

Adição do óleo essencial da planta *Cymbopogon winterianus* (citronela) a um amaciante de roupas

Camile Carvalho, Elison Mainardes, Júlia Candiani dos Santos, Juliana do Nascimento Valério e Lavínia Rafaela de Marco

Discentes do Curso Técnico em Química, modalidade Integrado
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina
Campus Jaraguá do Sul

Claudio Cascaes

Docente do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina
Campus Jaraguá do Sul
E-mail: claudio.cascaes@ifsc.edu.br

Resumo- *Nos últimos anos a preocupação acerca dos artrópodes aumentou consideravelmente, principalmente por seus riscos à saúde, visto isso e vendo a necessidade de formas práticas e acessíveis de amenizar o problema pensou-se na produção de um amaciante com poder de repelência, já que o produto é usado por inúmeras pessoas diariamente. Como agente repelente foi escolhido o óleo essencial de citronela (*Cymbopogon winterianus*), por possuir poder de repelência e também fragrância agradável. Visto que o óleo essencial é volátil, para uma maior durabilidade do mesmo, foi usada a técnica de microencapsulação por coacervação simples com o polímero poli-alcoolvinílico (PVA). Tanto os testes analíticos quanto os biológicos mostraram a eficiência do produto desenvolvido, abrindo assim um novo leque de oportunidades para novas pesquisas na área.*

Palavras-Chave: *Óleo essencial. *Cymbopogon winterianus*. Microencapsulação. Coacervação simples. Amaciante de Roupas.*

Abstract- *In the recent years the awareness about the arthropods has increased considerably, specially for its health risks. Identifying this and perceiving the needs of handy and accessible ways of reducing the problem, it was thought in creating a fabric softener able to repel them, considering the product is used daily by numerous people. It was chosen lemongrass oil (*Cymbopogon winterianus*) as its main agent for having a strong effectiveness and pleasant fragrance. As perceived that its oil is volatile, it was used the microencapsulation by simple coacervation with the polymer poly-alcoholvinyl technique (PVA) for increasing its lasting. Both tests, analytical and biological showed effectiveness*

in the developed product as well as starting a new range of opportunities for new researches on this area

Keywords: *Essential oil. Cymbopogon winterianus. Microencapsulation. Simple coacervation. Fabric softener.*

1 INTRODUÇÃO

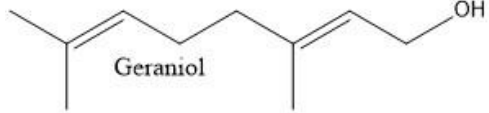
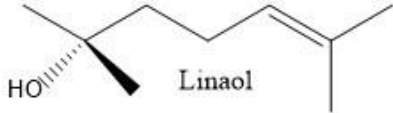
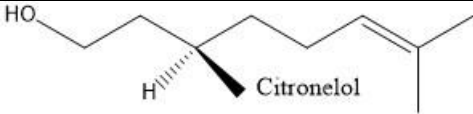
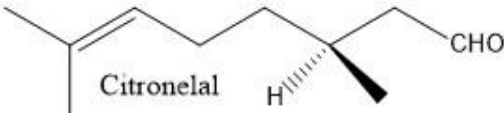
Em 2014, houve um grande surto de doenças transmitidas por artrópodes, como por exemplo a dengue, aumentando a busca por meios de combate a eles. Além das formas já existentes de diminuir a reprodução e a proliferação dos mosquitos, os repelentes também visam a diminuição do contato destes artrópodes com o ser humano (PAVIA, *et. al.* 2009).

Entretanto, muitas vezes o repelente é esquecido de ser aplicado diretamente na pele, por baixo das roupas, que podem até ser consideradas um certo tipo de barreira, porém o obstáculo mecânico não é tão eficiente, permitindo a picada do mosquito, e além das incômodas picadas, isso pode acarretar transmissão de alguma doença.

Devido a esses fatos, a adição do óleo essencial de citronela ao amaciante de roupas é uma proposta vantajosa. Dentre as opções de repelentes disponíveis atualmente, o óleo essencial de citronela foi o escolhido. A citronela é uma planta perene, ou seja, possui um ciclo de vida maior que 2 anos, e, contém um caule em forma de raiz (rizoma). Esta planta pertencente à família *Poaceae*, e é amplamente cultivada em regiões com climas tropicais devido as suas propriedades aromáticas. Largamente empregada na indústria por meio da combinação com óleos minerais ou vegetais, a citronela possui algumas propriedades específicas, as quais são de conhecimento comum, dentre elas a sua principal característica é a sua ação como repelente de mosquitos, como o *Aedes Aegypti*. Neste nicho de mercado, o óleo essencial de citronela costuma ser encontrado contido nas formulações de velas, incensos e até mesmo aromatizantes (ROCHA *et.al.*, 2000).

Dentre os tipos de citronela existentes na natureza, as principais são a *Cymbopogon Nardus* e *Cymbopogon Winterianus*. O óleo essencial de citronela é composto por substâncias voláteis que lhe proporcionam as propriedades de repelência, entre elas destacam-se o geraniol, linaol, citronelol e o citronelal, conforme no Quadro 1.

Quadro 1: Substâncias repelentes encontradas na planta da citronela (*Cymbopogon Nardus/ Cymbopogon Winterianus*)

	FÓRMULA MOLECULAR	FÓRMULA ESTRUTURAL	FUNÇÃO ORGÂNICA
GERANIOL 20%	$C_{10}H_{18}O$		Álcool monoterpenóide
LINAOL 1%	$C_{10}H_{18}O$		Álcool monoterpenóide
CITRONELOL 6-13%	$C_{10}H_{20}O$		Monoterpeno acíclico
CITRONELOLAL 40-80%	$C_{10}H_{18}O$		Monoterpeno acíclico

Fonte: RACHOR *et.al.*, 2014.

Dentre os dois tipos de citronela acima citados e a sua composição, a *Cymbopogon Winterianus* é mais rica em citronelal quando em comparação com a *Cymbopogon Nardus*, a qual é mais rica em citronelol. Na composição do óleo essencial, observa-se que o geraniol e o linaol, bem como o citronelal e o citronelol, são isômeros constitucionais, e, além disso o citronelal, citronelol e o linaol, possuem isomeria óptica devido a presença de um centro esteriogênico.

No princípio acreditava-se que os repelentes fossem compostos com um odor desagradável e repugnante aos insetos, ou até mesmo feromônios de alarme, que teriam a função de induzir os insetos a se distanciarem ou se esconderem. Porém essas hipóteses não são verídicas para todos os tipos de mosquito (PAVIA *et. al.*, 2009).

Suponha-se que os mosquitos tenham cabelos em suas antenas, os mesmos funcionam como um receptor que auxilia no encontro de animais de sangue quente. Animais quentes e úmidos produzem correntes de convecção e os receptores dos mosquitos captam essa corrente, a partir dessa captação os mosquitos passam a seguir a corrente de ar quente e úmido e caso se percam e saiam para uma corrente de ar seco eles voltam para a corrente úmida chegando então na vítima. Os repelentes agem para tirar os mosquitos da corrente e confundi-los, portanto, mesmo que pousem na vítima eles a abandonam por estarem confusos.

