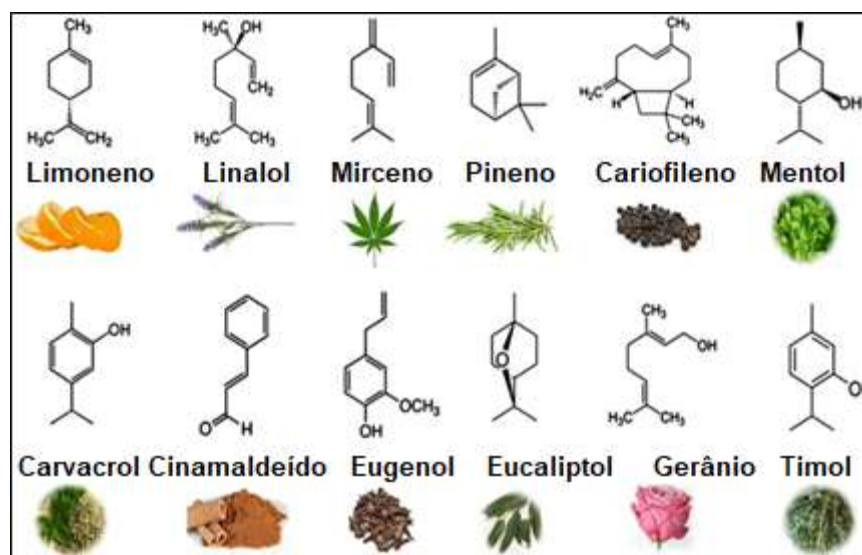
Os óleos essenciais (OEs), são líquidos voláteis extraídos de várias partes das plantas aromáticas como cascas, sementes, flores, frutas, raízes, folhas, madeira, plantas inteiras e são nomeados de acordo com a planta obtida (EL SAWI et al., 2019, KHORSHIDIAN et al., 2018, RÍOS, 2016). Os óleos essenciais podem ser extraídos por diferentes métodos, como a hidrodestilação, destilação a vapor, hidrodifusão e extração por solvente (AZIZ et al., 2018).

As características químicas dos OE variam de acordo com a fonte botânica, área geográfica, estação de produção, método de extração, condições de armazenamento e estabilidade, tornando difícil padronizar e comparar diferentes óleos essenciais (KHODAEI, et al., 2021).

As características físicas dos OEs incluem sua alta solubilidade em éter, álcool e óleos fixos e baixa solubilidade em água, que é mais densa do que os óleos (DHIFI et al., 2016, FILLY, et al., 2016). Geralmente são incolores ou ligeiramente amarelados, poucos são os óleos que apresentam coloração, como o OEs de camomila (cor azulada). Em geral, são muito instáveis, principalmente na presença de ar, luz, calor, umidade e metais. (DHIFI et al., 2016; SIMÕES et al., 2004).

No geral, os OE são compostos por vários componentes como fenóis, aldeídos, cetonas, terpenos, carboidratos, éteres e álcoois que são responsáveis por suas atividades biológicas destacadas (MISHRA, et al., 2020). Entre todos esses componentes, os terpenos são os mais predominantes. Os terpenos são os metabólitos secundários das plantas formados por unidades de isopreno e apresentam alta volatilidade. Quando modificados quimicamente, os terpenos são chamados terpenóides (WANI, et al., 2020). As estruturas químicas de alguns compostos típicos presentes em OE são mostradas na Figura 8.

Figura 8 – Compostos típicos encontrados em diversos óleos essenciais e exemplos das principais fontes dos compostos.



Fonte: Vianna et al. (2021).

A maioria dos óleos voláteis possuem alto índice de refração e são opticamente ativos, propriedades essas usadas na sua identificação e controle da qualidade. Esses líquidos voláteis podem ser caracterizados pela medição do índice de refração e sua alta atividade óptica (DHIFI et al., 2016; SIMÕES et al., 2004). De acordo com VIEIRA (2010), basicamente o índice de refração de uma substância é a relação entre a velocidade da luz no ar e sua velocidade nesta substância. Com a presença ou falta de compostos na composição dos óleos essenciais o índice de refração se altera, pois devido às características de cada fórmula química destes compostos, estes irão refletir a luz emitida de diferentes formas alterando o índice analisado.

Os óleos essenciais têm origem natural, baixa toxicidade e custo relativamente baixo, ocupando um papel importante nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética (HAC-WYDRO; FLASINSKI; ROMANCZUK; 2017; RASHEED et al., 2021; SARKIC; STAPPEN, 2018).

São amplamente usados porque exibem atividades antimicrobianas devido à presença de grupos funcionais hidrofílicos e/ou pela sua lipofilicidade (WANI, et al., 2020; VARGHESE; SIENGCHIN; PARAMESWARANPILLAI; 2020; RAUT; KARUPPAYIL, 2014; RAD; SHARIFAN; ASADI; 2018; TARIQ, et al., 2019). Esta característica facilita a penetração de compostos dos OEs através das membranas bacterianas no interior da célula, resultando em atividade inibitória (BAJPAI; BAEK; KANG; 2012; GUINOISEAU et al., 2010).

A atividade antimicrobiana dos OEs é mais dominante contra as bactérias Gram-positivas do que contra as Gram-negativas, uma vez que possuem uma parede celular mais sensível, que é composta por peptidoglicano e oferece resistência mínima à penetração da molécula hidrofóbica. A camada de peptidoglicano das bactérias Gram-negativas é mais fina e fica dentro de uma membrana externa que consiste em uma camada dupla de fosfolipídios. Esta membrana externa contém lipopolissacarídeos e evita a penetração de compostos hidrofóbicos (VARGHESE; SIENGCHIN; PARAMESWARANPILLAI; 2020).

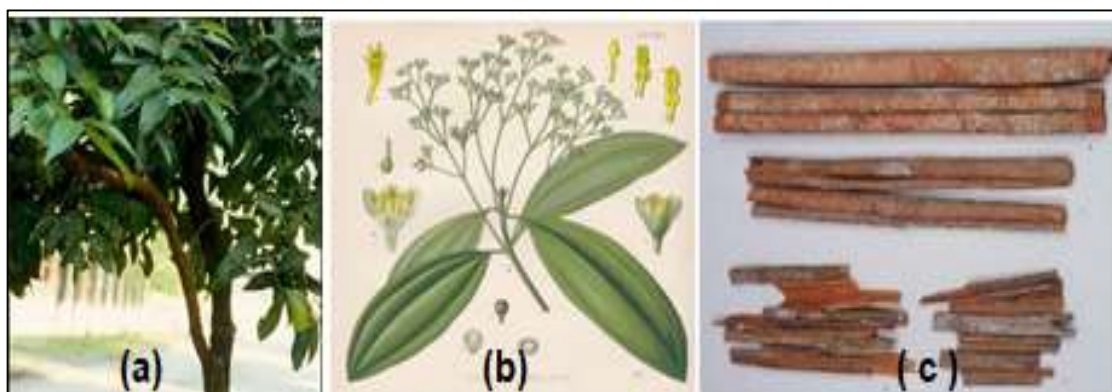
Pesquisas sobre a atividade antimicrobiana, o mecanismo de ação e o uso potencial de OE tem recebido destaque nas últimas décadas em paralelo com os avanços nas abordagens tradicionais para proteger a saúde de humanos, animais e alimentos contra a presença de microrganismos patogênicos e deteriorantes (ANDRADE et al., 2014). Acrescenta-se que o surgimento da resistência de microrganismos aos antibióticos comumente usados exigiu o desenvolvimento de novos produtos antimicrobianos (LEITE et al., 2018).

2.4.1 Óleo Essencial de Canela

Entre os óleos essenciais de origem botânica que apresentam potencial antimicrobiano estão aqueles obtidos de espécies vegetais do gênero *Cinnamomum* (*Lauraceae*), como a *Cinnamomum zeylanicum* e *Cinnamomum cassia*. O gênero *Cinnamomum* (*Lauraceae*) apresenta aproximadamente 250 espécies, dentre elas duas são de maior importância, a espécie *Cinnamomum cássia* conhecida também como *Cinnamomum aromaticum nees*, canela cássia ou canela-da-china, e a *Cinnamomum verum* (*Cinnamomum zeylanicum blume*, canela do Ceilão ou canela verdadeira) (OLIVEIRA, 2017; NABAVI et al., 2015).

Cinnamomum cassia, popularmente conhecida como “canela-da-china” (Figura 9), é uma árvore perene nativa do sul da China e amplamente cultivada no sul e leste da Ásia (LUO et al., 2013). É usada na medicina ocidental, principalmente no tratamento de diarreia, dispepsia flatulenta, cólicas, resfriados, gripe, tosse, bronquite, falta de apetite, fraqueza renal, angina artrítica, palpitações, espasmos, vômitos, úlceras gástricas, problemas digestivos, e infecções bacterianas e fúngicas da pele (CHAUDHRY E TARIQ, 2006).

Figura 9 – Aspecto geral da *Cinnamomum cassia* (a) árvore, (b) folhas, flores e frutos e (c) casca.



Fonte: Adaptado de Kuchta et al. (2021).

A canela é uma especiaria importante amplamente consumida no subcontinente indiano, bem como em várias outras partes do mundo (VIJAYAN, 2018). A casca interna seca da árvore e a casca moída são as formas comerciais da canela (RANJBARYAN, 2019). As cascas e as folhas são muito utilizadas na culinária, na fabricação de bebidas e em perfumes por suas propriedades aromáticas e condimentares (DA PAZ LIMA, 2005) e seus óleos essenciais destilados ou análogos sintéticos são usados como agentes aromatizantes e conservantes na indústria de alimentos e bebidas (ELUMALAI et al., 2009; ZHU et al., 2016).

Os componentes do óleo essencial de *Cinnamomum cassia* mais relevantes são cinamaldeído (aldeído cinâmico), eugenol e taninos, responsáveis pelas atividades antioxidante, antimicrobiana, antitumoral, antidiabética e antiinflamatória (WICKENBERG et al., 2014). Estudos apresentaram que o óleo essencial desta planta exerce forte atividade antimicrobiana, inibindo o crescimento de bactérias Gram positivas (*Staphylococcus aureus*), Gram negativas (*Salmonella typhimurium*, *Escherichia coli*, *Enterobacter aerogenes*, *Vibrio parahaemolyticus*, *Proteus vulgaris*), leveduras e fungos filamentosos (OLIVEIRA, 2017).

O cinamaldeído é um composto fenólico com propriedades antimicrobianas e anti-inflamatórias, além de aumentar os níveis de insulina no sangue exercendo uma atividade antidiabética (PONCIANO et al., 2020). Ele é o principal composto orgânico responsável pelo sabor e odor amadeirado da canela (DUARTE, 2014). Caracterizado por um líquido amarelo pálido, viscoso, que se encontra presente na casca das espécies do gênero *Cinnamomum* (cerca de 90% do óleo essencial da canela composta por cinamaldeído), um composto ligeiramente

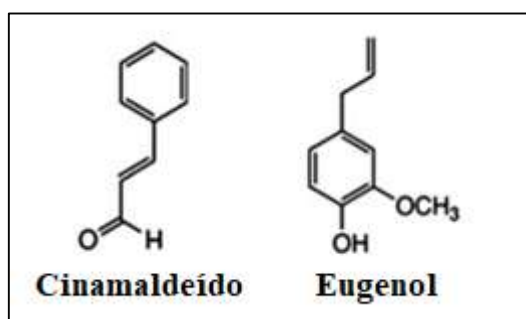
solúvel em água (KUMAR et al., 1997). A molécula consiste de um anel fenil ligada com um aldeído insaturado (ZINN *et al.*, 2015).

O cinamaldeído inibe a produção de uma enzima essencial pela bactéria e/ou causa danos à parede celular deste microrganismo. Portanto, a alta atividade antimicrobiana do óleo de canela pode ser devido à presença da grande quantidade de cinamaldeído (UNLU et al., 2010). De acordo com Firmino (2018), o (E) -cinamaldeído inibe o crescimento de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, na forma planctônica, sendo o *S. aureus* o micro-organismo mais suscetível.

Já o eugenol está presente em pouca quantidade na casca da canela, cerca de até 10%, mas na folha está presente em 60% da sua composição total e é mais comum no cravo da Índia (*Syzygium aromaticum*) (PEREIRA et al., 2007). Este composto químico encontra-se distribuído no reino vegetal como constituinte de alguns óleos essenciais e possui funções já conhecidas, como: antioxidante, antimicrobiana, carminativa, antiespasmódica, anestésica e antipirética, o que lhe confere relevante valor para as indústrias de cosméticos, alimentícias, farmacêuticas e odontológicas (DUARTE, 2014).

O eugenol apresenta atividade antibacteriana, antifúngica e antiviral interferindo na fisiologia dos microrganismos e quando em combinação com outros compostos como o cinamaldeído possui um efeito sinérgico contra vários patógenos (MARCHESE et al., 2017). O cinamaldeído e o eugenol são álcoois terpênicos cíclicos que possuem baixa solubilidade em água, a figura 10, representa as suas estruturas químicas, respectivamente.

Figura 10 – Estrutura química cinamaldeído e eugenol.



Fonte: Adaptado de Vianna et al. (2021).

2.5 SISTEMA DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE FITOTERÁPICOS.

Os óleos e extratos de plantas têm servido de base para diversas aplicações na medicina popular (NASCIMENTO et al.,2007). A atividade antimicrobiana que esses óleos e extratos vegetais possuem, vem sendo utilizado para a origem de muitas aplicações, incluindo a preservação de alimentos crus e processados (embalagens), produtos farmacêuticos (curativos) e terapias naturais (HAMMER; CARSON; RILEY,1999).

Simultaneamente aos estudos e as descobertas de novas medicações tradicionais, o interesse científico pela fitoterapia, vem cada vez mais sendo aumentado, onde a fitoterapia inclui a utilização de ervas medicinais e óleos, embora seu uso empírico seja datado de milhares de anos, principalmente em países orientais, como China, Coréia e Japão (LIANG; XIE; CHAN, 2004; LITTLE,2004).

Os medicamentos fitoterápicos têm sido amplamente utilizados, dentre outras causas, principalmente devido aos seus efeitos colaterais menores em comparação aos medicamentos modernos (KUMAR et al.2010). Em contrapartida, a maioria das drogas à base de plantas possui caráter pouco solúvel e hidrofóbico, levando a menor biodisponibilidade e à depuração sistêmica aumentada, havendo a necessidade de sua administração de maneira mais repetida ou em dose mais elevada. Além disso, apresentarem menor custo em relação aos medicamentos tradicionais (MUSTHABA, et al. 2009a). Dessa forma, vem crescendo o interesse na incorporação dos fitoterápicos em sistemas de liberação controlada de fármacos (KUMAR et al.2010; YU et al.,2012).

A utilização dos fitoterápicos em dispositivos de liberação controlada, tem como vantagens a probabilidade de liberação do fármaco em doses controladas, as quais são liberadas diretamente sobre as células-alvo em conjunto com a utilização do potencial terapêutico de diversos fitoterápicos, devido às suas propriedades antimicrobianas e antifúngicas, associado ao seu menor custo em relação às medicações tradicionais (SAEIDLOU et al.,2012 NOVAES,2013).

No que se diz respeito aos sistemas de liberação controlada em escala nanométrica, em especial nas nanopartículas (como as nanoesferas, nanocapsulas), apresentam um grande número vantagens para os medicamentos fitoterápicos, como o aumento da solubilidade que leva ao aumento da biodisponibilidade, à redução da dose; a proteção contra toxicidade,

aumento da atividade farmacológica, proteção contra a degradação física e química, entre outros (MUSTHABA et al.,2009b).

No entanto, a natureza complexa dos fitoterápicos dificulta progressos nos estudos associados aos sistemas de liberação controlada desses medicamentos, pois eles possuem, geralmente, componentes múltiplos, com diferentes propriedades físico-químicas, ou seja, sua atividade farmacológica depende não só da ação de cada composto ativo, mas também do efeito sinérgico entre eles (HAN et al.,2012). Além do mais, a maioria das drogas à base de plantas possui caráter insolúvel, levando a menor biodisponibilidade e à depuração sistêmica aumentada, havendo a necessidade de sua administração de maneira mais repetida ou em dose mais elevada (MUSTHABA et al.,2009a; MUSTHABA, et al,2009b).

Portanto, alguns dos desafios para a incorporação de fitoterápicos nesses sistemas envolvem o preparo do sistema nanométrico, avaliação de seus efeitos terapêuticos e segurança no seu uso, esclarecimento dos mecanismos envolvidos na liberação do fármaco e, por último, o estudo da farmacocinética da droga aplicada (LIU et al., 2012).

Bilia et al. (2014), propuseram, em uma revisão, que a incorporação de formulações à base de óleo essencial em sistemas de liberação nanométricos é capaz de diminuir a volatilidade, melhorar a estabilidade química, a solubilidade em água, além de manter a eficácia terapêutica. Duas categorias de nanocarreadores foram propostas: nanopartículas poliméricas, carreadores lipídicos e nano e micro-emulsões. Os autores afirmam que os nanocarreadores asseguram o manuseio mais fácil e seguro das substâncias líquidas, alterando-as em sólidos que retêm os ingredientes voláteis e disfarça o sabor, além da liberação controlada dos ingredientes ativos, reduzindo, assim, os efeitos secundários tóxicos, melhorando a biodisponibilidade e a eficácia dos óleos essenciais.

Ma et.al. (2012), produziram um sistema autoemulsionante e realizaram testes *in vitro* e *in vivo* para avaliação da liberação controlada do fitoterápico *Rhizoma Corydalis decumbentis*, que contém componentes ativos pouco solúveis em água. Observou-se que os sistemas contendo auto-emulsinante, na forma de cápsulas gelatinosas, apresentaram a liberação dos componentes ativos de forma mais rápida, em comparação aos comprimidos comerciais. A biodisponibilidade relativa das cápsulas para os componentes ativos foi de 209,7% e 133,2% em comparação à formulação comercial, confirmando seu potencial para uso para liberação de drogas cujos componentes ativos são hidrofóbicos.

Brandão et al. (2022b), produziram nanofibras de poli (ácido láctico) (PLA) contendo diferentes proporções dos óleos essenciais de manjerição (*Ocimum basilicum L.*) e alfavaca (*Ocimum gratissimum L.*) pelo método de SBS. Observou-se um aumento no diâmetro médio das nanofibras com a adição dos óleos essenciais. Os óleos essenciais atuaram como plastificante, resultando em uma redução na cristalinidade do PLA. O encapsulamento de óleos essenciais em nanofibras de PLA foi verificado por FTIR. Uma atividade antifúngica e antimicotoxigênica efetiva contra *Aspergillus ochraceus* e *Aspergillus westerdijkiae* foi observada para as nanofibras bioativas.

Nepomuceno et al. (2018), desenvolveram mantas nanofibrosas com diferentes razões PLA/PEG, incorporadas com Terpinen-4-ol, um importante fitoconstituente do óleo de melaleuca (*Melaleuca alternifolia*). Os resultados mostraram que as fibras apresentaram diâmetros médios dependentes da proporção de polímeros. O PEG atuou como um plastificante resultando em uma redução na cristalinidade do PLA. A adição de PEG leva a uma liberação mais rápida do fármaco. As esteiras fibrosas com terpinen-4-ol, mostraram uma atividade antimicrobiana eficaz contra *A. actinomycetemcomitans*.

Apesar da natureza complexa dos óleos essenciais e de outros fitoterápicos, esses estudos corroboram que, a sua utilização em sistemas de liberação controlada em escala nanométrica é promissora, visto que essa união favorece o aumento da biodisponibilidade do fitoterápico, bem como a redução da sua toxicidade, o aumento da sua atividade farmacológica e proteção contra a degradação física e química (MUSTHABA et al.,2009a; MUSTHABA et al,2009b).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Polímero

Para a produção das fibras, foi utilizado o PBAT com massa molar de $6,6 \times 10 \text{ g/mol}^{-1}$ (Ecoflex® F Mistura C1200), obtido da empresa BASF Corporation, na forma de pellets. Suas propriedades específicas estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades específicas do ecoflex® F Mistura C1200.

Propriedades	Unidade	Método / Norma	Valores
Densidade	g/cm^3	ISO 1183	1,25 – 1,27
Índice de fluidez (190°C - 2,16kg)	g/10min	ISO 1183	2,7 – 4,9
Temperatura de fusão	°C	DSC	110 - 120
Dureza Shore D	-	ISO 868	32
Transparência	%	ASTMD1300	80
Permeabilidade à O ₂	$\text{cm}^3/(\text{m}^2.\text{d}.\text{Bar})$	DIN 53380	1600
Permeabilidade ao vapor d'água	$\text{g/ (m}^2.\text{d)}$	DIN 53380	140

Fonte: Adaptado de BASF (2013).

3.1.2 Solvente

O solvente utilizado para preparo das soluções poliméricas foi o clorofórmio (CHCl_3) 99,8% P.A/ACS (estabilizado com amileno), massa molecular 119,38 g/mol, ponto de ebulição 61,2°C e densidade de 1,47 g/mL, lote 60766, da marca comercial CAAL - Casa Americana de artigos para laboratório Ltda.

3.1.3 Óleo essencial de canela

Para fornecer propriedade antimicrobiana às mantas de PBAT, foi utilizado o óleo essencial Canela-da-china (cascas), Lote LZ 0503, adquirido com 100% de pureza diretamente

da empresa Laszlo Aromaterapia LTDA, situada em Belo Horizonte-MG. A Tabela 2 representa a sua composição química de acordo com o fabricante.

Tabela 2 – Composição química quantitativa do óleo essencial de canela obtido por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS).

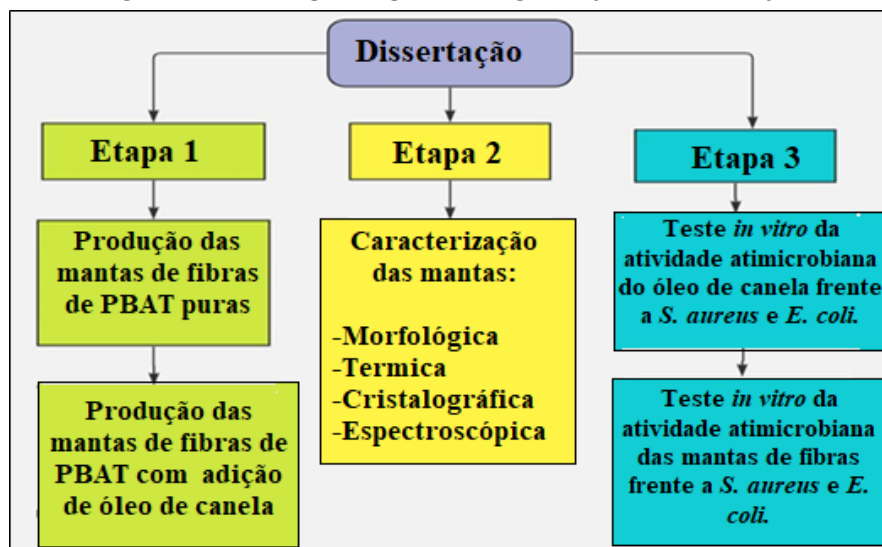
Composição química		
Pico do cromatograma	Constituinte ID	% do composto
1	α -pineno	1,2
2	Canfeno	0,4
3	p-cimeno	0,5
10	Aldeído cinâmico /cinamaldeído	83,9
12	Eugenol	0,4
14	β -cariofileno	0,2
16	Benzoato de benzila	6,8
Total identificado		93,4%
Total não identificado		6,6%

Fonte: Laszlo (2008).

3.2 MÉTODOS

A metodologia deste trabalho abordou a preparação de micro e nanofibras de PBAT, com a incorporação de óleo essencial de canela, através da técnica de fiação por sopro em solução (SBS) e sua posterior caracterização por MEV, TGA, DSC, DRX, FTIR e testes *in vitro* da atividade antimicrobiana do óleo de canela bem como das nanofibras poliméricas pelo teste de difusão em ágar. Para tanto, esse trabalho foi dividido em 3 etapas, de acordo com o fluxograma geral apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Fluxograma geral da organização da dissertação.

