



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**  
**UNIDADE ACADÊMICA DE SERRA TALHADA**

**GEISSE ELIKE PEREIRA AMORIM**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO FILME ANTIMICROBIANO DE  
POLIBUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO (PBAT) COM ÓLEO ESSENCIAL  
DE CRAVO DA ÍNDIA PARA UTILIZAÇÃO EM EMBALAGEM ATIVA**

Serra Talhada, 2019.

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO FILME ANTIMICROBIANO DE  
POLIBUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO (PBAT) COM ÓLEO ESSENCIAL  
DE CRAVO DAÍNDIA PARA UTILIZAÇÃO EM EMBALAGEM ATIVA**

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural de Pernambuco como pré-requisito para obtenção do título de licenciada em química.

**Orientador:** Andréa Monteiro S. S. Brito

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE  
Biblioteca da UAST, Serra Talhada - PE, Brasil.

A524d Amorim, Geisse Elike Pereira

Desenvolvimento e caracterização do filme antimicrobiano de polibutileno adipato-co-tereftalato (pbat) com óleo essencial de cravo da índia para utilização em embalagem ativa / Geisse Elike Pereira Amorim. – Serra Talhada, 2019.

63 f.: il.

Orientadora: Andréa Monteiro Santana Silva Brito

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Licenciatura em Química) – Universidade Federal Rural de Pernambuco. Unidade Acadêmica de Serra Talhada, 2019.

Inclui referências e apêndices.

1. Alimentos - Embalagens. 2. Biopolímeros. 3. Cravo-da-índia. I. Brito, Andréa Monteiro Santana Silva, orient. II. Título.

CDD 540

**GEISSE ELIKE PEREIRA AMORIM**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO FILME ANTIMICROBIANO DE  
POLIBUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO (PBAT) COM ÓLEO ESSENCIAL  
DE CRAVO DA ÍNDIA PARA UTILIZAÇÃO EM EMBALAGEM ATIVA**

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural de Pernambuco como pré-requisito para obtenção do título de licenciada em química.

Aprovada em 04 de fevereiro de 2019.

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Profa. Dra. Andréa Monteiro Santana Silva Brito– UFRPE-UAST**  
**Orientador**

---

**Profa. Dra. Elaine Cristina Lima do Nascimento– UFRPE-UAST**  
**1º Avaliador**

---

**Profa. Dra. Katya Maria Oliveira de Sousa– UFRPE-UAST**  
**2º Avaliador**

*À Deus, com enorme gratidão.*

*À minha família, com imenso carinho.*

## AGRADECIMENTOS

*À Deus por me conceder a vida, a perseverança e a sabedoria para cumprir esta etapa de minha vida.*

*Aos meus pais Genilda e Eronildes por me proporcionarem a educação escolar e familiar. E em especial, a minha mãe por sempre acreditar em mim, e não medir esforços para que eu possa progredir e ir em busca da realização dos meus sonhos.*

*A minha irmã Janiele pelos momentos de companheirismo e por acreditar em meu potencial me dando incentivos sempre que precisei. Ao meu irmão Jhonathan e minha irmã Geina, por se fazerem presentes nesta etapa da minha vida.*

*Um agradecimento especial a meu namorado, Wesley, que apareceu em minha vida de repente, tornando minha vida mais harmoniosa e por ser este Ser inexplicável que é, pelas longas conversas, pelas palavras sábias e confortantes, pelos ensinamentos, por toda dedicação, auxílio e paciência durante os momentos finais da graduação e por cuidar sempre de mim.*

*À minha querida amiga Beatriz Moraes, que me acompanhou durante toda a graduação e esteve junto comigo em todas as situações, por ter tido a oportunidade de dividir tantas experiências químicas, pelas incansáveis conversas, e estas eram longas, porque assunto é o que não faltava hehehe, pelas risadas, pelo apoio, mas acima de tudo agradeço pela amizade de todos estes anos, e dos muitos que virão.*

*Ao amigo Wellington por todos os momentos em que pude contar com sua ajuda e Tamires, que quando está por perto traz muita energia boa e muita luz, por ser tão querida e amável e pela ajuda em lavar a vidraria quando precisei, pelas longas horas me acompanhando e me ajudando durante o período deste trabalho, hehehe.*

*A FACEPE pela concessão da bolsa de iniciação acadêmica, por intermédio do Programa de Bolsas de Iniciação Acadêmica (BIA), a minha professora Andréa Monteiro pela orientação durante a concessão da bolsa, ao qual, também agradeço, pela oportunidade de pesquisar e ampliar meus conhecimentos sobre a área de pesquisa em química no período de agosto de 2013 a março de 2014.*

*A CAPES por ter me proporcionado experiências incríveis enquanto bolsista/pesquisadora, bem como, pela concessão desta bolsa e aos colegas e toda a equipe envolvida no PIBID por ter me acolhido com tanto carinho e pela troca de experiências que levarei para a vida profissional durante o período de abril de 2014 a março de 2017.*

*Ao professor Thiago Aragão e pela sua orientação enquanto bolsista ID e as coordenadoras do PIBID Elaine e Andréa por nos guiar durante todo esse percurso.*

*Agradeço a minha orientadora Professora Andréa Monteiro por ter toda paciência, pelas orientações, pelas discussões, e principalmente por compartilhar comigo seus conhecimentos, agradeço a oportunidade de realização deste trabalho, pela confiança depositada, pelo incentivo para o meu*

*crescimento pessoal e profissional. Ao meu co-orientador, Ivo Diego pela carinhosa receptividade em todas as etapas da pesquisa, pela confiança, por toda a ajuda, pelos ensinamentos, incentivo, pela amizade e pelo exemplo de profissional e pela sua disposição e ajuda na realização das análises da TGA. Vocês foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho e para minha formação.*

*A todo corpo docente do curso de Licenciatura em Química que contribuiu significativamente para minha formação.*

*A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, e que por ventura, eu possa ter esquecido de listar aqui, os meus sinceros agradecimentos.*

*Ao Grupo de Instrumentação e Análises Químicas (GIAQ) pela confiança na realização de todas as análises no laboratório e pela a aprendizagem compartilhada com o grupo. Ao Núcleo de Química Analítica Avançada de Pernambuco (NUQAAPE) /FACEPE pelo apoio na pesquisa.*

*Ao laboratório de síntese inorgânica BSTR (Departamento de Química Fundamental/UFPE) pelas análises termogravimétricas e cromatográficas.*

*Ao Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização (Departamento de Engenharia Química/UFPE) pelo material polimérico cedido.*

*À Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica de Serra Talhada pelo ensino de qualidade e pelas oportunidades oferecidas durante estes anos.*

*Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.*

*Marie Curie*

## RESUMO

Embalagens biodegradáveis antimicrobianas com aditivos naturais são uma excelente alternativa para substituição de embalagens plásticas utilizadas comercialmente, uma vez que, suas vantagens vão desde a inibição da ação de microrganismos nos alimentos, até o benefício de minimizar os impactos ambientais por seu menor tempo de decomposição quando em contato com o meio ambiente. Diante disso, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver um filme polimérico para utilização em embalagem ativa antimicrobiana, produzido a partir do polibutileno adipato-co-tereftalato (PBAT) com adição do óleo essencial de *Syzygium aromaticum* (cravo da Índia) e caracterizá-lo, avaliando as seguintes propriedades: i) inspeção física e visual (bolhas, uniformidade e flexibilidade); ii) ensaio de migração, onde foi simulado os meios ácido, neutro e alcóolico para exposição do filme e o sistema foi monitorado na banda  $1515\text{ cm}^{-1}$ , em um espectrofotômetro de infravermelho (FT-IR) utilizando o acessório de reflexão total atenuada (UATR), nos tempos de 0, 22, 44, 66, 88 e 110h; iii) permeabilidade ao vapor de água, determinada pelo método gravimétrico estático dessecante, norma ASTM E96 (2000) acompanhada por um período de 880 horas; iv) transparência, determinada usando um espectrofotômetro UV-Vis, avaliados em triplicatas e realizadas cinco leituras aleatórias em cada filme e v) análise termogravimétrica (TGA), na temperatura de  $30^{\circ}\text{C}$  a  $600^{\circ}\text{C}$ . Vale ressaltar, que por meio da cromatografia gasosa, foi encontrado um teor de 72,96% de eugenol no cravo da Índia utilizado, indicando que o óleo essencial escolhido apresenta um potencial antimicrobiano. Os filmes obtidos, apresentaram-se uniformes, flexíveis e sem bolhas. A migração foi efetiva no tempo de 110h, sendo as primeiras 22h o tempo de maior migração. O meio simulante neutro foi o que teve a migração mais lenta, ainda que a variação de migração em relação aos demais meios foi bem pequena, se mostrando bastante apropriados em meio neutro, alcóolico e ácido. A incorporação do óleo essencial ao PBAT provocou um aumento na transparência e na permeabilidade ao vapor de água. A análise termogravimétrica revelou que os polímeros investigados se apresentam relativamente estáveis a uma temperatura abaixo de  $350^{\circ}\text{C}$ . Com base nos resultados obtidos, foi possível demonstrar que os filmes biodegradáveis produzidos a partir de PBAT com óleo essencial de cravo da Índia é um sistema promissor para fins de uso em embalagens ativas antimicrobianas.

Palavras-chave: embalagem ativa, biopolímero, cravo da Índia, migração, PBAT.

## ABSTRACT

Antimicrobial biodegradable packaging with natural additives is an excellent alternative for the replacement of plastic containers used commercially, since its advantages range from inhibiting the action of microorganisms in food, to the benefit of minimizing environmental impacts due to its reduced decomposition time when in contact with the environment. Therefore, the objective of the present work was to develop a polymer film for use in active antimicrobial packaging, produced from polybutylene adipate-co-terephthalate (PBAT) with the addition of the essential oil of *Syzygium aromaticum* (clove) and characterize it, evaluating the following properties: i) physical and visual inspection (bubbles, uniformity and flexibility); (ii) migration test, where the acid, neutral and alcohol media were simulated for film exposure and the system was monitored in the  $1515\text{ cm}^{-1}$  band on an infrared (FT-IR) spectrophotometer using the attenuated total reflection accessory (UATR) at times of 0, 22, 44, 66, 88 and 110h; (iii) water vapor permeability determined by the static desiccant gravimetric method, ASTM E96 (2000) followed by a period of 880 hours; iv) transparency, determined using a UV-Vis spectrophotometer, evaluated in triplicates and performed five random readings in each film, and v) thermogravimetric analysis (TGA) at a temperature of  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . It is worth mentioning that, through gas chromatography, a content of 72.96% of eugenol was found in the nail pollen used, indicating that the selected essential oil has an antimicrobial potential. The films obtained were uniform, flexible and without bubbles. The migration was effective in the time of 110h, with the first 22h being the time of greatest migration. The neutral simulant medium was the one that had the slowest migration, although the migration variation in relation to the other media was very small, being quite appropriate in neutral medium, alcoholic and acidic. The incorporation of the essential oil into the PBAT caused an increase in the transparency and the permeability to water vapor. Thermogravimetric analysis revealed that the polymers investigated are relatively stable at a temperature below  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Based on the results obtained, it was possible to demonstrate that the biodegradable films produced from PBAT with clove essential oil is a promising system for use in antimicrobial active packaging.

Keywords: active packaging, biopolymer, clove, migration, PBAT.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Análise do consumo de embalagens no Brasil .....	19
Figura 2 - Série histórica de surtos e doenças transmitidas por alimentos . Brasil, 2000 a 2007 .....	20
Figura 3 - Distribuição dos 10 agentes etiológicos mais identificados em surtos doenças transmitidas por alimentos no Brasil de 2000 a 2017 .....	21
Figura 4 - Ilustração da biodegradação de um filme de Ecoflex® (PBAT) após 4 semanas no solo a 55°C. ....	24
Figura 5 - Ilustração da Estrutura Molecular do PBAT .....	25
Figura 6 - Estrutura molecular do eugenol.....	27
Figura 7 - Estrutura molecular do (a) Acetato de eugenila (b) $\alpha$ -humuleno (c) $\beta$ -cariofileno, respectivamente.....	28
Figura 8 - Teste de inibição microbiana em meio sólido do óleo essencial de cravo. (a) <i>Escherichia coli</i> (b) <i>Enterobacter aerogenes</i> (c) <i>Staphylococcus aureus</i> .....	28
Figura 9 - Interação do alimento com o meio externo .....	32
Figura 10 - (a) Espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). (b) acessório UATR.....	36
Figura 11 - Esquema da distribuição de corpos de provas nos simulantes.....	38
Figura 12 - Sistema do teste de permeabilidade.....	39
Figura 13 - Imagem dos filmes de PBAT desenvolvidos na forma pura e com óleo cravo da índia.....	42
Figura 14 - Espectro de FTIR para o PBAT puro .....	43
Figura 15 - Espectro de PBAT com adição de óleo essencial de cravo da índia.....	45
Figura 16 - Migração do eugenol para os meios neutro, ácido e alcoólico, em $1515\text{cm}^{-1}$ .....	46
Figura 17 - Gráfico que indica a variação de peso do sistema montado com o filme de PBAT puro e com o filme de PBAT com óleo essencial de cravo da índia em função do tempo .....	48
Figura 18 - Comparação entre transparência dos filmes de PBAT puro ao filme com adição do óleo essencial de cravo da índia.....	50
Figura 19 - Termograma do PBAT puro e com adição de óleo essencial de cravo da índia.....	52

## LISTA DE TABELAS

Tabela1 - Composição do óleo essencial de cravo adquirido por CG-MS .....	41
Tabela 2 - Características visuais observadas no filme de PBAT .....	42
Tabela3 - Permeabilidade ao vapor de água para o PBAT puro e o PBAT com adição de óleo de cravo da Índia .....	48
Tabela4 - Temperaturas de degradação do PBAT puro e com adição de óleo de cravo da Índia .....	53

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b><i>INTRODUÇÃO</i></b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b><i>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</i></b>	<b>18</b>
	Contextualização da problemática do acúmulo de plásticos .....	18
	Contextualização da problemática do consumo de alimentos contaminados .....	19
	Embalagens ativas antimicrobianas .....	22
	Polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT) .....	23
	Óleo essencial de cravo da índia ( <i>Syzygium aromaticum</i> ) com atividade antimicrobiana	26
	Atividade antimicrobiana do óleo essencial de cravo da índia por difusão em disco.....	28
	Métodos de caracterização polimérica .....	30
	Caracterização da superfície e estrutura química .....	30
	Caracterização das propriedades de barreira .....	31
	Caracterização da espessura .....	32
	Caracterização do aspecto visual.....	32
	Análise Termogravimétrica.....	33
<b>3</b>	<b><i>METODOLOGIA</i></b>	<b>34</b>
	Materiais .....	34
	Procedimento experimental.....	34
	Preparação dos filmes.....	34
	Cromatografia gasosa do cravo da índia acoplada com espectro de massa.....	35
	Inspeção física e visual.....	35
	Migração do aditivo antimicrobiano .....	35
	Teste de permeabilidade.....	38
	Teste de transparência .....	40
	Análise termogravimétrica (TGA) .....	40
<b>4</b>	<b><i>RESULTADOS E DISCUSSÃO</i></b>	<b>41</b>
	Cromatografia gasosa do cravo da índia.....	41
	Inspeção física e visual .....	41
	Análise espectroscópica.....	43
	Filme de PBAT com e sem adição óleo de cravo.....	43
	Análise de migração em meios alimentícios simulados .....	45
	Permeabilidade .....	47
	Transparência.....	49
	Análise termogravimétrica (TGA).....	51
<b>5</b>	<b><i>CONSIDERAÇÕES FINAIS</i></b>	<b>54</b>

<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>55</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>55</b>
	<b>APÊNDICE A: Valores medidos e cálculos da permeabilidade ao vapor de água para o PBAT puro e o PBAT com adição de óleo de cravo da Índia</b>	<b>62</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Uma boa alimentação é essencial para se ter uma vida saudável. No entanto, a cada dia que passa, aumenta a dificuldade em adquirir alimentos naturais, uma vez que a vida moderna não permite muito tempo para comprar alimentos diariamente e assim é preciso recorrer aos alimentos industrializados, que são embalados, em sua maioria, em materiais plásticos (COSTA, 2011).

Além disso, ressalte-se que o acúmulo de embalagens poliméricas danifica o meio ambiente, ocasionando uma grande quantidade de plástico que leva em torno de 500 anos para se decompor (GEYER et al., 2017). No Brasil, com pouco investimento destinado para o tratamento do lixo, o problema se torna ainda maior e mais difícil de lidar (SNIS, 2016).

Assim, cresce a busca por embalagens que minimizem a deterioração natural do alimento, protegendo-os por mais tempo nas prateleiras e de forma que o seu descarte cause menor impacto ambiental. Portanto, haja vista que novas tecnologias são bem-vindas no meio alimentício, as embalagens ativas que interagem diretamente com o alimento são uma boa estratégia que diminuem a ação de fatores externos que deterioram os alimentos (REBELLO, 2009; SANTANA, 2013).

Sob esse viés, embalagens antimicrobianas com aditivos naturais, como óleos essenciais, se tornam pertinentes, uma vez que, a interação do óleo essencial antimicrobiano com o alimento minimiza a ação de microrganismos no exterior do alimento. Mallmann (2014), explica a utilização de óleos essenciais como substitutos a antimicrobianos e antioxidantes sintéticos pela eficácia deste produto, além de serem mais indicados para ingestão dos seres humanos.