Pesquisas mostram que o repelente inibe as funções dos receptores de umidade. O sensor responsável pela detecção do dióxido de carbono é afetado, mas na presença continuada do repelente se adapta e volta a atuar normalmente. Já o sensor responsável pela detecção da umidade é desativado, fazendo com que o mosquito não consiga localizar sua vítima (PAVIA *et al.*, 2009).

Como o óleo essencial de citronela é volátil, ele acaba se dissipando rapidamente no ar, portanto, nesta pesquisa será utilizado a técnica de microencapsulação buscando fazer com que a concentração do repelente não caia drasticamente e permaneça o maior tempo possível no tecido 100% algodão.

Os hidrogéis podem ser utilizadas na composição da parede de microcápsulas, atuando, portanto, como protetor de princípios ativos. Os hidrogéis são constituídos de polímeros, e possuem como principal característica não serem solúveis em água, mas apresentar grande absorção deste composto. Eles podem ser produzidos através da reticulação de polímeros hidrofílicos, como o PVA¹, com um aldeído, como o glutaraldeído. A técnica mais empregada para produção de microcápsulas com parede de hidrogéis é a coacervação simples, que permite encapsular substâncias hidrofóbicas como os óleos essenciais (LEIMANN, 2008). Para a fabricação do hidrogel nesta pesquisa, foi utilizado o PVA que é um polímero atóxico e biodegradável.

Dentre as técnicas de microencapsulação já existentes, o método mais utilizado para a encapsulação de óleos essenciais, é a coacervação simples ou também conhecido de “*salting out*”. Esta técnica consiste basicamente na separação das fases de um hidrocolóide presente na solução inicial, que depois é submetido a uma deposição subsequente da fase recentemente formada em torno do ingrediente ativo suspenso ou emulsionado no meio da reação (LEIMANN, 2008).

Essa separação de fases na solução coloidal, é provocado através da adição de um eletrólito simples, o Sulfato de Sódio (Na_2SO_4), esse processo promove o efeito “*salting out*”, que por sua vez diminui a solubilidade das cadeias poliméricas de PVA em meio aquoso. Em decorrência deste procedimento, as cadeias de polímeros são incitadas através do aquecimento gradativo, a interagir com as unidades de repetição mais próximas, desencadeando uma série de associações consecutivas. Conseqüentemente, as cadeias poliméricas de PVA formadas, interagem através de uma força intensa, constituindo, portanto, um agregado de moléculas do polímero em volta do material hidrofóbico disperso, tal conjunto de associações é chamado de microcápsula (LEIMANN, 2008). Na Figura 1, é apresentado um esquema simplificado da microencapsulação por coacervação simples.

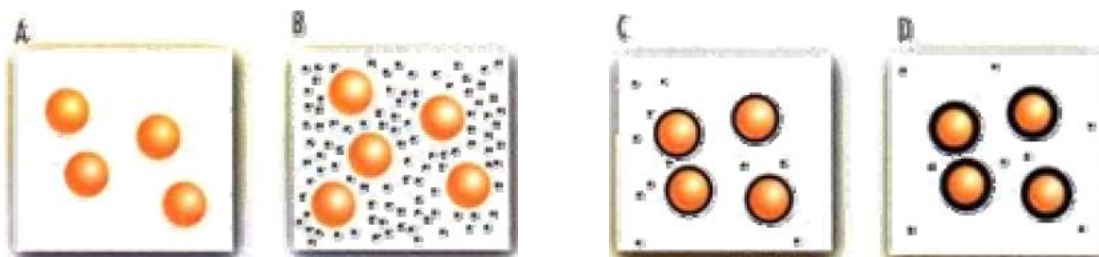


Figura 1: Estágios da coacervação simples ou *salting out*: (A) dispersão da fase hidrofóbica na solução polimérica, (B) separação de fases do polímero, (C) formação da parede das microcápsulas e (D) enrijecimento da parede através de reticulação.

¹ poli-álcool vinílico: Polímero sintético, solúvel em água e biodegradável.

No estágio (A) está exibido o início do procedimento, no qual só está presente a dispersão do óleo essencial de citronela na solução polimérica. A fase (B) descreve exemplificado o processo de separação de fase do polímero na solução aquosa, no qual houve a adição e, conseqüentemente o aumento da concentração do eletrólito, atingindo a segmentação. No estágio (C) ocorre as séries de associações consecutivas, que resultam na agregação dos compostos poliméricos com o material disperso o óleo essencial, formando uma parede. Na última fase desta técnica, transcorre o enrijecimento da parede polimérica com o glutaraldeído através da reticulação, formando um hidrogel.

Dentro deste contexto, este trabalho foi realizado com o intuito de adicionar o óleo essencial de citronela (*cymbopogon winterius*) microencapsulado por meio da coacervação simples, ao amaciante de roupas, por este apresentar propriedades de repelência. Foi utilizado o poli-álcool vinílico como parede polimérica das microcápsulas e a formação do hidrogel foi realizada pela reticulação do mesmo com o glutaraldeído. Para os testes de repelência foi fabricado uma gaiola de testes, no qual foram depositos mosquitos. O teste se deu por meio da aplicação do amaciante de roupas em tecidos 100% algodão, que estavam cortados em forma de luvas, nesta etapa o método de impregnação utilizado foi a foulardagem.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes

O óleo essencial de citronela utilizado foi disponibilizado pela empresa Receituário, as características deste produto da marca *All Chemistry* do Brasil estão disponíveis no Informações de Suporte A. O Glutaraldeído 25% P.S. e o PVA utilizados foram adquiridos na METAQUÍMICA da marca DINÂMICA, o grau de hidrolise do polímero é de 88% e sua massa molar é de 72000Da. O Hidróxido de sódio utilizado para neutralização da solução, bem como o Ácido sulfúrico, o Metanol e o Ácido Acético Glacial utilizados na preparação da solução de reticulação, e o Sulfato de Sódio utilizado como um eletrólito para diminuir a solubilidade do PVA na solução, foram disponibilizados pelo laboratório do Instituto Federal de Santa Catarina Campus Jaraguá do Sul.

2.2 Preparação da solução de reticulação

Foram preparados 100ml de solução de reticulação com uma composição de 0,17%v/v de H₂SO₄, 5%v/v de ácido acético glacial, 16,7%v/v de metanol, e com uma solução de glutaraldeído 25%. Conforme LEIMANN (2008), a quantidade da solução de glutaraldeído 25% P.S. a ser adicionada para preparação da solução de reticulação, pode ser calculada a partir da razão de reticulação, de acordo com a Equação 1.

$$X = \frac{\text{moles de GA}}{\text{moles hidrolisáveis de PVA por cadeia}} = 0,1 \quad (\text{Equação 1})$$

Os cálculos realizados para determinação do volume da solução de glutaraldeído 25% a ser utilizada, estão disponíveis no Informações de Suporte B.

2.3 Produção das microcápsulas de PVA contendo óleo essencial de citronela

Para formação das microcápsulas de PVA contendo o óleo essencial de citronela, foi utilizada a técnica de coacervação simples. Portanto, foi preparado 500 mL de solução aquosa de PVA em uma concentração de 2%(p/v) em um Becker de 1000 mL. Nesta etapa, para a formação de uma solução homogênea e límpida, é necessário o aquecimento para ocorrer a hidrólise do PVA, tornando-o solúvel em água que acontece apenas após os 60 °C.