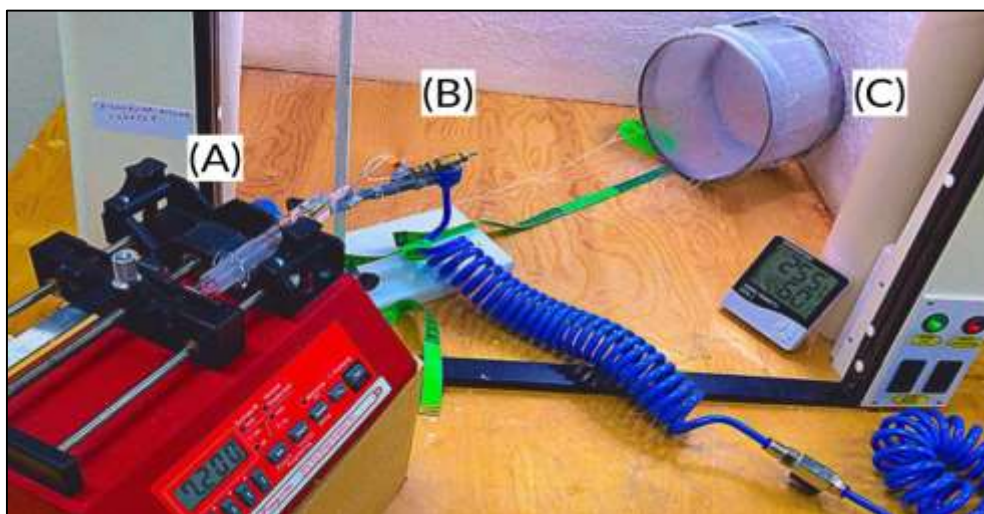


Fonte: A autora (2022).

3.2.1 Aparato para fiação por SBS

O equipamento para a fiação por sopro em solução consiste em (A) uma bomba de injeção da solução polimérica modelo AL-4000 (Aladdin SyringeTWO), (B) sistema de tubos concêntricos acoplados à fonte de ar comprimido e (C) um sistema para a coleta das fibras (Figura 12). Vale ressaltar que, o sistema de tubos concêntricos acoplados à fonte de ar comprimido e o sistema para a coleta das fibras foram mantidos dentro de uma capela fechada a fim de minimizar/neutralizar os efeitos ambientais que pudessem interferir na fiação. Para o fornecimento de ar comprimido, foi utilizado o compressor de modelo MC 10 BPO RV 60L (Chiaperini). Também se utilizou um Termo-Higrômetro para monitorar temperatura e umidade local.

Figura 12 – Aparato utilizado na fiação por sopro em solução: (A) sistema de injeção da solução polimérica, (B) sistema de tubos concêntricos acoplado a fonte de ar comprimido e (C) coletor fixo metálico.



Fonte: A autora (2022).

3.2.2 Preparação das Soluções

A escolha das concentrações de polímero para o desenvolvimento do trabalho, foi feita depois da produção de várias mantas de PBAT a partir de soluções PBAT/clorofórmio em diferentes concentrações, (8, 9, 10, 11, 12, 13, 15 e 20%), com e sem óleo de canela (20% m/m) e sua posterior caracterização morfológica, a fim de obter mantas de fibras contínuas ou entrelaçadas, de aspecto liso e cilíndrico, e isentas ou com o mínimo de contas (beads) possível. Dentre as concentrações testadas, as que proporcionaram as características desejadas foram as de 15 e 20% m/v de PBAT com e sem óleo de canela a 20% m/m.

Para a preparação das soluções em clorofórmio utilizou-se o poliéster PBAT nas devidas concentrações (15 e 20% m/v), e o óleo essencial de canela (*Cinnamomum cassia*), em concentração de 20% em peso relação à massa de polímero. A escolha da concentração do óleo de canela seguiu alguns estudos reportados na literatura (BONAN et al., 2015; SOUZA et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2015), no qual objetivou-se usar a concentração máxima citada nos estudos, a fim de evitar uma possível evaporação do óleo no sistema SBS.

O preparo das soluções foi dividido em dois grupos. No primeiro (grupo I) foram obtidas duas soluções poliméricas, com concentrações diferentes, de 15 e 20% (m/v) de PBAT em clorofórmio.

Para o preparo das soluções, o PBAT foi previamente pesado nas devidas concentrações e foi acrescentado a 10 mL de clorofórmio, para cada concentração de 15 e 20% (m/v) de PBAT. Após a vedação do frasco o PBAT foi dissolvido completamente, a temperatura ambiente, sob constante agitação magnética por cerca de 120 min. Todo o procedimento foi realizado em um agitador magnético da marca Fisaton (752A).

No segundo grupo (grupo II), as proporções de solvente, bem como as proporções de PBAT mantiveram-se inalteradas. Porém, nesse grupo, foi adicionado o óleo de canela na proporção de 20%(m/m) em relação ao peso total de polímero utilizado, em todas as amostras das soluções poliméricas, conforme mostrado na Tabela 3. Após homogeneização da solução polimérica o óleo foi adicionado, e esta solução foi agitada por mais 30 minutos.

As diferentes soluções poliméricas obtidas nos grupos, bem como as concentrações de todos os seus constituintes, e as siglas de denominação dos materiais que foram utilizadas ao longo do trabalho, estão mostradas na Tabela 3.

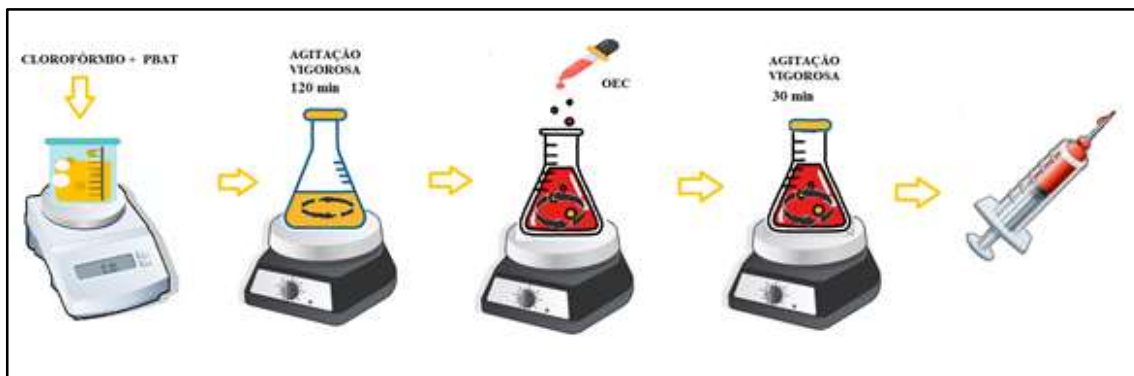
Tabela 3 – Composição das soluções poliméricas: PBAT15, PBAT20, PBAT15-OC e PBAT20-OC.

Grupo	Denominação	Concentração de PBAT (m/v%)	Concentração de Óleo de canela (m/m%)
I	PBAT 15	15	0
	PBAT 20	20	0
II	PBAT 15-OC	15	20
	PBAT 20-OC	20	20

Fonte: A autora (2022).

A Figura 13 esquematiza o preparo das soluções de PBAT puras e com adição de óleo de canela.

Figura 13 – Esquema de preparo das soluções poliméricas de PBAT: Grupo I e Grupo II.

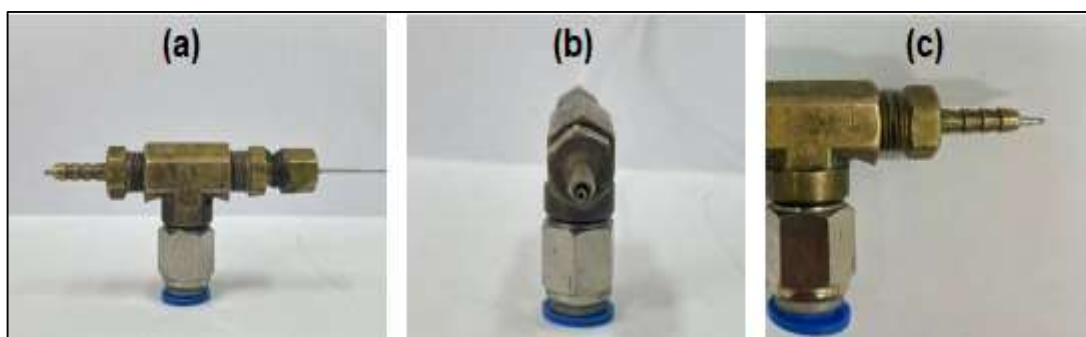


Fonte: A autora (2022).

3.2.3 Obtenção das Mantas de Fibras

Após o término da preparação da solução polimérica, esta foi transferida para uma seringa de vidro de 10 mL e posicionada no sistema de injeção. A ponta da seringa foi unida ao sistema de tubos concêntricos através de um capilar resistente a solventes orgânicos. Esse sistema foi constituído por dois tubos de aço inoxidável, um externo, para passagem do ar comprimido, com diâmetro de 1,11 mm e outro interno, com diâmetro de 0,99 mm, para a passagem da solução polimérica. Os dois tubos foram posicionados de forma que o interno ficasse exatamente concêntrico em relação ao externo. O tubo interno foi posicionado em protrusão de 2 mm em relação ao tubo externo. O sistema de tubos concêntricos está detalhado nas Figuras 14.

Figura 14 – (a) sistema de tubos concêntricos, (b) detalhe da concentricidade dos tubos interno e externo e (c) detalhe da protrusão do tubo interno em relação ao externo.



Fonte: A autora (2022).

Os parâmetros utilizados no processo de fiação (Tabela 4), foram uma taxa de injeção da solução polimérica de $7,2 \text{ mL/h}^{-1}$ e uma pressão do ar de 20 Psi, baseados em valores reportados na literatura (NATARELLI *et al*, 2021; FREIRE *et al*, 2022). Todo o processo de

fiação foi realizado em condições ambientais: temperatura de $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa (UR) de 33%–49%. Um coletor metálico fixo, foi posicionado a 35 cm da ponta do tubo interno (distância de trabalho).

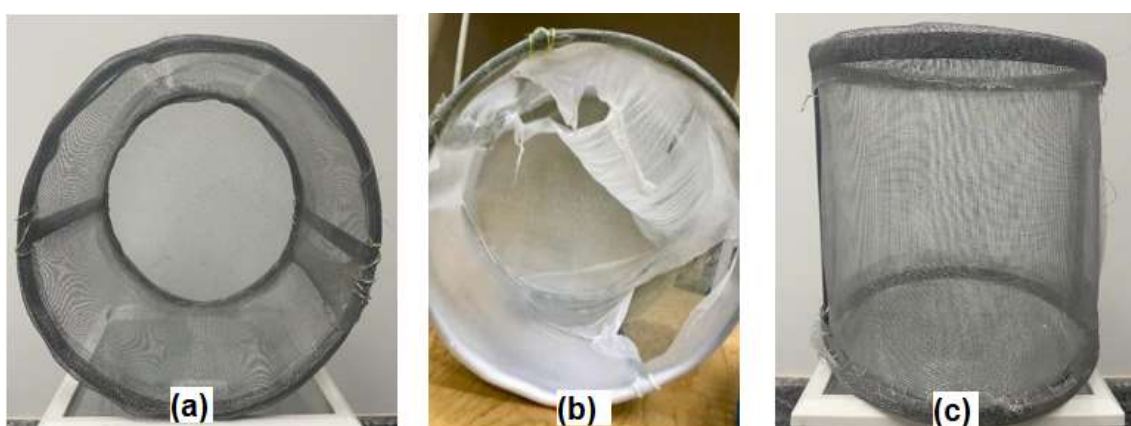
Tabela 4 – Quadro resumo dos parâmetros do processo utilizados na fiação.

Taxa de injeção da solução	Pressão do ar	Distância de trabalho	Condições ambientais
7,2 mL/h ⁻¹	20 psi	35 cm	25± 2°C/ UR de 33%–49%.

Fonte: A autora (2022).

As fibras produzidas foram depositadas de forma aleatória (não alinhadas) em um coletor metálico fixo, conforme mostrado na Figura 15.

Figura 15 – Coletor metálico usado na fiação: a) visão interna, b) visão interna recoberto com manta de fibras e c) visão lateral;



Fonte: A autora (2022).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram preparadas sob fita de carbono em stubs de alumínio (Ted Pella, Inc.) e recobertas com ouro em atmosfera de argônio com o auxílio de um metalizador, SC7620 Mini Sputter Coater da Quorum Technologies, por 90 segundos e analisadas em um microscópio da marca Tescan, modelo Vega3. Os diâmetros das fibras foram medidos através de um software analisador de imagens (Image J, National Institutes of Health, USA). Para cada

amostra o diâmetro médio e sua distribuição foi determinada a partir da medida de 100 fibras aleatórias.

3.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR) foi realizada em um espectrômetro Spectrum 400 (Perkin Elmer) do Laboratório de Combustíveis (LAC) situado no Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITPEG) da UFPE. Os espectros foram obtidos na região de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , 16 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Curvas termogravimétricas foram obtidas com o auxílio do equipamento TGA 2 Stare System (Mettler Toledo) do Laboratório de Petroquímica (LPQ) no Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITPEG) da UFPE. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 200°C, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min; e em sequência foram aquecidas de 200 até 500°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL/min. Foram utilizadas entre 3 e 5 mg das mantas em cadinhos de alumina de 70 μL , que foram submetidos ao programa de aquecimento. Utilizou-se o software que comanda o programa (STAR^e, METTLER TOLEDO) para obtenção dos dados e os gráficos foram plotados no Origin 8.5.

3.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em equipamento STARE System (Mettler Toledo) do Laboratório de Petroquímica (LPQ) no Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITPEG) da UFPE. A primeira rampa de aquecimento ocorreu a 10 °C/min de -30 a 200 °C. O resfriamento foi realizado a 10 °C/min de 200 a -30 °C. O segundo aquecimento foi, novamente, de -30 a 200 °C a uma taxa de 10 °C/min. Todas as rampas aconteceram sob atmosfera de N_2 com vazão de 50 mL/min. Amostras com massa entre 3 e 5 mg das mantas foram pesadas em cadinhos de alumínio e em seguida foram lacradas para a análise. Utilizou-se o software que comanda o programa (STARE, METTLER TOLEDO) para obtenção dos dados e os gráficos

foram plotados no Origin 8.5 Pro. A amostra utilizada foi uma parte de manta de fibra, que foi pesada e colocada no cadinho para a realização da análise.

A cristalinidade relativa foi calculada de acordo com a equação 1.

$$XC = \frac{\Delta H_f}{(f \times \Delta H^{\circ}_f)} \times 100\% \quad (1)$$

Sendo ΔH_f a entalpia de fusão obtida do equipamento, f a fração mássica de PBAT nas fibras, e ΔH°_f a entalpia do PBAT 100% cristalino, que é 114 J/g de acordo com a literatura (CHIVRAC et al, 2006).

3.3.5 Difração de Raios-X (DRX)

Os padrões de difração das amostras foram obtidos a partir de um difratômetro D2 PHASER (BRUKER) do Laboratório de Tecnologia dos Aglomerantes – LabTag, situado no Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da UFPE. Foram realizadas varreduras de 5 a 80° (2 θ) a uma velocidade de 15° por minuto e passo de 0.05°. A análise utilizou tubo com ânodo de cobre, 30kv/10 mA e abertura de 1 mm. Gráficos foram plotados no Origin 8.5 Pro. As mantas de fibras foram fiadas, dispostas sobre papel alumínio e posteriormente cortadas e posicionadas em porta amostras de vidro.

3.4 TESTES *IN VITRO* DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DO ÓLEO DE CANELA E DAS MANTAS DE FIBRAS

A atividade antimicrobiana do óleo de canela e das mantas de PBAT para as bactérias *Staphylococcus Aureus* (ATCC 6538) e *Escherichia coli* (ATCC 11299), foi feito através do método de difusão de disco, em meio sólido (nutriente Mueller Hinton agar, de Sigma-Aldrich/Brasil), com base no padrão M2-A8. Para a realização desse teste, previamente foram preparados os meios de cultura, segundo as proporções indicadas pelo fabricante e esterilizados, juntamente com a vidraria e instrumental necessários para o teste.

Após a esterilização, foi preparado um inóculo bacteriano com turbidez 0,5 na escala McFarland (1 para 2 x 10⁸ CFU/ mL). As placas de Petri (10cm) foram preenchidas com 0,1mL do meio de cultura, nutriente agar Mueller-Hinton e armazenadas vertidas em geladeira até o pronto uso.

3.4.1 Avaliação da atividade antimicrobiana do óleo de Canela através do teste disco-difusão em Ágar

A atividade antimicrobiana por teste de disco-difusão em Ágar foi utilizada para verificação da atividade antimicrobiana do óleo essencial de canela a partir das medidas do diâmetro do halo de inibição.

Para a análise, gotas de óleo com cerca de 0,1 mL foram colocadas em disco de papel estéreis com cerca de 10 mm de diâmetro. Os discos, embebidos no óleo, foram adicionadas um a um, na superfície de placas de Petri (diâmetro de 10 cm) com o ágar inoculado. Uma concentração bacteriana de 10^8 UFC e um tempo de incubação de 48 h a 35°C foram usados para as medições de halos de inibição. O teste foi realizado em duplicata.

Após esse período, as placas foram inspecionadas e a inibição do crescimento bacteriano foi determinada pela medida, em mm, dos halos de inibição formados ao redor dos discos, com auxílio do paquímetro digital. Para a medida do halo, foram calculados a média das quatro determinações bem como os respectivos valores de desvio-padrão para cada amostra. A medida do halo foi realizada partindo-se da borda do disco até a margem onde houve crescimento de microrganismos.

3.4.2 Análise da atividade antimicrobiana das mantas de PBAT incorporadas com óleo de canela frente aos microrganismos *E coli* e *S. Aureus* através do teste disco- difusão em Ágar

A atividade antimicrobiana por teste de disco-difusão em Ágar foi realizada para confirmação da atividade antimicrobiana das fibras do Grupo II- PBAT-OC (nas concentrações de 15 e 20% m/v de PBAT) a partir das medidas do diâmetro do halo de inibição.

Para a análise, as amostras de mantas de fibras foram fiadas sobre folhas de papel alumínio, cortadas em esferas de diâmetro de 10 mm e esterilizadas em UV-C em ambos os lados. Após a esterilização, os discos cortados de fibras foram posicionados sobre as placas cultivadas (com o ágar inoculado) e armazenados em estufa à 35 °C por 48 horas e, em seguida, observado se houve a formação do halo de inibição, sendo que o teste foi realizado em duplicata.

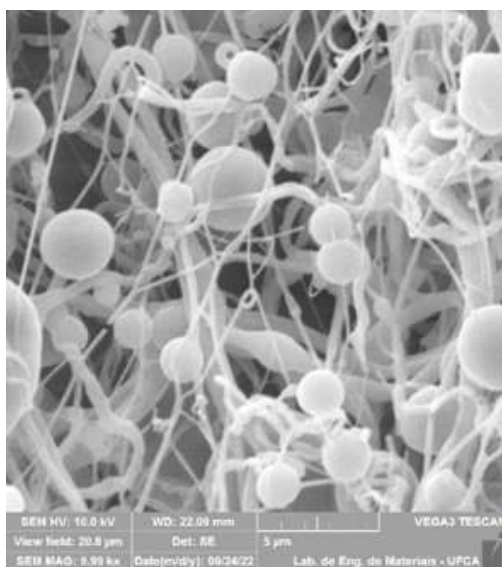
Como controle negativo, utilizaram-se as mantas de fibras de PBAT sem o óleo de canela. As amostras foram armazenadas por 48 horas em estufa bacteriológica a 35°C. Após esse período, as placas foram inspecionadas e a inibição do crescimento bacteriano foi determinada pela medida, em mm, dos halos de inibição formados ao redor dos discos, com auxílio do paquímetro digital. Para a medida do halo, foram calculados a média das quatro determinações bem como os respectivos valores de desvio-padrão para cada amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

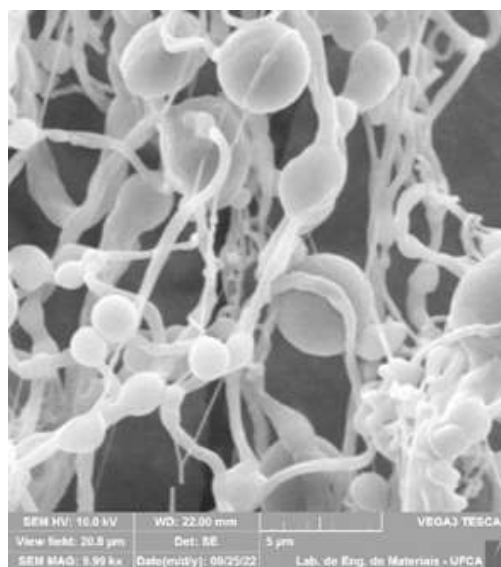
4.1 PRODUÇÃO DE MANTAS DE FIBRAS DE PBAT

Como citado anteriormente no tópico de preparação das soluções, foram feitos testes prévios de soluções PBAT/clorofórmio em diferentes concentrações, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15 e 20% m/v, com e sem óleo de canela (20% m/m, em relação a massa do polímero), para verificar quais iriam proporcionar mantas de fibras com características desejáveis (pequenos diâmetros, aspecto liso e com o mínimo de *beads* possível) para realizar o estudo antimicrobiano. As soluções foram fiadas por SBS, conforme especificado na metodologia, e caracterizadas morfologicamente a fim de identificar as mantas com as características desejáveis. As soluções com 8 e 9% de PBAT não formaram fibras, já as demais concentrações formaram e seus aspectos morfológicos podem ser vistos nas micrografias da Figura 16.

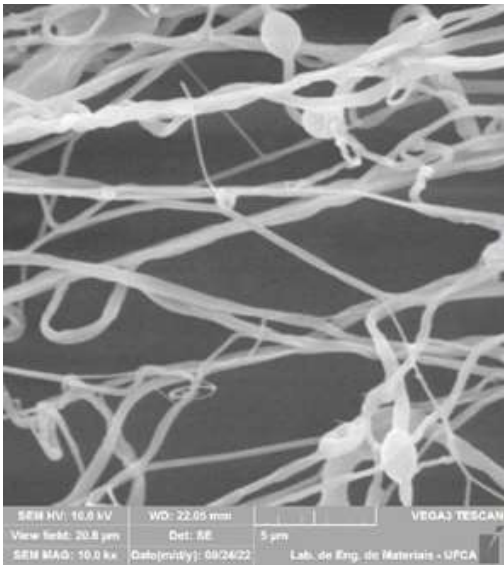
Figura 16 – Micrografias das mantas de fibras obtidas com as concentrações de 10,11,12,13, 15 e 20% m/v de PBAT com e sem óleo de canela (20% m/m).



