



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102019017392-0 A2



(22) Data do Depósito: 21/08/2019

(43) Data da Publicação Nacional: 23/02/2021

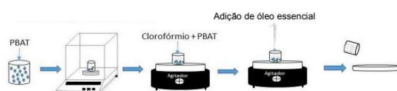
(54) **Título:** EMBALAGEM ATIVA DE POLI (BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO) ADITIVADO COM ÓLEO ESSENCIAL DE CANELA CASSIA (CINNAMOMUM SP.).

(51) **Int. Cl.:** C08L 31/08; C08L 67/03; C08G 63/183; C08K 13/00; B65D 65/38.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO.

(72) **Inventor(es):** VANESSA DA SILVA SANTOS; GLÓRIA MARIA VINHAS; YEDA MEDEIROS BASTO DE ALMEIDA; INGRID SUELY MELO DE LIMA; TIAGO LOPES DE ARAÚJO; PEDRO HENRIQUE PESSOAS; CAMILA NUNES CARNEIRO.

(57) **Resumo:** EMBALAGEM ATIVA DE POLI (BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO) ADITIVADO COM ÓLEO ESSENCIAL DE CANELA CASSIA (Cinnamomum sp.) A confecção de filmes de poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) aditivado com um percentual de 1% de óleo essencial de canela, pelo método solution casting, para uso como embalagens ativas, as quais preservam e promovem barreiras inerte contra as influências internas, apresentaram atividades antimicrobiana, principalmente para enterobactérias *S. aureus*. Além disso, a adição do óleo de canela não foi prejudicial ao módulo de elasticidade e nem a deformação específica da matriz polimérica; o que também não alterou as propriedades térmicas do polímero, sendo isso, interessante quando um filme fino é utilizado como embalagem de alimentos. Portanto, os filmes desenvolvidos de PBAT aditivado com 1% de óleo de canela apresentaram resultados positivos para as propriedades térmicas e mecânicas, além de poder se caracterizados como materiais para embalagens sustentáveis.



**EMBALAGEM ATIVA DE POLI (BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO)
ADITIVADO COM ÓLEO ESSENCIAL DE CANELA CASSIA (*Cinnamomum*
sp.)**

[01] O presente relatório, é uma invenção de um novo produto, definido como uma embalagem ativa com propriedade antimicrobiana, constituída por poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) aditivado com óleo essencial de canela (*Cinnamomum sp.*). Tal material tem por finalidade a preservação de alimentos.

[02] O produto, a embalagem ativa, é um filme polimérico fino contendo o óleo essencial, cuja geometria (comprimento, largura e espessura) pode variar conforme o método de processamento empregado. O material produzido poderá ser utilizado em pesquisas científicas, como também na indústria de alimentos, com os objetivos de prolongar o tempo de prateleira de alimentos e inibir e/ou diminuir a proliferação de micro-organismos.

[03] As embalagens ativas têm alto valor agregado quando comparadas às embalagens convencionais, que muitas vezes não fornecem a proteção necessária à maior parte dos alimentos, sejam eles de origem vegetal ou animal, por se deteriorarem com facilidade e, conseqüentemente, diminuir a vida útil dos alimentos. As embalagens ativas corrigem as deficiências e/ou limitações das embalagens convencionais, mantendo a qualidade nutricional do alimento (AZEREDO; FARIA; AZEREDO, 2000; CÉSAR; MORI; BATALHA, 2010).

[04] O produto segue os seguintes requisitos como embalagem ativa: ser seguro em termos de saúde pública; absorver/emitir gases e/ou vapores de interesse em velocidade apropriada; não proporcionar a ocorrência de reações químicas no produto embalado; não causar alterações organolépticas no produto embalado e manter-se estável

durante a estocagem. Além disso, ele atende aos requisitos legais para produção e comercialização de embalagens alimentícias (SARANTÓPOULOS; COFCEWICZ, 2016).

[05] Essa embalagem ativa descrita é classificada como antimicrobiana porque aditivos sintéticos ou naturais tais como óleo essencial são incorporados e/ou imobilizados na matriz polimérica faz com que o material da embalagem se torne capaz de eliminar e/ou inibir a proliferação de micro-organismos deterioradores e/ou patogênicos.