Logo após, foi adicionado o óleo essencial de citronela em uma fração volumétrica de 3,4%(v/v) em relação ao volume total da reação, a mistura foi mantida em banho de gelo a uma temperatura de 5-10°C com taxa de agitação em torno de 700-900 rpm por 20 min. Posteriormente, foi adicionado o eletrólito numa proporção mássica de PVA e sulfato de sódio de 1:1 [g:g], para isso foi utilizado uma solução de 50 mL do Na₂SO₄ a uma concentração de 20%(p/v).

Nesta etapa, a temperatura da mistura foi aumentada lentamente até atingir a temperatura de reticulação, entre 45-50°C. Quando o sistema atingiu a temperatura ideal, a taxa de agitação foi aumentada para 1000 rpm, e a solução de reticulação composta por glutaraldeído, ácido sulfúrico, ácido acético glacial e metanol, foi adicionada. A solução de reticulação deve ser adicionada da forma mais lenta possível, ou seja, por gotejamento com um intervalo de tempo constante entre uma gota e outra, utilizando esta metodologia visa-se uma maior produção de microcápsulas menores. Para isso foi utilizado uma bureta de 25 mL, no decorrer desta etapa a temperatura foi mantida entre 45-50°C. A mistura foi mantida por até 7 h. Ao final da reação o pH foi ajustado para aproximadamente 7 utilizando uma solução 0,5M de NaOH e as microcápsulas formadas foram armazenadas sob refrigeração para evitar a sua degradação.

Após um certo período armazenadas, as microcápsulas foram filtradas utilizando uma filtração a vácuo. No Informações de Suporte C está representado as Figuras 10 e 11, do sistema de microencapsulação montado, bem como a fotos das microcápsulas produzidas.

2.4 Caracterização das microcápsulas

2.4.1 Infravermelho

A análise por infravermelho foi realizada no campus Geraldo Werninghaus do Instituto Federal de Santa Catarina no dia 10 de novembro de 2015, com o professor e coordenador Elder Correa Leopoldino, com o intuito de caracterizar o óleo essencial utilizado, bem como as microcápsulas. A análise foi feita no equipamento de infravermelho da marca *PerkinElmer Spectrum*, modelo *Spectrum Two* com o óleo essencial de citronela e as microcápsulas.

Para análise do espectro no infravermelho, foi separada uma pequena porção de todas as microcápsulas feitas. A amostra foi armazenada em pouca quantidade num

pequeno frasco de plástico aberto no dessecador para secar, visto que a água pode influenciar no sinal das vibrações obtidas no espectro.

2.4.2 Microscópio Ótico

Foi utilizado o microscópio KOZ – 004, de modelo XJS 900B, e assim foi possível observar as microcápsulas na lente objetiva de aumento de dimensão dez e vinte vezes. A caracterização foi realizada 6 dias após a impregnação. Fotos e demais análises estão contidas no tópico “Resultados e Discussões”.

2.5 Amaciante de roupas caseiro

No laboratório de química do Instituto Federal de Santa Catarina, campus Jaraguá do Sul foi preparado o amaciante de roupas caseiro. Para fazer 3 L de amaciante seguiu-se a seguinte metodologia, foram adicionados 100 g de base para amaciante em 50 mL de água, após misturar intensamente, foi deixado em repouso por aproximadamente 1 h. Seguido disto foi adicionado 2,5 L de água e novamente agitado.

Para a confecção do amaciante optou-se por não adicionar a essência e o corante, para que não houvesse possíveis interferências nas características de repelência do óleo essencial de citronela, que posteriormente foi adicionado ao amaciante através de microcápsulas produzidas.

2.6 Método de impregnação

Tendo como objetivo a impregnação das microcápsulas com óleo essencial de citronela no tecido, utilizou-se o *Foulard Texcontrol*, modelo TC2060, disponível no laboratório têxtil do Instituto Federal de Santa Catarina, campus Jaraguá do Sul, centro. A quantidade de amaciante com microcápsulas colocadas no Foulard depende do índice de absorção do tecido utilizado, no caso, o algodão. O tecido quando passado neste equipamento, absorve uma quantidade específica de líquido, ou seja, a quantidade mínima.

Desta forma pesou-se o tecido seco, e após molhado com água, chegando a um índice de absorção de 92,1%. A massa total de microcápsulas obtida foi de 101,93 g e segundo o cálculo para o Foulard, a quantidade de banho para os tecidos era de 220,68 g de amaciante. Porém com a mistura feita observou-se uma pasta viscosa, o que dificultaria a passagem do tecido no equipamento, portanto, adicionou-se 150 mL de água à mistura, tendo peso final de 472,61 g, chegando dessa forma, a uma concentração de 21,57% m/m de microcápsulas. Para os testes adicionou-se a mistura entre os rolos do Foulard, e utilizou-se rotação de 12 rpm. Os tecidos foram enumerados e passados no equipamento.

Após este procedimento, dois tecidos foram colocados no sol e dois foram colocados na sombra para secarem. Posteriormente com as amostras secas, um tecido de cada teste foi passado com ferro de passar. Duas amostras receberam apenas o banho de amaciante, ou seja, o branco, sendo que uma foi colocada no sol e a outra na sombra para secar. Os tecidos dispostos no sol secaram por cerca de 3 h, e na sombra por 10 h.

2.7 Obtenção dos mosquitos

Foram obtidos os mosquitos, já em sua fase adulta, na cidade de Schroeder por volta das quatro horas da tarde até às sete horas da noite. O horário foi escolhido após uma conversa com um epidemiologista da cidade, buscando o horário mais favorável para encontrá-los, já que o clima fica relativamente ameno, e com baixa insolação nesse período, além de que os pernilongos comuns possuem hábitos noturnos para se alimentarem.

Primeiramente os mosquitos foram armazenados em potes de vidro, e posteriormente transferidos para uma gaiola com estrutura de madeira e tule, para que fosse possível evitar a fuga dos mesmos. Dentro do recipiente, os mosquitos foram alimentados com água e açúcar, e mantidos no local durante um dia, até que fosse possível completar os testes de repelência no campus do Instituto Federal no centro de Jaraguá do Sul.

Na Figura 2 é possível a visualização de um dos mosquitos capturados, analisado no microscópio óptico, pode-se verificar por meio da morfologia, que o presente mosquito é da espécie *Culex*.



Figura 2: Um dos mosquitos capturados para a realização dos testes visto em um microscópio óptico, com dimensão de 4x.

2.7 Testes

2.7.1 Teste organoléptico.

Ao final de cada experimento, foi realizado um teste organoléptico do cheiro, um teste de caracterização qualitativa que visa averiguar através do olfato, o odor característico do óleo essencial de citronela presente nas microcápsulas, a qual foi comparada com odor da solução concentrada de óleo essencial. Neste procedimento, pegava-se uma pequena quantidade das amostras produzidas e pressionava-se, visando o eclodimento das microcápsulas e liberação do óleo essencial de citronela. O teste foi executado durante sete dias após a formação das microcápsulas

2.7.2 Testes de repelência

Os testes foram feitos no período da noite, visto que é o horário mais favorável para os mosquitos se alimentarem, além disso o teste foi realizado 5 dias depois da impregnação utilizando o Foulard. Foram separadas seis amostras, sendo duas delas o

branco (tecido lavado apenas com amaciante), e conseguinte analisadas individualmente. Cada tecido revestiu as mãos e metade do antebraço, sendo o mesmo colocado dentro da gaiola, e posicionado no canto desta, de forma que os mosquitos pudessem voar para longe ou permanecessem próximos a amostra, conforme o ilustrado na Figura 3.