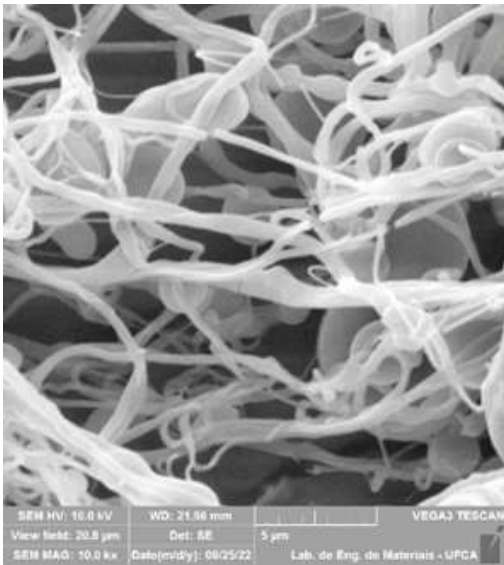
PBAT 10 PURO



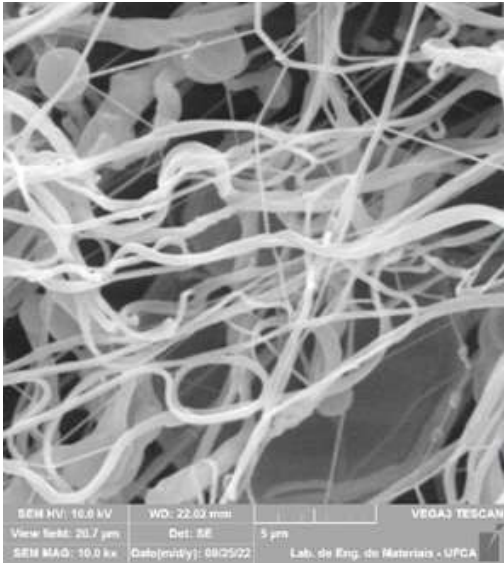
PBAT 10- OC



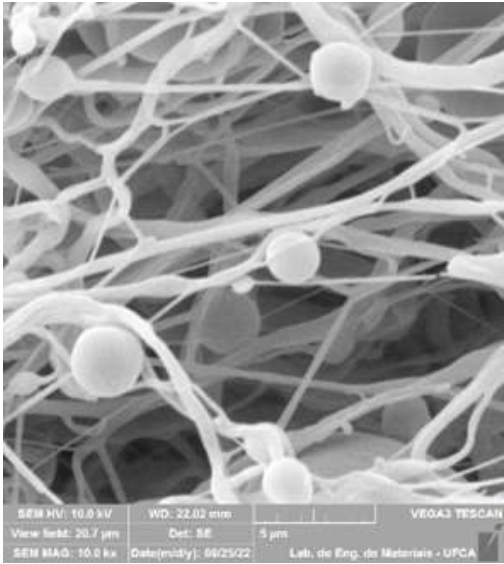
PBAT 11 PURO



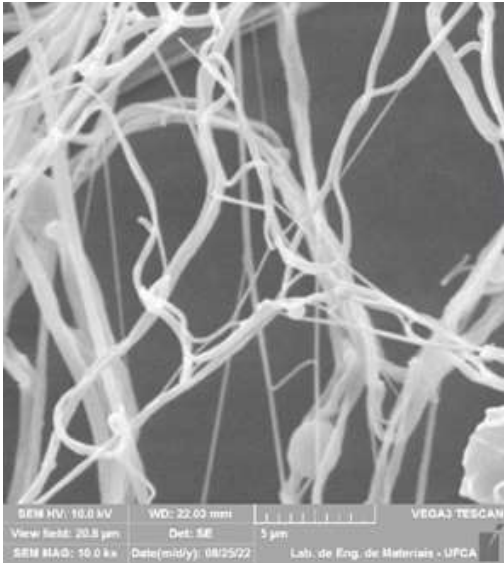
PBAT 11 - OC



PBAT 12 PURO



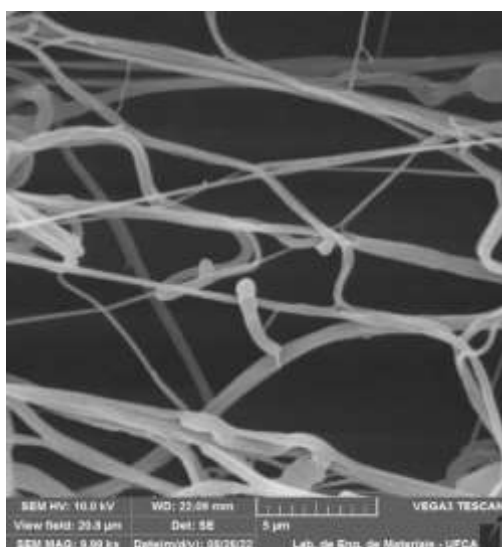
PBAT 12 - OC



PBAT 13 PURO



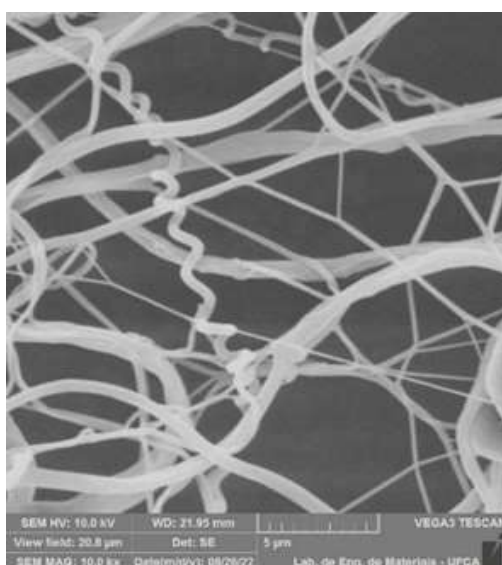
PBAT 13 - OC



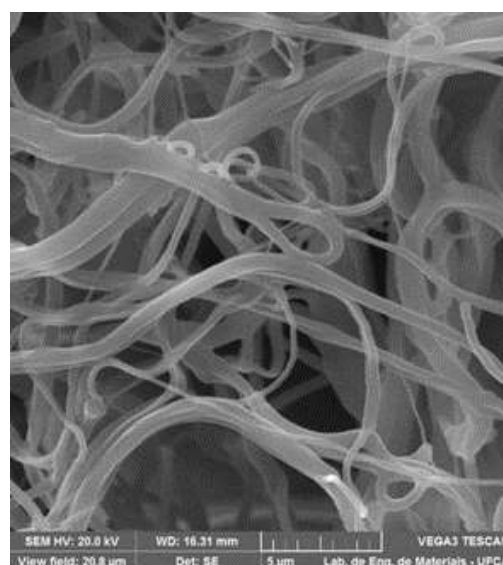
PBAT 15 PURO



PBAT 15 - OC



PBAT 20 PURO



PBAT 20 - OC

Fonte: A autora (2023).

Após a análise das morfologias em conjunto com a apreciação macroscópica (visual), que pode ser visualizada na Figura 17, das mantas de fibras produzidas para todas as concentrações de PBAT testadas, foram selecionadas as duas melhores concentrações seguindo os seguintes critérios: morfologia com seções transversais cilíndricas, lisas estiradas ou entrelaçada, e menor quantidade de *beads* possível, visto que todas as concentrações apresentaram contas ao longo das fibras, conforme pode ser verificado nas micrografias da Figura 16, e constata-se que as que apresentaram menos *beads* foram as fibras obtidas com as concentrações de 13, 15 e 20% de PBAT. Porém, ao avaliar o rendimento das fibras com e sem

o OC (Figura 17), percebe-se que as concentrações de 15 e 20% foram as que apresentaram melhor rendimento após adição do óleo. Nisto, devido a formação de mantas uniformes e finas com melhor rendimento após a fiação, em relação ao seu aspecto visual geral essas duas concentrações foram as escolhidas para as demais caracterizações e análise antimicrobiana.

Figura 17 – Aparência macroscópica das nanofibras de PBAT em 10,11,12,13, 15 e 20% m/v, com e sem óleo de canela (20% m/m).



PBAT 10 PURO



PBAT 10- OC



PBAT 11 PURO



PBAT 11-OC



PBAT 12 PURO



PBAT 12-OC

**PBAT 13 PURO****PBAT 13- OC****PBAT 15 PURO****PBAT 15- OC****PBAT 20 PURO****PBAT 20- OC**

Fonte: A autora (2023).

Dessa forma, as que mais corresponderam aos critérios estabelecidos foram as mantas com 15 e 20% m/v de PBAT, com e sem óleo de canela. As demais apresentaram morfologia corpusculares e/ou a presença de muitos *beads e string* ("contas na cadeia"). As mantas de PBAT15/20 (com e sem óleo de canela) foram caracterizadas quanto a suas propriedades morfológicas, térmicas, difratométricas, espectroscópicas e antimicrobianas, para o desenvolvimento deste trabalho.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS

As nanofibras fiadas com concentrações de PBAT 15 e 20% de PBAT com e sem óleo de canela a 20% em peso após serem fiadas e coletadas pouco diferiram entre si, apresentando características semelhantes de aparência geral em macroescala (visual) como: mantas de nanofibras uniformes e finas, cor branco pálido e mesma quantidade após retiradas do coletor. As características extremamente marcantes, que diferenciavam as mantas puras das com óleo, foi que a adição do óleo aumentou um pouco a quantidade de produção das fibras produzidas e o cheiro característico e marcante remanescente do óleo essencial de canela, que impregnou nas mantas de com esse componente.

4.2.1 Caracterização morfológica

A análise de MEV possibilitou a caracterização da morfologia e do diâmetro das fibras produzidas pela fiação por sopro em solução. A observação da morfologia das mantas de fibras produzidas, principalmente a medição dos seus diâmetros bem como a dispersão dos mesmos, foi feita utilizando-se 100 fibras escolhidas aleatoriamente com o auxílio do software Image J. Os *beads* (contas), as regiões de interligação e os feixes de fibras não foram considerados nas medidas.

No processo de SBS existem três parâmetros de entrada principais que contribuem diretamente para a morfologia final das fibras como: a concentração da solução, pressão de ar e taxa de injeção da solução polimérica empregada (OLIVEIRA *et al.*, 2011). Durante a fiação, para todas as amostras, a taxa de injeção ($7,2 \text{ mL/h}^{-1}$), pressão de ar (20 Psi) e a distância de trabalho (35 cm) foram mantidas constantes. A única variável foi a composição da solução, tendo-se variação da concentração de PBAT em solução (15 ou 20% m/v) e do óleo de canela (0 ou 20% m/m), resultando possivelmente em modificações das propriedades viscoelásticas da solução polimérica.

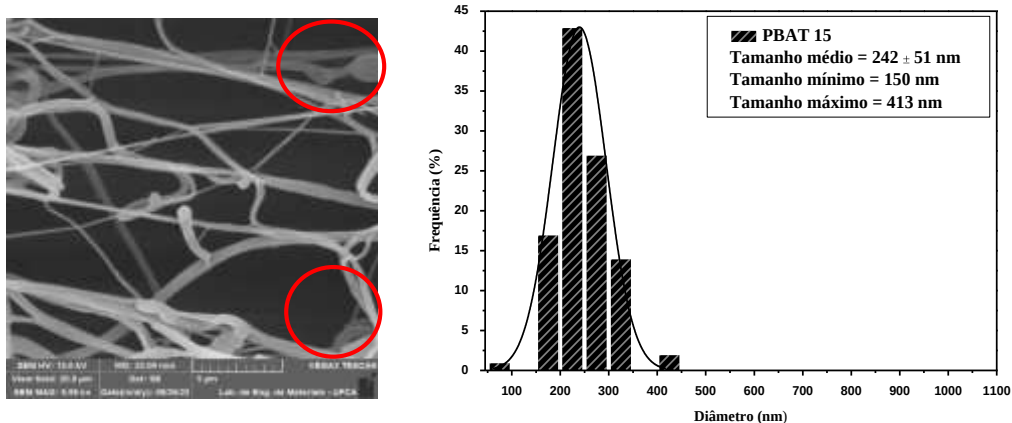
As micrografias da superfície das fibras e os histogramas estão apresentados nas Figuras 18 e 19 para ambos os grupos, I e II.

A morfologia das nanofibras de PBAT, obtidas por SBS não foram severamente afetadas pela mudança na concentração do PBAT em solução ou pela incorporação do óleo essencial de canela, nas faixas testadas, como pode ser observado nas Figura 18a e 19a. As nanofibras

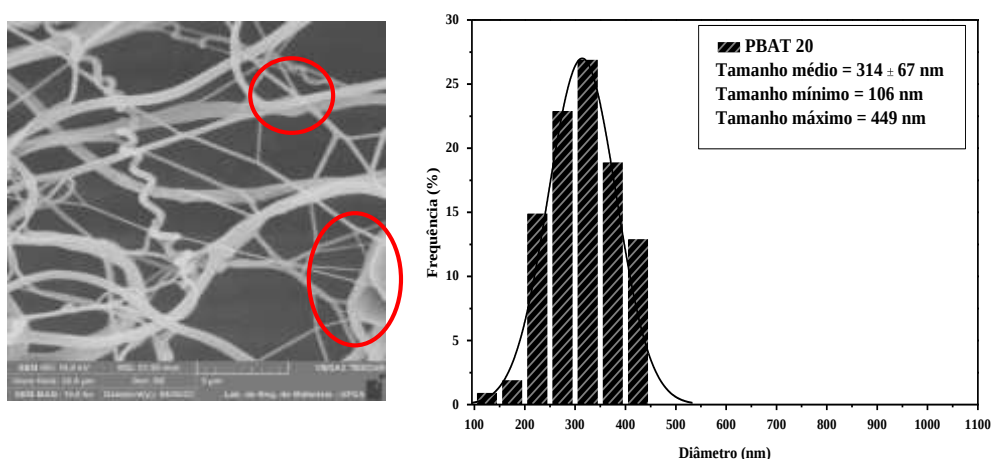
apresentaram seções transversais cilíndricas, lisas e aparência não regular, com várias delas sendo estiradas ou entrelaçadas, ou seja, aleatórias ao longo da distância de trabalho de fiação. Apesar da morfologia irregular das nanofibras, sua aparência geral em macroescala foi uniforme. Resultados semelhantes foram observados nos estudos de Kayaci *et al.*, 2013, Liu *et al.* 2018, Souza *et al.*, 2015 e Mendes *et al.*, 2023.

Figura 18 – (a) Micrografias do grupo I (*beads* destacados em círculo vermelho) e (b) histogramas de distribuição de diâmetros.

PBAT15



PBAT20



(a)

(b)

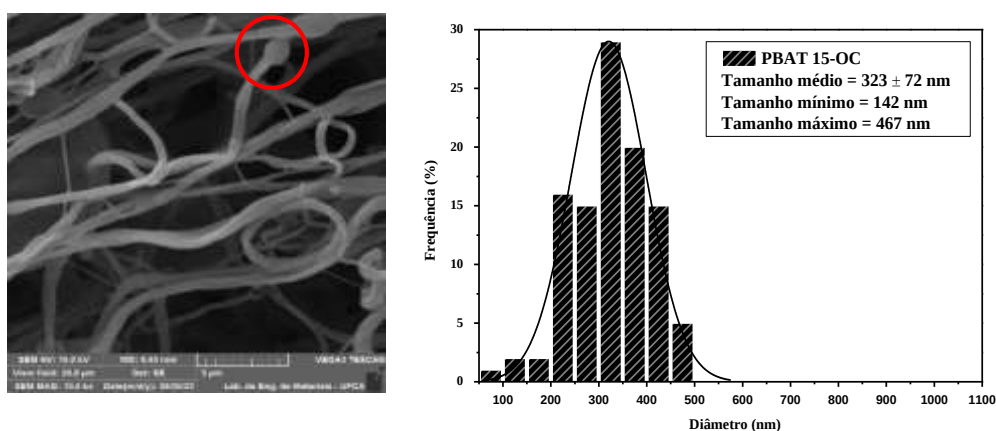
Fonte: A autora (2023).

A partir das imagens, Figuras 18a e 19a, pode-se verificar a formação de fibras com *beads* (defeitos estruturais do tipo contas) em praticamente todas as condições fiadas. A formação de contas ocorre quando a viscosidade da solução se aproxima do regime diluído, devido à baixa concentração de polímero. Este resultado indica que a concentração de polímero e as variáveis de fiação (taxa de injeção de polímero e pressão de fiação) usadas podem não ter sido adequadas para que o processo de fiação ocorresse sem a formação de contas nas fibras (OLIVEIRA et al., 2011).

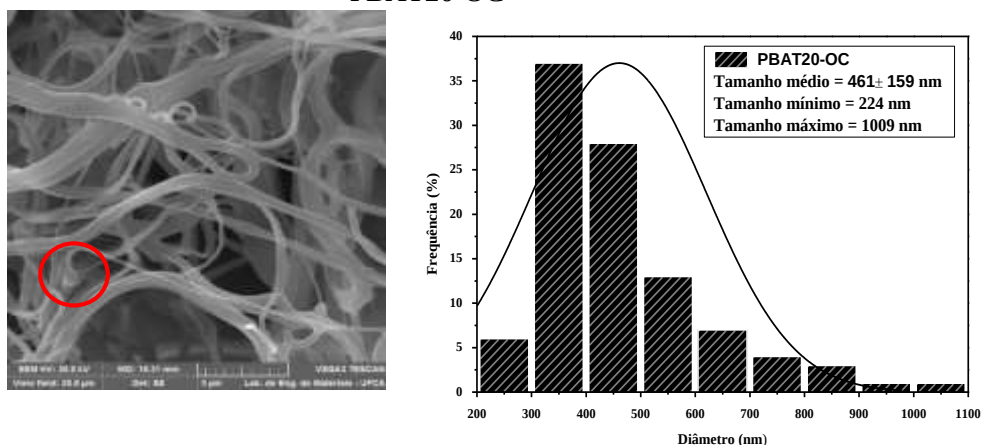
Porém a formação de *beads* (contas) não é necessariamente uma questão negativa para os casos de incorporação de agentes ativos à solução polimérica. Estas contas atuariam como depósitos adicionais de agentes ativos, tais como os óleos essenciais, prolongando o tempo de liberação desta substância (HELLMANN; GREINER; WENDORFF, 2011).

Figura 19 – (a) Micrografias do grupo II (*beads* destacados em círculo vermelho) e (b) histogramas de distribuição de diâmetros.

PBAT15-OC



PBAT20-OC



(a)

Fonte: A autora (2023).

(b)

O diâmetro médio das fibras dos grupos I e II está mostrado na Tabela 5 e nas Figuras 18b e 19b. Os resultados mostram que, no grupo I, conforme a concentração de PBAT em solução aumentou, de 15 para 20% m/v, houve um aumento no diâmetro médio das fibras. No grupo II, com a adição do óleo de canela, ocorre um comportamento semelhante ao grupo I, temos que os diâmetros das nanofibras também aumentaram com a incorporação de óleo essencial em 20% m/m, para as mesmas concentrações de PBAT em solução do grupo I. Os diâmetros médios das nanofibras foram de 242 nm e 323 nm, para as amostras PBAT15 e PBAT15-OC, respectivamente e de 314 nm para 461 nm, nas amostras de PBAT 20 e PBAT 20-OC, respectivamente.

Tabela 5 – Diâmetro médio e dispersão de diâmetros das fibras

Grupos	Amostras	Média diâmetro (nm)	Desvio padrão (nm)
I	PBAT 15	242	51
	PBAT 20	314	67
II	PBAT 15-OC	323	72
	PBAT 20-OC	461	159

Fonte: A autora (2023).

Esses resultados de aumento de diâmetros, sugere que o aumento da concentração de PBAT e a incorporação do óleo essencial de canela nas soluções aumentaram as forças viscoelásticas do polímero, neutralizando a força motriz do fluxo de ar e, conseqüentemente, evitando o alongamento do jato de polímero, levando a nanofibras com morfologias mais espessas com distribuição de diâmetro de fibra mais ampla. O alongamento da solução de polímero para formar fibras pode ser difícil, menos eficiente e menos estável quando soluções poliméricas viscosas são usadas. Soluções poliméricas viscosas e misturas poliméricas com baixa compatibilidade podem produzir fibras com maior variabilidade de diâmetro (OLIVEIRA et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2013; BONAN et al., 2015). Tais resultados corroboram os estudos de Geng; Kwon; Jang (2005) e Kriegel et al., (2009), Martins (2015) e Mendes et al., (2023).

Em relação a distribuição do diâmetro das fibras, observadas nos histogramas que, no grupo I (Fig 18b), houve uma distribuição mais estreita dos diâmetros das fibras em relação ao

grupo II (Fig 19b). Conforme o óleo de canela foi sendo adicionado às concentrações de PBAT, essa distribuição sofreu um aumento, acompanhado por um deslocamento do gráfico para regiões com maiores diâmetros. No grupo II, observa-se uma distribuição mais ampla dos diâmetros, inclusive para amostra de PBAT 20-OC, demonstrando que esse efeito sobre a distribuição é resultado da adição do óleo de canela.

Apesar dos diâmetros médios mostrarem que as fibras tem diâmetros diferentes, à medida que aumenta a concentração de PBAT em solução e também pela adição do OC, ao analisar os resultados dos desvios padrões vemos que em geral as nanofibras são parecidas entre si, não havendo diferenças significativas entre elas. Para provar a diferença entre as amostras foi necessário a realização de testes estatísticos, como a ANOVA e o test t.

As análises estatísticas realizadas, mostraram que as mantas de PBAT20-OC apresentaram maior dispersão dos dados, com muitos pontos outliers e cerca de 33% de fibras com valores de diâmetros acima da média. Para as mantas PBAT15, PBAT20 e PBAT15-OC observou-se similaridade entre a distribuição (range) dos dados, com médias semelhantes e distribuição normal (Shapiro-Wilk). Aplicando-se o teste ANOVA, com nível de significância de 5% a hipótese de igualdade das médias foi rejeitada, verificando-se diferença estatística entre elas. Porém, devido à similaridade existente buscou-se obter uma melhor compreensão dos dados através do teste t, no qual as mantas foram comparadas duas a duas. No teste t verificou-se que, considerando nível de significância de 5%, existe diferença significativa para todas as mantas, exceto para PBAT15-OC e PBAT20, o que leva à suposição de que ao adicionar o OE à solução polimérica com concentração de 15% de PBAT, aumenta-se a viscosidade de forma a conferir comportamento reológico similar ao da solução polimérica com 20% de PBAT puro.

Resultado semelhante foi encontrado por Mendes *et al*, (2023), no qual eles verificaram que o aumento da distribuição do diâmetro da fibra se dava à medida que aumentava a incorporação do óleo essencial de hortelã-pimenta (PO), sugerindo que a incorporação do óleo essencial de PO na solução de PLA/PEG aumentaram as forças viscoelásticas da solução, levando a nanofibras mais espessas com distribuição de diâmetro de fibra mais ampla.

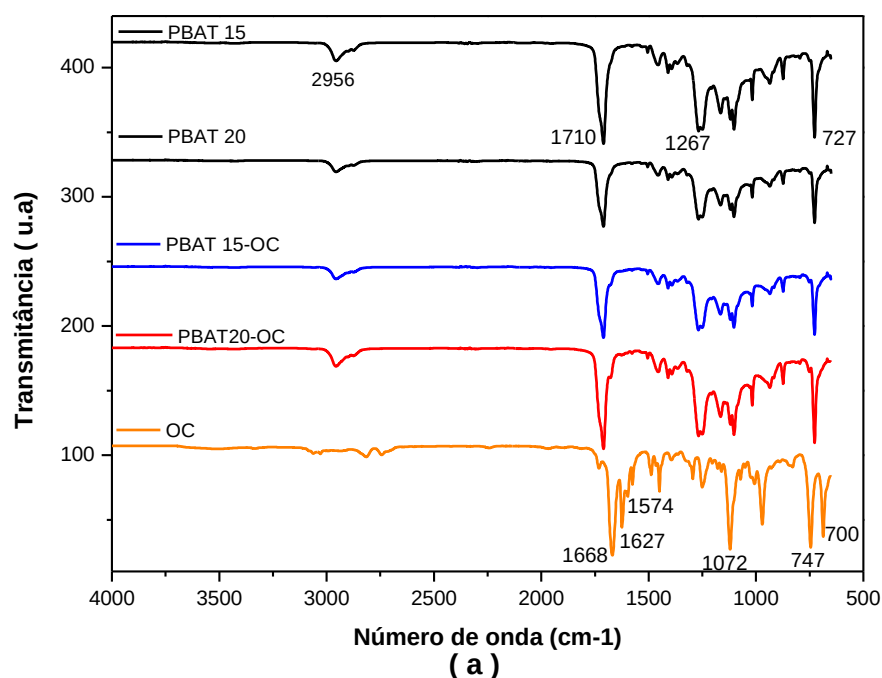
4.2.2 Caracterização espectroscópica

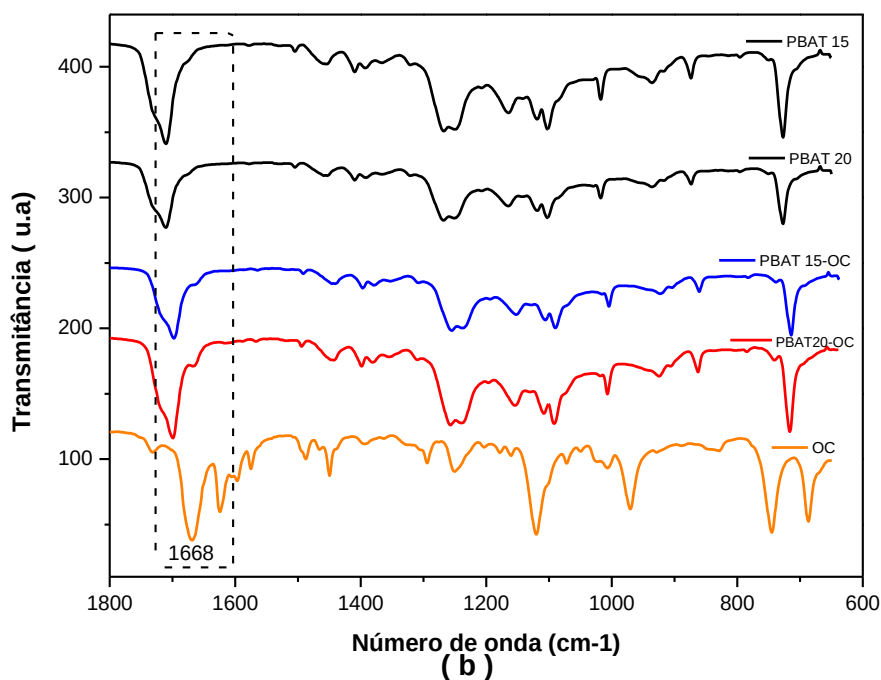
A espectroscopia de infravermelho é uma técnica sensível às interações intermoleculares, que tem como objetivo a identificação das frequências de absorção de grupos

funcionais característicos de cada material caracterizado. Neste estudo, foram realizados experimentos de espectroscopia na região do infravermelho a fim de se avaliar algumas características estruturais nas cadeias do poli (butileno adipato-co-tereftalato) e sua interação com as diferentes substâncias do óleo essencial de canela empregadas na produção das nanofibras. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} .