[06] Apesar do conceito de embalagens ativas ser muito recente e sua utilização ainda estar sendo difundida, alguns aditivos sintéticos já foram utilizados na sua confecção e patenteados a exemplo US 5.126.174 A, 1992 e US 20120276357 AL, 2012.

[07] Aditivos antimicrobiano de origem natural tais como os óleos essenciais, vem sendo um substituto para os conservantes sintéticos, que, muitas vezes, promovem reações alérgicas e podem se transformar em subprodutos potencialmente carcinogênicos, a exemplo das nitrosaminas, além disso, eles apresentam como vantagem a difusão do óleo essencial da embalagem para a superfície do alimento de maneira controlada, garantido um efeito antimicrobiano prolongado, inclusive durante a etapa de distribuição do alimento até o consumidor final (SOARES et al., 2009; ZHANG et al., 2016; CARDOSO et al., 2017)).

[08] Inúmeros artigos têm sido publicados afirmando a eficiência antimicrobiana de extratos naturais e isso tem impulsionado mais pesquisas para o desenvolvimento de embalagens ativas e consequentemente suas patentes. À exemplos de patentes que se utilizaram de plantas ou seus óleos essenciais para aumentar a estabilidade diretamente nos alimentos tem-se 4.100.483 (US) 1978; EP 1 848 277 B1, 2011 e WO2004076680 A2, 2004, além das que se utilizaram de extratos naturais para o desenvolvimento de embalagens

ativas antimicrobianas US 6.106.876 A (2000); US2008 / 0220036 (EUA), 2008 e EP 1 657 181 B1 (ES) 2010.

[09] Atualmente há um interesse em desenvolver embalagens biodegradáveis em favor ao meio ambiente, no entanto poucas foram as patentes que descrevem a seu uso como embalagens ativas. A exemplos temos CN103087356 A (2013) que utiliza polímero biodegradável com o aditivo extraído a partir do chá verde e PT 108791 A (2017) que se utiliza do PLA/ PCL e extrato de alecrim.

[10] Na confecção da presente embalagem ativa foi utilizado o PBAT, um copoliéster alifático-aromático, semicristalino, sintético, biodegradável e compostável, sendo biodegradado em solo em um período de 4 meses. Ele é compatível com produtos renováveis (como amido, celulose e lignina), além de apresentar boa solubilidade em solventes orgânicos; por isso, vem sendo bastante utilizado em setores industriais para produção de filmes e revestimentos (AL-ITRY; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2014; BASTARRACHEA et al., 2010; SOUSA; SOARES-JUNIOR; YAMASHITA, 2013; WANG et al., 2015; WENG et al., 2013; ZEHETMEYER, 2016).

[11] O aditivo antimicrobiano empregado na embalagem ativa, o óleo essencial de canela (*Cinnamomum sp.*), é de origem natural, podendo ser extraído tanto da casca quanto das folhas da canforeira. Ele possui odor aromático característico, sabor doce e é levemente mucilaginoso (HAUTE et al., 2016). Esse óleo apresenta duas substâncias majoritárias, o eugenol e o cinamaldeído, compostos orgânicos viscosos com aparência amarelada e ligeiramente solúveis em água e em solventes orgânicos, responsáveis por sua atividade antimicrobiana. Ambos são empregados nas áreas médica, farmacêutica e de alimentos em razão de suas propriedades antissépticas (ALBANO et al., 2019; KASKATEPE et al., 2016; SHAHABADI et al., 2019; SHAO et al., 2018; VISVALINGAM; PALANIAPPAN; HOLLEY, 2017).

[12] A preparação dos filmes poliméricos aditivados foi realizada por *solution casting*, uma técnica simples e barata que se baseia no espalhamento da solução precursora do filme sobre uma superfície (neste caso, uma placa de Petri). Após a evaporação total do solvente utilizado, o filme é obtido.

[13] Após terem sido preparados, alguns corpos de prova foram radioesterilizados com radiação gama. Devido ao seu alto poder de penetração, o uso da radiação gama assegura uma esterilização completa, mesmo de produtos que possuam cavidades de difícil alcance. Além disso, trata-se de um processo que não emprega produtos químicos possivelmente tóxicos e nem ocorre com aquecimento do sistema (CHMIELEWSKI, 2006; KIJCHAVENGKUL; RUBINO; FERNANDEZ, 2011).