Figura 3: Gaiola com a mão e metade dos antebraços devidamente posicionados.

As amostras e seus respectivos processos estão disponíveis na Tabela 1.

Tabela 1: Amostras utilizadas para o teste de repelência com os mosquitos.

AMOSTRAS	SECA NO SOL	SECA NA SOMBRA	PASSADA	NÃO PASSADA
A	X			X
B		X	X	
C		X		X
D	X		X	
Branca E	X			
Branca F		X		

Durante alguns minutos deixou-se cada amostra nesta posição e esporadicamente as movimentando e estabilizando novamente, para verificar se de fato os mosquitos estavam sendo repelidos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 ÓLEO ESSENCIAL DE CITRONELA

O óleo essencial de citronela utilizado neste trabalho foi analisado por meio de uma espectroscopia de infravermelho no IFSC campus GW. O espectro obtido está disponível na Figura 4.

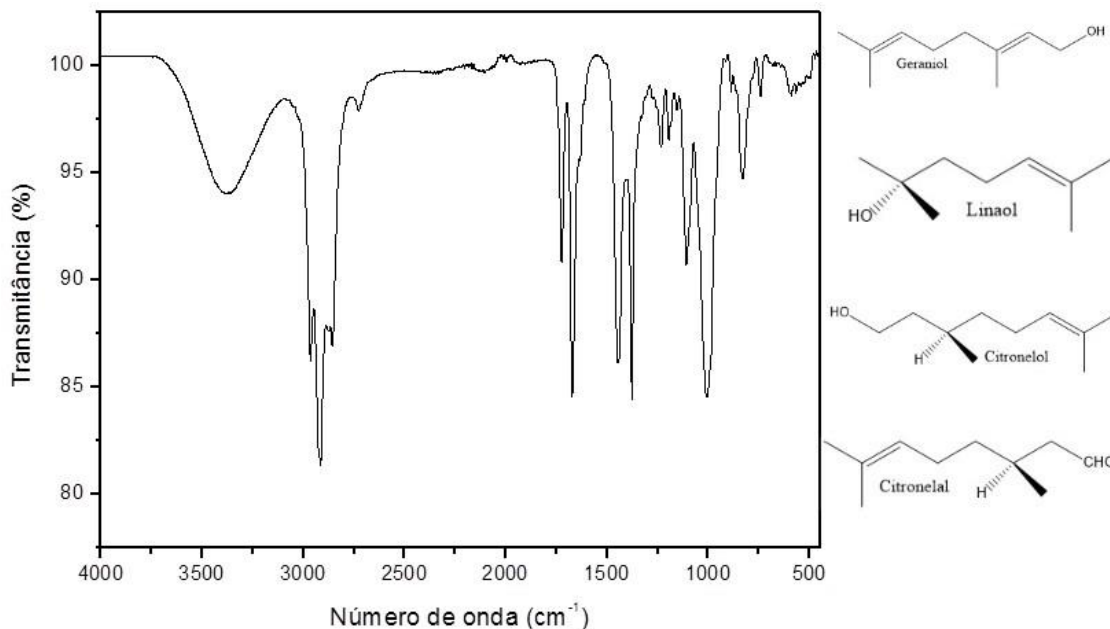


Figura 4: Espectro de Infravermelho do óleo essencial de citronela.

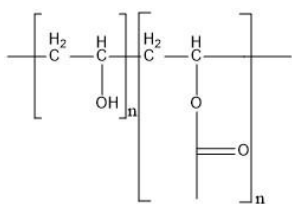
A análise espectral do óleo de citronela, apresentada na figura acima, permite verificar a presença: Da banda larga de O-H com ligação de hidrogênio (3.400 cm^{-1}), presente no linalol, geraniol e no citronelol; Estiramento C-H de alcano (2.900 cm^{-1}), presente em ambas substâncias; Estiramento de C-H de aldeído (2.850 cm^{-1}), presente no citronelal; Estiramento C=O (1.740 cm^{-1}), presente no citronelal; Estiramento C=C (1.700 cm^{-1}), presente em ambas as substâncias; Álcool terciário (1.400 cm^{-1}), presente no linalol; Álcool primário (1.250 cm^{-1}), presente no geraniol; Dobramento fora do plano C=C-H (1.000 cm^{-1}), presente em ambas as substâncias e uma banda de cadeia longa, de movimento rocking associado com os grupos CH_2 (750 cm^{-1}).

A análise de infravermelho do óleo essencial de citronela obtido neste trabalho, ficou muito próximo do espectro obtido por RACHOR *et.al.* (2014), trabalho no qual se utilizou o mesmo equipamento do campus IFSC-GW para análise, averiguando, portanto, a conformidade e a veracidade dos dados obtidos.

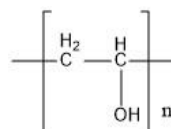
3.2 MATERIAL ENCAPSULANTE – PVA

O poli-álcool vinílico, PVA, é um polímero sintético, solúvel em água e biodegradável. Industrialmente o PVA é obtido através da hidrólise o PVAc (poli-acetato de vinila), entretanto a reação de hidrólise nunca é completa resultando em polímeros com certo grau de hidrólise, sendo assim o PVA é sempre um copolímero de PVA e PVAc.

O PVA, possui uma estrutura simples conforme representado na Figura 5.



(a) PVA parcialmente hidrolisado



(b) PVA completamente hidrolisado

Figura 5: Estrutura química do PVA parcialmente e completamente hidrolisado.

Fonte: DEMERLIS E SCHONEKER (2003) *apud* LEIMANN (2008).

Ao final dos procedimentos de microencapsulação, foi possível verificar que o pH das misturas estava significativamente ácido, o que leva a crer que durante o aquecimento, houve a formação de ácido acético, que posteriormente foi devidamente neutralizado utilizando uma solução de hidróxido de sódio 0,1M, conforme descrito na metodologia.

Como parede polimérica para as microcápsulas, foi utilizado o hidrogel de PVA. Esse material quando em presença de água, é capaz de inchar rapidamente e reter grandes volumes de água nas suas estruturas, entretanto este tipo de substância não é solúvel em água, e, portanto, mantém a sua estrutura tridimensional. O hidrogel de PVA é um material biodegradável e pode ser obtido através de uma reação de reticulação utilizando o glutaraldeído (Figura 6).

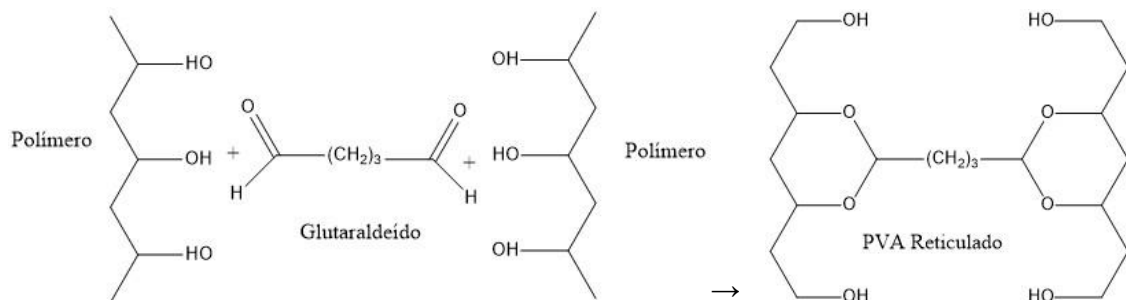


Figura 6: Estrutura do glutaraldeído.