Na Figura 20 encontram-se os espectros obtidos para todas as amostras, bem como para o óleo essencial de canela.

Figura 20 – (a) Espectros de FTIR para as mantas de PBAT puras, com óleo de canela e para o óleo essencial de canela e (b) zoom dos espectros em números de onda entre 1600 e 600 cm^{-1} .





Fonte: A autora (2023).

Na Figura 20, para o espectro do OC alguns dos picos observáveis incluem bandas de absorção na região de 2881 a 2721 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação C–H. Os picos em 1668 cm^{-1} e 1627 cm^{-1} que representam o alongamento vibracional dos grupos carbonil C=O. O pico em 1574 cm^{-1} corresponde à vibrações C=C dos anéis aromáticos, enquanto o pico em 1296 cm^{-1} é característico da oscilação de CH em alcanos e absorção de curvatura no plano de CH dos anéis aromáticos. O pico em 1250 cm^{-1} é atribuído à expansão simétrica de COC do éster de ácido aromático, bem como do alongamento vibracional de C–OH dos componentes fenólicos como o eugenol. Já o pico em 1072 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento de CO e ao alongamento vibracional de grupos C–OH. Em 970 cm^{-1} tem-se a vibração dos grupos CH, enquanto o pico em 747 cm^{-1} corresponde à absorção de CH dos anéis de benzeno. Por fim, o pico em 700 cm^{-1} é uma absorção de vibração dos alcenos voláteis (LI et al., 2013).

Para o espectro de PBAT, Figura 20, foi possível detectar os picos que são usualmente identificáveis, como um pico largo em torno de 2956 cm^{-1} atribuído a rotação do –CH₂–; 1710 cm^{-1} ao estiramento do grupo carbonila (–C=O) em uma ligação éster; 1458 cm^{-1} corresponde à deformação angular do –CH₃; 1267, 1166, 1118 e 1104 cm^{-1} devido ao estiramento do –C–O– ; 727 cm^{-1} atribuído a rotação de um grupo metileno (–CH₂–) no polímero PBAT (SIRISINHA e SOMBOON, 2012; BARBOSA; SOUZA & ROSA *et al.*, 2020;

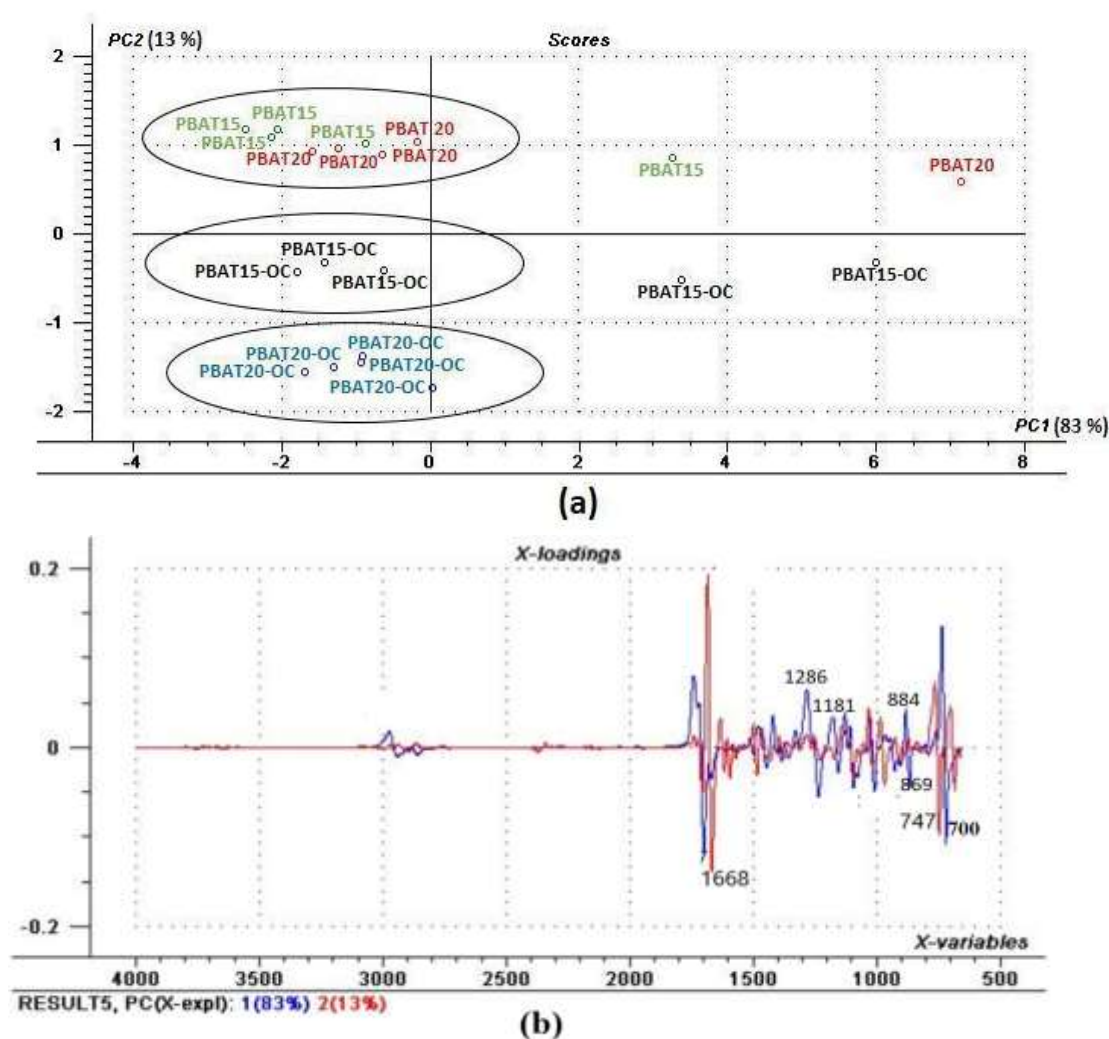
BLACK-SOLIS *et al.*, 2019;HERNÁNDEZ-LÓPEZ *et al.*, 2019;LI *et al.*, 2018; SHANKAR & RHIM, 2018).

Na Figura 20 (a), é observado ainda, que todos os espectros com e sem óleo têm comportamento similar, mas a partir da ampliação dos espectros entre 1600 e 600 cm^{-1} na Figura 20 (b), nota-se um sinal mais intenso nas mantas de PBAT 20-OC e PBAT 15-OC no pico 1668 cm^{-1} o qual não está presente nas mantas de PBAT 15/20 puras. O pico em 1668 cm^{-1} é observado também no espectro do óleo essencial de canela, correspondendo como citado anteriormente, a vibração do alongamento do grupo carbonil $\text{C}=\text{O}$ de um aldeído, representando alta concentração de cinamaldeído no óleo. A presença desse pico nas mantas de PBAT15/20 com adição do óleo de canela demonstram uma interação do óleo com a matriz de PBAT.

Uma análise de componentes principais (PCA) (Figura 21), foi feita ainda para verificar se é possível identificar alguma informação a mais não perceptível visualmente nos espectros e comprovar a incorporação do óleo de canela nas mantas de PBAT15/20. A PCA é um método quimiométrico utilizado para reconhecer padrões com base em análises químicas. Seus resultados são explorados empregando ferramentas estatísticas e matemáticas. São identificados padrões ou grupos de amostras que apresentam características equivalentes, variáveis correlacionadas ou sem significância. Além disso, observam-se as amostras consideradas anômalas (FONSECA; ALMEIDA & VINHAS, 2014).

Para minimizar efeitos do espalhamento e do ruído, o intervalo selecionado foi 600-3100 cm^{-1} para as nanofibras contendo óleo essencial de canela, e os dados foram pré-tratados por suavização usando filtros Savitsky-Golay (janela de 21 pontos, polinômio de segunda ordem), Variável Normal Padrão (SNV), e centrado na média. A Figura 21 mostra os scores e os loadings do PCA para as mantas de PBAT 15, PBAT 20, PBAT15-OC e PBAT20-OC.

Figura 21 – (a) Scores da PCA e (b) os *loadings*, para as mantas de PBAT com e sem óleo de canela.



Fonte: A autora (2023).

Da Figura 21 (a) onde estão apresentados os *scores*, pode ser observado que PC1 e PC2 é capaz de mostrar a separação das mantas em três grupos com agrupamentos distintos: i) o PBAT puro (nas concentrações de 15 e 20%) que parecem ocupar a mesma região; ii) mostras de PBAT 15- OC e iii) amostras de PBAT 20-OC. Dessa forma, nota-se que as mantas com adição do óleo, PBAT15-OC e PBAT20-OC, encontram-se em agrupamentos diferentes das mantas de PBAT puro (PBAT 15 e PBAT 20), indicando a presença de grupos anômalos da estrutura do PBAT, que nesse caso pode ser a confirmação da presença do OC na estrutura do polímero. A PC1 explicou 83% e a PC2 explicou 13% da variabilidade da amostra.

A Figura 21 (b), onde estão apresentados os *loadings*, indicou os comprimentos de onda que mais contribuíram para tal variabilidade, referentes aos picos mais intensos, que ocorreram

em 1668,1286,1181,884,747 e 700 cm^{-1} e podem ser atribuídos ao óleo de canela, não estando presentes no espectro do PBAT. Comprovando a diferenciação química obtida em virtude da incorporação do óleo de canela.

O pico em 1668 cm^{-1} corresponde a vibração do alongamento do grupo carbonil C=O de um aldeído, os picos 1286 e 1181 cm^{-1} derivam da vibração de deformação axial de O–H e de COO ou C–O–C características dos álcool e éster que estão associadas aos compostos fenólicos da canela como o eugenol presente em óleos voláteis, por fim os picos em 747 e 700 cm^{-1} estão associados a vibração de alcenos e anéis aromáticos, sendo que em 747 cm^{-1} há a ligação C=H que corresponde à absorção vibracional dos anéis de benzeno. (SKOONG et al., 2009; JEYARATNAM et al., 2016; LI, KONG e WU, 2013; BARBOSA, 2007). O pico em 1668 cm^{-1} é o mais importante para a separação exibida na PC2 e corrobora com o resultado encontrado no FTIR para as mantas de PBAT com óleo de canela, confirmando a existência da interação do óleo de canela com a matriz de PBAT.

4.2.3 Caracterização térmica

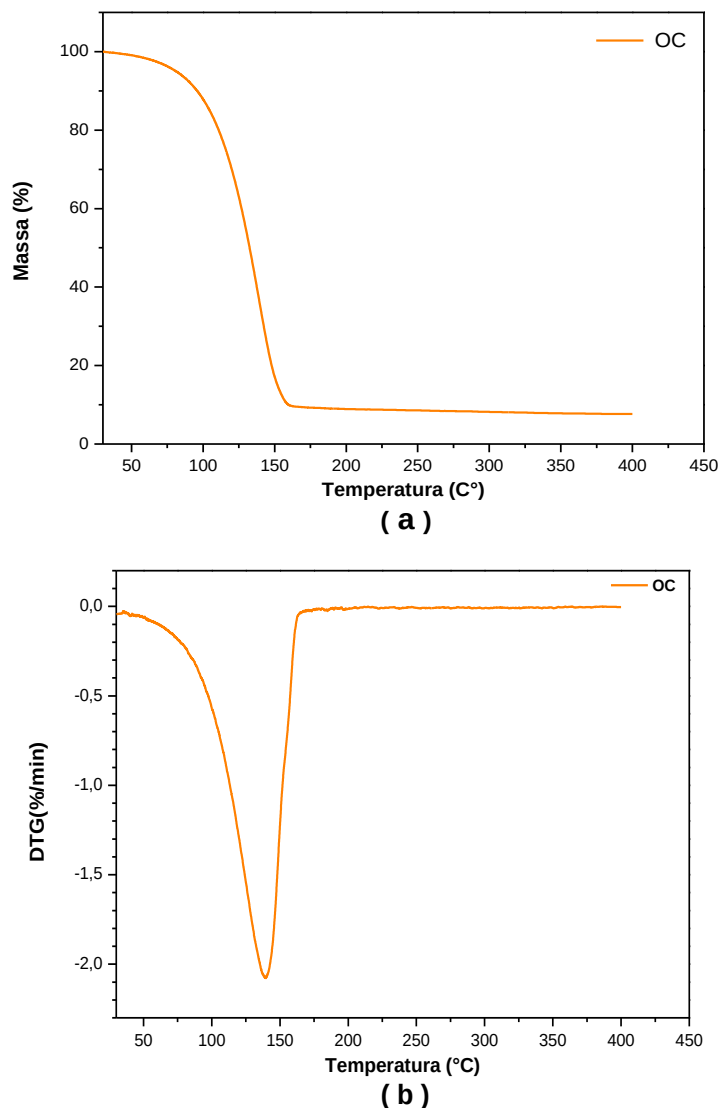
Para verificação do comportamento de degradação térmica, foram feitas análises termogravimétricas das amostras, bem como do óleo de canela, esse último realizado para efeitos de comparação.

As análises por calorimetria exploratória diferencial foram utilizadas para determinação de temperaturas de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão cristalina (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f) e grau de cristalinidade de X_c (%) das amostras.

4.2.3.1 Termogravimetria (TGA)

Nas Figuras 22, 23 e 24 observam-se (a) as curvas termogravimétricas (TGA) e (b) as curvas da primeira derivada das curvas termogravimétricas (DTG) do óleo de canela e de todas as mantas fiadas. Na Tabela 6 são reportadas para cada amostra as temperaturas de início (T_{onset}) e de final (T_{endset}) de queda de massa, a perda de massa, a temperatura de máxima taxa de degradação dada pelo pico da curva DTG ($T_{m\acute{a}x. \text{ degradação}}$) e o resíduo ao final da análise.

Figura 22 – Curvas termogravimétricas: (a) TGA e (b) DTG do óleo essencial de canela.



Fonte: A autora (2023).

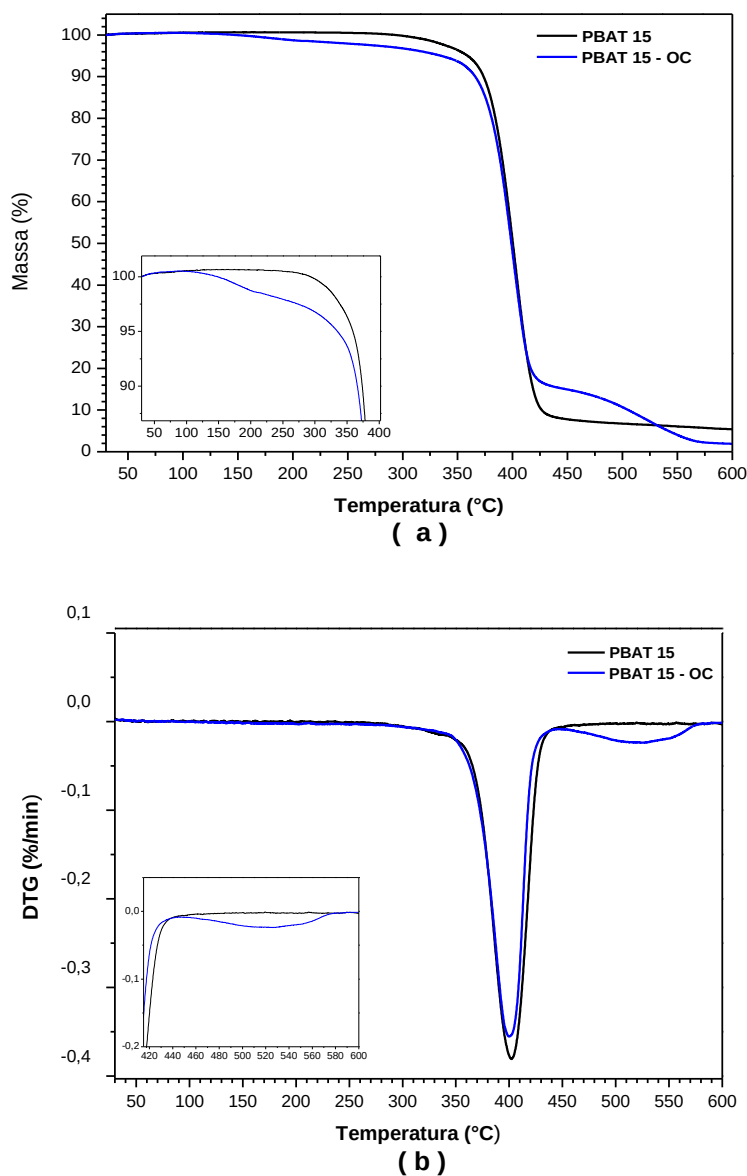
O óleo de canela apresenta uma única degradação. Apesar dos múltiplos constituintes presentes no óleo essencial de canela, 83,9% consistem no principal composto cinamaldeído, de acordo com a análise GC-MS do fornecedor. O óleo apresentou estabilidade térmica com início de perda de massa (T_{onset}) em 100°C e (T_{endset}) em 156°C. A temperatura da taxa máxima de degradação (pico de curva DTG) foi de 138°C. Ao final do teste TGA, havia resíduo com cerca de 11% de massa a 400°C referente a cinzas da análise feita em nitrogênio.

Esses resultados são consistentes com estudos anteriores apresentados na literatura (BARBOSA et al., 2021a). Percebe-se que a baixa estabilidade térmica dos óleos essenciais, comprova a necessidade de desenvolvimento de novas metodologias para a sua incorporação e

fixação em polímeros, como foi o caso desse trabalho que visou o uso da incorporação de óleo de canela em nanofibras de PBAT.

A partir da análise dos gráficos, Figura 23, em (a) observa-se que a manta de PBAT 15 apresenta apenas um estágio de perda de massa. A perda de massa ocorre com temperatura T_{onset} em 374°C e T_{endset} de 420°C, com uma perda de massa bem acentuada de 88% relacionada à degradação das cadeias poliméricas, e com um resíduo final de 12% de massa referente a cinzas da análise feita em nitrogênio.

Figura 23 – Curvas termogravimétricas: (a) TGA e (b) DTG das mantas de PBAT 15 (pura) e PBAT15 –OC (20% Óleo de canela)

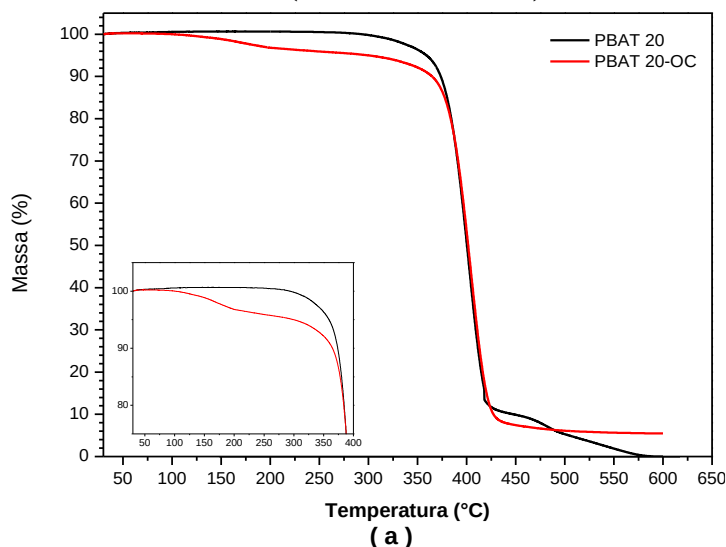


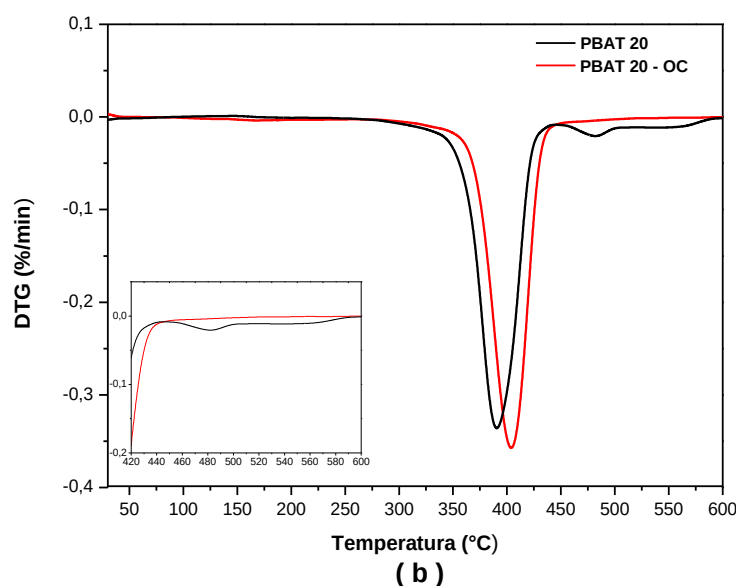
Fonte: A autora (2023).

A manta de PBAT15 quando acrescida do óleo de canela, PBAT15-OC, sofre algumas modificações no comportamento térmico, em relação ao seu estado puro, onde surgem três eventos térmicos. No primeiro evento térmico, com temperatura T_{onset} próximo de 104°C ocorre uma perda de massa de 5%, ocasionada pela volatilização do óleo presente. Por outro lado, observa-se que a principal etapa de degradação, é o segundo estágio quando ocorre perda de massa mais significativa de 67%, relacionada à degradação das cadeias poliméricas, apresentando uma temperatura T_{onset} mais alta (372°C) e T_{endset} de (422°C). Já na terceira etapa de degradação, a perda de massa é menos intensa, com T_{onset} (458°C) e T_{endset} (563°C), também é relacionado a degradação das cadeias poliméricas do poli (butileno adipato co-tereftalato), e com um resíduo final de 16% de massa referente a cinzas da análise feita em nitrogênio.

Quando se observa a curva do PBAT 20 puro (Figura 24), diferentemente do comportamento da manta de PBAT 15 pura, vemos que esta apresenta 2 estágios de degradação térmica. O primeiro estágio, o mais acentuado com perda de massa de 87%, ocorre com temperatura T_{onset} em 375°C , e T_{endset} de 420°C , relacionada à degradação das cadeias poliméricas. O segundo estágio de perda de massa, ocorreu com um T_{onset} em 457°C e T_{endset} de 500°C , também é relacionado a degradação das cadeias poliméricas do poli (butileno adipato co-tereftalato), e com um resíduo final de 9% de massa referente a cinzas da análise feita em nitrogênio.

Figura 24 – Curvas termogravimétricas: (a) TGA e (b) DTG das mantas de PBAT 20 (pura) e PBAT20 –OC (20% Óleo de canela)





Fonte: A autora (2023).

A degradação do PBAT ocorre pela quebra e/ou separação dos grupos éster e cisão da cadeia principal das ligações (C-O) e (C-C) da estrutura do polímero, ou seja, associados à cisão das cadeias poliméricas em regiões aleatórias que se iniciam na interface entre o ácido adípico e o 1,4-butanodiol (MUTHURAJ et al., 2014; JARAMILLO et al., 2019).

Ibrahim et al. (2010), encontraram dois estágios de degradação térmica para PBAT. O primeiro estágio que coincide com o encontrado neste trabalho, o qual os autores atribuem a degradação da parte alifática do PBAT, e outro na faixa de 520 a 600 °C, o qual atribuem a degradação da parte aromática do PBAT. Entretanto, diversos outros autores estudando o PBAT também encontraram apenas um estágio de degradação, de 350 a 430 °C (ANDRADE et al., 2018; FUKUSHIMA et al., 2012; MOHANTY e NAYAK, 2012). O número de estágios na degradação pode estar ligado à quantidade de cada monômero no polímero, sendo aqueles com mais unidades alifáticas degradariam em um único estágio. Apesar de ter sido utilizado um mesmo polímero ao longo de todo o trabalho, a pequena dimensão da amostra analisada por TGA pode ter indicado alguma heterogeneidade estrutural nesse sentido.

A manta de PBAT 20, quando adicionada de óleo de canela, PBAT 20-OC, também apresenta algumas mudanças no seu comportamento térmico, surgindo 2 eventos térmicos de degradação, como observado na Figura 24 e na Tabela 6. Assim como o PBAT 15-OC, o primeiro evento térmico, com temperatura T_{onset} próximo de 102°C é associado à saída do óleo, e com uma perda de massa de 7%. Em contrapartida, observa-se que a principal etapa de degradação, quando ocorre perda de massa mais significativa de 67%, relacionada à degradação

das cadeias poliméricas, apresenta uma temperatura T_{onset} mais alta, de 372°C, e T_{endset} de 424°C, também na mesma faixa de temperatura de degradação do polímero puro, e com um resíduo final de 17% de massa referente a cinzas da análise feita em nitrogênio.