Para tanto, o uso de embalagens poliméricas biodegradáveis deve ser estimulado juntamente com a conscientização ambiental. Pois, dessa forma é possível alcançar um progresso das condições ambientais atuais, com a diminuição de uso de materiais descartados que demoram anos para se degradar, amenizando as taxas de poluição do meio ambiente e reduzindo a produção de gases tóxicos que são liberados com a incineração do lixo (ROCHA ROCHA & REZENDE, 2016).

O polibutileno adipato-co-tereftalato (PBAT) foi o polímero que deu início a comercialização de polímeros biodegradáveis em escala industrial desde o seu lançamento em 1990 pela empresa alemã BASF com nome comercial de Ecoflex®. É um polímero que atende as normas internacionais, sendo 100% biodegradável. Trata-se de um copoliéster que foi

elaborado com o objetivo de balancear biodegradação, propriedades mecânicas e processabilidade. Portanto, o PBAT tem chamado bastante atenção da ciência despertando interesse principalmente na substituição de polímeros sintéticos não biodegradáveis, devido a sua alta eficiência como características físicas, compatibilidade com outros materiais e excelente propriedade para extrusão de filmes, além de ser biodegradável, causando maior afeição pela sua utilização.

A ação antimicrobiana do óleo essência de cravo da índia (*Syzygium aromaticum*) tem chamado bastante atenção dos pesquisadores da área, uma vez que, sua utilização é útil por apresentar maior eficiência contra uma grande quantidade de microrganismos, quando comparado com outros óleos essenciais. Este fator é devido a seu componente majoritário, o eugenol, que está mais presente no óleo essencial de cravo da índia do que em outros óleos (REBELLO, 2009).

A embalagem antimicrobiana com aditivo de óleo essencial de cravo da índia tem a vantagem de oferecer ao consumidor moderno, um alimento de melhor qualidade, livre de patogênicos contaminantes e com um aditivo que diferentemente do conservante sintético poderá proporcionar melhorias na saúde (SOARES, 2004). Além disso, adição de óleos essenciais podem ainda aprimorar várias funções dos materiais poliméricos, como as propriedades de barreira, propriedades mecânicas, aspecto visual, etc (MATTEI et al., 2014; SILVA & CORTEZ VEGA, 2014).

No que se diz a caracterização da matriz polimérica do PBAT puro já existem diversos trabalhos, mas poucos envolvem a adição de óleos essenciais, visto que somente há alguns anos ele vem sendo utilizado na aplicação direta de embalagem ativa. Assim, tem crescido o interesse dos pesquisadores por embalagens antimicrobianas biodegradáveis.

Partindo desses pressupostos, a presente monografia tem como objetivo desenvolver um filme polimérico biodegradável para utilização em embalagem ativa antimicrobiana, produzido a partir do polibutileno adipato-co-tereftalato (PBAT) com adição do óleo essencial de *Syzygium aromaticum* (cravo da índia) e caracterizá-lo, quanto ao aspecto físico e visual (bolhas, uniformidade e flexibilidade); transparência, permeabilidade ao vapor de água, análise termogravimétrica e ensaio de migração em três meios alimentícios: ácido, neutro e alcóolico.

A apresentação dessa monografia está organizada da seguinte forma:

O capítulo 2 é constituído pela fundamentação teórica, a qual apresenta as informações necessárias para o entendimento do presente trabalho e a compreensão dos resultados e discussão apresentados no capítulo 4.

O terceiro capítulo refere-se à metodologia do trabalho e às técnicas empregadas para a obtenção dos dados experimentais.

O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos, bem como a discussão e comparação com outros trabalhos.

No capítulo 5 são apresentadas as considerações finais, de acordo com os resultados obtidos e as perspectivas de continuação do trabalho.

Finalmente, no último tópico, são listadas as referências utilizadas durante a execução deste trabalho de pesquisa.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### **Contextualização da problemática do acúmulo de plásticos**

A produção de plástico tem aumentado muito em escala industrial nos últimos anos, atingindo a marca de 8,3 bilhões de toneladas de plástico, de 1950 a 2015 sendo que mais da metade de todo esse lixo foi produzido nos últimos 13 anos. Desse total, 79% foi parar em aterros sanitários ou no meio ambiente, 12% foi incinerado e apenas 9% foi reciclado. Estima-se que até 2050 a produção chegue a 13 bilhões de toneladas de plástico no meio ambiente (GEYER et al., 2017).

Maior parte de toda produção de plástico é destinada para embalagens de diferentes produtos predominantemente compostas de polietileno, polipropileno e poli(tereftalato de etileno), ou seja, plásticos com tempo de meia vida alto, causando maiores problemas principalmente nos mares e oceanos (GEYER et al., 2017). Danos à saúde humana também pode ser ocasionado por esses resíduos, pois, ao deteriorar-se, liberam substâncias tóxicas que prejudicam os seres humanos chegando a causar efeitos genotóxicos e mutagênicos (PALSIKOWSKI, 2015, GALVÃO et al., 2013).

No setor alimentício as embalagens plásticas têm se destacado bastante, até 2007, o consumo atingiu cerca de 50% do total de toda a produção de embalagem (ABIPLAST, 2018), pois, melhor atende a conservação dos alimentos e diminui o preço final dos produtos por seu baixo custo. O grande problema está no descarte dessas embalagens, pois, geralmente são utilizadas uma única vez tornando-se resíduos em menos de um ano, de modo que, seu acúmulo libera substâncias tóxicas no meio ambiente causando danos à saúde de todos os seres vivos (FORLIN & FARIA, 2002.).

O Senado Federal, com o intuito de realizar campanhas e criar leis que amenizem a quantidade de plástico dissipado no meio ambiente, realizou um estudo para analisar como está o consumo de embalagens no Brasil, e criou um alerta que corresponde ao destino de embalagens plásticas no Brasil (Figura 1).

**Figura 1 - Análise do consumo de embalagens no Brasil.**



Fonte: SNIS (2016).

A campanha tem o intuito de mudar o comportamento dos consumidores apostando na proposta da coleta seletiva do lixo baseada nos “Rs” do consumo consciente: recusar, reduzir, reutilizar e reciclar. O grande impasse desta campanha está na ineficiência da coleta de lixo no Brasil, pois, de acordo com o Sistema Nacional de Informações de Saneamento (SNIS, 2016), a coleta regular de lixo no Brasil não atende a todos os brasileiros, estimando cerca de 17,3 milhões de pessoas sem acesso a coleta de lixo em suas localidades, a coleta seletiva então, atende uma pequena porcentagem, apenas 1.322 dos 5.561 municípios do país (SNIS, 2016).

Portanto, há uma necessidade de propostas alternativas com observância nas questões ambientais como a produção de plásticos biodegradáveis, afim de causar menor impacto ao meio ambiente, surgindo como substituto aos plásticos convencionais. Uma vez que, reciclar se torna uma opção menos acessível por não haver a implantação da coleta seletiva para todos no Brasil. Ressalto ainda, que a reciclagem é de alto custo gerando produtos de baixo desempenho e monetariamente desvalorizado (PALSIKOWSKI, 2015).

Uma alternativa interessante é a inserção dos Biopolímeros no meio alimentício como embalagem ativa, uma vez que irá diminuir estes impactos ambientais, além de melhorar aspectos relacionados a alimentação dos seres humanos. Pois vê-se a necessidade de uma alimentação saudável livre de contaminantes que afetem a saúde dos seres humanos que vem causando diversos problemas na atualidade.

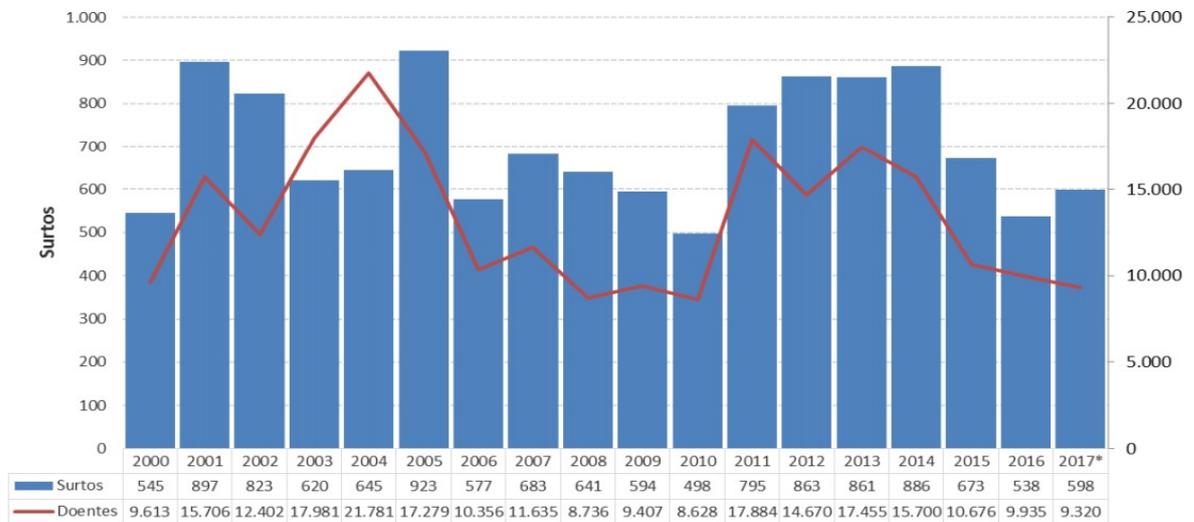
### **Contextualização da problemática do consumo de alimentos contaminados**

Diversas enfermidades estão relacionadas ao consumo de alimentos contaminados por microrganismos ou toxinas indesejadas. As doenças produzidas pela ingestão de alimentos contaminados por agentes ofensivos como parasitas, fungos e bactérias podem ser contraídas

tanto pela via fecal, quanto por via oral. São diversas, podendo causar infecções que incluem febre, vômitos, diarreia, dores abdominais e na flora intestinal pode se multiplicar e invadir o sistema digestório chegando a atingir outros órgãos ou sistemas do corpo humano (BRASIL, 2011).

No Brasil, quem coleta dados referentes aos surtos de doenças transmitidas por alimentos é o sistema de informação de agravos de notificação/ministério da saúde (SINAN, 2018), que notificou entre 2000 e 2017 um total de 12.660 surtos e 239.164 pessoas doentes ocasionadas por alimentos tendo ocorrência de 186 mortes ao todo (Figura 2). A doença é definida quando duas ou mais pessoas apresentam os mesmos sintomas infecciosos após a ingestão de um mesmo alimento. É possível considerar um número ainda maior de doentes, pois maior parte dos casos não são registrados e notificados sendo tratados no leito de casa sem nenhuma indicação médica, sendo que a maioria das pessoas só consultam um médico em situações mais graves (BAPTISTA & ANTUNES, 2005, p 9).

**Figura 2 - Série histórica de surtos e doenças transmitidas por alimentos . Brasil, 2000 a 2007.**



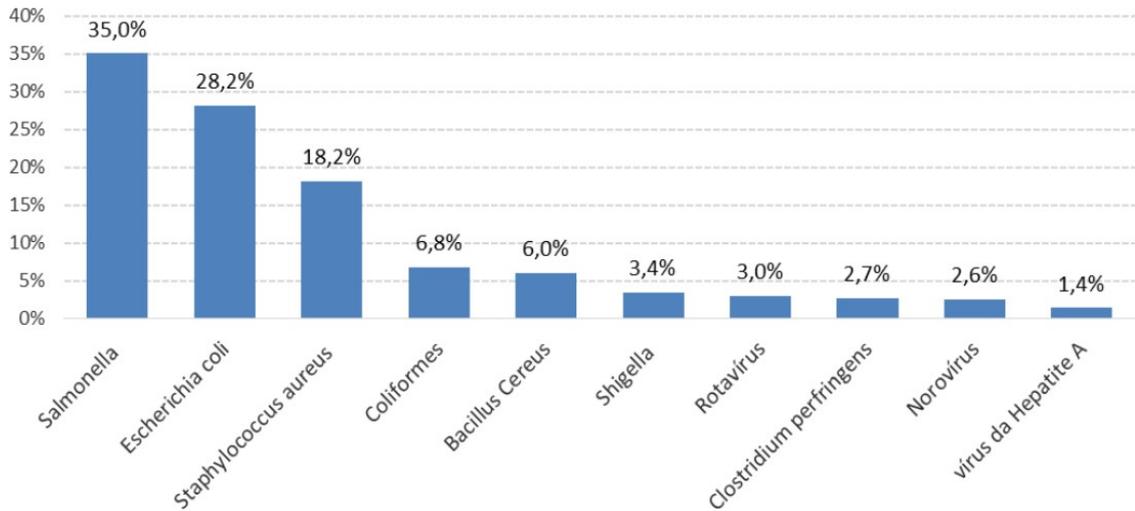
Fonte: SINAN (2018).

Ainda de acordo com o SINAN (2018), 36,5% dessas pessoas adquirem as enfermidades por alimentos contaminados da própria residência do enfermo, 15,4% de alimentos de restaurantes e outros ambientes similares, 10,8% inclui o ambiente de trabalho e alojamento e os demais locais são porcentagens menores que 10% distribuídas em creches, hospitais, eventos etc. Ou seja, a maior ocorrência do evento é dentro da própria casa.

As bactérias mais comuns são a *Salmonella*, mais encontrada em ovos e *Escherichia Coli* e *Estafilococos Aureus* (Figura 3), encontradas em diversos alimentos frios. Assim, é

importante buscar soluções que afetem a estabilidade desses microrganismos tornando os alimentos seguros para o consumo.

**Figura 3 - Distribuição dos 10 agentes etiológicos mais identificados em surtos doenças transmitidas por alimentos no Brasil de 2000 a 2017.**



Fonte: SINAN (2018).

Portanto, faz-se necessário destacar a busca por soluções que aumente o tempo de vida dos alimentos perecíveis nas prateleiras de forma segura. Assim, cresce a busca por embalagens ativas, portanto é importante ter métodos que atestem a migração do plastificante para o alimento.

O método consiste em colocar uma pequena amostra do filme polimérico em soluções com concentrações específicas que simulam alimentos. Este procedimento é recomendado pela agência nacional de vigilância sanitária (ANVISA, 2010), que classifica os alimentos em aquosos não ácidos ( $\text{pH} > 4,5$ ), aquosos ácidos ( $\text{pH} < 4,5$ ), gordurosos (que contenham gordura ou óleos entre seus componentes), alcoólicos (conteúdo de álcool  $> 5\%$  (v/v)) e secos. Para o teste de migração a ANVISA (2010) recomenda a utilização apenas dos simulantes neutro, ácido e alcoólico e estabelece as concentrações.

Para tanto, vê-se a necessidade de incrementar o meio alimentício com tecnologias que possam dar ao consumidor uma maior segurança ao comprar alimentos. Os alimentos devem ser livres de microrganismos que afetem a sua saúde, pois a demanda de surtos por alimentos contaminados tem chamado bastante atenção nas últimas décadas (SOARES, 2006).

Assim, o uso de embalagens que interajam com o alimento e ainda o mantenha saudável, feitos com material de boa qualidade são bastante requisitados.

## **Embalagens ativas antimicrobianas**

O principal objetivo da embalagem tradicional é a proteção do alimento, funcionando como uma barreira a fatores externos como luz, umidade, oxigênio, degradantes e microrganismos, preservando as características dos produtos até ser aberto para consumo. Portanto, o uso de embalagens soma segurança ao consumidor (LANDIM, 2016). No entanto, embalagens ativas que interagem migrando para o alimento, têm sido amplamente utilizadas pelos países de primeiro mundo como Japão, EUA e Austrália, passando não somente a conservar o produto, mas também interagir com o mesmo, afim de melhorar as condições do alimento, aumentando sua vida útil, segurança e qualidade (SOARES, 2004).

O uso de embalagens ativas ainda é limitado, devido às restrições de legislação e a resistência do consumidor em adquirir produtos com aditivos químicos. No Brasil, essa tecnologia vem sendo aderida a passos lentos, sendo suas pesquisas ainda restritas no âmbito laboratorial, tendo maior crescimento nos últimos anos. Apesar de serem encontrados alguns produtos embalados com esse material disponível para venda (SOARES, 2004).

A maior ênfase nas pesquisas é voltada a embalagens com aditivos que interagem com os alimentos capazes de absorver oxigênio, odores, etileno e umidade. Em seguida, as pesquisas consistem nas embalagens que emitem dióxido de carbono, antioxidantes, aromas e antimicrobianos, além de outros tipos de embalagens inteligentes ainda serem focos de diversas pesquisas (CÉSAR et al., 2010).

Alimentos sólidos e semi-sólidos, tem crescimento microbiano na parte superficial, portanto, a embalagem antimicrobiana terá maior potencial, por agir diretamente nesta área do alimento, tornando-o saudável e livre de bactérias. Para tanto, Silveira (2006) adicionou ácido sórbico ao filme polimérico para conservar massa de pastel e pôde concluir que a tecnologia garantiu maior conservação do produto e segurança microbiológica, além de garantir que a massa tratada com este filme evita o uso de aditivos mais prejudiciais.

É importante ressaltar, que esses aditivos são liberados controladamente em pequenas quantidades, e apenas onde sua presença seja essencial, ou seja, na superfície do produto, onde ocorrem maior deterioração do alimento por microrganismos externos. Portanto, a importância desta tecnologia, afim de alcançarmos melhores níveis de qualidade do produto e aumentarmos o tempo de conservação do produto da prateleira com menos agressividade que os conservantes têm feito (MORAES et al., 2007).