Conforme explica BACHTSI E KIPARISSIDES (1996 *apud* LEIMANN, 2008):

“Quando estes agentes de ligação cruzada (ou de reticulação) são utilizados na presença de ácido sulfúrico, ácido acético e metanol, pontes de acetal se formam entre os grupos hidroxil pendentes das cadeias de PVA”.

A reticulação do PVA utilizando o glutaraldeído, está representada no Esquema 1.



Esquema 1: Reticulação do PVA utilizando o glutaraldeído

A reticulação do PVA é uma fase muito importante durante a técnica de microencapsulação por coacervação simples, pois, assim que o polímero se dispõe ao redor do material hidrofóbico disperso (óleo essencial de citronela), cabe ao glutaraldeído enrijecer a parede polimérica através da reticulação, formando, portanto, uma microcápsula relativamente estável.

3.3 COACERVAÇÃO SIMPLES DO ÓLEO ESSENCIAL DE CITRONELA

A coacervação simples realizada em laboratório foi eficaz sendo possível a produção das microcápsulas, porém, estas necessitam dos testes de caracterização para confirmar a presença do óleo essencial no seu interior.

LEIMANN (2008), faz um profundo estudo sobre o processo de coacervação simples utilizando como parede polimérica o hidrogel para microencapsular o óleo essencial de capim limão. Neste trabalho, a autora faz um amplo aprofundamento bibliográfico e prático nos fatores que interferem na formação de microcápsulas. LEIMANN (2008) afirma que quanto menor for a área superficial do arranjo tridimensional da microcápsula, isto é, quanto menor for o seu diâmetro, mais rapidamente será liberado o ingrediente ativo, neste caso, o óleo essencial de citronela. Portanto, a distribuição do tamanho dessas estruturas é uma variável muito importante quando se visa um bom ou mal desempenho na liberação controlada do princípio ativo.

Durante o processo de microencapsulação por coacervação simples, o principal fator que influencia no tamanho das partículas é a taxa de agitação. Quanto maior a taxa de agitação, menor serão as microcápsulas, isso ocorre devido ao fato que a energia cinética turbulenta, contribui consideravelmente, no aumento do processo de quebra das gotas da solução do reticulante e do material hidrofóbico disperso. Durante os procedimentos nesta pesquisa, objetivou-se manter sempre as misturas com uma agitação em torno de 900-1000 rpm.

Além disso, Bachtzi, Boutris e Kiparissides (1996 *apud* LEIMANN, 2008) afirmam que a distribuição dos tamanhos dessas partículas, se torna menor quando a fração volumétrica e a viscosidade da fase dispersa diminuem. Além disso, o grau de hidrólise do PVA utilizado também influencia no diâmetro das microcápsulas, pois quanto menor for o grau de hidrólise, maior vai ser a quantidade de grupos acetatos ao longo da cadeia polimérica de PVA, e, conseqüentemente, menor vai ser a resistência ao quebramento das gotas de reticulante e de óleo essencial, permitindo uma estrutura menor á microcápsula.

Como já foi ressaltado ao longo da pesquisa, o material utilizado como parede polimérica foi o PVA, que, conseguinte foi reticulado utilizando uma solução de glutaraldeído, formando um hidrogel. O hidrogel formado é a principal proteção do óleo essencial de citronela, e, portanto, afeta diretamente na liberação do princípio ativo contido na microcápsula. Quanto maior a quantidade de glutaraldeído utilizada, maior vai ser a quantidade de polímero reticulado, aumentando, portanto, a difusão dos compostos, como por exemplo a água, através dos espaços vazios da parede de hidrogel. Esse procedimento diminui o coeficiente de permeabilidade, influenciando na estabilidade da microcápsula. O eletrólito sulfato de sódio utilizado como indutor da separação de fases no sistema de coacervação simples, também age como inibidor do intumescimento². Portanto, quanto maior o intumescimento, ou seja, quanto maior o volume de água adsorvido no hidrogel, menor vai ser o coeficiente de permeabilidade, acarretando em uma microcápsula mais estável e protegida.

3.4 Caracterização qualitativa das microcápsulas de óleo essencial de citronela.

² Fenômeno do aumento do volume do hidrogel através da água.

Através da análise com infravermelho foi obtido o seguinte espectro disponível na Figura 7.

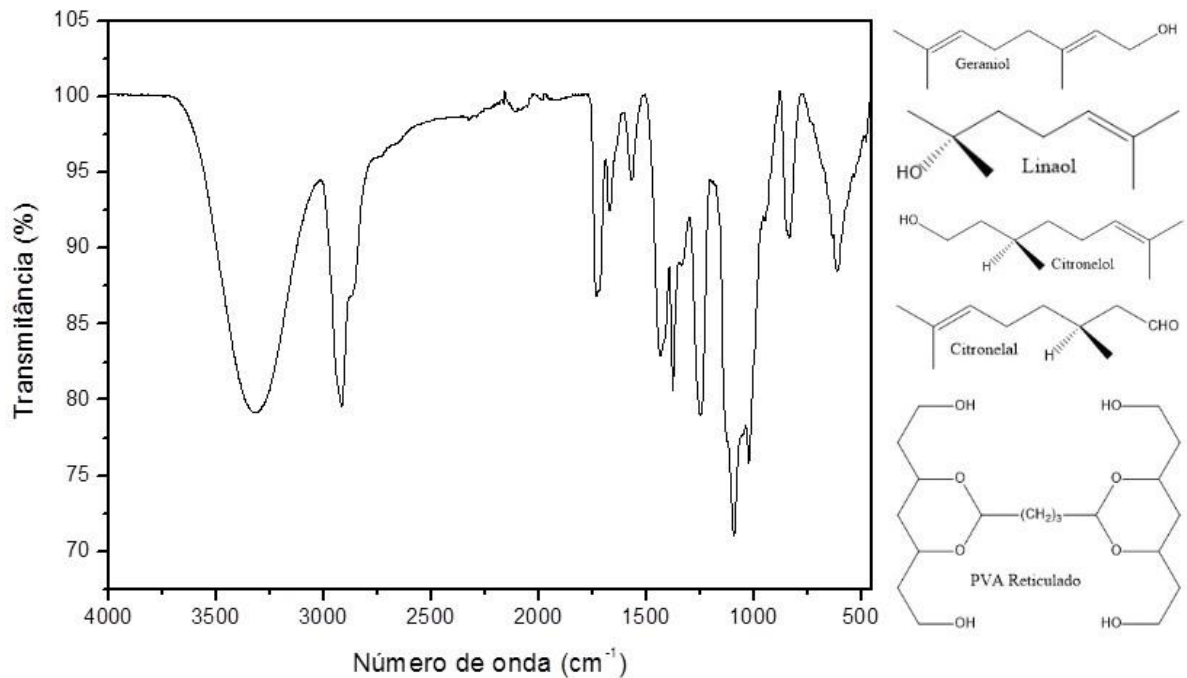


Figura 7: Espectro da amostra de microcápsulas de citronela.