Tabela 6 – Temperaturas no início (T_{onset} °C), no pico ($T_{Máx. Degradação}$ °C) e no final (T_{endset} °C) da degradação térmica e perda de massa e resíduo, das mantas e do óleo de canela.

Amostras	Etapas de perda de massa	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	$T_{Máx. Degrad.}$ (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
PBAT15	1	374	421	402	88	12
PBAT15-OC	1	104	321	-	5	-
	2	372	422	400	67	-
	3	458	563	524	12	16
PBAT20	1	375	420	391	87	-
	2	457	500	482	4	9
PBAT20-OC	1	102	327	-	7	-
	2	372	424	404	76	17
OC	1	100	156	138	89	11

Fonte: A autora (2023).

No geral, a partir das curvas de TGA e DTG (Figuras 23 e 24), tem-se que os perfis de TGA de todas as mantas foram semelhantes. As amostras de PBAT15/20 sem OC, foram termicamente estáveis até por volta de 375 °C (T_{onset}) com pico DTG em 400 °C. Na TGA realizada por Guo et al. (2015), amostras de PBAT puro apresentaram estabilidade até 350 °C, temperatura a partir da qual houve uma notável perda de massa que foi corroborada pelo pico DTG em 400 °C. Este evento é atribuível à degradação térmica de macromoléculas de PBAT.

Porém, ao analisar as mantas de PBAT15/20 adicionadas de óleo de canela, a presença do primeiro evento térmico é de suma importância para o processo, e está relacionado à saída do óleo de canela. Este evento induziu uma perda de 5 e 7% em peso para as mantas poliméricas de PBAT15-OC e PBAT20-OC, respectivamente. Esses resultados mostram que houve perdas em relação ao teor nominal de óleo (20% em peso) em ambas as mantas de PBAT.

Considerando as condições de processamento utilizadas, essas perdas de massa eram esperadas, pois a pressão de ar acaba por colaborar com uma maior evaporação do óleo. O solvente também tende a favorecer o arraste do óleo. Mesmo assim, apesar das perdas sofridas

durante o processo de SBS, a análise de TGA ainda indicou a presença de óleo nas amostras. Os resultados do FTIR com o auxílio da PCA também ratificam com essa afirmação, mostrando a presença de óleo de canela nas amostras, onde identificou os picos característicos do óleo de canela no espectro das mantas de PBAT com adição de óleo de canela. Em adição, as amostras de mantas com óleo mantiveram um forte odor característico da canela.

Resultados semelhantes foram relatados por Cardoso et al. (2017), Barbosa et al., (2021a) e Barbosa et al., (2021b), ao autores incorporaram óleos essenciais em PBAT, OE de orégano, canela e linalol, respectivamente, e observaram nas suas análises de TGA uma perda de massa do óleo em temperaturas mais baixas, ou seja, em temperaturas inferiores a da degradação das macromoléculas do PBAT propriamente dita, ratificando os resultados encontrados neste trabalho, indicando que adição de OC reduziu a estabilidade térmica dos filmes, modificando a composição das mantas.

Os resultados indicam que o processo de incorporação do OE de canela usando PBAT foi bem-sucedido. Essa observação indica que a adição de OC reduziu a estabilidade térmica das mantas, pois essa primeira perda de massa ocorreu porque o óleo é degradado primeiro que o PBAT, modificando a composição das mantas.

4.2.3.2 *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*

O efeito da adição do OE canela na matriz do PBAT 15 e PBAT 20 e o comportamento de cristalização das nanofibras de PBAT 20/15-OC foram investigados por DSC. As temperaturas de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão cristalina do primeiro aquecimento (T_{f1}), temperatura de fusão cristalina do segundo aquecimento (T_{f2}), entalpia de fusão (ΔH_f) e grau de cristalinidade X_c (%) das amostras estão expostas na Tabela 7.

As medidas de T_{f1} , X_c (%), T_g e ΔH_f foram obtidas das curvas referentes ao primeiro aquecimento, com o intuito de observar o efeito do SBS, isto é, do processamento, sobre o comportamento térmico das amostras. As temperaturas de fusão cristalina (T_{f1} e T_{f2}) do primeiro e segundo aquecimento foram utilizadas para efeito de comparação.

Tabela 7 – Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_{f1} e T_{f2}), entalpia de fusão (ΔH_{f1}) e grau de cristalinidade (X_c) para as mantas de PBAT obtidos através de DSC.

Amostras	T_g (°C)	T_c (°C)	T_{f1} (°C)	T_{f2} (°C)	ΔH_{f1} (J/g)	X_c (%)
PBAT15	50	90	124	124	21	15
PBAT15-OC	47	87	120	122	17	11
PBAT20	51	92	125	124	20	15
PBAT20-OC	48	86	119	122	18	10

Fonte: A autora (2023).

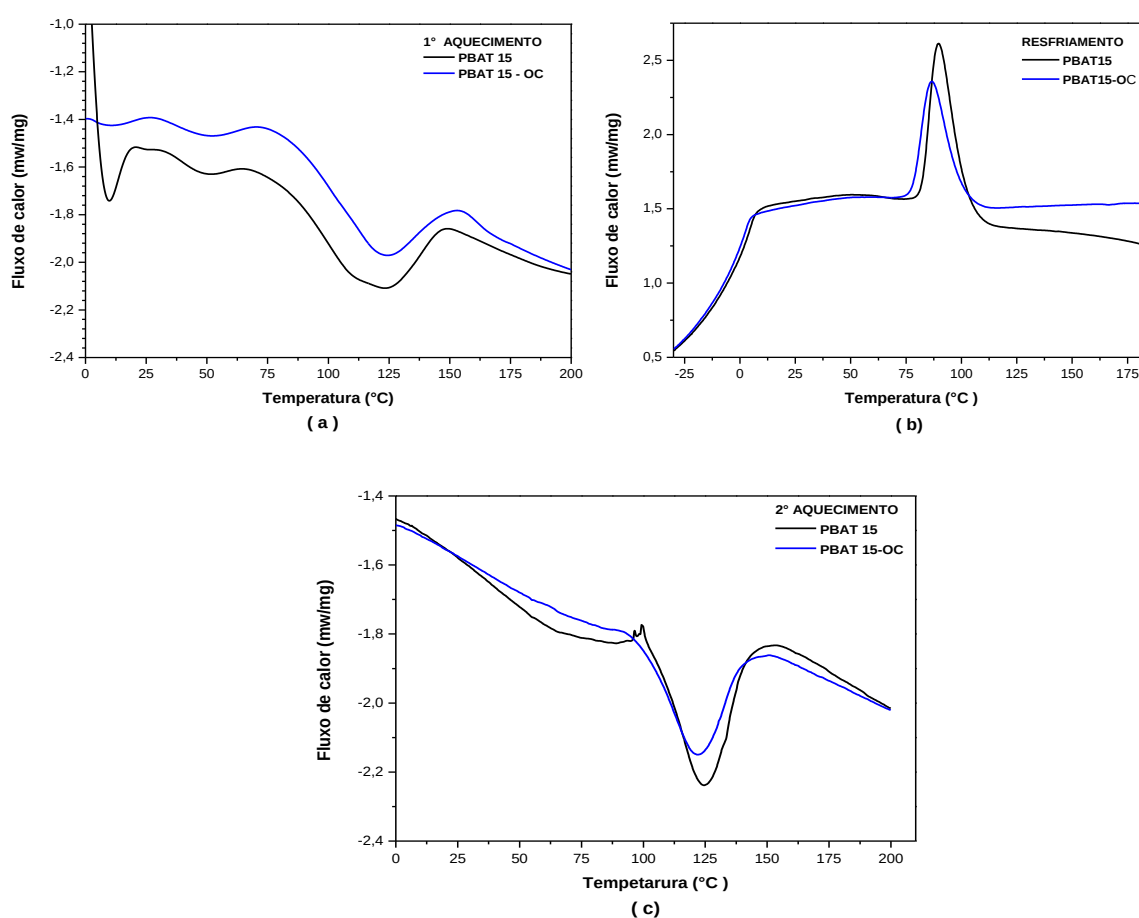
As Figuras 25 e 26 mostram as curvas de DSC, referentes ao primeiro e segundo aquecimento e resfriamento, respectivamente.

Analisando as temperaturas de transição vítrea (T_g), Figuras 25 e 26 (a), nota-se que o PBAT 15 e o PBAT 20 (puro) apresentam uma T_g de 50 e 51°C, respectivamente e quando o PBAT é acrescido de óleo de canela, observa-se que há um pequeno decréscimo da T_g visível pela análise, com valor de 47 e 48°C para o PBAT15-OC e PBAT20-OC, respectivamente. O PBAT virgem apresenta dois picos de transição vítrea (T_g) antes da fusão do material, as faixas de temperaturas esperadas são entre -40 e -20°C para a primeira T_g , ocasionada devido o movimento da unidade de adipato de polibutileno, e entre 40 a 65 °C para a segunda T_g , correspondente à movimentação da unidade de tereftalato (MOHANTY et al. 2010). Vale ressaltar que como a primeira T_g do PBAT está em torno de -40 a -20 °C, o equipamento empregado neste trabalho não conseguiu detectá-la por não alcançar essa faixa de temperatura.

Mohanty et al. (2010), em seus estudos encontraram dois picos de transição vítrea para o PBAT antes da fusão do material uma transição primária em torno de -20 °C e uma transição secundária em torno de 62°C. Morelli (2014), em seus estudos de incorporação de nanocristais de celulose (NCC) em matrizes poliméricas de PBAT e PLA, encontrou temperatura de transição vítrea de -30 e 40°C, para a primeira e segunda T_g do PBAT, respectivamente. Scheibel, (2017) ao estudar nanofibras de PBAT incorporadas por gentamicina, observaram que as temperaturas de transição vítrea das fibras de PBAT apresentaram pequena variação após a adição da gentamicina, com uma T_g de -25,7°C para -26,6°C com a incorporação do fármaco.

Esse pequeno decréscimo na T_g pode ser justificado, pois os compostos do óleo exercem um efeito plastificante, ou seja, favorecem a mobilidade das cadeias poliméricas, resultado que confirma outros trabalhos na literatura, nos quais foram estudados sistemas de polímeros com agentes plastificantes (BONAN et al, 2015; XIA; & YEH 2009, SOUZA *et al.*, 2015). A pequena mudança no valor da T_g com o acréscimo do óleo pode estar relacionada ao pequeno teor de óleo residual presente (estimado em 5 e 7%, conforme analisado por TGA).

Figura 25 – Curvas de DSC das amostras PBAT 15 e PBAT15-OC: (a) primeiro aquecimento (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento relacionando fluxo de calor e temperatura.

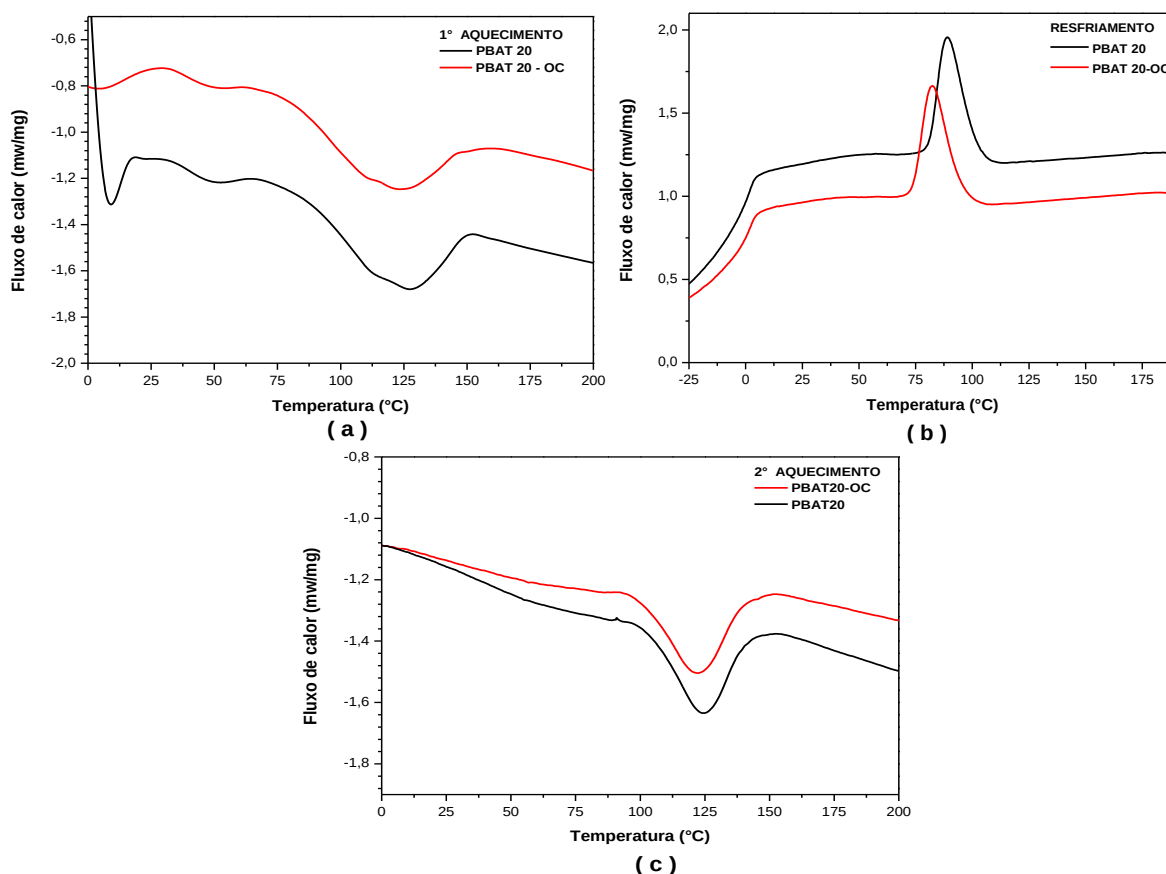


Fonte: A autora (2023).

Em relação à temperatura de fusão do primeiro aquecimento (T_{f1}), percebe-se que a presença do óleo causa um pequeno decréscimo na temperatura de fusão, com T_{f1} caindo de 124 para 120°C para as amostras PBAT15 e PBAT 15-OC, respectivamente e de 124 para 119°C para as amostras PBAT20 e PBAT20-OC, respectivamente. Isso indica que a presença do óleo, de efeito plastificante, pode ter dificultado a estruturação das cadeias de PBAT em

cristais e favorecido a formação de cristais menos perfeitos. Este fato confirma resultados já reportados na literatura por outros autores (SILVERAJAH, et al.,2012; BONAN et al., 2015, MARTINS, 2015).

Figura 26 – Curvas de DSC das amostras PBAT20 e PBAT20-OC. (a) primeiro aquecimento (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento relacionando fluxo de calor e temperatura.



Fonte: A autora (2023).

O mesmo ocorre para a temperatura de fusão do segundo aquecimento (T_{f2}), com um pequeno decréscimo dessa temperatura para ambos os grupos, com e sem óleo, como observado na Tabela (7) e nas Figuras (25c e 26ac). Ainda, os valores para a temperatura de fusão se encontram próximos ao intervalo informado pelo fornecedor, que é de 110 a 120 °C (BASF, 2013).

Outra informação importante se extrai quando se comparam as temperaturas de fusão (primeiro e segundo aquecimento) das amostras, no primeiro aquecimento é claramente visível que as amostras contendo o óleo possuem menor temperatura de fusão em relação à mesma composição sem o óleo. Porém, quando se compara às T_f do segundo aquecimento das amostras, percebe-se que não há grandes alterações na temperatura de fusão, o que pode ser explicado pelo fato de que as amostras, quando submetidas ao primeiro aquecimento até a

temperatura de 200 °C, perdem o óleo presente devido à sua degradação, por isso não há grandes mudanças nas temperaturas (BONAN *et al.*, 2015, MARTINS 2015).

Um efeito semelhante foi relatado por Bonan et al. 2015, em que relataram que a redução de Tg e Tf pode ser atribuída ao efeito plastificante do óleo essencial, uma vez que as moléculas de fitoconstituintes de baixa massa molar presentes no óleo atuam como um agente lubrificante.

Ao analisar a temperatura de cristalização (Tc) das amostras, Figuras 25b e 26b, no resfriamento, observa-se que, para o PBAT 15 e PBAT 20, essa temperatura é de 90 e 92°C, respectivamente. No entanto, as amostras contendo o óleo de canela, PBAT15-OC e PBAT 20-OC, apresentaram picos exotérmicos característicos de cristalização em temperaturas mais baixas, a 87 e 86°C, respectivamente. Isto acontece porque o óleo de canela dificultou a cristalização do PBAT, fazendo com que fosse iniciada posteriormente durante o resfriamento.

Souza et al. (2015), encontraram resultados semelhantes, produziram nanofibras de PLA com óleo essencial de linalol. O linalol comportou-se como um plastificante para PLA diminuindo a temperatura de transição vítrea (Tg), temperatura de fusão (Tf) e temperatura de cristalização (Tc) do PLA.

Por último, a análise da entalpia de fusão e cristalinidade associada às amostras revela que com a adição do óleo de canela, há uma redução na entalpia, bem como na cristalinidade final do material. Essas reduções se relacionam à presença do óleo na rede cristalina do PBAT, favorecendo a formação de cristais com menor perfeição, de modo que o óleo tenha ficado interposto entre as cadeias do PBAT, dificulta a aproximação entre elas, desfavorecendo o processo de cristalização (MARTINS, 2015; BONAN, 2013). Reforçando o argumento de que o óleo dificultou a estruturação do PBAT em cristais. A presença de alguns aditivos, tais como antimicrobianos como óleos ou fármacos, podem reduzir o espaço disponível para o crescimento do cristal, reduzindo assim a cristalinidade (BASTARRACHEA, et al., 2010)

Resultados semelhantes também foram encontrados por Zehetmeyer (2016) e Arumugam et al., (2022). Zehetmeyer (2016) observou uma diminuição da cristalinidade das nanofibras de PBAT, após a incorporação de nisina, uma vez que a cristalinidade para as nanofibras de PBAT puro foi de 8,5%, enquanto que as nanofibras com 50 mg g⁻¹ de nisina apresentaram Xc de 7,1%, embora seja uma diferença muito pequena, apenas 1,4%. Enquanto Arumugam et al., (2022), que ao incorporar óleo essencial de semente de uva (GEO) no PBAT,

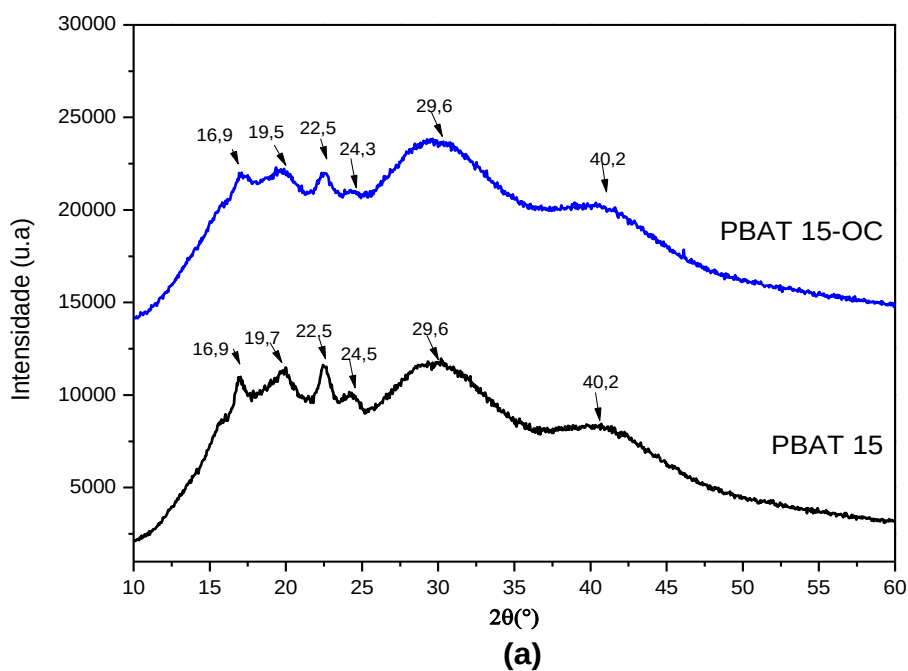
verificou que o GEO reduziu significativamente a cristalinidade dos compostos, de 12,31% para o PBAT puro para 10,46% com adição de 10% de GEO.

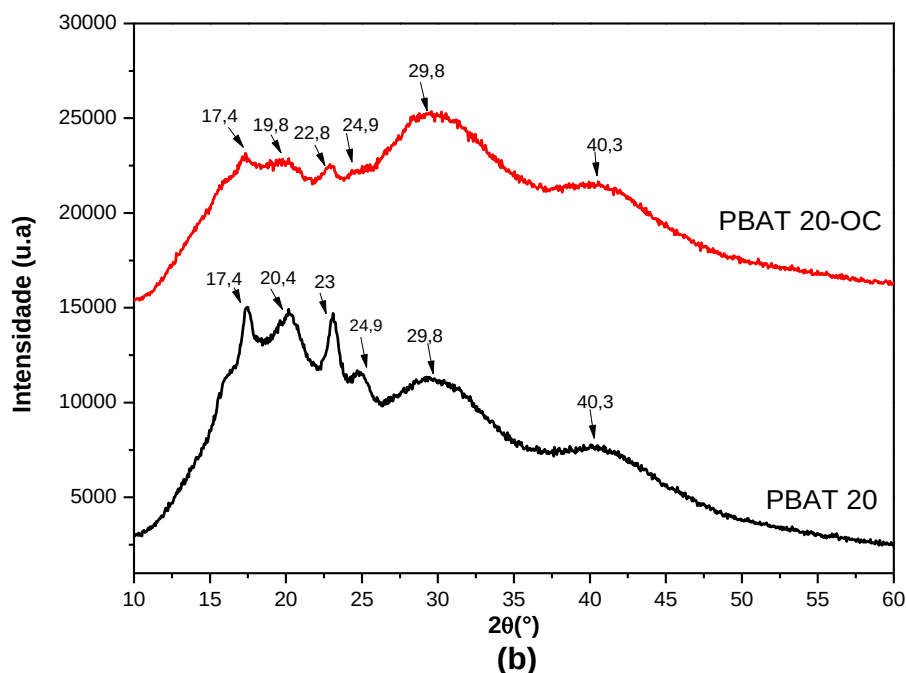
Portanto, o óleo essencial de canela atua como plastificante, conforme os resultados apresentados na Tabela 7, sugerindo que o mesmo é compatível com as características físico-químicas do PBAT. Esses resultados confirmam, que o óleo essencial impactou ligeiramente no desempenho térmico das nanofibras.

4.2.4 Caracterização cristalográfica

A difração de raios-X foi conduzida a fim de avaliar a influência do óleo de canela na estrutura cristalina das nanofibras de PBAT. Os difratogramas estão apresentados na Figura 27.

Figura 27 – Difratogramas de DRX para as nanofibras de (a) PBAT 15 e PBAT 15-OC e em (b) PBAT 20 e PBAT20-OC.





Fonte: A autora (2023).

Analisando os difratogramas na Fig 27(a), observa-se que os picos de difração característicos de PBAT-15 são identificados em $2\theta=16,9$; $19,7$; $22,5$; $24,5$; $29,6$ e $40,2^\circ$ devido à natureza semicristalina do PBAT (NATARELLI et al., 2020; ZEHETMEYER et al., 2017; DOS SANTOS et al., 2019; AJI et al, 2018). A partir da incorporação do óleo de canela nas mantas, na amostra PBAT15-OC, nota-se que além da presença dos picos característicos do PBAT puro, houve um sutil deslocamentos em $2\theta=$ de $19,7^\circ$ para $19,5^\circ$ e de $24,5^\circ$ para $24,3^\circ$, do PBAT 15 puro para o PBAT15-OC, causando uma redução na intensidade dos picos característicos dos cristais de PBAT, devido à diminuição da cristalinidade com a adição de óleo. (CHIVRC; POLLET; AVÉROLUS, 2007).