Embalagens inteligentes e ativas, incluindo as antimicrobianas são regulamentadas em harmonia no Mercosul (BRASIL, 2017), de acordo com a regulação *Food and Drug*

*Administration.* No Brasil, compete a ANVISA (2010) regulamentar, controlar e fiscalizar embalagens em geral e tecnologias envolvidas, incluindo embalagens ativas, garantindo a segurança do consumidor (ZEHETMEYER, 2016)

Existem dois tipos de embalagens antimicrobianas, o primeiro, interage diretamente com alimento, ou seja, o agente antimicrobiano migra da embalagem para a superfície do produto, impedindo o crescimento de microrganismos. No segundo, o agente antimicrobiano não necessariamente migra para o alimento, mas impede o crescimento de microbiano superficial, quando entra em contato com a superfície da embalagem. Ao selecionar um agente antimicrobiano é necessário considerar diversas características como o mecanismo de inibição, tipo e população de bactérias, características físico-químicas, material polimérico utilizado e aspectos pertinentes sobre a legislação (BRAGA & PERES, 2010).

A embalagem considerada com maior eficiência, é aquela em que a migração ocorre mais lentamente, uma vez que, a liberação gradual do antimicrobiano vai influenciar diretamente no tempo de vida do alimento desde o transporte até a prateleira das residências. Portanto, quanto mais lenta for a migração do agente antimicrobiano para o alimento, melhor será a qualidade da embalagem ativa (ZEHETMEYER, 2016).

Filmes destinados a embalar alimentos, em especial ativos, devem ter diversas características que mantenham o alimento estável o maior tempo possível, portanto, é requerido boa resistência mecânica e flexibilidade, baixa permeabilidade ao vapor de água, migração constante, boa estabilidade térmica e transparência adequada direcionada para a utilidade do filme (ZEHETMEYER, 2016).

O polibutileno adipato-co-tereftalato (PBAT) é um biopolímero com boas propriedades mecânicas, característica que permite ao PBAT a utilização em embalagens ativas (CARDOSO et al., 2017). Na busca de um filme ativo que seja totalmente ecossistêmico, estudiosos de todo o mundo tem despertado para pesquisas no âmbito da incorporação de agentes ativos naturais ao PBAT.

### **Polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT)**

Os plásticos biodegradáveis têm ganhado destaque frente as demais alternativas ambientais como a reciclagem, pois, o baixo retorno monetário e baixo desempenho destes materiais reciclados não tem compensado os esforços, tornando os biodegradáveis mais atraentes à comercialização (INOCENTINI-MEI & MARIANI, 2005).

Para serem considerados polímeros biodegradáveis, estes devem decompor-se em um prazo máximo de 180 dias pela ação dos microrganismos naturais e atividade com a luz solar. Os mesmos podem ser produzidos tanto a partir de produtos naturais, quanto a partir do petróleo, a exemplo, o polibutileno adipato-co-tereftalato (PBAT) (CHANDRA & RUSTGI, 1998).

O PBAT é um copoliéster alifático-aromático sendo biodegradável devido ao grupo adipato e tem estabilidade característica devido ao grupamento tereftato. O mesmo pode ser obtido por meio da policondensação de combustíveis fósseis, sendo seus procedimentos igual aos dos plásticos convencionais (BASF, 2008)

Este polímero, popularmente conhecido como Ecoflex® é sintetizado pela empresa BASF, localizada na Alemanha, desde a década de 90. De acordo com a empresa, o material degrada-se em apenas 4 semanas em contato com o meio ambiente, por meio de enzimas naturais, considerando uma temperatura de 55°C (BASF, 2008). Tornando-se uma alternativa atraente pelo seu tempo de vida. A Figura4 demonstra a degradação do PBAT após 4 semanas.

**Figura 4 - Ilustração da biodegradação de um filme de Ecoflex® (PBAT) após 4 semanas no solo a 55°C.**



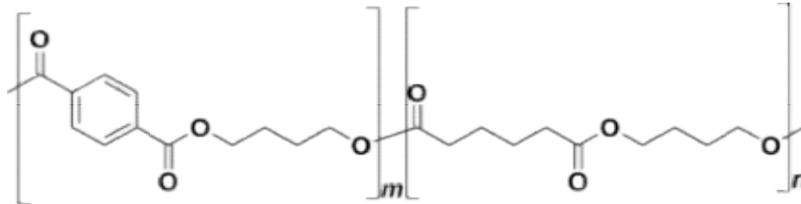
Fonte: Zehetmeyer (2016).

O PBAT tem sua comprovação de compostabilidade e biodegradabilidade atendendo normas internacionais e certificações europeias e norte-americanas, uma vez que o PBAT se degrada pela ação de microrganismos. A degradação vai depender do ambiente em que o polímero se encontra, sendo influenciado por diversos fatores como clima, temperatura, pH do solo e organismos (ZEHETMEYER, 2016).

Suas propriedades mecânicas apresentam baixa rigidez, alto grau de cristalinidade, elevada flexibilidade, porém, baixa elasticidade. Sendo necessário a fusão com outros polímeros de melhor elasticidade, afim de melhorar esta propriedade mecânica (ROCCO, 2007).

A estrutura molecular do PBAT forma-se por meio da transesterificação dos dois poliésteres separados por chaves (Figura 5). A primeira parte é resultado da reação entre o 1,4-butanodiol e o dimetiltereftalato, já a segunda parte é resultado da reação entre 1,4-butanodiol e o ácido adípico (COUTINHO, 2011).

**Figura 5 - Ilustração da Estrutura Molecular do PBAT.**



Fonte: Researchgate (2009).

O PBAT tem sua biodegradabilidade baseada no fato de que a ligação éster é apta a ataques químicos e/ou biológicos, podendo sofrer hidrólise, transformando monômeros em moléculas menores, capazes de atravessar a membrana celular de organismos. Mesmo que a existência do anel aromático dificulte a degradação do PBAT, a carbonila e os heteroátomos beneficiam a degradação do composto, além da estrutura linear favorecer bastante a degradação, visto que quanto mais linear a cadeia, mais rápido será o tempo de degradação (ZEHETMEYER, 2016).

Este polímero biodegradável e não-tóxico, livre de metais pesados e é aprovado na utilização de embalagens de alimento *Food and Drug Administration*. Além disso, como explicado anteriormente, este polímero, apresenta boa compatibilidade com outros materiais (ZEHETMEYER, 2016).

A maior aplicação do PBAT tem sido na fabricação de filmes agrícolas, sacolas compostáveis e embalagens rígidas de alimentos. No entanto, pesquisas demonstram a tendência do PBAT associado a outros polímeros por apresentar melhoras significativas quanto as propriedades mecânicas quando associados, como estabilidade térmica, propriedades de barreira aos gases, flexibilidade, resistência ao impacto, etc (ZEHETMEYER, 2016).

Arruda (2015) desenvolveu blendas de polibutileno adipato-co-tereftalato/poliácido láctico (PBAT/PLA) afim de observar suas propriedades mecânicas. Concluindo que, ao fundir estes polímeros a fragilidade que confere ao PLA puro, como rigidez e baixa resistência mecânica, foram significativamente melhoradas, devido a adição do PBAT.

Da mesma forma Costa et al. (2014), ao compararem a blenda do PLA puro, ao filme de PBAT/PLA observou maior valor no alongamento da ruptura, maior resistência a tração e melhor elasticidade devido ao PBAT ser um material mais flexível que o PLA.

Portanto, a utilização do PBAT tem grande potencial no setor de embalagens, tanto pelas suas melhorias nos aspectos físico-químicos ao ser misturado com outros tipos de materiais poliméricos, quanto pelas suas características biodegradáveis, sendo uma excelente alternativa para o meio ambiente. Além disso, embalagens ativas requerem alta flexibilidade para adaptação aos diferentes alimentos, alta resistência, baixa permeabilidade a vapores entre outras características que este biopolímero pode oferecer.

Cardoso et al. (2017) ao observarem o PBAT como embalagem ativada pelo óleo essencial de orégano concluiu que este filme demonstra ser um eficiente sistema de embalagem ativa para a preservação de filé de peixe, sendo possível controlar o desenvolvimento microbiano neste tipo de alimento, ampliando a vida útil dos filés em até 10 dias sob refrigeração. As propriedades essenciais do PBAT não foram afetadas com a adição do óleo essencial, apresentando característica adequadas para aplicação como embalagem de alimentos. Sendo assim, a incorporação de óleo essencial de cravo da Índia ao PBAT torna-se pertinente, visto que é um óleo bastante conhecido por suas propriedades antimicrobianas e com várias pesquisas publicadas que mostram a sua real eficiência. Além disso, o PBAT é um polímero promissor que vem chamando a atenção dos estudiosos cada vez mais, pela sua característica biodegradável e pelas suas propriedades de melhora das propriedades mecânicas de outros polímeros quando combinados.

### **Óleo essencial de cravo da Índia (*Syzygium aromaticum*) com atividade antimicrobiana**

Os óleos essenciais, presentes nos diversos produtos naturais, contêm compostos aromáticos voláteis e se originam a partir do metabolismo secundário das plantas. Geralmente têm sua composição formada por hidrocarbonetos terpênicos, alcoóis, aldeídos, cetonas, fenóis, ésteres, éteres, óxidos, peróxidos, furanos, ácidos orgânicos, lactonas e cumarinas (CUNHA, 2018).

Várias são as aplicações dos óleos essenciais para a medicina desde a antiguidade. Suas propriedades terapêuticas e organolépticas são adquiridas principalmente devido a presença de monoterpenos, sesquiterpenos e de fenilpropanoides entre outros compostos voláteis que têm relação com a farmacologia (CUNHA, 2018).

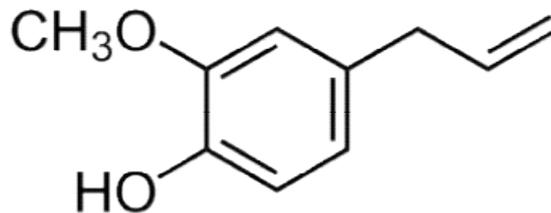
Os mais variados alimentos, sejam naturais ou industriais podem representar perigo a saúde humana por conter diversos tipos de microrganismos em sua superfície ou interior (SILVESTRI et al., 2010). Tais bactérias atuam em diferentes tipos de alimentos, com variadas temperaturas, pH, e condições ambientais (CARSTENS, 2006; FALCÃO, 2016).

Portanto, o uso de óleos essenciais com ação antioxidante e antifúngica para conservação de alimentos têm sido bastante cogitadas no meio acadêmico, por ser um conservante de boa qualidade, seguro e de origem natural.

O cravo da índia, codinome científico *Syzygium aromaticum* deriva da família *Myrtaceae*; devido as diversas propriedades medicinais, seu sabor picante e acre, e cheiro bastante específico vem sendo frequentemente utilizado na culinária e na medicina a cerca de dois mil anos. Tem aparência de um pequeno prego e cor marrom avermelhado quando seco, quando o óleo é extraído apresenta em sua composição diversos constituintes (AFFONSO, 2012).

O *Syzygium aromaticum* tem como composto majoritário eugenol ou 4-alil-2-metoxifenol (Figura 6), com cerca de 69,52% a 96,34%, a depender de diversos fatores que vão desde o cultivo até a colheita, sendo este componente o principal fator para o aroma específico do cravo da índia, característico do anel aromático, e principal responsável pelas propriedades farmacêuticas, como, antiviral, antiúlcera, antidiabético, afrodisíaco, antioxidante, antitumoral, anestésico e anti-inflamatório, antimicrobiano e inseticida (AFFONSO, 2012).

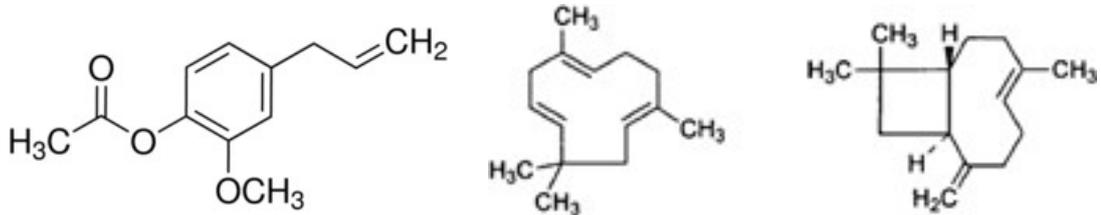
Figura 6 - Estrutura molecular do eugenol.



Fonte: Rodrigues (2019).

O óleo de cravo da índia apresenta também em sua composição o acetato de eugenila, 10 a 15%, o humuleno e o cariofileno, 5 a 12% (Figura 7); entre outros compostos que se apresentam em menos de 1% da composição do óleo.

Figura 7 - Estrutura molecular do (a) Acetato de eugenila (b)  $\alpha$ -humuleno (c)  $\beta$ -cariofileno, respectivamente.



Fonte: Affonso (2014).

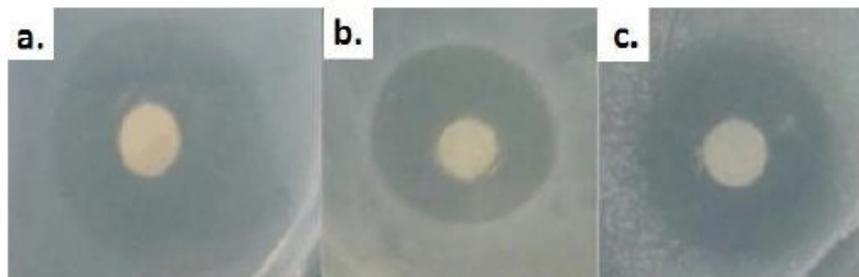
A eficácia do óleo essencial de cravo da Índia tem fomentado diversas pesquisas no âmbito acadêmico, majoritariamente por suas propriedades antimicrobianas já comprovadas cientificamente em diversas publicações. Para tal, saber a porcentagem de eugenol presente no óleo essencial, pois quanto maior a quantidade de eugenol, maior será seu efeito bactericida, ainda é possível comprovar a eficiência do óleo essencial por meio de testes simples de difusão em disco.

#### Atividade antimicrobiana do óleo essencial de cravo da Índia por difusão em disco

Em parceria com o grupo de instrumentação e análises químicas (GIAQ), foi publicado um trabalho de dissertação (SILVA, 2017), com os resultados da atividade antimicrobiana do mesmo óleo essencial utilizado na presente monografia. Nesta análise foram feitos ensaios de difusão em meio sólido com as bactérias *Escherichia coli*, *Enterococcus aerogenes* e *Staphylococcus aureus*.

O óleo essencial de apresentou eficácia contra as três bactérias. Na *Escherichia coli* (Figura 8a) o halo de inibição foi de aproximadamente 9 mm, na *Enterobacter aerogenes* (Figura 8b) a inibição teve um halo de 6,6 mm e a *Staphylococcus aureus* (Figura 8c) 8,1 mm.

Figura 8 - Teste de inibição microbiana em meio sólido do óleo essencial de cravo. (a) *Escherichia coli* (b) *Enterobacter aerogenes* (c) *Staphylococcus aureus*.



Fonte: Silva (2017).

A literatura indica que quando o halo de inibição for maior que 2mm, o óleo essencial é eficiente. Outros trabalhos comprovam a eficácia do óleo de cravo, tanto nas mesmas bactérias aqui tratadas quanto de outras. Guimarães et al. (2017), verificaram a ação antimicrobiana do óleo essencial de cravo da Índia para o *E. aureus* e o *S. coli* pelo mesmo método e percebeu a inibição em ambas as bactérias. Scherer et al. (2009) em seu trabalho compararam o óleo essencial de cravo da Índia a outros óleos e concluiu que este teve o maior halo de inibição para o *S. aureus*, *E. coli* e *P. aeruginosa*, indicando esta ação a grande quantidade de eugenol presente na substância.

Nos estudos de Ascensão & Mouchrek Filho (2013), a avaliação da atividade antibacteriana foi feita por avaliação do meio BDA (Batata-Dextrose-Ágar) em placas de Petri, tratados com o óleo de cravo da Índia e placas de Petri com BDA sem adição de óleos essenciais. Foi observado que a inibição antifúngica do óleo essencial do cravo da Índia na concentração de 1µL/mL em meio BDA variou entre 85,65% e 100% sendo comprovada sua eficácia antifúngica, devido ao seu composto majoritário, o eugenol.

Silva et al. (2014) obtiveram o óleo por meio de destilação por arraste a vapor, que avaliou a atividade antimicrobiana pelo procedimento de disco-difusão que consistiu em cultivar as bactérias por toda a placa de Petri e em seguida, espalhar 4 discos de papel filtro com os óleos essenciais estudados, entre eles, o *Syzygium aromaticum*, sendo mantidos em estufa por 24 horas à 37 °C. Os experimentos foram feitos em triplicata. Por fim, óleo de cravo da Índia foi o que melhor se comportou frente as bactérias avaliadas, apresentando maior diâmetro de inibição quando comparado com os outros óleos essenciais testados pelo autor.

Em um segundo trabalho Silva et al. (2015) confirmaram seus resultados onde o cravo da Índia também apresentou atividade antimicrobiana para bactérias do tipo *E. coli* e *S. aureus*. Para comprovar a atividade antimicrobiana do *Syzygium aromaticum*, as bactérias foram ativadas em caldo Mueller Hinton e incubadas a 37°C por 24 horas, para que o óleo fosse adicionado ao meio de cultura. Sendo o óleo de cravo da Índia aquele que apresentou melhor resultado comparando-se ao óleo de alecrim e tomilho, ainda assim, apresentou concentrações entre 500-1000µg/mL; sendo considerado de baixa atividade antimicrobiana (Holetz et al., 2002 apud SILVA et al., 2015).