A análise espectral da amostra de óleo de citronela microencapsulado, apresentada na Figura 7, permite verificar a presença: Da banda larga de O-H com ligação de hidrogênio (3.400 cm⁻¹), presente nas substâncias constituintes do óleo essencial de citronela, bem como nas hidroxilas que fazem parte da estrutura do polímero reticulado de PVA. Também foi possível observar um estiramento C-H de alcano (2.900 cm⁻¹), presente em ambas substâncias, próximo ao estiramento de C-H de aldeído (2.850 cm⁻¹), presente no citronelal; Estiramento C=O (1.740 cm⁻¹), presente no citronelal; Pequeno estiramento C=C (1.700 cm⁻¹), presente nas substâncias contidas no óleo essencial; Dobramento O-H de álcool (1.440 cm⁻¹), presente no linalol e na cadeia reticulada de PVA; Estiramento C-O de álcool (1.260 cm⁻¹), presente no PVA e no óleo essencial; Estiramento C-O de éter (1.120 cm⁻¹), presente na estrutura reticulada de PVA; Dobramento fora do plano C=C-H (1.000 cm⁻¹), presente em ambas as substâncias e uma banda de cadeia longa, de movimento rocking associado as vibrações CH₂ (700 cm⁻¹), presente no citronelol e principalmente no PVA.

Para efeitos de comparação foi construído um gráfico, com a relação da amostra de microcápsulas e o óleo essencial, conforme a Figura 8.

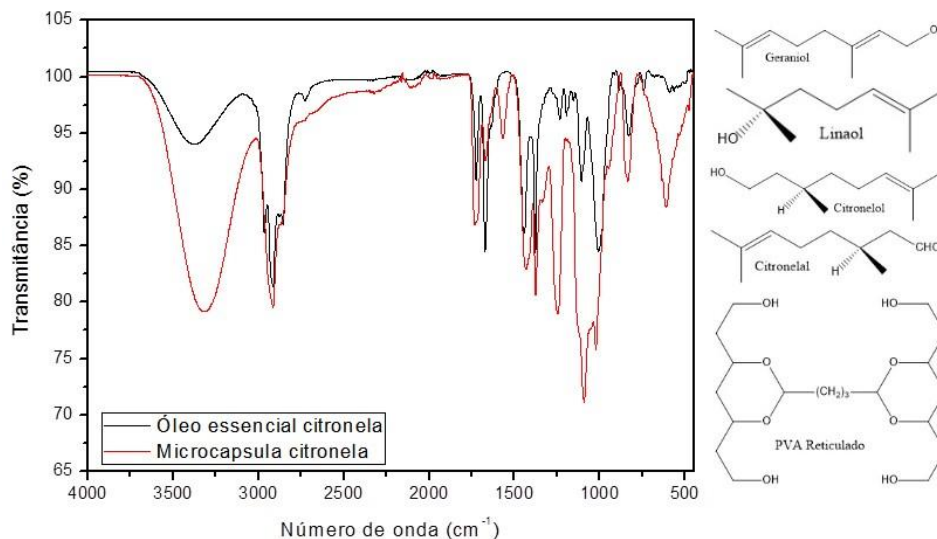


Figura 8: Espectro de comparação da amostra de microcápsulas e do óleo essencial.

A partir do espectro acima, conclui-se que no sinal da amostra de microcápsulas, houve uma grande intensificação da banda larga de O-H com ligação de hidrogênio em relação ao mesmo trecho no espectro do óleo essencial de citronela puro (3.400 cm^{-1}), isso se deve a presença dos grupos hidroxilas no decorrer da estrutura do hidrogel, pode-se dizer também que a vibração obtida nesse comprimento de onda, pode ser oriundo das moléculas de água que inevitavelmente foram adsorvidas pelo hidrogel. Também foi possível observar o aparecimento no espectro da microcápsula, o estiramento C-O de álcool (1.260 cm^{-1}), presente no PVA reticulado. O espectro da microcápsula no comprimento de onda (1.120 cm^{-1}), se deve ao estiramento do grupo C-O de éter (1.120 cm^{-1}), presente na estrutura reticulada de PVA, tal sinal conjuntamente com o Dobramento fora do plano C=C-H (1.000 cm^{-1}), presente em ambas as substâncias, foi intensificado. Da mesma forma que ocorreu com o estiramento C-O, através da análise, se verifica o surgimento de uma banda de cadeia longa, de movimento rocking associado as vibrações CH_2 (700 cm^{-1}), presente no citronelol e principalmente no PVA.

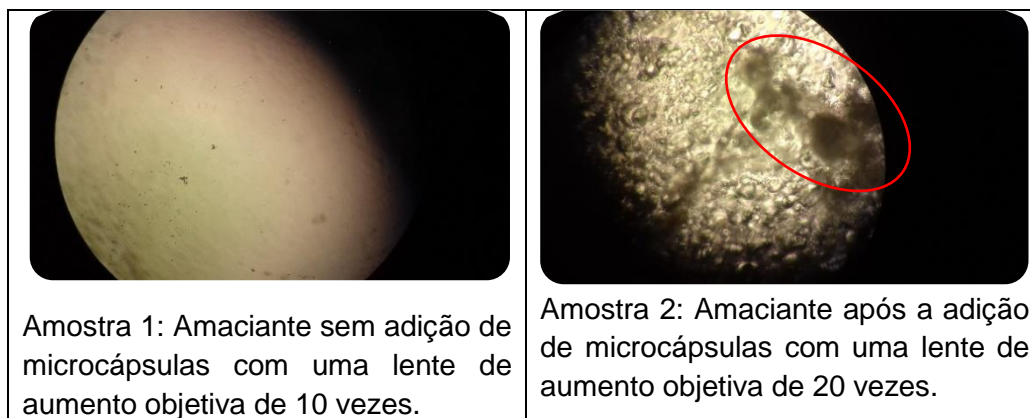
A partir da interpretação da Figura 8, é possível concluir que o espectro da microcápsula do óleo essencial de citronela, apresentou conformidade com o espectro do óleo essencial de citronela, satisfazendo as expectativas desse espectro, visto que o sinal das ligações presentes no óleo essencial de citronela, bem como no polímero reticulado de PVA, puderam ser averiguadas no gráfico.

Ao final de cada processo de microencapsulação, foi realizado o teste organoléptico, conforme ressaltado na metodologia. Nesse procedimento, foi possível observar um odor forte e característico do óleo essencial de citronela, fato que acontecia repetitivamente nos dias em que ocorreram os experimentos, bem como até mesmo algumas semanas depois.

3.5 Microscópio

Como já citado, a microscopia foi utilizada para avaliar a formação das microcápsulas, estas foram de fato formadas como é possível observar no Quadro 2.