Da mesma forma, nos difratogramas da Figura 27(b), o PBAT 20 apresentou picos de difração característicos da estrutura do cristal em $17,4^\circ$; $20,4^\circ$; 23° ; $24,9^\circ$; $29,8^\circ$ e $40,3^\circ$ em ângulos 2θ (ZEHETMEYER 2016, DOS SANTOS et al., 2019; ZEHETMEYER et al., 2017; XIAO; LU; SIM, 2009). Ademais, os picos característicos do PBAT 20 também foram identificados nas amostras contendo óleo de canela. Porém, a incorporação do óleo, causou um sutil deslocamento em $2\theta=20,4^\circ$ para $19,8^\circ$ e em $2\theta=23^\circ$ para $22,8^\circ$, do PBAT 20 puro para o PBAT20-OC, respectivamente, produzindo no geral, picos menos intensos em comparação ao

PBAT 20 puro, devido à diminuição da cristalinidade do material com a adição do óleo (CHIVRC; POLLET; AVÉROLUS, 2007).

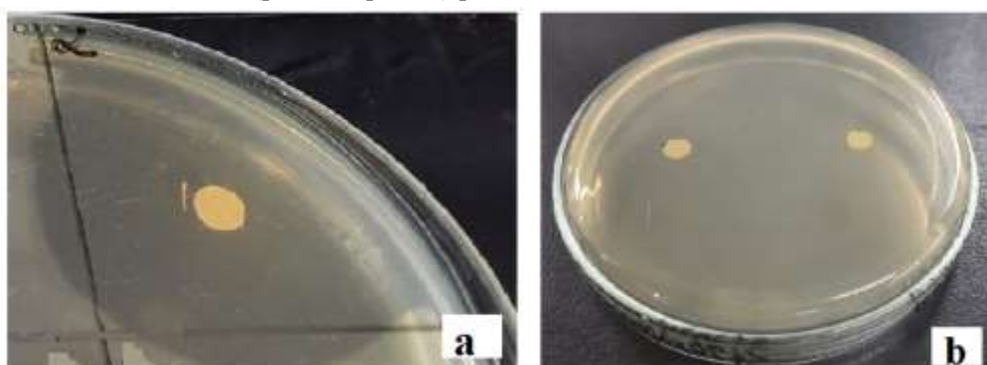
A presença de picos menos definidos em ambas as mantas de PBAT com OC, pode ser resultado da adição do óleo de canela que, ao atuar nas cadeias poliméricas aumentando sua mobilidade, pode também ter sua entrada favorecida na rede cristalina do PBAT (MARTINS, 201; BONAN, 2013), daí então a formação de cristais com menor perfeição, indicando uma maior interação entre o óleo e a cadeia polimérica, tornando as mantas mais amorfas confirmando os resultados obtidos através das análises térmicas por DSC (LIMA et al, 2021; BONAN et al, 2015).

4.2.5 Teste in vitro da atividade antimicrobiana do óleo de Canela através do teste difusão em Ágar

Previamente à análise propriamente dita da atividade antimicrobiana das mantas de fibras produzidas, foi realizada a análise dessa atividade do óleo de canela (*Cinnamomum cassia*) de forma isolada para dois microrganismos: a bactéria Gram-positiva *S. aureus* e a Gram-negativa *E. coli*. Esse estudo prévio é importante para confirmar a efetividade desse fitoterápico diante dos microrganismos que se pretende utilizar para testar as mantas de fibras produzidas.

O teste de difusão em disco indicou efeito antibacteriano do óleo de canela contra bactérias *S. aureus* e *E. coli*, como mostrado na Figura 28. Os diâmetros dos halos de inibição foram medidos e os resultados encontrados estão reportados na Tabela 8. Os valores são as médias seguidas dos desvios padrões.

Figura 28 – Fotografia do teste de difusão em disco contra bactérias *E. coli* (placa de petri a) e *S. aureus* (placa de petri b) para o óleo essencial de canela.



Fonte: A autora (2023).

Tabela 8 – Diâmetro médio dos halos de inibição (mm) e desvio padrão (mm) das diferentes concentrações de óleo de canela (OC), frente ao microrganismo *S. aureus* e *E. coli*.

Amostra	Média do halo de inibição S. Aureus (mm)	Desvio Padrão (mm)	Média halo de inibição E. coli mm)	Desvio Padrão (mm)
Óleo essencial de Canela	Inibição total	-	19,7	1,9

Fonte: A autora (2022).

Pode-se notar que o óleo canela, apresenta atividade antimicrobiana contra a bactéria *S. aureus* e *E. coli*, observada a partir da presença do halo de inibição (Figuras 28 a e b), ratificando outros resultados obtidos na literatura (UNLU et al., 2010; FIRMINO, 2018; OLIVEIRA, 2017). A presença do óleo de canela, inibiu o crescimento da *S. aureus*, por toda a placa de petri de 100mm de diâmetro. Já contra a *E. coli*, a inibição ocorreu de forma menos intensa comparativamente a *S. aureus*, mas podendo ser observado ao redor dos discos um grande halo de inibição contra o patógeno, que ultrapassa o quadrante da placa de petri.

Apesar dos múltiplos constituintes presentes no óleo essencial de canela em estudo, 83,9% consistem no composto principal cinamaldeído, e de eugenol de acordo com a análise GC-MS do fornecedor. O cinamaldeído e o eugenol foram compostos que também foram encontrados em outros estudos, ratificando os valores encontrados (SANTOS et al., 2017). De acordo com Firmino (2018), o cinamaldeído, constituinte presente em maior quantidade no óleo de canela, inibe o crescimento de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, na forma planctônica, sendo o *S. aureus* o micro-organismo mais suscetível.

Geralmente, as bactérias gram-negativas possuem uma parede celular mais sensível e resistente, que é composta por uma fina camada de peptidoglicano fina. Essa camada de peptidoglicano fica no interior de uma membrana externa que consiste em uma camada dupla de fosfolipídios, que oferece resistência mínima à penetração da molécula hidrofóbica. Esta membrana externa contém lipopolissacarídeos e evita a penetração de compostos hidrofóbicos como os óleos essenciais, o que as torna mais resistentes à ação de substâncias antibacterianas, como foi observado nos resultados e reportados na literatura (PRABUSEENIVASAN;

IGNACIMUTHU,2006; FATHI et al., 2018; VARGHESE; SIENGCHIN; PARAMES; WARANPILLAI, 2020).

4.2.6 Análise da atividade antimicrobiana Teste in vitro das mantas de PBAT incorporadas com óleo de canela frente aos microrganismos *E coli* e *S. Aureus* através do teste disco- difusão em Ágar.

A partir dos dados obtidos anteriormente sobre a atividade antimicrobiana do óleo essencial de canela (*Cinnamomum cassia*), foi realizado o teste da atividade antimicrobiana das mantas das fibras produzidas contra as bactérias *Staphylococcus Aureus* e *Escherichia coli*. Os resultados do diâmetro médio dos halos de inibição (mm) e desvio padrão (mm) para as amostras contendo óleo de canela estão descritos na Tabela 9. Os resultados revelam a presença do halo de inibição para todas as mantas de PBAT (PBAT15-OC e PBAT20-OC) que contém óleo de canela.

Tabela 9 – Diâmetro médio dos halos de inibição (mm) e desvio padrão (mm) das diferentes concentrações de óleo de canela (OC), frente ao microrganismo *S. aureus* e *E. coli*.

Amostra	Média do halo de inibição <i>E. coli</i> (mm)	Desvio Padrão (mm)	Média halo de inibição <i>S. Aureus</i> (mm)	Desvio Padrão (mm)
PBAT15 (puro)	-	-	-	-
PBAT 15-OC	2,6	0,1	1,4	0,2
PBAT20 (puro)	-	-	-	-
PBAT 20-OC	2,1	0,1	1,6	0,2

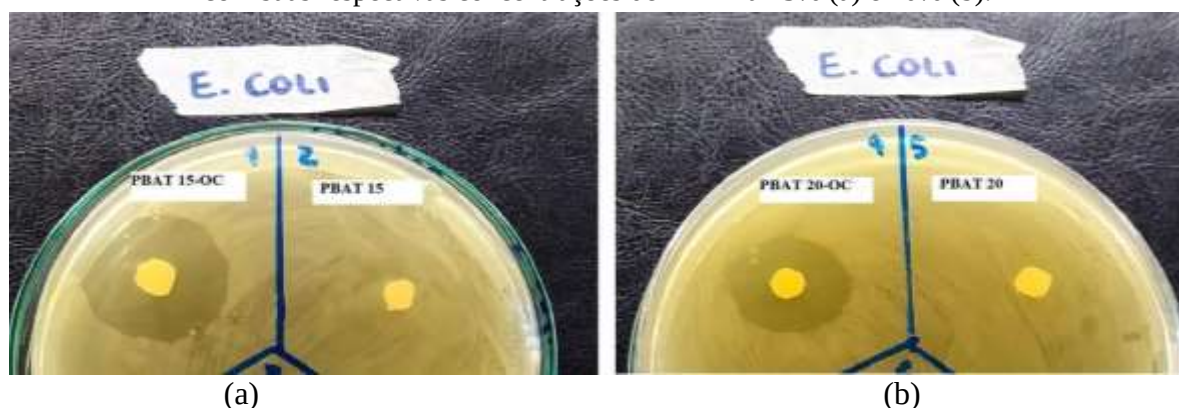
Fonte: A autora (2023).

A incorporação do óleo de canela a 20% m/m, resultou em fibras com atividade antimicrobianas a qual pode ser verificada através dos halos de inibição contra a bactéria indicadora *E. coli* e *S. aureus*. Os resultados representativos da atividade antimicrobiana das fibras de PBAT (com e sem óleo) estão presentes nas Figuras 29 e 30.

Para o experimento com a *E. coli*, Figura 29, observa-se a presença de halo em todas as concentrações do PBAT (15% e 20%) que contém óleo de canela, demonstrando atividade antimicrobiana frente ao microrganismo testado, *E. coli*.

As medidas do halo de inibição são mostradas somente para as composições contendo óleo de cada grupo, uma vez que foram completamente ausentes em PBAT 15 e PBAT 20, comprovando que o polímero utilizado, sem a presença do agente antimicrobiano, não é capaz de inibir o crescimento do *S. aureus* e *E. coli*, ou seja, não apresenta qualquer tipo de atividade antimicrobiana, portanto, sua utilização é apenas como controle negativo para o teste de difusão, como mostrado na Figura 29 e 30.

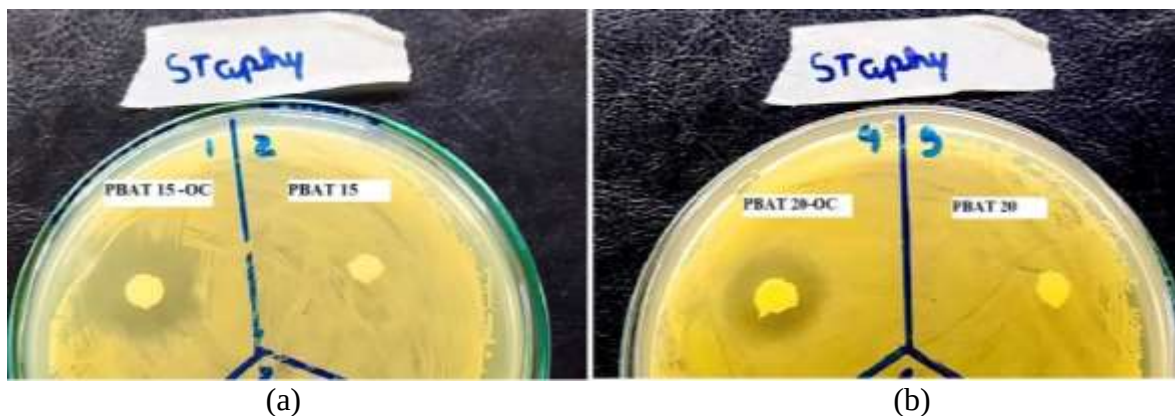
Figura 29 – Fotografia do teste de difusão em disco contra bactérias *E. coli* para as mantas com suas respectivas concentrações de PBAT a 15% (a) e 20% (b).



Fonte: A autora (2023).

Para as mantas poliméricas testadas com *S. Aureus*, Figura 30, houve também a presença de halo para as mantas de PBAT15/20 (com óleo). Demonstrando atividade antimicrobiana frente ao microrganismo testado, *S. Aureus*.

Figura 30 – Fotografia do teste de difusão em disco contra bactérias *S. aureus* para as mantas com suas respectivas concentrações de PBAT a 15% (a) e 20% (b).



Fonte: A autora (2023).

Infere-se, portanto que todas as mantas de PBAT (PBAT15-OC e PBAT 20-OC) contendo óleo de canela, apresentaram atividade antimicrobiana frente aos dois microrganismos testados, *S. Aureus* (gram-positiva) e *E. coli* (gram-negativas), o que mostra que ambas as mantas de fibras aqui desenvolvidas apresentam grande potencial para prevenir o crescimento desses microrganismos. A propriedade antibacteriana geralmente está associada à capacidade dos reagentes químicos dos óleos penetrar na parede celular e destruir a membrana citoplasmática dos microrganismos, o que leva à perda de materiais celulares internos (CHU et al., 2019, BRANDÃO, et al.,2021b).

Comparando ambos os resultados, as mantas foram mais efetivas para a bactéria gram-negativa (*E. coli*). Entretanto, resultados reportados na literatura, ratificam que o óleo de canela inibe o crescimento tanto de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, na forma planctônica, sendo o *S. aureus* o micro-organismo mais suscetível (FIRMINO, 2018, BRANDÃO et al.,2021b). Geralmente, os óleos essenciais são mais eficazes contra bactérias Gram-positivas, porque as bactérias Gram-negativas possuem uma membrana externa contendo lipopolissacarídeos que protegem as bactérias da ruptura causada por óleos antimicrobianos (H. ESMAEILI et al., 2020).

Brandão et al. (2021b), ao produzir cápsulas de PBAT incorporadas com óleo de jacarandá e óleo de canela, verificou que as cápsulas contendo óleo de jacarandá, foram mais efetivas contra o crescimento de *E. coli* do que de *S. aureus*, com raios de zona de inibição de 52,4 mm e 37,9 mm, respectivamente. O contrário ocorreu para as cápsulas contendo óleo de canela, onde apresentou maior inibição contra o crescimento de *S. aureus*, apresentando raio de zona de inibição de 55,3 mm para *S. aureus* e de 44,1 mm para *E. coli*. Esse estudo demonstra que, apesar dos óleos essenciais terem uma maior susceptibilidade de serem mais eficazes contra as bactérias Gram-positivas, pode haver essa variação de efetividade, mas mantendo a ação contra ambos os microrganismos gram-positivos e gram-negativos.

Rieger e Schiffman (2014), ao encapsular óleo de canela em nanofibras de quitosana/CA/PEO verificaram que , após apenas 30 min de contato nanofibra-bactéria, um alto nível de inativação contra *E. coli* é alcançado. Estatisticamente, todos os três tapetes de nanofibra demonstraram uma inativação completa em todos os tempos de incubação avaliados (30, 90 e 180 min). Demonstrando o alto poder antimicrobiano que o óleo de canela possui contra a bactéria Gram negativa *Escherichia coli*.

Wen et al, (2016), ao produzir materiais nanofibrosos de PVA/ β -CD/CEO contendo óleo de canela, observaram que os materiais tinham excelente atividade antimicrobiana contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, com diâmetros de zonas de inibição de $28,9 \pm 0,3$ e $30,5 \pm 0,4$, respectivamente, mostrando que a diferença dessa efetividade dos nanofilmes o óleo de canela, nos entre as bactérias não foi tão grande.

Tem sido relatado que o óleo essencial de canela, que contém compostos terpenóides ou fenólicos, hidrofóbicos, têm poderosa atividade antimicrobiana contra uma variedade de patógenos, incluindo fungos, bactérias Gram-positivas e Gram Negativas. O cinamaldeído, principal constituinte do óleo essencial de canela, inibe o crescimento de vários patógenos tanto de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, como também de outros como o *Clostridium botulinum*, e *Salmonella enterica* serovar, *Typhimurium* 20, ratificando os resultados de atividade antimicrobiana das mantas de PBAT com óleo de canela reportados nesse trabalho (RIEGER; SCHIFFMAN,2014; WEN, et al., 2016; FIRMINO,2018).

5 CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram produzidas com êxito mantas de nanofibras, a partir da técnica da fiação por sopro em solução (SBS), constituídas por diferentes composições do polímero PBAT, com a incorporação de um fitoterápico com atividade antimicrobiana, o óleo essencial de canela a 20% (em peso).

Diante dos resultados apresentados e discutidos, pode-se afirmar que:

- No geral, as nanofibras apresentaram uma morfologia cilíndrica, lisa e entrelaçada para todas as composições de PBAT15/20 com e sem adição do OC, com diâmetros médios de fibra variando em média de 242 a 314 nm para as mantas de PBAT puro, após a adição de OC, esses diâmetros médios aumentaram, variando de 323 a 461 nm.
- Os resultados de FTIR com o auxílio da Análise de Componentes Principais (PCA) indicaram a presença de OC nas nanofibras de PBAT.
- Os resultados das análises termogravimétricas mostraram que, as amostras de PBAT15/20 sem OC foram termicamente estáveis por volta de 375° C com pico DTG em 400°C. Com a adição do óleo nas mantas, essa estabilidade foi reduzida, apresentando um evento térmico em temperaturas menores, T_{onset} por volta de 104 °C, com perda de 5 e 7% em peso de óleo para as mantas poliméricas de PBAT15-OC e PBAT20-OC, respectivamente, indicando a presença do óleo nas mantas.
- As curvas de calorimetria exploratória diferencial, indicaram a existência de interações entre os óleos essenciais e as macromoléculas poliméricas por meio de sua ação plastificante. A presença do óleo causou um pequeno decréscimo na temperatura de fusão (T_f), de 124°C (PBAT15/20) para 120°C e 119°C, PBAT15-OC e PBAT20-OC, respectivamente. Houve também uma redução na temperatura de transição vítrea (T_g), o PBAT15 passou de uma T_g de 50°C para 47°C, e o PBAT20 passou de uma T_g de 51 para 48°C, após a adição do OC.
- Em contrapartida, o óleo dificultou a cristalização do PBAT, ocasionando diminuição na temperatura de cristalização e no grau de cristalinidade das mantas fiadas. Para as amostras PBAT15-OC e PBAT 20-OC a cristalização ocorreu em 87 e 86°C, respectivamente, com X_c de 11 e 10%, respectivamente. Nas amostras sem o óleo, PBAT15 e PBAT 20, a cristalização ocorreu em temperaturas um pouco maiores, 90 e 92°C, respectivamente, com X_c de 15% para ambas.

- As análises cristalográficas mostraram que a incorporação do OC dificultou a cristalização do PBAT e levou a formação de cristais menos perfeitos, comprovado pela diminuição da intensidade dos picos cristalinos do PBAT, como observados no raio-X.
- A análise antimicrobiana mostrou ação antimicrobiana das nanofibras de PBAT após adição de óleo essencial de canela, houve a inibição do crescimento dos microrganismos, com halos de inibição médios variando de 2,6 a $2,1 \pm 0,1$ mm para *Escherichia Coli* e 1,4 a $1,6 \pm 0,2$ mm para *Staphylococcus Aureus*.
- Uma comparação entre as mantas produzidas com concentração de 15 e 20% m/v de PBAT, com e sem óleo de canela, em relação às propriedades físico-químicas que foram caracterizadas, evidencia que não há significativas diferenças entre elas. Dessa forma, se for selecionar apenas uma concentração para trabalhos futuros, seria a de 15% m/v de PBAT, pois se usa menor quantidade de PBAT, que é vantajoso economicamente ao sistema de produção de fibras.
- Dessa forma, pode-se concluir que o óleo de canela é um ótimo candidato para uso em dispositivos nanoestruturados poliméricos que, de acordo com os resultados *in vitro* e confirmam o potencial do material estudado para aplicações como: dispositivo de liberação controlada em aplicações biomédicas, embalagens de alimentos e/ou curativos.

5.1 PERSPECTIVAS

Como desdobramento da presente pesquisa, pode-se ainda destacar como sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar as mantas obtidas em aplicações para liberação controlada de fármaco e embalagens ativas;
- Otimizar os parâmetros do processo;
- Realizar testes de ângulo de contato para a determinação do caráter hidrofóbico das mantas produzidas;
- Produzir mantas de blendas poliméricas de PBAT com outros polímeros por SBS e incorporar óleo de canela;
- Realizar variações de concentração de óleo de canela nas soluções de PBAT.

REFERÊNCIAS

- ABDAL-HAY, A.; HAMDY, A. S.; AND LIM, J. H. "Facile preparation of titanium dioxide micro/nanofibers and tubular structures by air jet spinning," **Ceram. Int.**, v. 40, n. 10, p. 15403-15409, 2014.
- ABDELWAHAB, M. A.; TAYLOR, S.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K.; Thermo-mechanical characterization of bioblends from polylactide and poly (butylene adipate-co-terephthalate) and lignin. **Macrom. Mat. Eng.**, v. 300, n.3, p.299-311, 2015. <https://doi.org/10.1002/mame.201400241>
- AJI, A.I.; PRASEPTIANGGA, D.; ROCHIMA, E.; JONI, I.M.; PANATARANI, C. Optical transparency and mechanical properties of semi-refined iota carrageenan film reinforced with SiO as food packaging material. **AIP Conf. Proc.** 2018, v.1927, n. 1, p.030-039,2018, <https://doi.org/10.1063/1.5021232>
- ALCOBIA, D. D. DE S. **Produção de nanofibras alinhadas de polímeros biodegradáveis para crescimento e regeneração de células neurais.** p. 125. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica), Universidade de São Paulo, São Paulo,2013.
- ANDRADE, B.F.M.T. BARBOSA, L. N.; PROBST, I. DA S.; FERNANDES JÚNIOR, A. Antimicrobial activity of essential oils. **Journal Of Essential Oil Research**, v.26, n.1, p.34-40, 2014, <http://dx.doi.org/10.1080/10412905.2013.860409>.
- ANDRADE, M. F.; GOIS, G. S.; GARCIA, S. M. S.; DA SILVA, I. D. L.; CAETANO, V. F.; DE ALMEIDA, Y. M. B.; DE MELO, T. J. A.; VINHAS, G. M. Active Packaging Using Orange Oil Incorporated into PBAT Biodegradable Films. **Materials Science Forum**, v. 930, p. 283-289, 2018, <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.930.283>.
- ARUMUGAM, S.; KANDASAMY, J.; THIYAKU, T.; SAXENA, P. Effect of Low Concentration of SiO₂ Nanoparticles on Grape Seed Essential Oil/PBAT Composite Films for Sustainable Food Packaging Application. **Sustainability**, v. 14, n. 13, p. 8073, 2022. <https://doi.org/10.3390/su14138073>
- AVÉROUS, L. Polylactic Acid: synthesis, properties and applications. In: **Monomers, polymers and composites from renewable resources.** Elsevier, cap.21, p. 433-450, ISBN 9780080453163, 2008. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00021-1>
- AZIZ, Z.A.; AHMAD, A.; SETAPAR, S.H.M; KARAKUCUK, A.; AZIM, M.M.; LOKHAT, D. ..., ASHRAF, G.M., Essential oils: Extraction techniques, pharmaceutical and therapeutic potential-a review, **Current Drug Metabolism**, v.19, n.13, p. 1100-1110, 2018.
- BAJPAI, V.K; BAEK, K.-H.; KANG, S.C. Control of Salmonella in foods by using essential oils: a review, **Food Res. Int.**, v. 45, p. 722-734, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.04.052>
- BARBOSA, L. C. DE A. Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos, ed.1, Viçosa, **Editores UFV**, 2007. ISBN: 978-85-7269-280-9
- BARBOSA, R.F.S.; SOUZA, A.G.; ROSA D.S. Acetylated cellulose nanostructures as reinforcement materials for PBAT nanocomposites **Polymer Composites**, v. 41, n. 7, p. 2841-2854, 27 mar. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pc.25580>.

BARBOSA, R. F. DA S.; YUDICE, E. D. C.; MITRA, K.; ROSA, D. DOS S, Characterization of Rosewood and Cinnamon Cassia essential oil polymeric capsules: Stability, loading efficiency, release rate and antimicrobial properties, **Food Control**, v.121, p.107605, 2021a. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107605>.

BARBOSA, R. F. DA S.; SOUZA, A. G.; RANGARI, V.; ROSA, D.S. A influência do teor de PBAT na preparação de nanocápsulas e seu efeito na liberação de óleos essenciais, **Food Chemistry**, v. 344, p. 128611, 2021b, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128611>

BASER, K. H. C.; DEMIRCI F. Chemistry of essential oil in flavours and fragrances, chemistry, bioprocessing and sustainability, **Springer**, p.43-86, 2007, https://www.researchgate.net/publication/285789760_Chemistry_of_essential_oil_in_flavours_and_fragrances_chemistry_bioprocessing_and_sustainability

BASF, **Ecoflex® F Blend C1200 Biodegradable polyester for compostable film**, 2013. Disponível em: <https://products.basf.com/documents/pim/view/en/8806192818645.ecoflex%C2%AE%20F%20B%20lend%20C1200.pdf>. Acesso em: 09 fev. 2022.