[14] Em razão do exposto anteriormente, a invenção reivindicada tem por finalidade o desenvolvimento de embalagens ativas de PBAT aditivado com óleo essencial de canela (*Cinnamomum sp.*). Dados relevantes são descritos a seguir.

[15] O produto reivindicado neste relatório (filmes poliméricos de PBAT aditivado com óleo essencial de canela) foi obtido por *solução casting* (Figura 1), sendo que a solução empregada, por sua vez, foi preparada em um sistema fechado (frasco *Schott*) através da dissolução de 2,0 g do polímero em 100 mL de clorofórmio, sob agitação magnética, por um período de 30 minutos. Para a aditivação, foi adicionado de 1 % (m/m) ou (V/V) de óleo essencial de canela, onde a mistura ficou por agitação por mais 10 minutos. As soluções obtidas foram vertidas em placas de Petri e os sistemas foram deixados em repouso, em temperatura ambiente, para a evaporação do solvente.

[16] O óleo essencial de canela foi submetido à avaliação de sua atividade antimicrobiana contra cepas de *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Enterobacter aerogenes* pela técnica de difusão em

disco de papel em Ágar Nutriente (BAUER et al., 1996; FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2010). Os discos de papel foram imersos no óleo essencial de canela e transferidos para a placa de Petri contendo o micro-organismo inoculado. Posteriormente, as placas foram incubadas, a uma temperatura de 37 °C, por 24 e 72 h. Os ensaios foram realizados em quintuplicatas para cada uma das cepas, além de três controles negativos (apenas o meio de cultura) e três controles positivos (apenas os micro-organismos). Após a incubação, a avaliação da sensibilidade das bactérias em estudo frente ao óleo essencial de canela se deu a partir dos diâmetros médios dos halos de inibição.

[17] O óleo essencial de canela foi caracterizado por cromatografia gasosa hifenada com espectrometria de massas (CG-MS), que permitiu separar, identificar e quantificar os constituintes do óleo, empregando um espectrômetro de massas ISQ Single Quadrupole acoplado a um cromatógrafo a gás da marca Thermo Scientific (modelo TRACE 1330).

[18] O óleo essencial de canela também foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho médio por transformada de Fourier (FT-MIR). Os espectros foram obtidos por Reflectância Total Atenuada (ATR) utilizando um espectrômetro da marca PerkinElmer (modelo Spectrum 400), com resolução de 4 cm⁻¹ e na faixa de 500 a 4000 cm⁻¹.

[19] Dos filmes preparados foram retirados corpos de prova retangulares com 7,5 cm de comprimento e 2,5 cm de largura (Figura 2, (a) filme formado após a secagem, (b) filme com as medidas de recorte, (c) corpos de prova retirados).

[20] Metade dos corpos de prova retangulares, tanto os do polímero puro quanto os aditivados, foram irradiados, em temperatura ambiente e na presença do oxigênio atmosférico, com doses de 10, 25 e 50 kGy. A radiação gama foi proveniente de uma fonte de cobalto-60,

sem atenuação, de um irradiador da marca MDS Nordion (modelo Gammacell Excell 220).

[21] Neste texto serão utilizadas as seguintes nomenclaturas para a designação dos filmes produzidos (Tabela 1).

[22] As amostras dos filmes poliméricos puros e aditivados com o óleo essencial de canela, radioesterilizados ou não, foram caracterizados por colorimetria, empregando um colorímetro da marca BYK (modelo ColorView), que expressa os resultados na escala de cor CIELAB.

[23] As amostras dos filmes poliméricos puros e aditivados com o óleo essencial de canela, radioesterilizados ou não, foram caracterizados por FT-MIR. Os espectros foram obtidos por ATR utilizando um espectrômetro da marca PerkinElmer (modelo Spectrum 400), com resolução de 4 cm^{-1} e na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} .