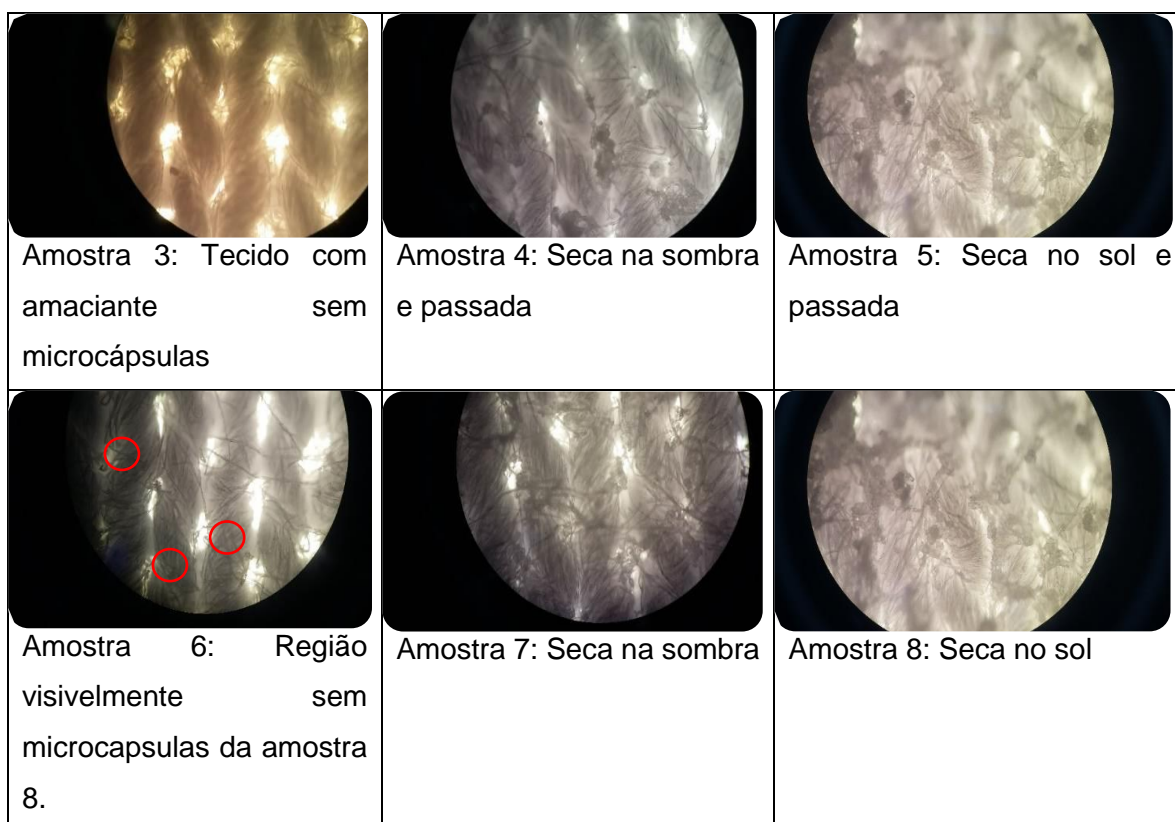
Quadro 2: Comparação da amostra contendo apenas o amaciante preparado e o amaciante usado na impregnação do tecido



A região mais escura da Amostra 2 (região indicada pelo círculo vermelho) aponta para a presença de microcápsulas. É possível perceber também muitas bolhas de água, pois, não foi possível fazer o esfregaço nesta placa, visto que esse procedimento, provocaria o eclodimento das microcápsulas.

Como no microscópio foi possível verificar a presença de microcápsulas no tecido após a impregnação com o amaciante, no Quadro 3, está disponível as respectivas imagens obtidas para todas as amostras, sendo a Amostra 3 o tecido com amaciante sem as microcápsulas, e as Amostras do 4 ao 8 com o tecido impregnado com o amaciante de microcápsulas

Quadro 3: Comparação de amostras de tecido. Todas as fotos feitas com lente de aumento objetiva em 10 vezes maior que a realidade.



A Amostra 3, na qual foi utilizado o amaciante sem microcápsulas, é possível notar as fibras do tecido 100% algodão sem nenhuma alteração, indicando que o amaciante não interfere nas outras microscopias. Vale ressaltar, que as microcápsulas ficaram visíveis no tecido através do microscópio, e, por esse motivo, a Amostra 6 foi a análise de uma região em que visivelmente não se tinha microcápsulas. Também foi possível notar que haviam microcápsulas menores em relação as demais, conforme indicador pelos círculos vermelhos da Amostra 6 no Quadro 3, o que cria uma nova hipótese de que houve a produção de microcápsulas com diâmetro menor, que em menores faixas de distribuição do tamanho, acabariam se tornando invisíveis através do microscópio. Não foi possível observar alterações diante as amostras secas no sol, secas na sombra, passadas ou não, contudo foi factível de se perceber uma boa permanência e durabilidade das microcápsulas nos tecidos, visto que a microscopia foi realizada 6 dias após a impregnação do amaciante nos tecidos.

Na técnica de microscopia não foi possível quantificar a concentração das microcápsulas, visto que se trata de um teste de caracterização qualitativo, além disso, para possibilitar mais análise das microcápsulas impregnadas no tecido, se faz necessário o uso do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

3.6 Teste de repelência sobre as amostras de tecidos

Após a captura dos mosquitos, esperou-se algumas horas para que estes se adaptassem ao local onde foram mantidos, e posteriormente, foi realizado os testes de repelência com as amostras de tecido, no horário em que os pernilongos costumam se alimentar.

Conforme descrito na metodologia e o ilustrado na Tabela 2, é possível observar como as amostras com o amaciante de roupas e as microcápsulas foram feitas, sendo elas secas no sol ou na sombra, passadas com o ferro de passar ou não.

Os testes foram iniciados com as amostras brancas, ou seja, tecidos lavados apenas com o amaciante de roupas sem as microcápsulas. Em ambas as amostras brancas, E e F, foi possível observar que os mosquitos não foram repelidos, e voaram próximo ou sobre o tecido.

Ao colocar a mão revestida com a Amostra A, que foi seca no sol e não passada, os mosquitos que anteriormente estavam em um lado da gaiola, voaram para o lado mais distante de onde se encontrava o tecido. Vale ressaltar que nenhum mosquito pousou sobre o tecido, podendo notar o efeito de repelência vinda desta amostra.

Na Amostra B, que foi seca na sombra e passada, os mosquitos se mostraram mais alvoroçados do que o dito anteriormente, e se concentraram nos cantos da gaiola, o mais longe do tecido possível. Constatando que sua propriedade de repelência foi maior que da amostra anterior.

A Amostra C, seca na sombra e não passada, mostrou poder de repelência como as amostras anteriores, visto que os mosquitos voaram para longe do tecido, se concentrando nos cantos da gaiola.

Dentre as amostras, a Amostra D, que foi seca no sol e também passada, foi o que apresentou menos efeito de repelência, visto que ao colocar dentro da gaiola, a maioria dos mosquitos ficaram parados e próximos ao tecido. Uma hipótese para isso é de que por ter sido exposta tanto ao calor do sol, bem como a alta temperatura do ferro de passar, a maior parte das microcápsulas foram rompidas e o óleo essencial contido evaporado, mas talvez também a fixação do amaciante justamente neste tecido pode ter sido menor.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir de toda a pesquisa realizada foi possível a produção em pequena escala, de um amaciante a princípio sem fragrância, das microcápsulas de óleo essencial, da validação das microcápsulas através do infravermelho, da microscopia e do teste organoléptico e a adição das microcápsulas ao amaciante, fazendo com que o amaciante passasse a ter a fragrância da citronela, bem como seu poder de repelência. Além disso, foi feito o teste biológico com os mosquitos, o qual mostrou resultados favoráveis.