BASTARRACHEA, L.; DHAWAN, S.; SABLANI, S. S.; MAH, J.-H.; KANG, D.-H.; ZHANG, J.; TANG, J.; Biodegradable Poly (butylene adipate-co-terephthalate) Films Incorporated with Nisin: Characterization and Effectiveness against *Listeria innocua*. **J. Food Sci.**, v. 75, n.4, p. 215-24, 2010 10.1111/j.1750-3841.2010.01591.x. PMID: 20546402.

BASTIOLI, C. **Handbook of Biodegradable Polymers**, Rapra Technology Limited, p.566, 2005. ISBN: 1-85957-389-4

BAUER, K.; GARBE, D.; SURBURG, H. **Common fragrance and flavor materials: preparation, properties and uses**. John Wiley & Sons, ed. 3, p. 290, 2008. ISBN: 978-3-527-61237-6

BEHRENS, AM; CASEY, BJ; SIKORSKI, MJ; WU, KL; TUTAK, W.; SANDLER, AD; KOFINAS, P. In Situ Deposition of PLGA Nanofibers via Solution Blow Spinning. **ACS Macro Lett.** v.3, n.3, p.249-254, 2014, <https://doi.org/10.1021/mz500049x>

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology advances**, v. 28, n. 3, p. 325-347, 2010.

BHATIA, S. P. MGinty D.; Letizia C.S, Api AM. Fragrance material review on α -bisabolol. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, n. 11, p. 72-76, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.fct.2008.06.025>

BILIA, A. R. et al. Essential oils loaded in nanosystems: a developing strategy for a successful therapeutic approach. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2014, 2014.

BLACK-SOLIS, J., VENTURA-AGUILAR, R. I., CORREA-PACHECO, Z., CORONA-RANGEL, M. L., & BAUTISTA-BAÑOS, S. Preharvest use of biodegradable polyester nets added with cinnamon essential oil and the effect on the storage life of tomatoes and the development of *Alternaria alternata*. **Scientia Horticulturae**, v. 245, p.65-73, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2018.10.004>.

BONAN, P.R.F. **Caracterização E Estudo Antimicrobiano In Vitro De Micro E Nanofibras De Pla/Pvp Incorporadas Com Óleo De Copaíba Produzidas Através Da Fiação Por Sopro Em Solução**, Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, p.116, 2013.

BONAN, P.R.F.; BATISTA, A.U.D.; SAMPAIO, F.C.; ALBUQUERQUE, A.J.R; Moraes, M.C.B et al. In vitro antimicrobial activity of solution blow spun poly (lactic acid) /polyvinylpyrrolidone nanofibers loaded with Copaiba (Copaifera sp.) oil, **Mater Sci Eng C.**, 48 (March) (2015), pp. 372-377. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.021>

BRANDÃO R.M; CARDOSO M.G; DE OLIVEIRA J.E; BARBOSA R.B; FERREIRA VRF; CAMPOLINA GA; MARTINS MA; NELSON DL; BATISTA LR; Antifungal and anti-carcinogenic potential of *Alpinia speciosa* and *Cymbopogon flexuosus* essential oils encapsulated in poly (lactic acid) nanofibres against *Aspergillus* fungi. **Letters In Applied Microbiology**, v. 75, n.2, p. 281-292, 2022a, <https://doi.org/10.1111/lam.13704>

BRANDÃO RM; CARDOSO MDG; BATISTA LR; CAETANO ARS; LEMOS ACC; MARTINS MA; NELSON DL; DE OLIVEIRA JE. Antifungal and physicochemical properties of *Ocimum* essential oil loaded in poly (lactic acid) nanofibers, **Letters In Applied Microbiology**. [S.L.], v. 74, n. 5, p. 765-776, 2022b. <http://dx.doi.org/10.1111/lam.13661>.

BRANDELLI, A.; SOARES, R. M. D. Influence of melt processing on biodegradable nisin-PBAT films intended for active food packaging applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 13, n.p., 2015.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.M.; MELO, T.J.A.; Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Departamento de Engenharia de Materiais** Universidade Federal de Campina Grande. 2011.

BURT, S. "Óleos essenciais: suas propriedades antibacterianas e aplicações potenciais em alimentos", **International Journal of Food Microbiology**, v. 94, p. 223-253, 2004.

BURGER, C.; HSIAO, B. S. AND CHU, B. "Nanofibrous Materials and Their Applications, **Rev. Mater. Res.**, v. 36, n. 1, p. 333–368, 2006.

CALLAWAY, T.R.; CARROLL, J.A.; ARTHINGTON, J.D.; T.S. EDRINGTON, R.C. WATSON, ... R.R.; PREEDY (EDS.), V.R. Citrus Products and Their Use Against Bacteria: Potential Health and Cost Benefits BT - **Nutrients, Dietary Supplements, and Nutraceuticals: Cost Analysis Versus Clinical Benefits**, p. 277-286, 2010, http://dx.doi.org/10.1007/978-1-60761-308-4_17.

CALO, J.R.; CRANDALL, P.G.; O'BRYAN, C.A.; RICKE, S.C., Essential oils as antimicrobials in food systems – a review, **Food Control**, v.54 p.111-119,2015, [10.1016/j.foodcont.2014.12.040](https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.12.040)

CARDOSO, L. G.; SANTOS, J. C. P.; CAMILLOTO, G. P.; MIRANDA, A. L.; DRUZIAN, J. I.; GUIMARÃES, A. G. Desenvolvimento de filmes ativos poli (butileno adipato co-tereftalato) – PBAT incorporado com óleo essencial de orégano e aplicação na preservação de filés de peixe, **Industrial Crops and Products**, v. 108, p. 388-397, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.06.058>.

CAVALIERI, E.; A., BONIFACIO, M., et al., Pro-apoptotic activity of α -bisabolol in preclinical models of primary human acute leukemia cells. **J Transl Med**, v. 9, p. 45, 2011, <https://doi.org/10.1186/1479-5876-9-45>

CHAHAL, S.; KUMAR, A.; HUSSIAN, F. S. J. Development of biomimetic electrospun polymeric biomaterials for bone tissue engineering. A review. **Journal of Biomaterials Science**, Polymer Edition, v. 30, n. 14, p. 1308–1355, 2019.

CHAUDHRY, NMA E. TARIQ, P. "Atividade antimicrobiana de *Cinnamomum cassia* contra a flora microbiana diversa com seus impactos nutricionais e medicinais", **Pakistan Journal of Botany**, v. 38, n. 1, p. 169–174, 2006.

CHEN, D.; LI, J.; REN, J. Crystal and thermal properties of PLLA/PDLA blends synthesized by direct melt polycondensation. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 3, p. 574-581, 2011.

CHEN, H.; HU, X.; CHEN, E.; WU, S.; MC Clements, D.J.; Liu, S.; Li, B.; Li, Y. Preparation, characterization, and properties of chitosan films with cinnamaldehyde nanoemulsions. **Food Hydrocoll.** V.61, p. 662–671, 2016.

CHIVRAC, F.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nonisothermal crystallization behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate) /clay nano-biocomposites. **J. Polym.Sci. Part B Polym. Phys.** v. 45, p. 1503–1510, 2007.

CHU, Y.; XU, T.; GAO, CC.; LIU, X.; ZHANG, N.; FENG, X. et al. Avaliação das propriedades físico-químicas e biológicas de filmes à base de pululana incorporados ao óleo essencial de canela e Tween 80 International Journal of Biological, **Macromolecules**, v. 122, p. 388 - 394, 2019. <http://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.194>

DADOL, G. C.; TIJING, A.K.; L. D.; K.J.A.; LIM, LUIS K. CABATINGAN, TAN, N.P.B.; STOJANOVSKA, E.; POLAT, Y. Solution blow spinning (SBS) and SBS-spun nanofibers: Materials, methods, and applications, **Materials Today Communications**, v. 25, p. 101656, 2020.<http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101656>

DARISTOTLE, J. L., BEHRENS, A.M.; SANDLER A.D. E KOFINAS, P. A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning, **ACS Applied Materials & Interfaces**, v.8, n.51, p. 34951-34963, 2016. <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.6b12994>

DE CASTRO, H. G. OLIVEIRA, L. O.; BARBOSA, L. C. de A.; FERREIRA, F. A.; SILVA, D. J. H.; MOSQUIM, P.R.; NASCIMENTO, E. A. Teor e composição do óleo essencial de cinco acessos de mentrasto. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 55-57, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000100011>

DHIFI, W.; BELLILI, S.; JAZI, S.; BAHLOUL, N.; MNIF, W., Essential oils' chemical characterization and investigation of some biological activities: A critical review, **Medicines**, v.3, n.4, p. 25, 2016.

DIAS, R.T.A. **Desenvolvimento De Sistemas Visando O Tratamento De Lesões Cutâneas À Base De Fibras De Pla/Peg E Própolis Vermelha Produzidas Por Solution Blow Spinning**. 2019,129p. Ciência e Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) -Universidade Federal da Paraíba (UFPB) - João Pessoa – Paraíba – Brasil, fevereiro/2019

DOS SANTOS SA, RODRIGUES BVM, OLIVEIRA FC, *et al.* Caracterização e avaliação in vitro e in vivo de compósitos de poli (butileno adipato-co-tereftalato) /nano-hidroxiapatita como scaffolds para engenharia de tecido ósseo. **J Polym Res**, v. 26, n.53, 2019 <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1706-8>

DUARTE, R. C. **Estudos dos compostos bioativos em especiarias (*Syzygium aromaticum* L, *Cinnamomum zeylanicum* Blume e *Myristica fragans* Houtt) processadas por radiações ionizantes**. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear-Aplicações) -Universidade de São Paulo – São Paulo – Brasil, 2014.

DURAN, N.; MORAIS, P. C.; MATTOSO, L. H. C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**, São Paulo: Artliber Editora, p.208, 2006.

ELING, B.; GOGOLEWSKI, S.; PENNINGS, A. J. Biodegradable materials of poly (L-lactacid): 1. Melt-spun and solution-spun fibres. **Polymer**, v. 23, n. 11, p. 1587-1593, 1982.

ELLISON, C. J. et al. Melt blown nanofibers: fiber diameter distributions and onset of fiber breakup. **Polymer**, v. 48, n. 11, p. 3306-3316, 2007.

ELUMALAI, S. et al. Comparative study on anti-microbial activities of bark oil extract from *Cinnamomum cassia* and *Cinnamomum zeylanicum*. **Biosci Biotechnol Res Asia**, v.7, n.1, p.251-258, 2010.

ESMAEILI, N.; CHERAGHI, A.; KHANJARI, M.; REZAEIGOLESTANI, AA; BASTI, A; KAMKAR et al. Incorporação de óleo essencial de alho nanoencapsulado em filme comestível: uma nova abordagem para prolongar a vida útil de salsichas embaladas a vácuo, **Meat Science**, v. 166, 108135, 2020. C10.1016/j.meatsci.2020.108135

FARIA, A. U. FRANCHETTI, S. M. M. Biodegradação de filmes de polipropileno (PP), poli(3-hidroxiбутирато) (PHB) e blenda de PP/PHB por microrganismos das águas do Rio Atibaia - **Polímeros**, v.20, p.141,2010.

FATHI, N.; PARNIA, F.; RASHIDI, G.; SATTAR, M.; DIZAJ, E. M. Antibacterial activity of some essential oil against *S.aureus* and *E.coli*, **Journal of Advanced chemical and Pharmaceutical materials**. v.1, p.77-80, 2018.

FENG, S. et al. Crystallization and creep of the graphite nanosheets based poly (butylene adipate-co-terephthalate) biocomposites. **Thermochim. Acta**, v.587, p. 72–80, 2014.

FERREIRA, PAULO HENRIQUE CAMILLO et al. Avaliação da atividade antifúngica do *Rosmarinus officinalis* frente à *Candida albicans*. **Brazilian Journal of Health**, v. 3, n. 1, 2015.

FILLY, A.; TIXIER, F.A.S.; LOUIS, C.; FERNANDEZ, X.; CHEMAT, F., Water as a green solvent combined with different techniques for extraction of essential oil from lavender flowers, **Comptes Rendus Chimie**, v.19, n.6, p. 707-717, 2016.

FIRMINO, D.F. et al. Antibacterial and Antibiofilm Activities of Cinnamomum sp. essential oil and cinnamaldehyde: Antimicrobial Activities. **Sci World J.** v. 2018; p. 1-9, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/7405736>.

FONSECA, T. G.; ALMEIDA, Y. M. B. AND. VINHAS, G. M “Reciclagem Química do PET pós-consumo: Caracterização estrutural do ácido tereftálico e efeito da hidrólise alcalina em baixa temperatura” **Polim. E Tecnol.**, v. 24, n. 5, p. 567–571, 2014, <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1583>.

FREIRE L. A., LEMOS A. C. C. MIRANDA K. W. E., SILVA J P, OLIVEIRA J. E., Statistical optimization for preparing nanofibrous mats of polybutylene adipate co-terephthalate/poly(vinylpyrrolidone) blends by solution blow Spinning, **Engenharia e Ciência de Polímeros**, V. 62, Ed. 8 / p.2511-2523, 2022, <https://doi.org/10.1002/pen.26024>

FREIRE, L.A.; LEMOS, A. C. C.; MIRANDA, K. W. E.; DA SILVA, J. P.; DE OLIVEIRA, J.E., Statistical optimization for preparing nanofibrous mats of polybutylene adipate co-terephthalate/poly(vinylpyrrolidone) blends by solution blow spinning, **Polymer Engineering & Science**, V. 62, n. 8, p.2351-272, 2022. <https://doi.org/10.1002/pen.26024>

FUKUSHIMA, K.; WU, M.-H.; BOCCHINI, S.; RASYIDA, A.; YANG, M.-C. PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications. **Material and Science Engineering: C**, v. 32, n. 6, p. 1331-1351, 2012.

GENG, X.; KWON, O.; JANG, J. Eletrofição de quitosana dissolvida em solução concentrada de ácido acético, **Biomaterials**, v.26, p.5427–5432,2006. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.01.066>.

GOLDBERG, M.; LANGER, R.; JIA, X. Nanostructured materials for applications in drug delivery and tissue engineering. **Journal of Biomaterials Science**, Polymer Edition, v. 18, n. 3, p. 241-268, 2007.

GOYAL, A., et al. Potential of Novel Drug Delivery Systems for Herbal Drugs. **Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research**,v 45, p. 225-235. 2011.

GUINOISEAU, E.; LUCIANI, A.; ROSSI, P.G.; QUILICHINI, Y.; TERNENGOS, S.; BRADESI, P.; BERTI L. Cellular effects induced by Inula graveolens and Santolina corsica essential oils on Staphylococcus aureus, **Eur. J. Clin. Microbiol. Infect. Dis.** v.29, p. 873-879, 2010, [10.1007/s10096-010-0943-x](https://doi.org/10.1007/s10096-010-0943-x)

GUO, G; ZHANG, C.; DU, Z. ZOU, W.; TIAN, Z.; XIANG, A.; LI, A. Structure and property of biodegradable soy protein isolate/PBAT blends, **Industrial Crops and Products**. v.74, p. 731 – 736, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.009>

HAC-WYDRO, K.; FLASINSKI, M.; ROMANCZUK, K. Essential oils as food eco-preservatives: model system studies on the effect of temperature on limonene antibacterial activity, **Food Chem.** v.235, p. 127-135, 2017, [10.1016/j.foodchem.2017.05.051](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.05.051)

HAMMER, K. A. et al. A review of the toxicity of Melaleuca alternifolia (tea tree) oil. **Food and chemical toxicology**, v. 44, n. 5, p. 616-625, 2006.

HAMMER, K. A.; CARSON, C. F.; RILEY, T. V. Antimicrobial activity of essential oils and other plant extracts. **Journal of applied microbiology**, v. 86, n. 6, p. 985-990, 1999.

HAN, L. et al. Co-encapsulation and sustained release of four components in ginkgo terpenes from injectable PELGE nanoparticles. **Fitoterapia**, v. 83, n. 4, p. 721-731, 2012.

HARDTB, A. G.; ROSENBERGERB, J. C.; WIGGERSB, J. C.; AND DOUGLAS C. DRAGUNSKIA, Electrospinning Pbat (Poly (Butylene-Adipate-Co-Terephthalate))/Pcl (Poly (ε-Caprolactone) Blend Containing Propolis for The Preparation of A Smart Wound Dressing, **Quim. Nova**, V. 44, No10, p.1251, 2021 <http://Dx.Doi:10.21577/0100-4042.20170787>

HELLMANN, C.; GREINER, A.; WENDORFF, J. H. “Design of pheromone releasing nanofibers for plant protection,” **Polym. Adv. Technol.** v. 22, n. 4, p. 407– 413, 2011.

HUANG, Z. M. et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 15, p. 22

IBRAHIM, N. A.; RAHIM, N. M.; WAN YUNUS, W. Z.; SHARIF, J. A study of poly vinyl chloride / poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Journal of Polymer Research**, v. 18, n. 5, p. 891–896, 2010.

JEYARATNAM, N.; NOUR, H. A.; KANTHASAMY, R.; NOUR, H.A.; YUVARAJ, R. A.; AKINDOYO, O. J.; Essential oil from *Cinnamomum cassia* bark through hydrodistillation and advanced microwave assisted hydrodistillation. **Industrial Crops and Products**, v.92, p.57-66, 2016.

KAYACI, F.; UMU, O.; TEKINAY, T.; UYAR, T. Teias nanofibras antibacterianas de poli (ácido láctico) (PLA) incorporando complexos de inclusão de triclosan/ciclodextrina, J. Agric. **Química Alimentar**, v. 61, p. 3901–3908, 2013. <https://doi.org/10.1021/jf400440b>.

KHORSHIDIAN, N.; YOUSEFI, M.; KHANNIRI, E.; MORTAZAVIAN, A.M., Potential application of essential oils as antimicrobial preservatives in cheese, **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.45, p. 62-72,2018.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; ALVARADO, E.; CAMACHO MONTERO, J. R.; ROSALES, J. M. Atmospheric and soil degradation of aliphatic–aromatic polyester films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 2, p. 99–107, 2010.

KIM, J. H., LEE, J. C. & KIM, G. H. Study on poly (butylene adipate-coterephthalate) / starch composites with polymeric methylenediphenyl diisocyanate. **J. Appl. Polym. Sci.** v. 132, p. 1–7, 2015.

KO, S. W.; HONG, M. K.; PARK, B. J.; GUPTA, R. K.; CHOI, H. J.; BHATTACHARYA, S. N.; Morphological and rheological characterization of multi-walled carbon nanotube/PLA/PBAT blend nanocomposites. **Polym. Bull.** v.63, n.1,p. 125.2009.

KRIEGLER, C.; KIT, KM; MCCLEMENTS, DJ; WEISS, J. Nanofibras como sistemas de transporte para microemulsões antimicrobianas. Parte I: fabricação e caracterização, **Langmuir** v.25, p.1154– 1161, 2009, <https://doi.org/10.1021>.

KUCHTA, K.; CAMERON, S.; LEE, M.; SHAO-QING C.; SHOYAMA, Y. Which East Asian herbal medicines can decrease viral infections? **Phytochem**, v. 21, p. 219-237, 2022, <https://doi.org/10.1007/s11101-021-09756-021-09756-2>.

KUMAR, A. et al. Conundrum and therapeutic potential of curcumin in drug delivery. **Critical Reviews™ in Therapeutic Drug Carrier Systems**, v. 27, n. 4, 2010.

KUMAR, N.; ABDULKADER, J. B. M.; RANGASWAMI, P.; IRULAPPAN, I. Introduction to spices, plantation crops, medicinal and aromatic plants. **New Delhi, oxford and IBH publishing**. v 1-2, p. 2001- 2004, 1997

LEITE, R.F. et al. Antimicrobial activity of crude extracts from actinomycetes against mastitis pathogens. **J Dairy Sci**. v.101, n. 1, p. 10116-10125, 2018. <https://dx.doi.org/10.3168/jds.2018-14454>

LI, J.; SONG, G.; YU, J.; WANG, Y.; ZHU, J.; HU, Z., Preparation of solution blown polyamic acid nanofibers and their imidization into polyimide nanofiber mats, **Nanomaterials**, v.7, n.11, p. 257-262, 2017.

LI, X.; TAN, D.; XIE, L.; SUN, H.; SUN, S.; ZHONG, G.; REN, P. Effect of surface property of halloysite on the crystallization behavior of PBAT, **Applied Clay Science**, v.157, p. 218-226, 2018. 10.1016/j.clay.2018.02.005

LI, Y.; KONG, D.; WU, H.; Analysis and evaluation of essential oil components of cinnamon barks using GC-MS and FTIR spectroscopy. **Industrial Crops and Products**, v.41, p.269-278, 2013.

LIANG, Y.Z.; XIE, P.S.; CHAN, K. Quality control of herbal medicines. **Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 812, p. 53-70. 2004

LIMA, J. C. C.; PEREIRA, J.C.N.; ANDRADE, M. F.; GÓIS, G. S.; DA SILVA, M.A.A.D. SIMÕES, I.T.A.; ALMEIDA, Y.M.B.; VINHAS, G.M. Study and influence of clove, cinnamon, and orange essential oils in the preparation of poly (lactic acid) films: Active packaging development, **Society and Development**, v. 10, n. 4, 2021. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i4.14340>

LIMA, M. D. P.; ZOGHBI, M. D. G. B.; ANDRADE, E. H. A.; SILVA, T. M. D.; FERNANDES, C. S. Constituintes voláteis das folhas e dos galhos de *Cinnamomum zeylanicum* Blume (Lauraceae). **Acta amazônica**, v. 35, n. 3, p. 363-366, 2005.

LIU F, TÜRKER S. F, AVENA-BUSTILLOS RJ, BRIDGES DF, TAKEOKA GR, WU VCH, CHIOU BS, WOOD DF, MCHUGH TH, ZHONG F. Preparation of Fish Skin Gelatin-Based Nanofibers Incorporating Cinnamaldehyde by Solution Blow Spinning. **Int J Mol Sci**, v.19, n.2, p.618. 2018a. <https://doi.org/10.3390/ijms19020618>

LIU, F.; SARICA OGLU, FT; AVENA-BUSTILLOS RJ; BRIDGES, DF; TAKEOKA, GR; WU, VCH; CHIOU, B.-S.; WOOD, DF; ZHONG, F. Carvacrol antimicrobiano em solução de

nanofibras de gelatina de pele de peixe fiadas por sopro, **J. Food Sci.** v.83, p. 984–991, 2018b. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.14076>.

LONGO, E.; DE ALMEIDA LA PORTA, F.; Recent Advances in Complex Functional Materials, **Springer**: Nova York, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-53898-3>

LÓPEZ, H. M.; PACHECO; C. Z. N., BAÑOS, B. S.; AVEJAR, Z. L., JIMÉNEZ, B.J. J.; GUTIÉRREZ, S. M. A., & GUDIÑO, O. P. Bio-based composite fibers from pine essential oil and PLA/PBAT polymer blend. Morphological, physicochemical, thermal and mechanical characterization. **Materials Chemistry and Physics**, v. 234, p. 345–353. 2019, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.034>.

LUO, Q.; WANG, S.-M.; LU, Q.; LUO, J. E. CHENG, Y.-X. “Identificação de compostos do extrato solúvel em água de cascas de cinnamomum cassia e seus efeitos inibitórios contra células mesangiais induzidas por alta glicose”, **Molecules**, v. 18, n. 9, p. 10930-10943, 2013.

MA, H. et al. Design and evaluation of self-emulsifying drug delivery systems of Rhizoma corydalis decumbentis extracts. Drug Development and Industrial. **Pharmacy**, v.38, n.10, p. 1200-1206. 2012.

MARCHESE, A., BARBIERI, R., COPPO, E., ORHAN, E. I., DAGLIA, M., NABAVI, F. S., IZADI, M., ABDOLLAHI, M., NABAVI, MS., AJAMI, M. Antimicrobial activity of eugenol and essential oils containing eugenol: **A mechanistic viewpoint. Critical Reviews in Microbiology**. v.43:6, p.668-689, 2017.

MARTINS, M. F. **Caracterização de micro e nanofibras de pla produzidas através da fiação por sopro em solução com a Incorporação de óleo de candeia e α -bisabolol**, Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal da Paraíba, Joao Pessoa, p. 106, 2015.