Lorenzetti et al. (2018) avaliaram a atividade antimicrobiana do extrato de alecrim (*R. officinalis*), guaco (*M. glomerata*), alho (*Allium sativum*), casca seca da canela (*C. verum*) e o cravo da Índia (*Syzygium aromaticum*), este último, obtido por extrato dos botões florais secos. Em seguida, os mesmos foram esterilizados e incorporados ao meio BDA na concentração de 20% até obter uma solução homogênea, colocados em uma placa de Petri até solidificar, no

centro das placas foi inserido um disco micelial de *M. phaseolina*. As placas ficaram na estufa 30°C e o crescimento do micróbio foi avaliado em 24h e 48h. Trazendo resultados satisfatórios, comprovando a ação antimicrobiana do cravo da Índia devido ao componente majoritário, o eugenol. Ainda foi constatado que as variações de temperatura não diminuem as ações antifúngicas do *Syzygium aromaticum*, não sendo necessária uma temperatura exata para que o vegetal seja eficiente nas suas funções microbicidas.

Sendo assim, o óleo essencial de cravo da Índia (*Syzygium aromaticum*) apresenta resultados satisfatórios quanto a sua efetividade antimicrobiana, sendo comprovada sua utilidade popular para esta finalidade. Assim, o óleo de cravo da Índia se torna uma alternativa atraente a ser inserida em filmes de embalagens ativas pelo seu baixo custo, rendimento e eficácia.

Vale ressaltar, que no trabalho de Silva (2017), filmes poliméricos de PHB/PEG puro foram aditivados com 5,10 e 15% de óleo essencial de cravo da Índia, indicando bons resultados de migração e flexibilidade, mesmo na menor concentração. Assim, afim de futura comparação do efeito do óleo essencial em matrizes poliméricas, fixamos 5% (m/m) de óleo de cravo na formulação do filme de PBAT desenvolvido nesta pesquisa.

### **Métodos de caracterização polimérica**

Dados sobre as principais características e propriedades do filme polimérico são de suma importância para direcionar a correta utilização ou função do material. É a caracterização que fornece informações sobre a vida útil do material e seu comportamento em diferentes condições. Antes de ser utilizada, a embalagem deve ser testada em diferentes aspectos para acondicionar alimentos específicos e ser aperfeiçoado para melhor interação com o alimento de acordo com suas compatibilidades (HAACK, 2010).

#### **Caracterização da superfície e estrutura química**

A diversidade de polímeros existentes nos leva a refletir que cada polímero terá uma adequação para determinada função. Sendo assim, a necessidade de deter informações sobre as características da estrutura do filme, tipos de ligações químicas da superfície, etc., são de suma importância para a indústria direcionar a função do filme e desempenho no produto final.

A espectroscopia no infravermelho (IR) é um recurso rico em caracterização de diferentes materiais, por meio dele é possível caracterizar cada molécula e átomo que

constituem o filme polimérico varrendo as frequências específicas de vibração de cada átomo. Assim, o espectro pode fornecer informações para caracterizar cada material analisado e as alterações ocorridas em função do tempo. Podendo ser utilizado para avaliação de degradação, migração, grau de interação entre polímeros, índice de cristalinidade e outros tipos de análises a critério do pesquisador, uma vez que este é um recurso bastante eficiente e preciso, quando utilizado de maneira correta (HAACK, 2010).

O teste de migração em filmes antimicrobianos é fundamental. Nele é esperado que o antimicrobiano migre para o alimento de forma lenta e gradual, assim, o alimento será conservado por mais tempo nas prateleiras (PIRES, 2014; MONTES et al., 2014).

OIR tem a função de fazer a varredura no filme polimérico na banda desejada, onde se observa o decaimento dessas bandas em função do tempo, quando o material analisado for submetido as condições estabelecidas para determinados fins (HAACK, 2010).

A ANVISA (2010) aprova a Resolução Mercosul nº32/07 (BRASIL, 2017) que estabelece os critérios de migração para materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. Para cada classificação é atribuído um simulante (soluções feitas em laboratório) para os ensaios de migração, exceto alimentos secos. A resolução também traz uma tabela com a atribuição dos simulantes correspondentes a diversos alimentos ou grupos de alimentos, para utilizar nos ensaios de migração.

O regulamento técnico MERCOSUL nº32/07 (BRASIL, 2017) informa sobre a lista positiva de aditivos para a fabricação de materiais plásticos destinados a entrar em contato com alimentos e define limites para migração total e específica, ou seja, o regulamento informa a quantidade máxima transferida permitida em alimentos ou seus simulantes. No caso de óleos naturais a resolução não indica restrições e especificações para o limite de migração total e específica.

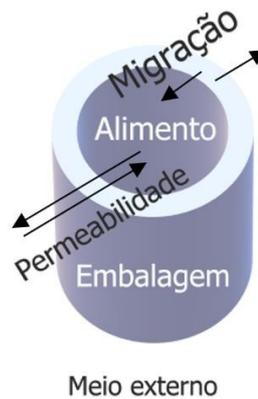
#### Caracterização das propriedades de barreira

A permeabilidade do filme antimicrobiano é uma propriedade bastante importante a ser conhecida, é ela que permite saber se o filme está realizando sua principal função que é proteger o alimento de vapor d'água e de gases para que suas condições iniciais permaneçam inalteradas. Os métodos mais sugeridos, são os de fácil aplicação e baixo custo como o método gravimétrico por ganho de peso. A técnica consiste em isolar uma célula com o filme em condições de temperatura e pressão controladas para que sejam pesados em intervalos de tempos

determinados e em seguida sejam feitos os cálculos da permeabilidade e é obtido um gráfico de tempo (dias) por média de vapor de água permeado (ASTM E96, 2000).

O teste de permeabilidade ao vapor de água é bastante útil, uma vez que é requerido que o alimento não interaja com o meio externo mantendo o alimento protegido da umidade e de gases durante longos períodos de tempo, assim, quanto menor a taxa de permeabilidade do filme polimérico maior vai ser o tempo de validade do alimento protegido. A Figura 9 mostra a diferença entre a migração e permeabilidade, onde na migração ocorre uma interação do filme para o alimento ou do filme para o meio externo e na permeabilidade ocorre a interação do meio externo diretamente para o alimento e vice-versa.

**Figura 9 - Interação do alimento com o meio externo.**



**Fonte: Própria.**

#### Caracterização da espessura

É fundamental conhecer a espessura do filme antimicrobiano, pois este influencia nas propriedades mecânicas, de barreira e migração e do filme, quanto mais uniforme estiver o material polimérico melhor será a sua aplicação e mais precisos serão os demais testes. É possível medir a espessura das embalagens por meio de micrômetro digital ou analógico. Para ter mais exatidão na espessura do filme é recomendado medir entre três e dez pontos distantes do filme e fazer uma média das medidas (HAACK, 2010).

#### Caracterização do aspecto visual

No âmbito industrial, o aspecto físico e visual influencia na escolha do filme. Embalagens requisitadas são aquelas que atraiam o consumidor pela sua qualidade e praticidade. Para tanto, embalagens frágeis que apresentam deformidades, bolhas ou rasgos,

não são boas opções, pois, fatores externos prejudicam a qualidade do alimento embalado. Embalagens rígidas são difíceis de serem abertas e embalagens opacas não expõem a qualidade do alimento.

Para o consumidor é importante saber o que está dentro da embalagem, por isso embalagens transparentes são bastante procuradas. Em contrapartida, embalagens opacas trazem ao alimento uma característica de qualidade ao alimento, uma vez que a luz natural pode degradar o alimento. O colorímetro/espectrofotômetro é um equipamento muito utilizado para analisar a cor e opacidade de filmes, este equipamento absorve diferentes quantidades de luz (opacidade) ou diferentes intensidades de cores (luminosidade e cromaticidade) e assim determina o grau de opacidade e cor do filme polimérico (HAACK, 2010).

Além disso, outros pontos importantes é que embalagens flexíveis são práticas, convenientes, higiênicas e seguras, pois a busca do consumidor em embalagens fáceis de abrir vem crescendo a cada dia, além da segurança que este tipo de embalagem traz em proteger os alimentos de contaminação e evitar a exposição do produto a bactérias por sua propriedade de barreira.

Na busca pela qualidade, embalagens que com aspecto homogêneo que não apresentam irregularidades quanto a coloração ou espessura e que não tenha a formação de bolhas ou poros abertos, estão em primeiro lugar pois são fatores que irão afetar nas propriedades de barreira do polímero.

#### Análise termogravimétrica (TGA)

A TGA é uma “técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra, em função da programação da temperatura” (DENARI & CAVALHEIRO, 2012). Ela incide em uma sessão de técnicas que consiste em submeter determinada substância (neste caso, o filme), a uma programação de temperatura controlada sob uma atmosfera específica. Por meio desta análise, é possível estudar a decomposição térmica de compostos orgânicos, inorgânicos e de substâncias poliméricas (SANTANA et al, 2011).

A análise termogravimétrica pode ser utilizada em filmes poliméricos biodegradáveis ativos para fazer uma análise sobre a interação entre o material de estudo e o agente incorporado ao filme, uma vez que é possível obter informações específicas do polímero na forma pura e na forma ativa, ou mesmo do óleo através de sua estabilidade térmica (WU & LIAO, 2007).

### 3. METODOLOGIA

Os filmes de PBAT puro e com adição de óleo essencial de cravo da Índia foram preparados e analisados no Laboratório do Grupo de Instrumentação e Análises Químicas da UAST/UFRPE. Apenas as análises cromatográficas e termogravimétricas que foram realizadas no Laboratório de terras raras BSTR do Departamento de Química da UFPE.

#### **Materiais**

Foi utilizado o polímero biodegradável polibutileno adipato-co-tereftalato (PBAT), na forma de pellets, fornecido pela Badische Anilin & Sodafabrik (BASF), Alemanha, conhecido comercialmente como Ecoflex F Blend C1200, com densidade molar de 0,8 a 1,4 g/cm<sup>3</sup>, temperatura de fusão de 100 a 120 °C, decomposição térmica > 280°C, insolúvel em água. (BASF, 2008).

O antimicrobiano utilizado foi o óleo essencial de *Syzygium aromaticum* (cravo da Índia) pertencente a marca Solua Comercial Ltda.

Para o preparo da solução foi utilizado como solvente o clorofórmio (Vetec, Brasil), de densidade entre 1,49g/cm<sup>3</sup> a 25°C e ponto de ebulição em torno de 61,2°C.

Para os meios simulantes, o ácido acético e álcool etílico foram PA (Vetec, Brasil). A água utilizada foi destilada.

#### **Procedimento Experimental**

##### Preparação dos filmes

Foi preparado um filme de polibutileno adipato-co-tereftalato (PBAT) puro como material de referência, servindo como amostra padrão (sem adição do óleo essencial) com a intenção de avaliar mudanças nas propriedades do PBAT conferidas pela adição do agente antimicrobiano ao mesmo.

Para a produção das soluções poliméricas foi utilizado o polímero comercial PBAT – Ecoflex (F blend 1000) e solvente clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>) PA.

Foram pesados cerca de 2g de polibutileno adipato-co-tereftalato (PBAT) e solubilizado em 50ml de clorofórmio e mantido em sistema fechado dentro da capela sob agitação constante em um agitador magnético Fisatom por 120 minutos. Para os filmes com adição do óleo essencial foi calculada a concentração de 5% (m/m) de óleo essencial de cravo

da índia (cerca de 0,1g) e em seguida acrescentados nas soluções que permaneceram em agitação por mais 30 minutos.

Para a formação do filme, as soluções foram transferidas para placas de Petri com diâmetro de 14cm, foi montado um sistema para que as placas permanecem niveladas. Os filmes ficaram dentro da capela para total evaporação do solvente por 24 horas. Em seguida, foram colocados na geladeira a 0°C por mais 24 horas, para serem retirados das placas com o auxílio de uma pinça. Os filmes permaneceram na geladeira até que o início das análises.

#### Cromatografia gasosa do cravo da índia acoplada com espectro de massa

Para esta análise, foi utilizado um cromatógrafo gasoso modelo Trace 1300 e o espectrômetro de massa modelo *ISQ single Quadrupole*, ambos da marca Thermo Scientific. A temperatura utilizada no cromatógrafo gasoso foi de 60°C durante 3min (10°C/min até 300°C durante 15 min; temperatura do injetor: 270°C; temperatura da linha de transferência do MS: 280°C; e temperatura da Fonte de íons do MS: 250°C.

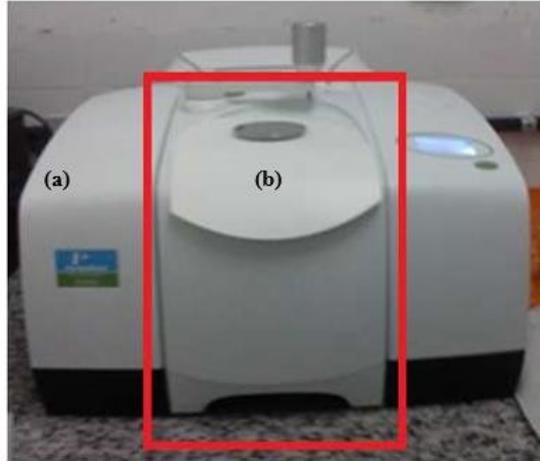
#### Inspeção física e visual

Os filmes confeccionados foram avaliados qualitativamente por inspeção física e visual. Foi observado se havia formação de bolhas, se o material era flexível e se havia alguma irregularidade quanto a cor ou espessura. A espessura foi determinada em um micrômetro.

#### Migração do aditivo antimicrobiano

A análise de migração foi acompanhada por meio de um espectrofotômetro FTIR da Perkin Elmer, modelo FRONTIER (Figura 10a), utilizando o acessório Universal de Reflexão Total Atenuada (UATR) (Figura 10b), conectado a um computador, cujo software é o Spectrum 10. Os espectros foram medidos com força 70, uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, com região do espectro entre 4000-650 cm<sup>-1</sup>, gerados a partir de 16 varreduras, tendo como branco o ar.

**Figura 10 - (a) Espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). (b) acessório UATR.**



**Fonte: Própria.**

A temperatura e a umidade do ambiente foram devidamente registradas, pontualmente, todos os dias, afim de explicar possíveis variações nos resultados, estando respectivamente em uma média de 23,5°C e 44,5%.

Os filmes poliméricos foram cortados nas medidas de 2 cm por 4 cm e inseridos nos tubos de ensaio e mantidos por 110 horas, sendo que a cada 22 horas era feita a análise espectroscópica em dois pontos do filme. A caracterização de cada amostra foi feita com base em comparações com os espectros de referência, observando a região do espectro nas bandas entre 1400 a 1550  $\text{cm}^{-1}$ , mais precisamente em 1515 $\text{cm}^{-1}$ , para caracterizar a diminuição do pico do eugenol, visto que é a região característica de maior intensidade do composto ativo. Os corpos de provas foram utilizados em triplicatas para cada tipo de concentração à temperatura ambiente, totalizando 18 corpos de provas.

#### Preparação dos simulantes

A migração do óleo essencial de cravo da índia a partir da blenda polimérica foi testada em três soluções simulantes: neutro (água destilada), simulando alimentos aquosos não ácidos, solução de ácido acético 3% (v/v), simulando alimentos aquosos ácidos, e álcool etílico 10% (v/v) para alimentos alcoólicos (ANVISA, 2010).

#### *Solução de ácido acético*

Na solução ácida, conforme regulamento da ANVISA (2010), preparamos a solução

era 3% (v/v) de ácido acético para 50 ml de solução. A quantidade calculada foi de 1,5mL de ácido acético. Em uma capela, essa quantidade foi pipetada e transferida para um balão volumétrico de 50mL, contendo 25 ml de água destilada. Em seguida, o balão foi aferido com água destilada, e mesmo foi tampado e levemente agitado, afim de homogeneizar a solução. A solução foi transferida para um frasco e etiquetada com nome da solução, concentração e data da preparação da solução.

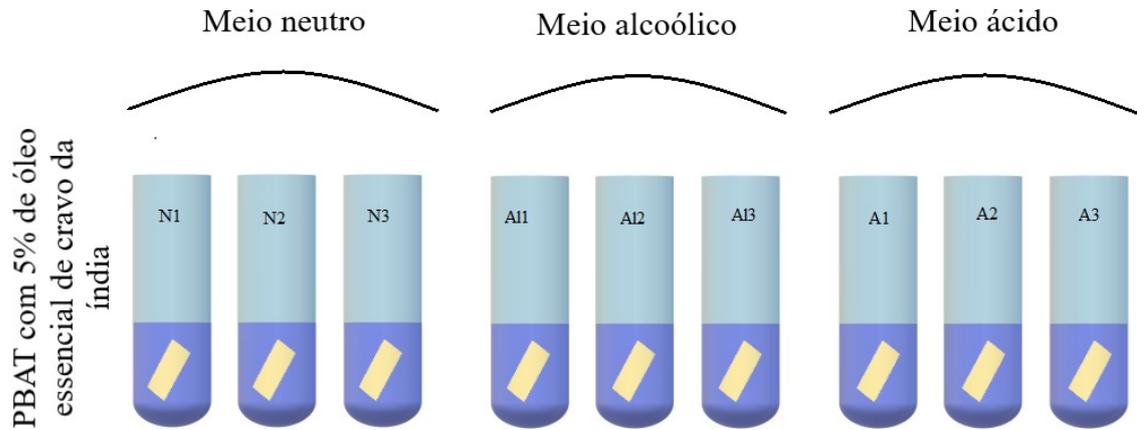
#### *Solução de álcool etílico*

Na solução alcoólica, conforme regulamento da ANVISA (2010), calculamos a quantidade necessária de álcool etílico para o preparo de 50 mL de uma solução. Como a solução era 10% (v/v) de álcool etílico para 50 ml de solução, a quantidade calculada foi de 5mL. Essa quantidade foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL, contendo 25 mL de água destilada. Em seguida, o balão foi aferido com água destilada, e mesmo foi tampado e levemente agitado, afim de homogeneizar a solução. A solução foi transferida para um frasco e etiquetada com nome da solução, concentração e data da preparação da solução.