[24] As amostras dos filmes poliméricos puros e aditivados com o óleo essencial de canela, radioesterilizados ou não, foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear de prótons (^1H -RMN), empregando um equipamento da marca Varian (modelo Unity Plus 300), operando em temperatura ambiente, com campo de 300 MHz e pulso de 45° . O solvente utilizado na preparação das amostras foi o clorofórmio deuterado.

[25] Os corpos de prova das amostras dos filmes poliméricos puros e aditivados com o óleo essencial de canela, radioesterilizados ou não, foram submetidos a ensaio mecânico de tração, em temperatura ambiente, empregando uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca EMIC (modelo DL-500MF), de acordo com a norma ASTM D-882. Os parâmetros avaliados foram: tensão na ruptura, deformação específica e módulo de elasticidade.

[26] As amostras dos filmes poliméricos puros e aditivados com o óleo essencial de canela, radioesterilizados ou não, foram analisadas

por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), empregando um calorímetro diferencial de varredura da marca Mettler Toledo (modelo DSC 1) e utilizando atmosfera de nitrogênio (cujo fluxo foi de 50 mL/min). Inicialmente, a amostra foi aquecida desde a temperatura ambiente (25 °C) até 190 °C e mantida no estado fundido durante 2 min. Em seguida, era resfriada até 0 °C e, por fim, novamente aquecida até 190 °C para investigação do evento de fusão e avaliação da cristalinidade do material. Tanto as taxas de aquecimento como a de resfriamento foram iguais a 10 °C/min.

[27] As amostras dos filmes poliméricos puros e aditivados com o óleo essencial de canela, radioesterilizados ou não, foram submetidas à Análise Termogravimétrica (TGA), empregando uma termobalança da marca PerkinElmer (modelo STA 6000). As análises foram realizadas utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera de nitrogênio (cujo fluxo foi de 50 mL/min) e uma faixa de temperatura de 50 a 600 °C.

[28] Para a realização da análise da atividade antimicrobiana do filme, foi utilizada uma matriz alimentícia de queijo muçarela obtido comercialmente e amostras de filme incorporado com 1% (m/m) de óleo essencial não radioesterilizados. As amostras dos filmes utilizados tinham área de 4x4 cm e espessura de 0,2 mm. A metodologia utilizada foi originalmente descrita por Dannenberg et al. (2017) e otimizada por Andrade (2018) para ensaio de atividade antimicrobiana in situ. Inicialmente, os filmes foram esterilizados em reator de luz ultravioleta por 15 min cada lado. Em seguida, as amostras de queijo foram cortadas em condições de assepsia e inoculadas em uns dos lados do queijo com solução bacteriana de 0,1 mL (0,5 na escala MacFarland) de *Staphylococcus aureus*. As amostras de filme foram colocadas em contato com o lado contaminado do queijo. Posteriormente, as amostras foram armazenadas em sacos plásticos ziplock previamente

esterilizados e acondicionados a 4°C. As amostras de filme/queijo dos dias a serem analisados foram lavadas com 9 mL de solução peptonada e em seguida, 1 mL desta solução foi retirada para preparo de suspensões em série de dez diluições em solução peptonada (0,1%). Em placas de Petri de tamanho 80x15mm e numeradas em duplicatas para cada diluição, foi adicionado 1 mL de cada suspensão e, em seguida, foi adicionado o ágar nutritivo. Essas placas foram armazenadas em incubadora durante 48 horas a 35°C. Após esse período de tempo, o método de contagem de células viáveis foi utilizado para quantificação da bactéria *Staphylococcus aureus*. O procedimento foi realizado nos dias 0, 3, 6, 9 e 12.

[29] A partir dos resultados da técnica de difusão em disco de papel, verificou-se que o óleo essencial de canela apresentou atividade frente à bactéria Gram-positiva *Staphylococcus aureus*, com um halo de inibição de 37,0 mm, e às bactérias Gram-negativas *Escherichia coli*, com um halo de inibição de 24,0 mm, e *Enterobacter aerogenes*, com um halo de inibição de 18,0 mm (Figura 3, A (*Escherichia coli*), B (*Enterobacter aerogenes*) e C (*Staphylococcus aureus*)). Um menor halo de inibição para as bactérias Gram-negativas pode ser explicado pelo fato de que elas são menos suscetíveis à penetração dos componentes do óleo essencial de canela, por terem lipopolissacarídeos na estrutura de suas membranas externas (BURT, 2004; SILVA et al., 2011; KASKATEPE et al., 2016).