Como se esperava, tanto a microencapsulação por coacervação simples, quanto a adição das microcápsulas ao amaciante funcionou. Porém, diferentemente do que proposto inicialmente, não foi possível a produção de um amaciante caseiro através de materiais acessíveis, optando-se então pela compra da base para amaciante.

Após a impregnação do amaciante no tecido as microcápsulas foram facilmente detectadas pelo microscópio, confirmando a eficácia do amaciante em um tecido 100% algodão e os testes biológicos mostraram a eficiência prática do produto, validando o objetivo geral da pesquisa de produzir um produto com a finalidade de reduzir os incômodos e principalmente os riscos a exposição dos mosquitos.

Mais precisamente sobre os testes com mosquitos, foi notável como a amostra que foi seca na sombra e passada, foi a que melhor apresentou o efeito de repelência e de como a amostra que menos repeliu também foi a que foi passada, porém seca no sol, visto que nesta amostra o efeito de repelência foi quase nulo. Com relação a todas as outras amostras que não foram passadas, independente de terem sido secas no sol ou na sombra, elas repeliram de forma muito similar. Portanto pode-se supor que a amostra que mais repeliu o fez por ter uma maior quantidade de microcápsulas em relação às outras amostras.

Vale ressaltar que além do teste com as amostras brancas, foram feitos testes apenas com a mão e o antebraço sem nenhuma proteção no final do experimento, e mesmo assim não houve nenhuma picada, o que cria uma hipótese de que talvez os mosquitos eram todos machos, mas independentemente de serem machos ou fêmeas eles foram repelidos pelo produto desenvolvido, já que se apresentavam muito mais calmos quando próximos apenas das mãos sem proteção comparado a inquietação que indicavam

quando o tecido com repelente era colocado dentro da gaiola, outra hipótese plausível seria de que os mosquitos ainda estavam com as suas antenas inativas devido a ação do óleo essencial de citronela.

A partir de tudo que foi gerado com essa pesquisa é possível um aprofundamento na criação dos mosquitos pois testes biológicos são mais laboriosos, já que apresentam uma infinidade de variáveis, como os mosquitos serem apenas machos, ou no momento do teste os mosquitos não estarem com fome. Também poderiam ser realizados testes que considerem mais variáveis, como o tempo de duração do efeito de repelência no tecido e o tempo de duração das microcápsulas quando o tecido for guardado por um determinado período antes do uso. Outro aspecto a ser aperfeiçoado é a produção das microcápsulas em condições mais controladas e o uso do reator de borosilicato (reator específico para este fim), gerando microcápsulas com diâmetros menores, que conseqüentemente teriam uma melhor adesão ao tecido e maior solubilidade no amaciante, resultando em um produto mais homogêneo. Além disso é possível explorar a fabricação e a eficiência de amaciantes com outros óleos essenciais com poder de repelência ou até mesmo com outras propriedades através da microencapsulação.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos professores Giovani Pakuszewski pela ajuda oferecida durante todo processo, Luciana Valgas pelas orientações com relação à microcápsulas, Elder Correa Leopoldino pela ajuda com as análises, e ao técnico Jair Nunes do Laboratório Têxtil pela disponibilidade no uso do Foulard. Agradecemos aos estagiários do Laboratório de Química e do Laboratório têxtil do Instituto Federal de Santa Catarina que estiveram sempre presentes. Agradecemos também a Receituário Farmácia Magistral, pela doação do óleo essencial de citronela. Gostaríamos de agradecer também ao professor Francisco de Assis Marques da Universidade Federal do Paraná, pelas orientações oferecidas no início do projeto, que contribuíram de forma positiva para a realização do estudo. De forma geral agradecemos a toda equipe docente do Curso Técnico em Química, do Instituto Federal de Santa Catarina, Campus Jaraguá do Sul. Por fim, ao Instituto Federal de Santa Catarina, Campus Jaraguá do Sul pela a disponibilidade do espaço físico e ao seu órgão de fomento, que possibilitou a realização pesquisa.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LEIMANN, Fernando Vitória. ***Microencapsulação de óleo essencial de capim limão utilizando o processo de coacervação simples***. Dissertação de Mestrado. UF-SC Centro Tecnológico, 2008. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/90975/248600.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em 07/07/2016.

PAVIA, D. et al. **Química Orgânica Experimental: Técnicas de escala pequena**. 2ª edição - Porto Alegre: Bookmann, 2009. Pag. 315 a 319.

RACHOR, Ana C.; PEREIRA, Gabriel F.; KRAUSE, Laís T.; ORTIZ, Malu; MAASS JUNIOR, Rogério. **Extração, purificação e caracterização dos óleos essenciais de citronela (*Cymbopogon winterianus*) e manjeriço (*ocimumbasilicum* l) como repelentes de mosquitos**. IFSC – Campus Jaraguá do Sul, 2014.

ROCHA, Sérgio F. R., MING, Lin C. MARQUES, Márcia O. M.. **Influência de Cinco Temperaturas de Secagem no Rendimento e Composição do Óleo Essencial de Citronela (*Cymbopogon Winterianus* Jowitt)**. REV. BRAS.PL.MED., Botucatu, n. 1, pág. 73-78, 2000. Disponível em: <repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/66376/2-s2.0-0034507208.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em 13/11/2016.

INFORMAÇÕES DE SUPORTE

Apêndice A: Dados do óleo essencial de citronela utilizado.

Lote de fabricação	00532016-CITRÓLEO
Categoria:	Insumo Cosmético
Fracionamento	061029-2 (31/03/2016)
Validade	21/03/18
Origem	Brasil
Procedimento	Nacional
CAS	8000-29-1
Farmacêutico responsável	Dr. Cintia R. M. Paschoal

Apêndice B: Cálculo do volume de glutaraldeído utilizado.

$$X = 0,1\%M$$

$$PVA: M_w = 72000 Da$$

$$GH = 88\%M$$

$$m_{PVA} = 10g$$

$$GP = \frac{M_w}{PM_{monômero}} = \frac{72000}{44} = 1636,363636 \frac{\text{monômeros}}{\text{cadeia}}$$

$$\text{Moles de PVA} = \frac{10}{72000} = 1,3889 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Mol de unidade de repetição} - GP \cdot \text{Moles de PVA} = 1636,36 \cdot 1,389 \cdot 10^{-4} = 0,227$$

$$\text{Moles hidrolisáveis de PVA por cadeia} = \frac{\text{Mol de unidade de repetição} \cdot GH}{100}$$

$$\text{Moles hidrolisáveis de PVA por cadeia} = \frac{0,227.88}{100} = 0,200$$

$$X = \frac{\text{moles de GA}}{\text{moles hidrolisáveis de PVA por cadeia}} = 0,1$$

$$\text{Moles de GA} = 0,1 \cdot 0,200 = 0,02$$

$$m_{GA} = \text{Moles de GA} \cdot PM_{GA} = 0,02 \cdot 100,12 = 2,002g$$

$$V_{GA} = \frac{m_{GA}}{\rho_{GA}} = \frac{2,002}{1,06} = 1,889 \text{ ml}$$

$$V_{\text{solução } 25\% \text{ GA}} = \frac{V_{GA} \cdot 100}{25} = 7,56 \text{ ml}$$

Apêndice C: Fotos da microencapsulação.



Figura 9: Sistema de microencapsulação montado.



Figura 10: Microcápsulas de óleo essencial de citronela.