#### Codificação e acondicionamento

Os testes em cada meio simulante foram feitos em triplicatas. Assim, foi adicionado 3 ml de cada solução preparada, em tubos de ensaio que foram organizados em um suporte, totalizando nove sistemas, sendo três neutros, três ácidos e três alcoólicos para cada tipo de filme. Em seguida, foram cortadas 9 amostras do filme aditivado, em formato de retângulos na medida de 1 cm x 3 cm. Cada amostra foi acondicionada em um tubo de ensaio que foi codificado de acordo com o meio em que a amostra estava inserida. N1, N2 e N3 para o simulante neutro; A11, A12 e A13 para o alcoólico e A1, A2 e A3 para o ácido (Figura 11).

Figura 11 - Esquema da distribuição de corpos de provas nos simulantes.



Fonte: Própria.

#### Teste de permeabilidade

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes foi determinada pelo método gravimétrico estático dessecante pela norma ASTM E96 (2000). O método é baseado no aumento de peso do sistema montado.

Inicialmente, secou-se a sílica a 200 °C que foi colocada em 4 béqueres de 100ml numa altura de  $\frac{3}{4}$  do béquer à temperatura de 27°C. Mediu-se as espessuras dos filmes com o micrômetro em 2 pontos e feita uma média. Foram testadas duas amostras de PBAT puro e duas amostras de PBAT com óleo essencial de cravo da Índia pelo mesmo método. Cada filme foi preso a um béquer selado com fita adesiva, sendo o lado mais áspero voltado para dentro do béquer, que foram colocadas dentro do dessecador com uma solução com água e sal até que esta ficasse saturada, estabelecendo um ambiente de aproximadamente 75% de umidade relativa à temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C) (Figura 12).

**Figura 12 - Sistema do teste de permeabilidade.**



**Fonte: Própria.**

As amostras foram pesadas no tempo zero e em seguida colocadas no dessecador com a solução saturada, cada montagem do béquer foi pesada periodicamente com frequência decrescente no decorrer dos dias. Os tempos foram 0h, 24h, 48h, 72h, 98h, 168h, 240h, 360h, 408h, 696h e 888h. Foi considerada a umidade de 0% dentro do béquer.

A taxa de transmissão de vapor de água (TPVA) dos filmes foi determinada segundo a equação 1. Foram realizadas duas repetições.

$$TPVA = \frac{\Delta m}{tA} \quad \text{equação 1 (ASTM E96, 2000).}$$

Onde:

TPVA	transmissão de vapor de água (g.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
Δm	variação de peso (g)
T	tempo durante o qual Δm ocorreu (h)
A	área do béquer (m <sup>2</sup> )

A permeabilidade do vapor de água (PVA) foi calculada pela equação 2.

$$PVA = \frac{TPVA * e}{P_{vs}(R_1 - R_2)} \quad \text{equação 2 (ASTM E96, 2000).}$$

Onde:

PVA	permeabilidade ao vapor de água (g.h <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup> . Pa <sup>-1</sup> )
TPVA	taxa de permeação ao vapor de água (g.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
P <sub>vs</sub>	pressão de vapor de saturação à temperatura de teste (Pa)
R <sub>1</sub>	umidade relativa na fonte expressa como uma fração do dessecador (%)

R <sub>2</sub>	umidade relativa dentro do béquer expressa como fração (%)
E	espessura média do filme (m)

\* Todos os cálculos estão apresentados no Apêndice A.

#### Teste de transparência

A transmitância (%) dos filmes de PBAT foi determinada usando um espectrofotômetro UV-Vis (Lambda 25. Perkin Elmer do Brasil Ltda.). Os testes foram feitos no filme de PBAT sem o óleo de cravo da Índia e com o óleo. O comprimento de onda utilizado foi de 600 nm (ASTM, 2003 apud CORTEZ-VEGA, 2013; SILVA, M. G. et al., 2015; SOTHORNVIT et al., 2010). As análises foram realizadas em triplicatas e com cinco leituras aleatórias em cada filme. Os filmes foram cortados em formato retangular (2 cm x 4 cm) e colocados no lado interno de uma célula espectrofotométrica. Os valores de transmitância foram obtidos pela média desses valores considerados como uma medida da transparência dos filmes. A transparência (TR) foi determinada pela equação 3:

$$TR = \log T/x \text{ equação 3 (HAN \& FLOROS, 1997)}$$

Em que T é a transmitância (%) no comprimento de 600nm; x é a espessura do filme (mm) (HAN & FLOROS, 1997).

#### Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada no laboratório BSTR do Departamento de Química da UFPE, Recife. As amostras foram picotadas milimetricamente e colocadas, num cadinho de platina, com massa de 7 - 18 mg de cada amostra. O equipamento TGA foi utilizado a temperatura de 30°C a 600°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C, com fluxo de nitrogênio a 150 mL/min.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Cromatografia gasosa do cravo da Índia

O óleo essencial de cravo da Índia foi analisado por meio da cromatografia gasosa, para verificar se a sua composição química condiz com a literatura. Os principais compostos encontrados estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1 - Composição do óleo essencial de cravo adquirido por CG-MS.**

<b>Composto</b>	<b>Porcentagem (%)</b>
Eugenol	72,96
Cariofileno	17,92
Humuleno	4,89
Óxido de cariofileno	1,06
Naftaleno	0,65
<i>α</i> -copaeno	0,50
Outros compostos	2,02

**Fonte: Própria.**

Os resultados mostram que o eugenol está presente em maior quantidade no óleo essencial de cravo da Índia (72,96%) seguido do cariofileno (17,92%) e do humuleno (4,89%). Foi detectada uma quantidade de 72,96 % de eugenol provando que este é de fato o componente majoritário do óleo essencial e componente de maior interesse da pesquisa, uma vez que, suas propriedades têm maior potencial antimicrobiano. Apesar de sua baixa porcentagem em comparação com outros óleos essenciais da mesma classe, o valor se encontra dentro dos parâmetros citados na literatura, que indica um valor entre 69,52% e 96,34% do eugenol (AFFONSO, 2012).

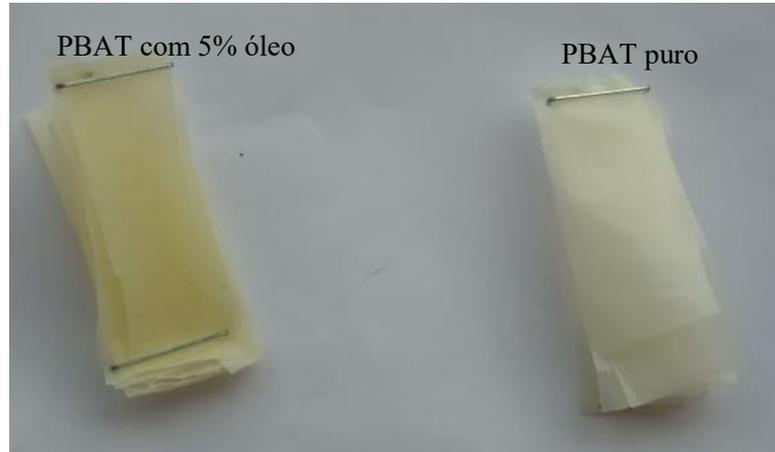
### Inspeção física e visual

Ao retirarmos os filmes da placa de Petri, percebemos que os filmes de PBAT puros foram mais difíceis de serem removidos do que aqueles com a adição do óleo essencial devido a distribuição de gotículas de gordura que diminuem o atrito entre o óleo e a placa (CARDOSO et al., 2017).

Retirados os filmes das placas, foi observado que o lado do filme voltado para baixo apresentava-se mais liso e brilhante do que o voltado para cima e que os filmes com óleo se apresentavam menos irregulares do que aqueles puros e com um menor enrugamento, além de

apresentarem mais facilidade no manuseio, uma vez que apresentava menor aderência (Figura 13).

**Figura 13 - Imagem dos filmes de PBAT desenvolvidos na forma pura e com óleo cravo da Índia.**



**Fonte: Própria.**

Na Tabela 2, é possível observar algumas propriedades observadas diretamente no filme.

**Tabela 2 - Características visuais observadas no filme de PBAT.**

<b>Amostras</b>	<b>Bolhas</b>	<b>Uniformidade</b>	<b>Espessura média (mm)</b>	<b>Cor Observada</b>
PBAT puro	Não há	Alta	0,068	Esbranquiçado
PBAT com óleo de cravo	Não há	Alta	0,075	Amarelado

**Fonte: Própria.**

Tanto o filme na sua forma pura quanto na forma ativa apresenta aspecto maleável, com baixa rigidez e uniformidade sem aparecimento de bolhas, apesar de que o PBAT com adição do óleo essencial aparenta ser mais flexível e maleável. O filme puro tem uma cor esbranquiçada e o filme ativo uma cor visivelmente mais transparente e amarelada devido a coloração do óleo essencial que altera esta propriedade do polímero.

No trabalho de Cardoso et al. (2017), observou-se que os filmes de PBAT com adição de óleo apresentaram um aspecto homogêneo, contínuos e sem defeitos superficiais, justificando a menor rugosidade no filme e maior facilidade de manuseio uma vez que se apresenta mais uniforme. Também foi observada a coloração mais amarelada do filme com adição de óleo essencial de orégano. Para Arburto et al. (1998) a incorporação do óleo essencial

influencia a cor do filme, embora as mudanças dependam do tipo de óleo essencial.

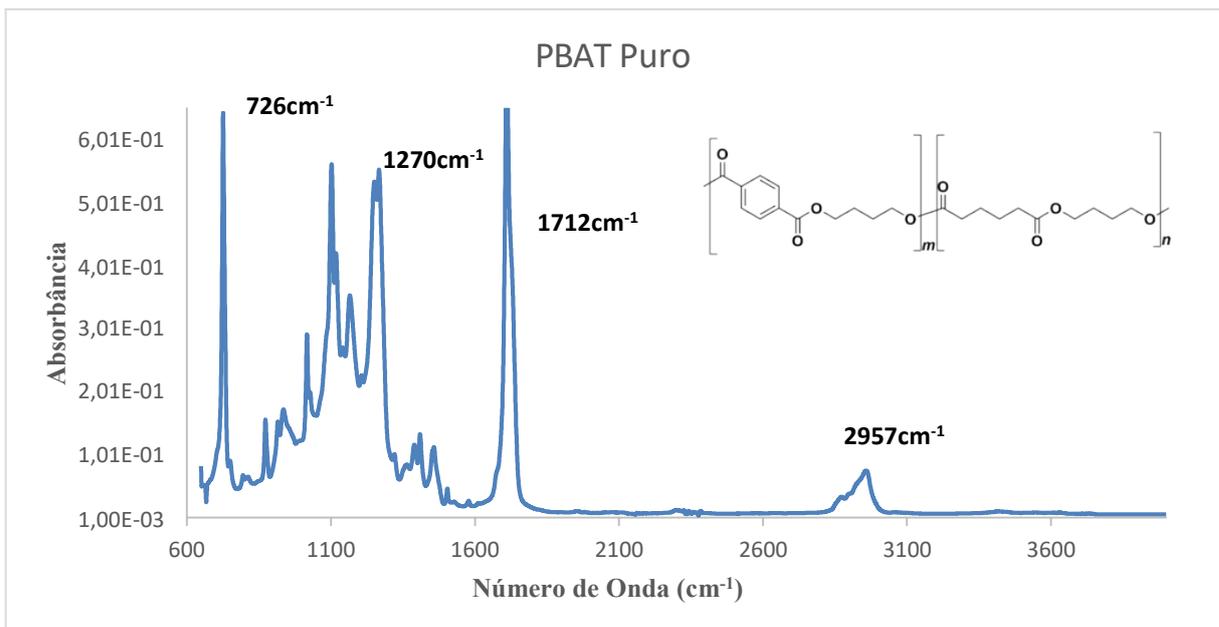
Cardoso et al. (2017) ainda relataram uma menor resistência e tração assim como um menor módulo elástico e maior alongamento da ruptura com a adição de óleo essencial de orégano ao PBAT, e explica citando Kokoszka et al. (2010) que a adição do óleo essencial pode desencadear um efeito plastificante em que as interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas são enfraquecidas com o aumento dos espaços livres ocasionando uma maior mobilidade das moléculas que causa uma menor rigidez, bem como uma maior extensibilidade e flexibilidade.

### Análise espectroscópica

Filme de PBAT com e sem adição óleo de cravo

De acordo com o espectro do filme de PBAT puro (Figura 14), observa-se bandas específicas dos grupos funcionais presentes na estrutura química do PBAT. Como principais bandas, podemos destacar os estiramentos vibracionais referentes aos grupos C-H das frações aromáticas e alifáticas em  $2957\text{ cm}^{-1}$ , a banda característica de C-O das ligações éster em  $1270\text{ cm}^{-1}$ , o pico mais intenso referente ao estiramento do grupo C=O de éster em  $1712\text{ cm}^{-1}$  e o pico em  $726\text{ cm}^{-1}$  indicando quatro ou mais grupos  $\text{CH}_2$  adjacentes (SCHIMITBERGER, 2015).

Figura 14 - Espectro de FTIR para o PBAT puro.



Fonte: Própria.

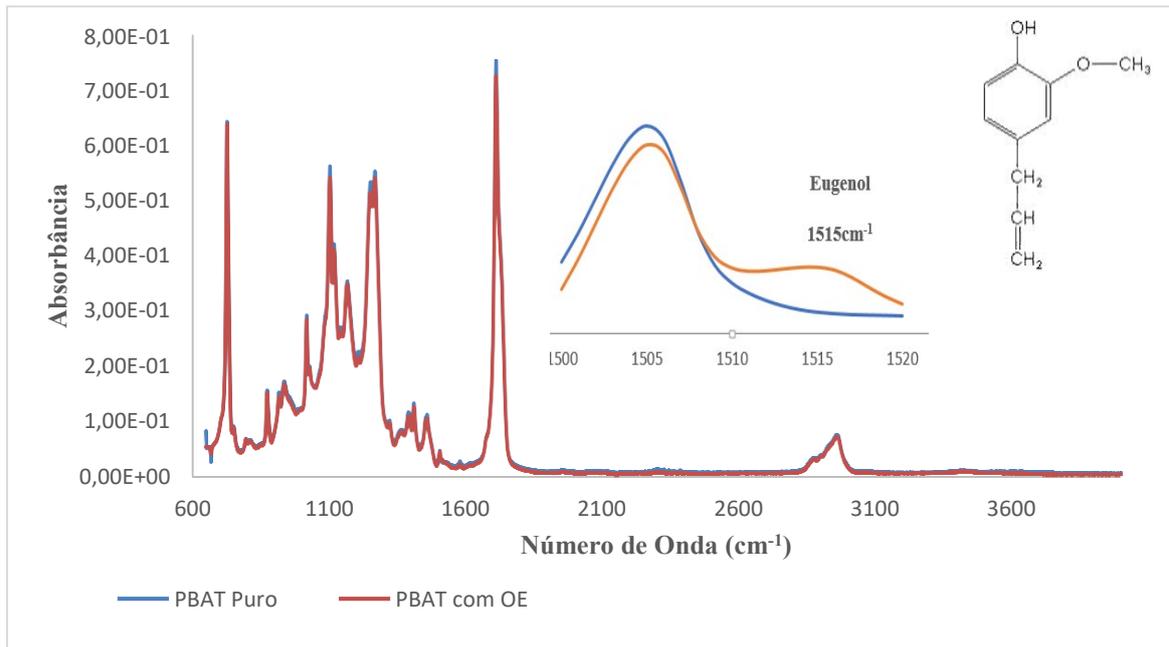
Espectros semelhantes do PBAT foram registrados por Costa et al. (2017) e por Zehetmeyer (2016), a qual obtiveram as mesmas características em relação aos picos aqui citados. Cai et al. (2013) e Mohanty & Nayak (2010), também encontraram resultados semelhantes e verificaram ainda um estiramento entre 1020 e 880  $\text{cm}^{-1}$  associado aos picos de flexão do benzeno.

Para os filmes de PBAT com adição de óleo de cravo, que é rico em eugenol, é conhecido na literatura que o espectro no infravermelho do eugenol puro apresenta as principais absorções: em 3512  $\text{cm}^{-1}$ , característica de deformação axial de OH; 3072  $\text{cm}^{-1}$ , como deformação axial de =C-H; 2930  $\text{cm}^{-1}$ , indicando deformação axial assimétrica de  $\text{CH}_2$ ; 2957  $\text{cm}^{-1}$ , deformação axial simétrica de  $\text{CH}_2$ ; 1648  $\text{cm}^{-1}$ , caracterizando deformação axial de C=C, sendo confirmada pela banda em 913  $\text{cm}^{-1}$ , que indica a deformação angular fora do plano de =CH; e 1.600 e 1.513  $\text{cm}^{-1}$ , característico de deformação axial de C=C de anel (AFFONSO et al., 2014; ZANATTA, 2017).

No espectro obtido do filme de PBAT com adição de óleo de cravo, observa-se que a grande maioria das bandas do eugenol se mistura com as bandas do polímero PBAT, além das bandas dos compostos que existem no óleo de cravo, como o acetato de eugenila, 10 a 15%, o humuleno e o cariofileno, 5 a 12%; entre outros compostos que se apresentam em menos de 1% da composição do óleo, e que não serão detalhados neste trabalho.