[30] O CG-MS revelou que o óleo essencial de canela apresentava 26 componentes, sendo que 2 deles estavam em maior proporção: (E)-cinamaldeído (80,06 %) e acetato de cinamila (6,12 %). As proporções de outros componentes, a exemplo do copaeno, benzaldeído, (D)-limoneno, canfeno e da cumarina, constam na Tabela 2 (em anexo). Esses percentuais foram calculados através das áreas dos picos do cromatograma (Figura 4, em anexo). Vale ressaltar que a composição e

os percentuais dos componentes de um mesmo óleo essencial podem variar com fatores ecológicos, climáticos e de coleta/armazenagem das plantas (JAYAPRAKASHA; RAO; SAKARIAH, 2003; ARANCÍBIA et al., 2014; ZHANG et al., 2016).

[31] A partir do espectro FT-MIR do óleo essencial de canela (Figura 5, em anexo) foi feita a atribuição das bandas de seu componente majoritário, o (E)-cinamaldeído. Pode-se observar duas bandas, uma em 3061 e outra em 3029 cm^{-1} , que podem corresponder aos modos vibracionais de estiramento dos átomos de hidrogênio ligados ao anel benzenoide (Ar-H) ou dos átomos de hidrogênio ligados à insaturação (C=C-H). O dubleto de Fermi referente ao estiramento da ligação carbono-hidrogênio da aldexila (O=C-H) foi observado em 2812 e 2741 cm^{-1} . A banda referente à carbonila (C=O) foi observada em 1669 cm^{-1} . Já a banda em 1625 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C=C. Por fim temos os modos vibracionais de dobramento fora do plano dos átomos de hidrogênio: ligados ao anel aromático (em 745 e 686 cm^{-1}) e ligados à insaturação (em 969 cm^{-1}). Por fim, a banda forte em 1124 cm^{-1} não está relacionada ao (E)-cinamaldeído, mas é proveniente de outros componentes do óleo que possuem ligações C-O, como ésteres, álcoois e fenóis.

[32] Os resultados da colorimetria mostraram que houve amarelamento e avermelhamento tanto das amostras do filme puro quanto das amostras dos filmes aditivados à medida que a dose de radioesterilização aumentava. Além disso, a própria aditivação tornou o material mais amarelado e avermelhado (Figura 6 e Tabela 3, em anexo). É comum que filmes poliméricos irradiados com altas doses de radiação gama apresentem acentuadas mudanças de coloração (SCHIMITBERGER, 2015; SHANKAR; RHIM, 2016).

[33] O espectro FT-MIR do filme PBAT Puro (Figura 7, em anexo) apresentou: bandas sobrepostas na região de 2800 a 3000 cm^{-1} , que

correspondem aos modos vibracionais de estiramento simétrico e assimétrico do grupo metileno (CH_2); uma banda forte e estreita em cerca de 1708 cm^{-1} , que corresponde ao modo vibracional de estiramento das carbonilas ($\text{C}=\text{O}$) dos grupos éster; quatro bandas fortes na região de 1300 a 1000 cm^{-1} : duas em torno de 1260 cm^{-1} , uma em 1118 cm^{-1} e outra em 1103 cm^{-1} , características do modo vibracional de estiramento das ligações $\text{C}-\text{O}$ presentes nos grupos éster do polímero; uma banda forte e estreita em torno de 726 cm^{-1} , que corresponde ao modo vibracional de dobramento do tipo *rocking* de quatro grupos metilenos adjacentes, $(\text{CH}_2)_4$ (AL-ITRY; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2012; BARBIN et al., 2015; CHEN; CHEN; YANG, 2011; NOBREGA et al., 2012).

[34] Quando comparados os espectros das amostras dos filmes poliméricos não aditivados com o óleo essencial de canela, radioesterilizados ou não (Figura 8, em anexo), verifica-se que não há diferenças entre eles.