MEDEIROS, E. S.; G. M. GLENN, A. P. KLAMCZYNSKI, W. J. ORTS, AND L. H. MATTOSO, “Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions,” **Journal of applied polymer science**. v. 113, n. 4, p. 2322-2330, 2009.

MEDEIROS, E.L.G.; BRAZ A.L.; PORTO, I.J.; MENNER, A.; BISMARCK, A.; BOCCACCINI, A.R.; LEPRY, W.C.; S.N. NAZHAT, MEDEIROS, E.S.; BLAKER, J.J. Porous Bioactive Nanofibers via Cryogenic Solution Blow Spinning and Their Formation into 3D Macroporous Scaffolds, **ACS Biomater. Sci. Eng.** v.2, p. 1442–1449, 2016. doi:10.1021/acsbiomaterials.6b00072.

MENDES, J.F.; NORCINOL.B. CORRÊA, T.Q.; BARBOSA, T.V.; PASCHOALIN, R. T.; MATTOSO, L.H.C. Obtaining poly (lactic acid) nanofibers encapsulated with peppermint essential oil as potential packaging via solution-blow-spinning, **International Journal of Biological Macromolecules**, V. 230, 2023, p.123424, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123424>.

MIRANDA, K. W. E. et al. Polystyrene bioactive nanofibers using orange oil as an ecofriendly solvent. **Journal of Applied Polymer Science**, v.136, n. 15, 2019. 10.1002/app.47337

MISHRA, A.P.; DEVKOTA, H.P.; NIGAM, M.; ADETUNJI, C.O.; SRIVASTAVA, V; S. SAKLANI, I. SHUKLA, L. AZMI, M.A. SHARIATI; COUTINHO, H.D.M.; KHANEGHAH, A.M., Combination of essential oils in dairy products: a review of their functions and potential benefits, **LWT Food Sci. Technol.** v. 133, p. 110-116, 2020. 10.1016/j.lwt.2020.110116

MOGHADDAM, M. & MEHDIZADEH, L. Chemistry of Essential Oils and Factors Influencing Their Constituents, **Soft Chemistry and Food Fermentation**. Cap.13, p. 379-419, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811412-4.00013-8>

MOHANTY, S.; NAYAK, K. Biodegradable Nanocomposites of Poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and Organically Modified Layered Silicates. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20, n. 1, p. 195-207, 2012.

MORELLI, C. L.; **Processamento E Estudo Das Propriedades De Filmes E Peças Injetadas De Nanobiocompósitos De Nanocristais De Celulose E Matrizes Biodegradáveis**, Tese (Doutorado Em Ciência E Engenharia De Materiais), Universidade Federal De São Carlos-UFSCAR E De Doutor Da Universidade DeGrenoble, São Carlos, p.226,2014.

MÜLLER, R.-J.; KLEEBERG, I.; DECKWER, W.-D. Review article Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents. **Journal of Biotechnology**, v. 86, p. 87–95, 2001a. MÜLLER, R.-J.; WITT, U.; RANTZE, E.; DECKWER, W.-D. Architecture of containing biodegradable copolyesters aromatic constituents. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 203-208, 1998b.

MUSTHABA, S.M. et al. Nano Approaches to Enhance Pharmacokinetic and Pharmacodynamic Activity of Plant Origin Drugs. **Current Nanoscience**, v. 5, n.3, p.344-352,2009a

MUSTHABA, S.M. et al. Status of novel drug delivery technology for phytotherapeutics. **Expert Opinion on Drug Delivery**, v. 6, n.6, p. 625-637. 2009b.

MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A.; Biodegradable Poly (butylene succinate) and Poly (butylene adipate-co-terephthalate) Blends: Reactive Extrusion and Performance Evaluation. **J Polym Environ**, v.22, n.3, p.336, 2014.

KHODAEI, N.; NGUYEN, MM.; MDIMAGH, A.; BAYEN, S.; KARBOUNE, S. Compositional diversity and antioxidant properties of essential oils: predictive models, **LWT Food Sci. Technol.** v. 138 ,p. 110684, 2021. 10.1016/j.lwt.2020.110684

NABAVI, SF; LORENZO, A. DI; M.IZADI, E; SOBARZO-SÁNCHEZM.DAGLIA, M; NABAVI, SM. Efeitos antibacterianos da canela: da fazenda à indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica, **Nutrientes**, v.7, n.9, p.7729-7748, 2015.

NADERI, H.; MATIN, M.M.; BAHRAMI, A.R. Review paper: Critical Issues in Tissue Engineering: Biomaterials, Cell Sources, Angiogenesis, and Drug Delivery Systems. **Journal of Biomaterials Applications**, 26(4): p. 383-417. 2011.

NASCIMENTO, P. F. C. et al. Atividade antimicrobiana dos óleos essenciais: uma multifatorial dos métodos. **Rev Bras Farmacogn**, v. 17, n. 1, p. 108-113, 2007.

NATARELLI, C.V.L., LOPES, C.M.S., CARNEIRO, J.S.S. *et al.* Sistemas de liberação lenta de zinco para milho usando nanofibras PBAT biodegradáveis obtidas por solução de giro de sopra. **J Mater Sci**, v.56, p.4896-4908, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05545-y>

NEPOMUCENO, N. C. *et al.* Antimicrobial activity of PLA/PEG nanofibers containing terpinen-4-ol against *Aggregatibacter actinomycetemcomitans*. **Journal of Applied Polymer Science**, v.135, n. 6, 2018.

NOVAES, L. R. **Potencialização das atividades biológicas através das modificações estruturais do α -bisabolol**. 2013. 138f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2013. Disponível em:<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97136/tde-08102013-101325/en.php>.

NOVAK, J.; DRAXLER, L.; GÖHLER, I.; FRANZ, C.M., Essential oil composition of *Vitex agnus-castus* —comparison of accessions and different plant organs, **Flavour Fragr. J.**,v. 20 , p. 186-192, 2005. 10.1002/ffj.1404

OLIVEIRA, J. E. *et al.* Nano and submicrometric fibers of poly (D, L-lactide) obtained by solution blow spinning: Process and solution variables. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 5, p. 3396-3405, 2011.

OLIVEIRA, J. E. *et al.* Multi-walled carbon nanotubes and poly (lactic acid) nanocomposite fibrous membranes prepared by solution blow spinning. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 12, n. 3, p. 2733-2741, 2012.

OLIVEIRA, J.E. *et al.* Properties of poly (lactic acid) and poly (ethylene oxide) solvent polymer mixtures and nanofibers made by solution blow spinning. **Journal of Applied Polymer Science**, v.129, n. 6, p. 3672-3681. 2013.

OLIVEIRA, J.E. *et al.* Structural and Morphological Characterization of Micro and Nanofibers Produced by Electrospinning and Solution Blow Spinning: A Comparative Study. **Advances in Materials Science and Engineering**, v.13, p. 1-14. 2013.

OLIVEIRA, L. D. Q. de. **Influência dos óleos essenciais de *Cinnamomum cassia* e *Cymbopogon flexuosus* sobre a suscetibilidade e fatores de virulência em leveduras do complexo *Cryptococcus neoformans***. 2017. 105 f. Dissertação (Mestrado em Biologia da Relação Parasito-Hospedeiro) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2017.

OUSSALAH, M. *et al.* Inhibitory effects of selected plant essential oils on the growth of four pathogenic bacteria: *E. coli* O157: H7, *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus* and *Listeria monocytogenes*. **Food control**, v. 18, n. 5, p. 414-420, 2007.

PANYAM, J.; LABHASETWAR, V. Biodegradable nanoparticles for drug and gene delivery to cells and tissue. **Advanced drug delivery reviews**, v. 55, n. 3, p. 329-347, 2003, [https://doi.org/10.1016/s0169-409x\(02\)00228-4](https://doi.org/10.1016/s0169-409x(02)00228-4)

PARIZE D. D. da S. *et al.*, “Solution blow spinning: parameters optimization and effects on the properties of nanofibers from poly (lactic acid)/dimethyl carbonate solutions,” **J. Mater. Sci.** v. 51, n. 9, p. 1–12, 2016.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187–3204, 2008.

PELLICANO, M.; PACHEKOSKI, W. AGNELLI, J.A.M. Influência da adição de amido de mandioca na biodegradação da blenda polimérica PHBV/Ecoflex. **Polímeros**, v.19, p.212, 2009.

PEREIRA, C. A. M.; MAIA, J. F. Estudo da atividade antioxidante do extrato e do óleo essencial obtidos das folhas de alfavaca (*Ocimum gratissimum* L). **Rev. Ciênc. Tecnol. Aliment. Campinas**. v. 27, n.3, p. 624, 2007.

POLAT, Y.; PAMPAL, ES; STOJANOVSKA, E.; SIMSEK, R.; HASSANIN, A.; KILIC, A. ET AL. Sopro de solução de nanofibras termoplásticas de poliuretano: um método fácil para produzir materiais porosos flexíveis, **J. Appl. Polym. Sci.** v. 133, n.9 , p. 43025, 2016.

PONCIANO, S. C. R.; MARTINS, R. G.; IULIANELLI, V. C. G.; TAVARES, B.I. M.; Estudo do extrato da canela por NMR em solução. **Brazilian Journal of Development**, v.6, 2020.

PRABUSEENIVASAN, S.; JAYAKUMAR, M.; IGNACIMUTHU, S. In vitro antibacterial activity of some plant essential oils, **BMC Complementary and Alternative Medicine**. v.6, p.39. 2006. <https://doi.org/10.1186/1472-6882-6-39>

RAD, F.H.; SHARIFAN, A.; ASADI, G. Physicochemical and antimicrobial properties of kefiran/waterborne polyurethane film incorporated with essential oils on refrigerated ostrich meat, **LWT - Food Sci. Technol.** v.97, p. 794-801, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.08.005>

RANJBARYANA, S.; POURFATHIA, B.; ALMASI, H. Reinforcing and release controlling effect of cellulose nanofiber in sodium caseinate films activated by nanoemulsified cinnamon essential oil. **Food Packag Shelf Life**, v.21:p. 1-10. <https://dx.doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100341>.

RASHEED, D.M.; SERAG, A.; SHAKOUR, Z.T. A; FARAG, M. Novel trends and applications of multidimensional chromatography in the analysis of food, cosmetics and medicine bearing essential oils, **Talanta**, v.223,2021. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121710>.

RAUT, J.S.; KARUPPAYIL, S.M. A status review on the medicinal properties of essential oils Ind. **Crop. Prod.**, v.62, p. 250-264, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.05.055>

RENEKER, D. H. et al. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. **Journal of Applied physics**, v. 87, n. 9, p. 4531- 4547, 2000.

REWALD, F.G. História e Desenvolvimento dos Não tecidos. **Tecnologia dos Nãotecidos. LCTE**, São Paulo, p. 204,2006.

RIEGER, K. A.; SCHIFFMAN, J. D. Electrospinning an essential oil: Cinnamaldehyde enhances the antimicrobial efficacy of chitosan/poly (ethylene oxide) nanofibers, **Carbohydrate Polymers**, v.113, p.561-568, 2014 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.075>.

RÍOS, J.-Essential oils: What they are and how the terms are used and defined Essential Oils in Food Preservation, **Flavor and Safety**, p. 3-10, cap. 1, ISBN 9780124166417, 2016 <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-416641-7.00001-8>

RIQUELME, A.F.J, S.; MONTOYA L.F., S; ÁNCHEZ, S.; MEDINAM, G., C.; ROJAS, D.; MELÉNREZ, F.M. Influence of the concentration of copper nanoparticles on the thermo-mechanical and antibacterial properties of nanocomposites based on Poly (butylene adipate-co-terephthalate) **Polymer Composites**, v.40, n.5, p.1870-1882, 2019. <https://doi.org/10.1002/pc.24949>

ROSA, D. S.; PARTANO FILHO, R. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. Moara Editora, Bragança Paulista, p.112, ISBN: 9788586965678, 8586965677, 2003.

S.A. EL SAWI, M.E. IBRAHIM, K.G. EL-ROKIEK, S.A.S. EL-DIN, Allelopathic potential of essential oils isolated from peels of three citrus species, **Annals of Agricultural Sciences**, v.64 n.1, p. 89-94, 2019.

SAEIDLOU, S.; HUNEAULT, M.A.; HONGBO, L.; PARQUE, C. B. Poly (lactic acid) crystallization. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 12, p. 1657-1677, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005>

SANTOS, AMC; MEDEIROS, ELG; BLAKER, J.J; MEDEIROS, E.S Aqueous solution blow spinning of poly (vinyl alcohol) micro- and nanofibers, **Mater. Letters** v.176, p.–126, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.101>

SANTOS, L. A. et al. Determinação da atividade antimicrobiana do extrato hidroalcoólico da planta *Plectranthus ornatus codd* (boldo chinês). 1285. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, v. 12, n. 1, p. 119-129, 2014.

SARKIC, A.; STAPPEN, I. Essential oils and their single compounds in cosmetics—a critical review, **Cosmetics**, v.5 (2018), <https://doi.org/10.3390/cosmetics5010011>.

SCHEIBEL, J. M., **CURATIVOS biodegradáveis à base de poli (butileno Adipato-co-tereftalato) com incorporação de Gentamicina**. 2017,99p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, dezembro de 2017.

SETT, S.; STEPHANSEN, K.; Yarin A.L., Solution-blown nano fiber mats from fish sarcoplasmic protein, **Polymer (Guildf)**, v.93, p. 78-87,2016.

SHANG, J.-H.; BENAVIDES, R. E.; JANA, S. C. Effects of Polymer Viscosity and Nanofillers on Morphology of Nanofibers Obtained by a Gas Jet Method. **International Polymer Processing**, v. 29, n. 1, p. 103-111, 2014.

SHANKAR, S.; RHIM, J.W. Preparation of antibacterial poly (lactide)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) composite films incorporated with grapefruitseed extract. **Int. J. Biol. Macromol.** v.120, p.846–852, 2-2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.09.004>

SHI, X. Q., ITO, H. & KIKUTANI, T. Characterization on mixed-crystal structure and properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable fibers. **Polymer (Guildf)**, v.46, p.11442–11450, 2005.

SILVA, T. H.; OLIVEIRA, J. E. DE; MEDEIROS, E. S. DE. Obtenção de micro e nanofibras de PVC pela técnica de Fiação por Soplo em Solução. **Polímeros**, v. 25, n. 2, p. 229–235, 2015.

SILVA, A.F.; DOS SANTOS D AR.; COELHO TREVISAN, A.; RIBEIRO P A.B.; ZANETTI CAMPANERUT-SÁ, A.; KUKOLJ, C. et al. Cinamaldeído induz alterações no perfil protéico do biofilme de Salmonella Typhimurium, **Research in Microbiology**, v.169, p. 33 - 43, 2018. <http://doi.org/10.1016/j.resmic.2017.09.007>

SILVERAJAH VSG; IBRAHIM NA, YUNUS WMZW; HASSAN HA; WOEI CB. A comparative study on the mechanical, thermal and morphological characterization of poly (lactic acid) /epoxidized palm oil blend. **International journal of molecular sciences**, v. 13, n. 5, p. 5878-5898, 2012. <https://doi.org/10.3390/ijms13055878>

SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICKS, P. R., **Óleos voláteis, Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 5.ed. Porto Alegre, RS: UFSC, 2004.

SIRISHINHA, K.; SOMBOON, W. Melt characteristics, mechanical, and thermal properties of blown film from modified blends of poly (butylene adipate-co-terephthalate) and poly(lactide). **Applied Polymer Science**, v. 124, p. 4986-4992, 2012. <http://dx.doi.org/10.1002/app.35604>

SKOONG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman, p.1055, 2009.

SONG, J.; LI, Z.; AND WUH. Blow spinning A New Choice for Nanofibers, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 12, p.-33464, 2020.

SOUZA, M. A.; OLIVEIRA, J. E.; MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M. AND MATTOSO, L. H. C. Controlled Release of Linalool Using Nanofibrous Membranes of Poly (lactic acid) Obtained by Electrospinning and Solution Blow Spinning: A Comparative Study; J. Nanosci. Nanotechnol. V. 15, p.5628–5636, 2015. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9692>

SRIDHAR, R. et al. Electrospun inorganic and polymer composite nanofibers for biomedical applications. **Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition**, v.24, n.4, p. 365-85.2012, <https://doi.org/10.1080/09205063.2012.690711>

SRINIVASAN, S.; CHHATRE, S. S.; MABRY, J. M.; COHEN, R. E.; MCKINLEY, G. H. “Solution spraying of poly (methyl methacrylate) blends to fabricate microtextured, superoleophobic surfaces,” **Polymer (Guildf)**. v. 52, n. 14, p. 3209–3218, 2011.

SVARGHESE, S.A; SIENGCHIN, S.; PARAMESWARANPILLAI, J. Essential oils as antimicrobial agents in biopolymer-based food packaging - a comprehensive review, **Food Biosci.** v.38, n. 100785, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100785>

TARIQ, S.; WANI, S.; RASOOL, W.; SHAFI, K.; BHAT, M.A; PRABHAKAR, a.; SHALLA, A.H.; RATHER, M.A. A comprehensive review of the antibacterial, antifungal and antiviral potential of essential oils and their chemical constituents against drug-resistant microbial pathogens **Microb. Pathog.** v.134, p.103580, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2019.103580>

UNLU, M; ERGENE E, UNLU GV, ZEYTINOGLU HS, VURAL N. Composition, antimicrobial activity and in vitro cytotoxicity of essential oil from Cinnamomum zeylanicum Blume (Lauraceae). **Food Chem Toxicol.** v. 8, n. 11, p. 3274-80, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.09.001>.

VARGHESE, S.A.; SIENGCHIN, S.; PARAMESWARANPILLAI, J., Essential oils as antimicrobial agents in biopolymer-based food packaging - a comprehensive review, **Food Biosci.** v. 38, p. 100785, 2020. . <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100785>.

VASCONCELOS, NG. CRODA, J.; SIMIONATTO, S. Mecanismos antibacterianos da canela e seus constituintes: uma revisão, **Microbial Pathogenesis**, v.120, p. 198 – 203, 2018. <http://doi.org/10.1016/j.micpath.2018.04.036>

VIANNA, C.T.; MARINHO, C.O.; JÚNIOR, L.M.; IBRAHIM, S.A.; VIEIRA, R.P., Essential oils as additives in active starch-based food packaging films: A review, **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 182, p.1803-1819, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.170>.

VIJAYAN, V. & MAZUMBER, A. In vitro inhibition of food borne mutagens induced mutagenicity by cinnamon (*Cinnamomum cassia*) bark extract. **Drug Chem Toxicol.** v. 4, n.4, p.385-393, 2018. <https://dx.doi.org/10.1080/01480545.2018.1439056>

WANG, L.; MA, W.; GROSS, R. A. MCCARTHY, S. P. Reactive compatibilization of biodegradable blends of poly (lactic acid) and poly(ϵ -caprolactone). **Polymer Degradation and Stability**, v.59, p.1161, 1998.

WANG, X.; DING, B.; LI, B. Biomimetic electrospun nanofibrous structures for tissueengineering. **Materials Today**, v. 16, n. 6, p. 229–241, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.005>

WANG, YW; LIU, XK; XIAO, JW; SHEN, Y. Formação-contenção de saída de sistemas lineares heterogêneos interagidos por controle ativo híbrido distribuído, **Automatica**, v.93, p. 26 - 32 ,2018. <http://doi.org/10.1016/j.automatica.2018.03.020>

WANI, A.R.; YADAV, K.; KHURSHEED, A.; RATHER, M.A. An updated and comprehensive review of the antiviral potential of essential oils and their chemical constituents with special focus on their mechanism of action against various influenza and coronaviruses, **Microbial Pathogenesis**, v. 152, p. 104620, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micpath.2020.104620>.

WARHEIT, D.B. et al. Health effects related to nanoparticle exposures: Environmental, health and safety considerations for assessing hazards and risks, **Pharmacology & Therapeutics**, v.120, n.1, p. 35-42. 2008.

WEN, P; ZHU, DING-HE; WU, H.; ZONG, MIN-HUA; JING, YI-RU; HAN, SHUANG-YAN, Encapsulation of cinnamon essential oil in electrospun nanofibrous film for active food packaging, **Food Control**, V. 59, p. 366-376, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.06.005>.

WHITESIDES, G. M. Nanoscience, nanotechnology, and chemistry. **Small**, v. 1, n. 2, p. 172–179, 2005.

WICKENBERG, J.; LINDSTEDT, S.; NILSSON, J.; HLEBOWICZ, J. *Cassia cinnamon* does not change the insulin sensitivity or the liver enzymes in subjects with impaired glucose tolerance. **Nutrition journal**. V.13, p. 96, 2014.

WITT, U.; EINIG, T.; YAMAMOTO, M.; KLEEBERG, I.; DECKWER, W. D.; MÜLLER, R. J. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: Evaluation of the final biodegradability

and ecotoxicological impact of degradation intermediates. **Chemosphere**, v. 44, n. 2, p. 289–299, 2001.

WITT, U.; EINIG, T.; YAMAMOTO, M.; KLEEBERG, I.; DECKWER, W. D.; MÜLLER, R. J. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: Evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. **Chemosphere**, v. 44, n. 2, p. 289–299, 2001.

XIAO, H.; LU, W.; YEH, J.-T. Crystallization behavior of fully biodegradable poly (lactic acid) /poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends, **J. Appl. Polym. Sci**, v.112, p. 3754 - 3763, 2009. <https://doi.org/10.1002/app.29800>

XIAO, H.; LU, W.; YEH, J.T. Effect of plasticizer on the crystallization behavior of poly (lactic acid). **Journal of applied polymer science**, v. 113, n. 1, p. 112-121, 2009. <https://doi.org/10.1002/app.29955>

XING, X; WANG, Y.; LI, B., Desenho de nanofibras e montagem de nanodispositivos em poli (tereftalato de trimetileno), **Optar. Express**, v.16, n.14, p. 16815, 2008.

YADAV, R.; BALASUBRAMANIAN, K. Polyacrylonitrile/Syzygium aromaticum hierarchical hydrophilic nanocomposite as a carrier for antibacterial drug delivery systems. **RSC Advances**, v. 5, n. 5, p. 3291-3298, 2015.

YAMAMOTO, M.; WITT, U.; SKUPIN, G.; BEIMBORN, D.; MÜLLER, R. J. Biodegradable Aliphatic-Aromatic Polyesters: Ecoflex®. **Ed. Steinbüchel**, New York, 2002. <http://dx.doi.org/10.1002/3527600035.bpol4011>

YU, H. et al. Enhancement of solubility and dissolution rate of cryptotanshinone, tanshinone I and tanshinone IIA extracted from *Salvia miltiorrhiza*. **Archives of pharmacal research**, v. 35, n. 8, p. 1457-1464, 2012.

ZEHETMEYER G, MEIRA SMM, SCHEIBEL JM ET AL Filmes biodegradáveis e antimicrobianos baseados em fibras eletrofiadas de poli (butileno adipato-co tereftalato). **Polym Bull**, v.74, p.3243–3268. 2017. <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1896-8>

ZEHETMEYER, G.; MEIRA, S. M. M.; SCHEIBEL, J. M.; DE OLIVEIRA, R. V. B.; BRANDELLI, A.; SOARES, R. M. D. Influence of melt processing on biodegradable nisin-PBAT films intended for active food packaging applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 13, 2015. <https://doi.org/10.1002/app.43212>

ZHANG, L.; KOPPERSTAD, P.; WEST, M.; HEDIN, N.; FONG, H. Generation of Polymer Ultrafine Fibers through Solution (Air-) **Blowing**. **J. Appl. Polym. Sci**, v.114, n.6, p.3479–3486, 2009.

ZHANG, Y.; CHWEE, T. L.; RAMAKRISHNA, S.; HUANG, Z. M. “Recent development of polymer nanofibers for biomedical and biotechnological applications”, **J. Mater. Sci.Mater. Med.**, v. 16, n. 10, p. 933–946, 2005.

ZHU, H. et al. Bactericidal effects of *Cinnamon cassia* oil against bovine mastitis bacterial pathogens. **Food Control**. v. 66, p. 291-299. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.02.013>

ZHUANG, X. et al. Solution blowing of submicron-scale cellulose fibers. **Carbohydrate polymers**, v. 90, n. 2, p. 982-987, 2012.

ZINN, S. et al. Structure determination of trans-cinnamaldehyde by broadband microwave spectroscopy. **Phys Chem Chem Phys.** v.17, p. 16080-16085, 2015. <http://dx.doi.org/10.1039/c5cp02582>

ZONG, X; KIM, K.; FANG, D.; RAN, S.; HSIAO, B. S.; CHU, B. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes, **Polymer**, V. 43, n. 16, p. 4403-4412, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00275-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00275-6)