O espectro do infravermelho (Figura 15), mostra a comparação do filme de PBAT puro com o filme de PBAT com a adição de óleo essencial de cravo da Índia, destacando a banda em 1515  $\text{cm}^{-1}$ , uma vez que foi a banda que mais sofreu alteração no estiramento da faixa estudada, região a qual se refere ao estiramento do anel aromático presente no eugenol (AFFONSO et al., 2014).

**Figura 15 - Espectro de PBAT com adição de óleo essencial de cravo da Índia.**



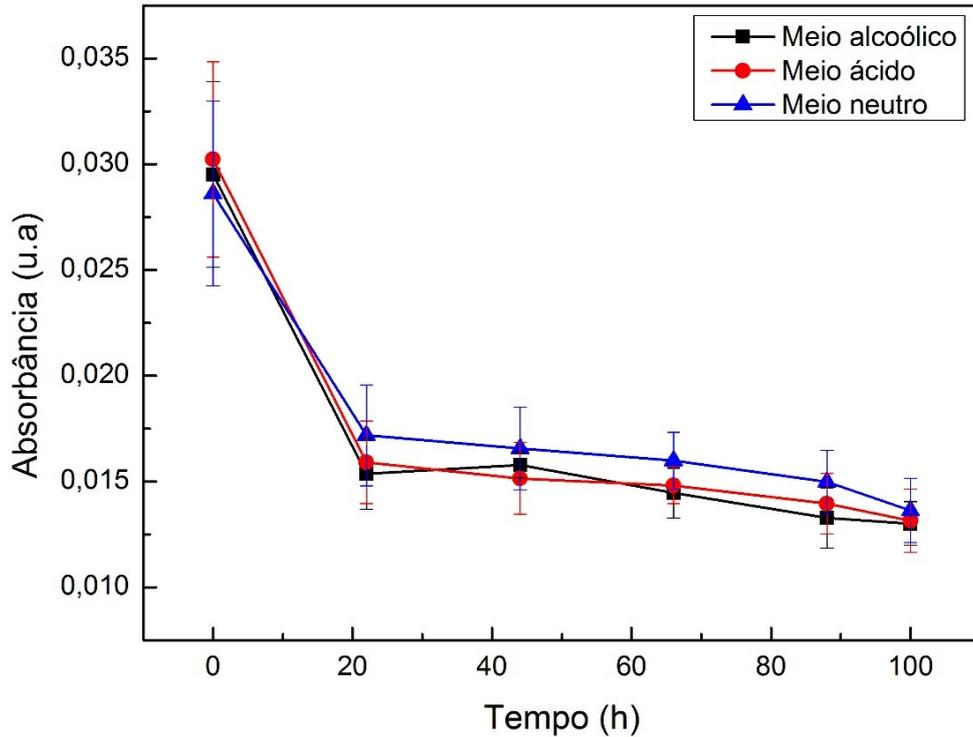
**Fonte: Própria.**

Foi percebido que os espectros do PBAT/puro e PBAT/óleo se apresentavam muito semelhantes e que a estrutura do PBAT não sofreu alterações significativas com a adição do óleo essencial, uma vez que, a incorporação física do óleo essencial na matriz do polímero não altera a estrutura química do PBAT, pois não houveram deslocamentos das bandas. Comportamento semelhante foi reportado por Zehetmeyer (2016) que apresentou espectros de FTIR similares do PBAT/nisina com aqueles obtidos para a matriz do polímero puro. O autor também afirma que nenhuma banda específica associada à presença da nisina foi observada nos espectros, uma vez que os picos da nisina estavam localizados nas mesmas bandas do PBAT puro.

#### Análise de migração em meios alimentícios simulados

A migração refere-se à liberação de componentes da embalagem para o produto. Foi avaliado o pico  $1515\text{cm}^{-1}$  dos espectros analisados entre o meio ácido, neutro e alcoólico, afim de observar o decaimento do pico do eugenol. A partir dessa caracterização, foi possível acompanhar a migração do eugenol para os meios simulantes por meio da técnica de FTIR em diferentes tempos e construir um gráfico de linhas para fins comparatórios (Figura 16). Os filmes foram avaliados em 0, 22, 44, 66, 88 e 110 horas.

Figura 16 - Migração do eugenol para os meios neutro, ácido e alcoólico, em  $1515\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Própria.

Sabe-se da literatura que temperaturas mais altas aceleram a migração de agentes ativos de filme para comida e temperatura mais baixas reduz taxas de migração, sendo preferível para o alimento (CARDOSO et al., 2017 apud QUINTAVALLA & VICINI, 2002). No nosso trabalho, a temperatura das observações foi à  $25^{\circ}\text{C}$ , tendo em vista que os alimentos poderão estar nas prateleiras dos mercados ou das casas dos consumidores.

A variação da relação entre a banda de absorção característica do eugenol no PBAT mostra um perfil de migração do óleo essencial para os meios simulantes, dependente do tempo, onde a migração atinge uma menor variação em 110h de observação.

Os resultados mostram que a maior liberação do composto ocorre nas primeiras 22 horas e depois desse tempo, a migração, nos três casos, passa a ser liberada de forma mais gradual e lenta, atingindo valores quase invariáveis em torno de 110h. Zehetmeyer (2016) em seu trabalho de adição de nisina ao PBAT observou a migração no tempo de 4, 24 e 48 h e concluiu que a maior migração em todas as concentrações analisadas ocorreu no tempo de 24 h e que depois de 48 h não houve migração.

Cardoso et al. (2017) ao adicionarem óleo de orégano ao filme de PBAT e embalar filé de peixe, observaram que o filme ativo foi capaz de prolongar a vida de prateleira dos filés por

até 10 dias e também evidenciou uma tendência de redução e inativação de células de *Staphylococcus aureus*, caracterizada pela migração do óleo essencial de orégano, porém, não fez nenhuma observação sobre o tempo de maior migração do óleo para o alimento.

O meio simulante neutro foi o que teve a migração mais lenta entre os casos aqui estudados, sendo o melhor meio para o uso da embalagem ativa antimicrobiana, uma vez que, as embalagens com maior eficácia são as que liberam seus compostos ativos mais lentamente, onde mantém-se em concentração necessária, para prevenir o crescimento de microrganismos na superfície do alimento sem excedentes (PIRES et al., 2014). Esse resultado corrobora com o de Zehetmeyer (2016), que ao analisar a migração da nisina do filme de PBAT, observou que no meio neutro a nisina migrou em concentrações menores do que os demais meios.

A migração em menor proporção em meio neutro é explicada por meio da solubilidade, uma vez que, óleos essenciais apresentam solubilidade limitada em água ocasionando em um maior tempo para que o composto migre para o alimento. No caso do Eugenol, componente majoritário do óleo essencial de cravo da Índia, por apresentar em sua composição as funções orgânicas fenol e éter que tem baixa solubilidade em água e são bastante solúveis em solventes orgânicos e alcoólicos, o que explica sua maior migração nesses meios.

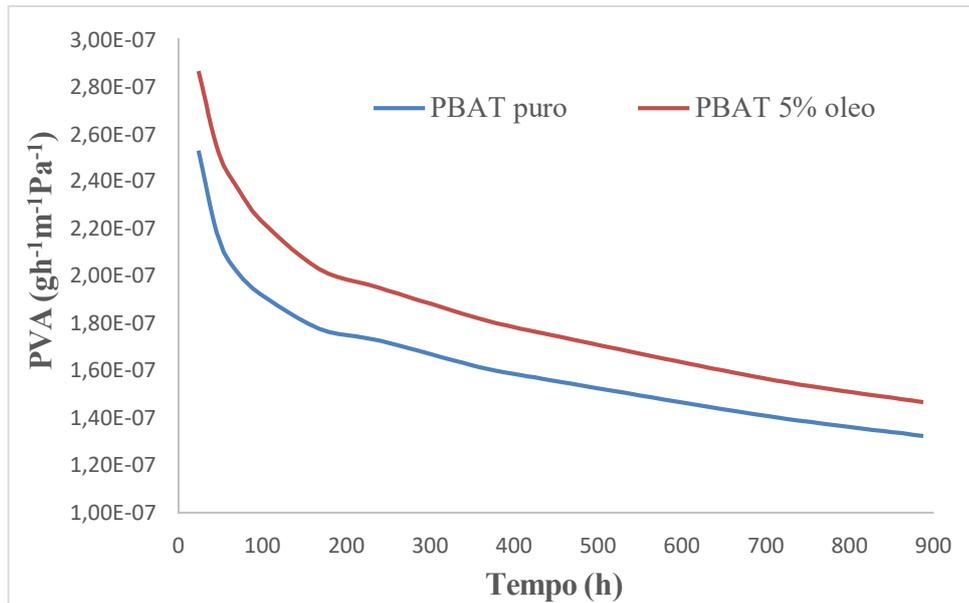
Assim, os filmes preparados por PBAT e óleo essencial de cravo da Índia, nas concentrações determinadas e condições utilizadas, se mostram mais eficientes em meio neutro, sendo que, sua variação nos demais simulantes foi bem pequena, se mostrando também bastante apropriados em meio alcoólico e ácido.

### **Permeabilidade**

A permeabilidade é resultado de dois mecanismos básicos: difusão de moléculas através da parede do filme, e absorção/dessorção. Observando a quantidade de água (massa média) em gramas que permeou para dentro do béquer em função do tempo nos dois tipos de filmes, Apêndice A – Quadro 1, é possível perceber, de forma geral, um aumento na quantidade de água dentro dos béqueres do sistema PBAT com óleo de cravo, comparado ao sistema de PBAT puro.

Na Figura 17 é possível observar que a permeabilidade ao vapor de água diminui com o tempo de exposição para os dois sistemas investigados.

**Figura 17 - Gráfico que indica a permeabilidade ao vapor de água no filme de PBAT puro e no filme de PBAT com óleo essencial de cravo da Índia em função do tempo.**



Fonte: Própria.

A Tabela 3 mostra a diferença entre a permeabilidade do filme puro com a do filme ativo com óleo de cravo, feita a partir da média desses valores em função do tempo.

**Tabela3 - Permeabilidade ao vapor de água para o PBAT puro e o PBAT com adição de óleo de cravo da Índia.**

Amostras	Espessura média	TPVA médio	PVA médio
	(mm)	(g.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	(g.h <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> ) x10 <sup>-7</sup>
PBAT	0,068	6,35	1,80
PBAT+5% OEC	0,075	6,52	2,06

Fonte: Própria.

Valores aproximados foram encontrados Brandelero et al. (2013), com 2,41 (g.h<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>) x10<sup>-7</sup> para o filme de PBAT/amido. O manual da Basf (SCAPIM, 2009) indica a permeabilidade de 3,33 (g.h<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>) x10<sup>-7</sup> para o PBAT puro sob gradiente de 0-85%. Costa et al. (2009) encontraram um valor de 3,73 (g.h<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>) x10<sup>-6</sup> e de 2,16 (g.h<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>) x10<sup>-6</sup> (SCAPIM, 2009). Portanto, o que percebemos aqui é que a permeabilidade foi menor do que a indicada na literatura e que as diferentes permeabilidades para o mesmo filme indicam que o modo e as condições na preparação do filme interferem na sua permeabilidade.

“A permeabilidade através do filme é determinada por diversos fatores, incluindo a morfologia, densidade, estrutura química, cristalinidade e orientação polimérica. O tipo de solvente, o plastificante e a taxa de secagem também influenciam o coeficiente de

permeabilidade” (MCHUGH et al., 1994 apud SILVA & CORTEZ-VEGA, 2014).

A maior permeabilidade ao vapor de água no filme com a adição de óleo comparada ao filme na sua forma pura sugere que o óleo essencial de cravo da Índia permite uma maior passagem de água através da matriz do PBAT. O filme na forma pura apresentou  $1,80 \times 10^{-7}$  ( $\text{g.h}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ) enquanto que, o filme na forma ativa de 5% de óleo essencial apresentou permeabilidade de  $2,06 \times 10^{-7}$  ( $\text{g.h}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ).

Isso pode ser causado devido a cadeia polimérica sofrer alterações gerando longos espaços vazios na sua estrutura pela adição do óleo essencial, podendo ocasionar uma maior difusão de moléculas de água através das paredes do filme. O que resultou em um leve aumento na permeabilidade do filme, apesar destes valores estarem muito próximos e serem valores relativamente baixos.

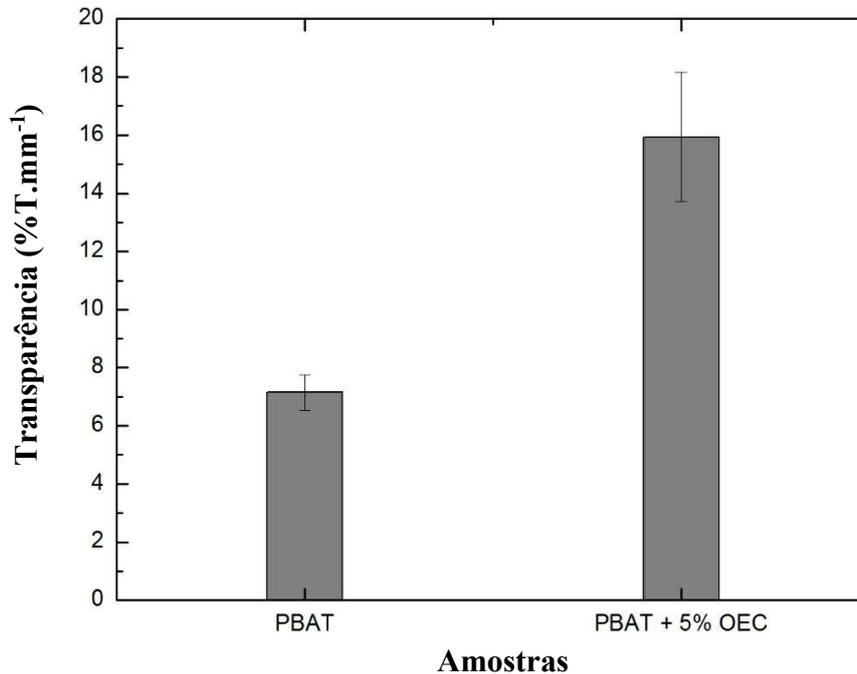
O aumento ou diminuição da permeabilidade do filme vai depender do óleo essencial e do polímero utilizado. Cardoso et al. (2017) apresentaram resultados semelhantes a este e observou um aumento da permeabilidade gradativo, à medida que se aumentava a concentração de óleo essencial de 2,06 orégano ao PBAT a permeabilidade também aumentava. Silva & Cortez-Vega (2014) adicionaram glicerol e óleo essencial de cravo da Índia e perceberam um aumento na permeabilidade do filme de nanocompósitos de fécula de mandioca. Galindo (2017) adicionou óleo essencial de orégano e de alecrim aos filmes de gelatina e quitosana com e percebeu um acréscimo na PVA e defendem que pela característica hidrofóbica dos óleos essenciais há uma diminuição na matriz do filme com moléculas de água, conferindo um caráter mais hidrofóbico.

De forma geral os filmes apresentaram baixa permeabilidade ao vapor de água, independente da adição do óleo de cravo da Índia, uma vez que esta é uma característica específica do PBAT.

## **Transparência**

A Figura 18 apresenta as diferenças da transparência dos filmes de PBAT puro e com a adição do óleo essencial. O filme mais transparente proporciona maior visibilidade do produto ao consumidor, sendo uma excelente opção para o mercado de embalagens, em contrapartida, a passagem de luz é um fator que degrada o alimento sendo preferível um filme mais opaco, uma vez que se busca o aumento da vida útil do alimento.

**Figura 18 - Comparação entre transparência dos filmes de PBAT puro ao filme com adição do óleo essencial de cravo da índia.**



**Fonte: Própria.**

Observa-se que a adição do óleo essencial de cravo da Índia houve um aumento na transparência do filme, quando comparamos com o filme puro. Tendo um aumento significativo de aproximadamente 9,0 %T.mm<sup>-1</sup>, ou seja, a transparência do filme antimicrobiano teve um aumento de mais de 100% em comparação com o filme puro. É possível perceber esta evidência também a olho nu, quando comparamos visualmente os dois filmes.

Cardoso et al. (2017) observaram em seu trabalho que com a adição de óleo essencial de orégano ao PBAT, este apresentava uma coloração mais amarelada, como resultado da matriz do óleo essencial. Ele percebeu também uma redução na opacidade do filme e justifica essa redução pela dispersão do óleo essencial no PBAT, que por se tratar de uma fase lipídica ocasiona um aumento de reflectância provocando um aumento do brilho, portanto uma menor opacidade.

Nakashima et al. (2016), em seus ensaios, ao adicionarem óleo essencial de cravo da Índia aos filmes de colágeno, também observaram um aumento na luminosidade indicando maior transparência nos filmes manuseados. O resultado entra em acordo com os de Magalhães (2012), que observou uma diminuição na opacidade do filme de acetato de celulose, conseqüentemente maior transparência, ao acrescentar óleo de cravo da Índia.

Mattei et al. (2014) também observaram que a medida que aumentava a concentração de óleo essencial de *T. riparia* ao filme de *R. officinali*, a opacidade diminuía, sugerindo que a adição de óleos interfere significativamente nas propriedades filmogênicas do filme, uma vez que há melhora na interação entre filme e óleo, com o aumento da transparência. Já no trabalho de Oliveira et al. (2011) ao adicionar óleos graxos de óleo de coco ao filme de gelatina, observou-se a redução da transparência, sugerindo que pode ser ocasionada devido a presença de gotículas que aumentam a opacidade do filme por dificultar a passagem da luz.