[35] Já quando comparados os espectros das amostras dos filmes poliméricos contendo o óleo essencial de canela, radioesterilizados ou não (Figura 9, em anexo), também se verifica que não há diferenças nem entre eles nem deles com os espectros da Figura 8. A ausência dos picos característicos do (E)-cinamaldeído nos espectros dos materiais se deve ao fato do óleo essencial estar em uma proporção ínfima na mistura, 1 % (m/m), o que fez com que suas bandas, na verdade, fossem sobrepostas pelas bandas do polímero (LI ; KONG; WU, 2013).

[36] Não foram observados novos sinais e nem o deslocamento de sinais nos espectros de ^1H -RMN das amostras dos filmes poliméricos aditivados com o óleo essencial de canela em relação às amostras dos filmes não aditivados, fossem eles radioesterilizados ou não (Figuras 10 até 17, em anexo). Também não foram observados sinais referentes à

presença de clorofórmio nos filmes, mostrando que não há resquícios dessa substância nas embalagens (CHMIELEWSKI, 2006).

[37] As tensões na ruptura dos corpos de prova das amostras dos filmes poliméricos puros que foram radioesterilizados praticamente não diferiram da tensão na ruptura do filme polimérico puro não radioesterilizado, como pode ser visto na Tabela 4 (em anexo). Porém, a incorporação do óleo essencial de canela provocou uma diminuição no valor dessa propriedade. Essa redução pode estar relacionada à dispersão do óleo na matriz polimérica (CARDOSO et al., 2017; PELISSARI et al., 2009). E por fim, as tensões na ruptura dos corpos de prova das amostras dos filmes poliméricos aditivados com o óleo essencial de canela, radioesterilizados ou não, praticamente não diferiram entre si.

[38] A deformação específica dos corpos de prova das amostras dos filmes poliméricos puros e aditivados com o óleo essencial de canela, radioesterilizadas ou não, também foi avaliada. Inicialmente, observou-se que, dentre os filmes poliméricos puros, somente o que foi radioesterilizado com a dose de 50 kGy apresentou uma redução no valor dessa propriedade, como pode ser visto na Tabela 5 (em anexo). A princípio, a incorporação do óleo essencial de canela não promoveu alterações no valor dessa propriedade para o filme PBAT O. C., mas após a radioesterilização houve redução de cerca de 50 %, para as doses de 10 e 25 kGy, e de 25 % para a dose de 50 kGy.

[39] Os resultados para o módulo de elasticidade podem ser vistos na Tabela 6 (em anexo). Observa-se que, tanto para os corpos de prova das amostras dos filmes poliméricos puros como para os aditivados com o óleo essencial de canela, o aumento da dose de radioesterilização promoveu um aumento no módulo de elasticidade.

[40] A temperatura de cristalização (T_c), a temperatura de fusão (T_m), a entalpia de fusão (ΔH_c) e o grau de cristalinidade [X_c (%)] das

amostras dos filmes poliméricos puros e aditivados com o óleo essencial de canela, radioesterilizadas ou não, parâmetros obtidos com o DSC e resumidos na Tabela 7 (em anexo), não diferiram significativamente entre si mesmo após a incorporação do óleo e/ou a radioesterilização. Esse resultado é bastante positivo no sentido de que a aditivação com o óleo não irá alterar o processamento térmico do material.

[41] O termograma do PBAT apresenta o principal estágio de degradação entre 340 e 400 °C (BRAHIM et al., 2011; SIGNORI; COLTELLI; BRONCO, 2009). Já as amostras dos filmes poliméricos puros e aditivados com o óleo essencial de canela, radioesterilizadas ou não, apresentaram temperaturas de degradação entre 380 e 430 °C (Figura 18, em anexo). Isso significa que os materiais demonstraram ser estáveis termicamente até cerca de 380 °C, independentemente da incorporação do óleo e/ou da radioesterilização (AL-ITRY; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2012; MARQUES et al., 2015; ZEHETMEYER, 2016).