A transparência dos filmes vai depender do material utilizado na produção do filme e do óleo essencial utilizado na adição deste. Pois, é determinada pelo grau de cristalinidade do polímero. Quanto maior a cristalinidade do material, menos transparente ele irá ser e quanto menor a cristalinidade, mais amorfo será o polímero, portanto mais transparente (CALLISTER, 2002).

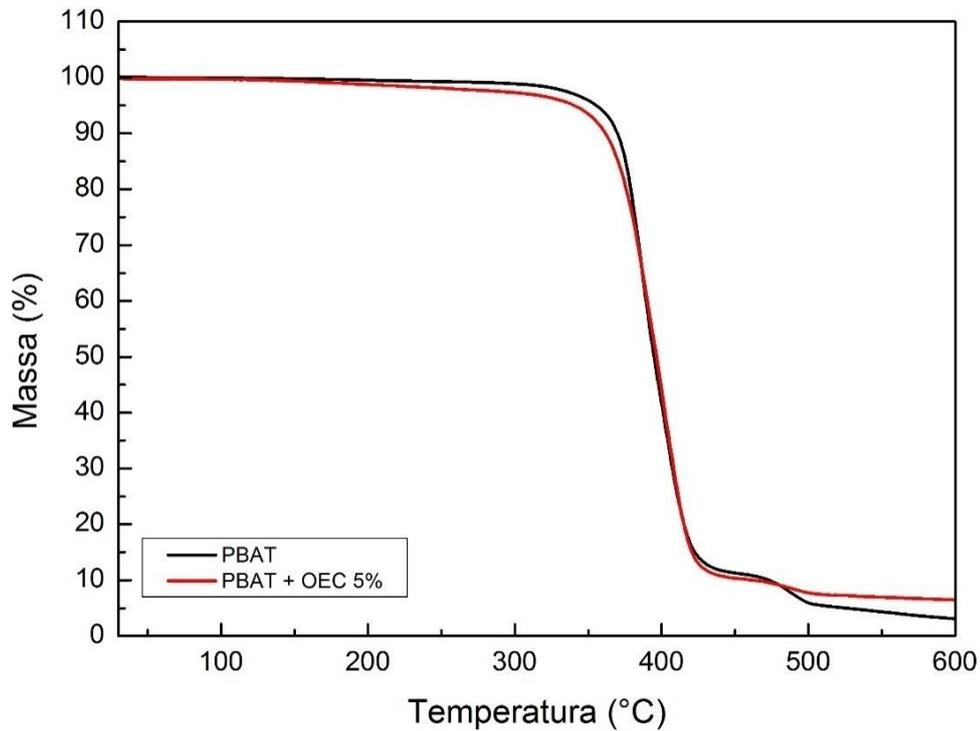
Como falado anteriormente, o aumento ou a diminuição da transparência do filme irá depender do tipo de óleo essencial a ser acrescentado no polímero. No caso do óleo essencial de cravo da Índia, em todos os trabalhos aqui citados assim como este, independentemente do tipo do polímero, houve um aumento na transparência dos filmes, o que nos leva a acreditar que esta é uma característica do óleo essencial de cravo da Índia.

### **Análise Termogravimétrica (TGA)**

A estabilidade térmica dos filmes poliméricos foi determinada pela técnica TGA. As curvas termogravimétricas, representam a porcentagem da perda de massa, em função da temperatura.

O termograma da Figura 19 revela que ambos os polímeros se apresentam relativamente estáveis a uma temperatura abaixo de 350°C, que condiz com a literatura (BASF, 2008). Observa-se que a decomposição dos filmes ocorreu em dois estágios e que os perfis de degradação térmica dos filmes apresentam-se semelhantes, ocorrendo pequenas variações nas temperaturas. As temperaturas de início de degradação dos dois polímeros, são praticamente iguais, com uma pequena diminuição no PBAT ativo.

**Figura 19 - Termograma do PBAT puro e com adição de óleo essencial de cravo da Índia.**



**Fonte: Própria.**

A TGA mostra um comportamento de degradação semelhante para o polímero puro e para o polímero ativo. Apesar disso, foi possível perceber que ao adicionar o óleo essencial de cravo da Índia, a estabilidade do polímero houve uma diminuição e foi melhorada, uma vez que o 2º estágio apresentou um menor decaimento. Além disso, as curvas mostram que não apareceram pico relativo ao óleo, no entanto, ele contribuiu para aumentar sutilmente a estabilidade térmica de degradação, uma vez que o óleo essencial pelo pode ter atuado como barreira ao calor.

A menor temperatura se deve ao fato de óleos essenciais apresentarem temperatura mais baixa em comparação com polímeros, portanto é esperado que o filme sofra uma redução termogravimétrica. Andrade et al. (2018) ao incorporar óleo essencial de laranja ao PBAT obtiveram um gráfico semelhante a este e não percebeu grandes alterações em relação ao puro, concluindo que a adição de agentes antimicrobianos, tais como óleos naturais, não alteram a fusão de temperatura do filme. Cardoso et al. (2017) perceberam uma redução na estabilidade térmica e atribuiu este evento a menor estabilidade térmica do óleo essencial de orégano em relação ao PBAT, pois a primeira perda de massa ocorre porque o óleo essencial é degradado primeiro, modificando a composição dos filmes.

A Tabela 4 traz as temperaturas de degradação com maior precisão, mostrando que ambas as amostras tiveram dois estágios.

**Tabela4 - Temperaturas de degradação do PBAT puro e com adição de óleo de cravo da índia.**

Amostras	1° Estágio			2° Estágio			Massa residual (%)
	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	
PBAT	358	422	398	474	501	486	3
PBAT + OEC 5%	366	421	393	472	497	486	7

**Fonte: Própria.**

A Tabela revela que a degradação do PBAT na sua forma ativa tem maior temperatura inicial, no entanto, nas demais fases, é notável que a forma pura do filme tem sempre uma temperatura levemente maior. A partir de temperaturas próximas a 470 °C, verifica-se que a degradação térmica dos filmes se tornou menor. Nessa temperatura, os componentes químicos em maior proporção, já foram degradados. Por fim, ambas têm o estágio final de degradação a temperatura de 486°C.

Zehetmeyer (2016) ao analisar a TGA do PBAT puro e do PBAT com adição de nisina na concentração de 10% e 50%, obteve um gráfico semelhante a este. O teste indicou a ocorrência da temperatura do primeiro estágio em 340 a 400°C, que é justificada pela decomposição máxima do copoliéster alifático ácido adípico e 1,4-butanodiol e do segundo estágio em aproximadamente 600°C com a decomposição do copoliéster aromático tereftalato.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo do PBAT com adição de 5% do óleo essencial de cravo da índia direciona as seguintes conclusões:

A cromatografia gasosa revela uma porcentagem de 72,96% de eugenol em sua composição, o que significa que este é um antimicrobiano com alto potencial de inibição das bactérias. O óleo de cravo da índia melhorou a aparência e manuseio do filme, sendo este um fator importante pois a semelhança as demais embalagens de alimentos promove a valorização da compra do produto.

A inspeção física e visual mostraram que nenhum dos filmes apresentou bolhas, ambos foram uniformes e com a adição do óleo essencial o filme ficou mais maleável e fácil de retirar da placa.

A análise espectroscópica (FTIR) indica a presença do eugenol no filme e a sua migração para os meios simulantes. As análises indicaram que o óleo de cravo da índia migra de forma satisfatória, sendo mais eficaz em meio neutro, uma vez que migra mais lentamente.

Apesar da permeabilidade do filme com adição de óleo essencial ter apresentado um leve aumento, o polímero aditivado apresenta ainda baixo valor, comparado a outros sistemas, mostrando bastante eficácia quanto a permeabilidade.

Em relação a transparência, observou-se que a adição do óleo de cravo da índia aumentou a transparência do filme, o que valoriza o material produzido, uma vez que filmes mais transparentes promovem ao consumidor a visualização do alimento embalado.

A análise de TGA mostra os filmes relativamente estáveis e que a adição do óleo essencial de cravo da índia serviu para aumentar a estabilidade térmica do filme de PBAT sutilmente.

O filme ativo de PBAT aditivado com óleo essencial de cravo da índia se mostrou promissor para utilização em embalagem ativa, uma vez que uniu alta qualidade acoplada a características biodegradáveis e antimicrobianas.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a biodegradação destes materiais em solos caracterizados e em meio líquido.
- Avaliar a atividade antimicrobiana do PBAT aditivado com óleo essencial de cravo da Índia, por meio de testes com alimentos vulneráveis a microrganismos.
- Analisar a DSC juntamente com a TGA, afim de identificar mudanças de fase sem que haja variação de massa como mudanças estruturais, cristalização, fusão e polimerização.

## REFERÊNCIAS

ABIPLAST - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. Perfil 2013 – **Indústria brasileira de transformação de material plástico**. Disponível em: <[http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/perfil2013\\_abiplast\\_final\\_web.pdf](http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/perfil2013_abiplast_final_web.pdf)>. Acesso em: 21 jul. 2018.

AFFONSO, R. S., LESSA, B., SLANA, G. B., BARBOZA, L. L., DE ALMEIDA, F. V., LIMA, A. L. S. & FRANCA, T. C. Quantificação e Caracterização dos Principais Componentes do Extrato Etanólico de Cravo da Índia *Syzygium aromaticum* [L] Merr. et Perry. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1316-1331, 2014.

AFFONSO, R. S., RENNÓ, M. N., SLANA, G. B. & FRANCA, T. C. Aspectos Químicos e Biológicos do Óleo Essencial de Cravo da Índia. **Rev. Virtual Quim, Web**, v. 4, n. 2, p.146-161, maio 2012.

ANDRADE, M. F., SILVA GOIS, G., SILVA GARCIA, S. M., SILVA, I. D. L., CAETANO, V. F., ALMEIDA, Y. M. B. & VINHAS, G. M. Active Packaging Using Orange Oil Incorporated into PBAT Biodegradable Films. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications, 2018. p. 283-289.

ANVISA. - Agência Nacional de Vigilância Sanitária "Resolução RDC n. 51, de 26 de novembro de 2010. Dispõe sobre migração em materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos". **Diário Oficial da União**, Brasília, 22 dez. (2010). Sec. I. p. 75-79.

ARBURTO, L. C.; TAVARES, D. Q. & MARTUCCI, E. T. Microencapsulação de óleo essencial de laranja. **Cienc. Tecnol. Alime**, v. 18, p. 45-48, 1998.

ARRUDA, L. C. Influência do extensor de cadeia nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas de filmes soprados de misturas de PLA / PBAT. **PolymerTesting** , v. 43, p. 27-37, 2015.

ASCENÇÃO, V. L., & MOUCHREK FILHO, V. E. **Extração, caracterização química e atividade antifúngica de óleo essencial *Syzygium aromaticum* (cravo da Índia)**. XXIV Encontro do Semic, Ufma São Luís, v. 20, n. , p.137-144, jul. 2013.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard methods of water vapor transmission of materials. Método: E00996-00. In: **ASTM annual book of ASTM standards**, p. 907-914, 2000.

BAPTISTA, P.; ANTUNES, C. Higiene e Segurança Alimentar na Restauração–Volume II–Avançado. **Forvisão-Consultoria em formação integrada, SA 1º Edição**, v. 300, 2005.

BASF The Chemical Company. Linha Basf de Biopolímeros Biodegradáveis e Compostáveis – Julio Harada. Apresentação Plast Show. **Associação Brasileira de Polímeros (ABPOL)** 2008.

BRAGA, L. R., & PERES, L. New Trends In Packaging For Foods: A Review [novas

tendências Em Embalagens Para Alimentos: Revisão. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, 2010

BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V. & YAMASHITA, F. Hidrofilicidade de filmes de amido/poli (butileno adipato-co-tereftalato) (Pbat) adicionados de tween 80 e óleo de soja. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 270-275, 2013.

BRASIL - "Resolução GMC n. 32/07, de 30 de novembro de 2017. Dispõe sobre a lista positiva de aditivos destinados à elaboração de materiais plásticos e revestimentos poliméricos em contato com alimentos ". **Diário Oficial da União**, Brasília, 30 nov. (2017).

BRASIL, Food Ingredients. Microorganismos causadores de doenças de origem alimentar. **Revista Fi**, [s.l.], v. 1, n. 19, p.50-59, nov. 2011. Acesso em: 30 ago. 2018.

CAI, Y.; JUNGANG L.V. & FENG, J. Spectral characterization of four kinds of biodegradable plastics: poly (lactic acid), poly (butylenes adipate-co-terephthalate), poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly (butylenes succinate) with FTIR and raman spectroscopy. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 1, p. 108-114, 2013

CALLISTER, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. John Wiley & Sons, Inc., 2002.

CARDOSO, L. G., SANTOS, J. C. P., CAMILLOTO, G. P., MIRANDA, A. L., DRUZIAN, J. I., & GUIMARÃES, A. G. Development of active films poly (butylene adipate co-terephthalate)–PBAT incorporated with oregano essential oil and application in fish fillet preservation. **Industrial Crops and Products**, v. 108, p. 388-397, 2017.

CARSTENS, T. L. **Doenças transmitidas por alimentos: (D.T.A.)**. Paraná: Universidade Tuiuti do Paraná, 2006. 77 p.

CÉSAR, A. S.; MORI, C. & BATALHA, M. O. Inovações tecnológicas de embalagens nas indústrias de alimentos: estudo de caso da adoção de embalagem ativa em empresas de torrefação de café. **Revista Brasileira de Inovação**, v. 9, n. 2, p. 355-378, 2010.

CHANDRA, R. & RUSTGI, R., 1998. Biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.* 23, 1273–1335.

CORTEZ-VEGA, W. R., BAGATINI, D. C., SOUZA, J. T. A. D., & PRENTICE-HERNÁNDEZ, C. Biofilmes nanocompósitos obtidos de isolado proteico de corvina (*Micropogonias furnieri*) e Montmorilonita: avaliação das propriedades físicas, mecânicas e de barreira. 2013.

COSTA, C. G. A. **Segurança alimentar e nutricional: significados e apropriações**. 2011. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

COSTA, D. L. M. G. Filmes biodegradáveis com alto teor de amido produzidos por extrusão. Foz do Iguaçu: **CBPol**, 2009. 7 p.

COSTA, M. C.; OLIVEIRA, S. V. & ARAÚJO, E. M. Propriedades mecânicas e térmicas de sistemas de PLA e PBAT/PLA. **Ver Eletrôn Mat Proces**, v. 9, n. 2, p. 112-117, 2014.

COSTA, R. D. **Síntese de filmes de PBAT para aplicação em liberação controlada de fármacos.** Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2017.

COUTINHO, F. S.; SANTOS, G. O.; JUNIOR, O. M. & MODESTO, T. F. **Eletrodos opticamente transparentes para a produção de fotocélulas** [1-4], 2011.

CUNHA, P. **Aspectos históricos sobre plantas medicinais, seus constituintes activos e fitoterapia.** Disponível em: <[http://www.ppmac.org/sites/default/files/aspectos\\_historicos.pdf](http://www.ppmac.org/sites/default/files/aspectos_historicos.pdf)>. Acesso em: 01 ago.2018.

DA SILVA, A. A., BERGAMO, L., DE CAMARGO, L. P., FERNANDES, C., MUSSATO, D., CANAZART, D., & DE ABREU FILHO, B. A. Atividade microbiológica de óleos essenciais obtidos por arraste a vapor. **Revista uningá Review**, Maringá, v. 20, n. 3, p.33-39, dez. 2014.

DENARI, G. B & CAVALHEIRO, E. T. G. Princípios e aplicações de análise térmica. **São Carlos: IQSC**, 2012.

FALCÃO, L., ROMAN, S. S., ZAKRZEWSKI, S. B. B., PEREIRA, A. A. M., PAROUL, N., & CANSIAN, R. L. **Ação antimicrobiana do óleo essencial de folhas de *Casearia sylvestris swartz*.** 2016.

FORLIN, F. J. & FARIA, J. D. A. F. Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas. **Polímeros**, 2002.

GALINDO, M. V. **FILMES BIODEGRADÁVEIS DE GELATINA E QUITOSANA COM ADIÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS NA CONSERVAÇÃO DE PRESUNTO EMBALADO A VÁCUO.** 2017. 50 f. TCC (Graduação) - Curso de Curso Superior de Tecnologia em Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2017.

GALVÃO, M. F. O.; ALVES, N. O. & MEDEIROS, S. R. B. **Genotoxicidade da água: o que é isso?**, 2013.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R. & LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, [s.l.], v. 3, n. 7, p.88-88, 05 jul. 2017. **American Association for the Advancement of Science (AAAS)**. <http://dx.doi.org/10.1126/sciadv.1700782>. Disponível em: <<http://advances.sciencemag.org/content/3/7/e1700782.full>>. Acesso em: 14 mar. 2018.

GUIMARÃES, C. C., FERREIRA, T. C., DE OLIVEIRA, R. C. F., SIMIONI, P. U., & UGRINOVICH, L. A. Atividade antimicrobiana in vitro do extrato aquoso e do óleo essencial do alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.) e do cravo da índia (*Caryophyllus aromaticus* L.) frente a cepas de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. **Revista Brasileira de Biociências**, Porto Alegre, v. 15, n. 2, p.83-89, jun. 2017. R. Bras. Bioci., Porto Alegre,. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/seerbio/ojs/index.php/rbb/article/view/3877>>. Acesso em: 30 jul. 2018.

HAACK, M. S. Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme **ABNT NBR ISO/IEC 17025**. 2010.

HAN, J. H. & FLOROS, J. D. (1997). Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity. *Journal of Plastic Film and Sheet*, 13, 287–298.

INNOCENTNI-MEI, L. H. & MARIANI, P. D. S. C. Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis PADs. **Campinas: Unicamp**, 2005.

KOKOSZKA, S., DEBEAUFORT, F., HAMBLETON, A., LENART, A., & VOILLEY, A. Protein and glycerol contents affect physico-chemical properties of soy protein isolate-based edible films. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 11, n. 3, p. 503-510, 2010.

LANDIM, A. P. M., BERNARDO C. O., MARTINS I. B. A., FRANCISCO M. R., SANTOS, M. B. & MELO, N. R. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 26, 2016.

LINS, L. C., LIVI, S., RUMEAU, J. D. & GÉRARD, J. F. Phosphonium ionic liquids as new compatibilizing agents of biopolymer blends composed of poly(butyleneadipate-co-terephthalate)/poly(lactic acid) (PBAT/PLA). **RSC Adv.** 2015, 5(73), 59082.

LORENZETTI, E., HELING, A. L., CARVALHO, J. C., FUJIMOTO, J. Y. H., FARIA, V. O., STANGARLIN, J. R., & KUHN, O. J. **Atividade antimicrobiana de extratos de vegetais sobre desenvolvimento de macrophomina e influencia de métodos de esterilização.** Scientia Agraria Paranaensis, Marechal Cândido Rondon, v. 17, n. 1, p.112-118, mar. 2018, V. 17, N. 1, Jan./mar., P. 112-118, 2018.

MAGALHÃES, R. M. F. Atividade antimicrobiana de óleos essenciais e incorporação em filme de acetato de celulose na conservação de carne resfriada de frango. **Universidade Federal de Goiás, Goiânia.[Links]**, 2012.

MALLMANN, A. T. Efeito da imersão em soluções de óleo de alecrim, óleo de rícino e extrato glicólico de própolis nas propriedades de uma resina acrílica rosa com fibras de nylon: estudo longitudinal. 2014.

MATTEI, D., GUIMARÃES, L. F., FERREIRA, F. B. P., DOS, S. R. D. S. R., MARTIN, A. A., GAZIM, Z. C., & DRAGUNSKI, D. C. Análises das propriedades físicas e antimicrobianas de filmes à base de amido contendo óleo essencial de Tetradenia riparia (Hochst.) Codd e Rosmarinus officinalis L.-LAMIACEAE. **Arquivos de Ciências Veterinárias e Zoologia da Unipar**, v. 16, n. 2, 2014.

MOHANTY, S. & NAYAK, S. K. Biodegradable nanocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) with organically modified nanoclays. **International Journal of Plastics Technology**, v. 14, n. 2, p. 192-212, 2010.

MONTES, S. S.; NETA, L. G. S. & CRUZ, R. S. Óleos essenciais em embalagens para alimentos-Revisão de literatura de 2000 a 2012. **Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia-ISSN: 1984-5693**, v. 5, n. 1-2, p. 1, 2014.

MORAES, A. R. F., GOUVEIA, L. E. R., SOARES, N. D. F. F., SANTOS, M. M. S., & GONÇALVES, M. P. J. C Desenvolvimento e avaliação de filme antimicrobiano na conservação de manteiga. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, 2007.

NAKASHIMA, A. Y.; CHEVALIER, R. C.; CORTEZ-VEJA & RENZO W. Desenvolvimento e caracterização de filmes de colágeno com adição de óleo essencial de cravo da Índia. **Journal of bioenergy and food science**, v. 3, n. 1, 2016.

OLIVEIRA, T. A.; LEITE, R. H. L.; SANTOS, K. G.; AROUCHA, E. M. M. & LUCENA NETO, M. H. **Efeito da adição de ácidos graxos do óleo de cocos nucifera na permeabilidade ao vapor d'água e transparência de filmes de gelatina.** In: congresso brasileiro de química, 51., 2011, São Luís Ma. Anais. São Luís: Cbq, 2011

PALSIKOWSKI, P. A. Estudo do comportamento da biodegradação em solo de blendas compatibilizadas de PLA/PBAT e seus efeitos genotóxicos e mutagênicos. 2015.

PIRES, M. L., PETZOLD, C. L., SANTOS, R. V., PERÃO, L. H., & CHIES, A. P. Efeito da migração de composto antimicrobiano nas propriedades finais de selagem de filme poliolefinico. **Polímeros (São Carlos): ciência e tecnologia. Vol. 24, n. 2 (mar./abr. 2014), p. 237-242, 2014.**

QUINTAVALLA, S. & VICINI, L. Embalagem de alimentos antimicrobianos na indústria da carne. **Meatscience**, v. 62, n. 3, p. 373-380, 2002.

REBELLO, F. F. P. Novas tecnologias aplicadas às embalagens de alimentos. **Revista Agrogeoambiental**, v. 1, n. 3, 2009.

RESEARCHGATE. **Ilustração da estrutura química do PBAT.** Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/318543210\\_Desenvolvimento\\_e\\_Caracterizacao\\_d\\_e\\_Filmes\\_Polimericos\\_Biodegradaveis\\_para\\_Aplicacao\\_em\\_Sacolas\\_Descartaveis\\_e\\_Sua\\_Analise\\_de\\_Ecoeficiencia](https://www.researchgate.net/publication/318543210_Desenvolvimento_e_Caracterizacao_d_e_Filmes_Polimericos_Biodegradaveis_para_Aplicacao_em_Sacolas_Descartaveis_e_Sua_Analise_de_Ecoeficiencia)>. Acesso em: 14 nov. 2018.

ROCCO, A. M. Nanocompósito polimérico. **2ª Escola de Nanociência e Nanotecnologia da UFRJ.** Rio de Janeiro, 2007.

ROCHA, K. M. & REZENDE, A. C. C. UTILIZAÇÃO DE SACOLAS PLÁSTICAS EM SUPERMERCADOS DAS ZONAS CENTRO-SUL E LESTE DE MANAUS-AM. **Revista online biolins**, 2016

RODRIGUES, J. **Eugenol – Molécula da Semana.** 2014. Disponível em: <<https://www.fcencias.com/2014/02/06/eugenol-molecula-da-semana/>>. Acesso em: 13 jan. 2019.

SANTANA, I. L., PACHECO, D. A. P., DE CARVALHO, F. L. G. L., RAPOSO, C. C. & JÚNIOR, A. A. C. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE COMPÓSITOS DENTAIS E SUA IMPORTÂNCIA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS/THERMAL CHARACTERIZATION OF DENTAL COMPOSITES AND ITS IMPORTANCE IN THE MECHANICAL PROPERTIES. **Revista de Pesquisa em Saúde**, v. 12, n. 3, 2011.

SANTANA, M. C. C. B. D., MACHADO, B. A. S., SILVA, T. D. N. D., NUNES, I. L., & DRUZIAN, J. I. **Incorporação de urucum como aditivo antioxidante em embalagens biodegradáveis a base de quitosana.** 2013.

SCAPIM, M. R. S. **Produção, caracterização, aplicação e biodegradabilidade de filmes de blendas de amido e poli(butileno adipato-tereftalato) produzidos por extrusão.** 2009. 143 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

SCHERER, R., WAGNER, R., DUARTE, M. C. T., & GODOY, H. T. Composição e atividades antioxidante e antimicrobiana dos óleos essenciais de cravo da Índia, citronela e

palmarosa. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, 2009.

SCHIMITBERGER, T. **Desenvolvimento de filmes dosimétricos fotoluminescentes à base do PBAT e do MEH-PPV para aplicação em dosimetria de altas doses de radiação Gama**, 2015. 145 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2015.

SILVA, A. A., ANJOS, M. M., RUIZ, S. P., PANICE, L. B., MIKCHA, J. M. G., JUNIOR, M. M., & DE ABREU FILHO, B. A. Avaliação da atividade antimicrobiana dos óleos essenciais de *thymusvulgaris* (tomilho), *Syzygium aromaticum* (cravo da índia) e *rosmarinusofficinalis* (alecrim) e dos conservantes benzoato de sódio e sorbato de potássio em *escherichia coli* e *staphylococcus aureus*. B. Ceppa: **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 33, n. 1, p.111-117, jun. 2015.

SILVA, G. F. A. & CORTEZ-VEGA, W. R. Avaliação da permeabilidade ao vapor de água de filmes nanocompósitos de fécula de mandioca incorporado com óleo essencial de cravo da índia (*Syzygium aromaticum*). In: **8º ENEPE - 5º EPEX UEMS**, 2014, Dourados – Ms. Artigo. Dourados – Ms: Enepe, 2014. p. 1 - 4. Disponível em: <<http://eventos.ufgd.edu.br/enepex/anais/arquivos/150.pdf>>. Acesso em: 17 dez. 2018.

SILVA, I. D. L. **DESENVOLVIMENTO DE FILME ATIVO ANTIMICROBIANO DE PHB/PEG INCORPORADO COM ÓLEO ESSENCIAL DE Eugenia caryophyllata**. 2017. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ciência de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

SILVA, M. T. N., USHIMARU, P. I., BARBOSA, L. N., CUNHA, M. L. R. S., & FERNANDES JUNIOR, A. Atividade antibacteriana de óleos essenciais de plantas frente a linhagens de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* isoladas de casos clínicos humanos. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, p. 257-262, 2009.

SILVA, M., SILVA, S., SILVA, J., SANTIN, C., SOUZA, D., & FROTA JR, M. CARACTERIZAÇÃO DE FILMES À BASE DE QUITOSANA. **c**, v. 1, n. 3, p. 1710-1715, 2015.

SILVEIRA, M. F.A. **Filme antimicrobiano incorporado com ácido sórbico na conservação da massa de pastel**. Viçosa, 2006, 64 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Viçosa (UFV).

SILVESTRI, J. D. F., PAROUL, N., CZYEWski, E., LERIN, L., ROTAVA, I., CANSIAN, R. L. & TREICHEL, H. Perfil da composição química e atividades antibacteriana e antioxidante do óleo essencial do cravo da índia (*Eugenia caryophyllata* Thunb.). **Revista Ceres**, Viçosa, v. 57, p.589-594, out. 2010.

SINAN. Sistema de Informação de Agravos de Notificação/Ministério da Saúde. **Surtos de Doenças Transmitidas por Alimentos no Brasil**. 2018. Disponível em: <<http://portalms.saude.gov.br/saude-de-a-z/doencas-transmitidas-por-alimentos/situacao-epidemiologica>>. Acesso em: 02 fev. 2019.

SNIS, AGÊNCIA SENADO, Paola Lima (Ed.). **Sacola plástica é uma das maiores vilãs do meio ambiente**. 2016. Disponível em: <<https://www12.senado.leg.br/noticias/materias/2016/04/19/sacola-plastica-e-uma-das>>

maiores-vilas-do-meio-ambiente>. Acesso em: 24 set. 2018.

SOARES, A. G., DE OLIVEIRA, A. G. D. M., DE OLIVEIRA FONSECA, M. J., & JÚNIOR, M. F. **Boas práticas de manipulação em bancos de alimentos**. Embrapa Agroindústria de Alimentos, 2006.

SOARES, N. D. F. F., CRUZ, R. S., VILLADIEGO, A. M. D., MELO, N. R., SILVEIRA, M. F. A., BASTOS, M. D. S. R., & SILVA, W. A. Embalagem ativa na conservação de alimentos. **Alimentos**, p. 253, 2004.

SOTHORNVIT, R., HONG, S. I., AN, D. J., & RHIM, J. W. Effect of clay content on the physical and antimicrobial properties of whey protein isolate/organo-clay composite films. *Food Science and Technology*, v. 43, p. 279- 284, 2010.

WU, C.S., & LIAO, H. T. Study on the preparation and characterization of biodegradable polylactide/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. **Polymer**, v. 48, n. 15, p. 4449-4458, 2007.

ZANATTA, J. S. **Avaliação da atividade larvicida e repelentes do óleo de cravo (*Syzygium aromaticum*) em diferentes sistemas de nanoencapsulação**. 2017.

ZEHETMEYER, G. **Desenvolvimento e caracterização de embalagens ativas compostas de PBAT com incorporação de nisina**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

ZHANG, N.; WANG, Q.; REN, J., & WANG, L.; Preparation and properties of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend with glycidyl methacrylate as reactive processing agent. *J. Mat. Sci.* 2008, 44(1), 250.

## APÊNDICE A

Valores medidos e cálculos da permeabilidade ao vapor de água para o PBAT puro e o PBAT com adição de óleo de cravo da índia.

Quadro 1: acompanhamento das massas com o tempo.

MASSA (g) EM FUNÇÃO DO TEMPO (h)											
Tempo (h)	0	24	48	72	98	168	240	360	408	696	888
PBAT	0	0,1929	0,3484	0,4842	0,6275	0,9888	1,3439	1,9100	2,1164	3,2212	3,8544
PBAT	0	0,1950	0,3120	0,4397	0,5767	0,9186	1,3033	1,8021	2,0052	3,0548	3,6571
<b>Média (g)</b>	<b>0</b>	<b>0,1939</b>	<b>0,3302</b>	<b>0,4619</b>	<b>0,6021</b>	<b>0,9537</b>	<b>1,3236</b>	<b>1,8560</b>	<b>2,0608</b>	<b>3,1380</b>	<b>3,7558</b>
PBAT/5% OEC	0	0,1699	0,3025	0,4226	0,5495	0,8613	1,1665	1,6489	1,8248	2,7609	3,2998
PBAT/5% OEC	0	0,2255	0,3929	0,5563	0,7106	1,0989	1,5237	2,1151	2,3455	3,5175	4,1882
<b>Média (g)</b>	<b>0</b>	<b>0,1977</b>	<b>0,3477</b>	<b>0,4894</b>	<b>0,6300</b>	<b>0,9801</b>	<b>1,3451</b>	<b>1,8820</b>	<b>2,0852</b>	<b>3,1392</b>	<b>3,7440</b>

Quadro 2: parâmetros usados nos cálculos.

Parâmetros	
Diâmetro (cm)	3,40
Área (m <sup>2</sup> )	0,000908
Pressão Interna (Pa)	0
Pressão Externa (Pa)	2375,625
$\Delta P$ (Pa)	2375,625
T (°C)	26,6
P <sub>vs</sub> (Pa)	3167,5
UR (%) NaCl	0,75
UR (%) CaCl <sub>2</sub>	0

Quadro 3: Espessuras dos filmes

Filmes		
Espessura	mm	m
PBAT	0,068	$0,068 \times 10^{-3}$
PBAT	0,068	$0,068 \times 10^{-3}$
<b>Média</b>	0,068	$0,068 \times 10^{-3}$
PBAT/5% OEC	0,080	$0,080 \times 10^{-3}$
PBAT/5% OEC	0,070	$0,070 \times 10^{-3}$
<b>Média</b>	0,075	$0,075 \times 10^{-3}$

Quadro 4: cálculos da TPVA e PVA para o filme PBAT sem óleo.

Amostras	Tempo (h)	Espessura (m)	$\Delta m$ (g)	$\Delta t \times A$ (h.m <sup>2</sup> )	TPVA (g.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	PVA (g.h <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup> . Pa <sup>-1</sup> )
PBAT	24	0,000068	0,1939	2,18E-02	8,900055066	2,53E-07
PBAT	48	0,000068	0,3302	4,36E-02	7,576174743	2,15E-07
PBAT	72	0,000068	0,4619	6,54E-02	7,066048703	2,01E-07
PBAT	98	0,000068	0,6021	8,90E-02	6,766384968	1,92E-07
PBAT	168	0,000068	0,9537	1,53E-01	6,251966646	1,78E-07
PBAT	240	0,000068	1,3236	2,18E-01	6,073788546	1,72E-07
PBAT	360	0,000068	1,8560	3,27E-01	5,678077582	1,61E-07
PBAT	408	0,000068	2,0608	3,70E-01	5,562753736	1,58E-07
PBAT	696	0,000068	3,138	6,32E-01	4,965441288	1,41E-07
PBAT	888	0,000068	3,7558	8,06E-01	4,657982597	1,32E-07
				<b>Média</b>	<b>6,349867388</b>	<b>1,80E-07</b>
				<b>Desvio Padrão</b>	<b>1,274948922</b>	<b>3,62E-08</b>

Quadro 5: cálculos da TPVA e PVA para o filme PBAT com óleo de cravo da índia.

Amostras	Tempo (h)	Espessura (m)	$\Delta m$ (g)	$\Delta t \times A$ (h.m <sup>2</sup> )	TPVA (g.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	PVA (g.h <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup> . Pa <sup>-1</sup> )
PBAT	24	0,000075	0,1977	2,18E-02	9,072136564	2,86E-07
PBAT	48	0,000075	0,3477	4,36E-02	7,977698238	2,52E-07
PBAT	72	0,000075	0,4894	6,54E-02	7,486692364	2,36E-07
PBAT	98	0,000075	0,6300	8,90E-02	7,080486380	2,24E-07
PBAT	168	0,000075	0,9801	1,53E-01	6,425031466	2,03E-07
PBAT	240	0,000075	1,3451	2,18E-01	6,172448605	1,95E-07
PBAT	360	0,000075	1,8820	3,27E-01	5,757464513	1,82E-07
PBAT	408	0,000075	2,0852	3,70E-01	5,628482120	1,78E-07
PBAT	696	0,000075	3,1392	6,32E-01	4,967340118	1,57E-07
PBAT	888	0,000075	3,7440	8,06E-01	4,643409930	1,47E-07
				<b>Média</b>	<b>6,52111903</b>	<b>2,06E-07</b>
				<b>Desvio Padrão</b>	<b>1,387456917</b>	<b>4,38E-08</b>