[42] Em contato com matriz alimentícia de queijo muçarela, os filmes poliméricos de PBAT aditivados com 1% (m/m) de óleo essencial de canela não radioesterilizados apresentaram ótima inibição antimicrobiana frente a bactéria *Staphylococcus aureus*, mostrados na Figura 19 (em anexo). Após contato imediato com o alimento, foi observada uma redução no número de células viáveis de 8,17 Log UFC/mL, para 7,08 Log UFC/mL. Ao longo dos dias foi observada diminuição nesses valores, chegando ao resultado de 6,37 Log UFC/mL após 12 dias de contato do filme com a matriz alimentícia. Estando assim de acordo com a inibição microbiana conhecida pelo óleo de canela (CUI et al., 2016; ZHANG et al., 2016).

[43] Após todos os ensaios e análises feitas, conclui-se que: (a) o óleo essencial de canela apresentou um ótimo nível de inibição para as bactérias das espécies *Escherichia coli*, *Enterobacter aerogenes* e *Staphylococcus aureus*; (b) as diferenças de cor (principalmente b*)

foram mais acentuadas quando os filmes aditivados passaram por dosagens mais altas de radiação gama; (c) não foi detectada a formação de novas estruturas nos espectros ^1H -RMN dos filmes poliméricos, aditivados ou não com o óleo, mesmo após a radioesterilização com diferentes doses; (d) somente os filmes poliméricos aditivados com o óleo e que também foram radioesterilizados tiveram uma menor capacidade de alongamento; os demais não apresentaram alterações significativas nas propriedades mecânicas investigadas em comparação com o filme do polímero puro; (e) os sistemas estudados não apresentaram alterações em suas propriedades térmicas em comparação com o filme do polímero puro; (f) os filmes aditivados com 1% (m/m) de óleo essencial e não radioesterilizados apresentaram atividade antimicrobiana frente a bactéria *Staphylococcus aureus* em análise contendo matriz alimentícia de queijo mussarela. Sendo assim a presente patente traz como vantagens: O uso de um polímero biodegradável e compatível com compostos orgânicos, o que facilita sua aditivação sem que haja necessidade de grandes intervenções de produtos químicos. O uso do óleo essencial de canela ao invés de aditivos sintéticos, reduzindo assim os possíveis efeitos que estes podem causar aos consumidores. Produção da embalagem ativa de baixo custo, visto que esse polímero tem fácil processamento e aditivação. Pouca interferência do óleo essencial nas características físico-químicas e processamento do polímero. Eficiência do óleo essencial de canela contra microrganismos patógenos, mostrando assim que a embalagem ativa é promissora para futura utilização na indústria alimentícia.

→ **Referências bibliográficas**

[44] ALBANO et al. Antibacterial and anti-biofilm activities of cinnamaldehyde against *S. epidermidis*. **Microbial Pathogenesis**, v. 126, p. 231-238. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2018.11.009>.

[45] AL - ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 97, n. 10, p. 1898 - 1914, 2012.

[46] AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Reactive extrusion of PLA, PBAT with a multi-functional epoxide: Physico-chemical and rheological properties. **European Polymer Journal**, vol. 58, p. 90 - 102, 2014.

[47] ANDRADE, M. F. **Desenvolvimento de Embalagem Ativa Biodegradável de Poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) aditivada com óleo essencial de Laranja**. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco - PGMTR/UFPE, 2018.

[48] ARANCÍBIA et al. Release of cinnamon essential oil from polysaccharide bilayer films and its use for microbial growth inhibition in chilled shrimps. **Food Science and Technology**, vol. 59, p. 989 - 995, 2014.

[49] AZEREDO, H. M. C.; FARIA, J. A. F.; AZEREDO, A. M. C. Embalagens ativas para alimentos. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, vol. 20, n. 3, 2000.

[50] BARBIN et al. VIS-NIR spectroscopy as a process analytical technology for compositional characterization of film biopolymers and correlation with their mechanical properties. **Materials Science and Engineering**, n. 56, p. 274 - 279. 2015.

[51] BASTARRACHEA et al. Release kinetics of nisin from biodegradable poly (butylene adipate-co-terephthalate) films into water. **J. Food Eng.** n. 100, p. 93 - 99, 2010.

[52] BAUER et al. Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method. **American Journal of Clinical Pathology**, vol. 45, n. 4, p. 493 - 496, 1996.

[53] BURT, S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods a review. **International Journal of Food Microbiology**, vol. 94, p. 223 - 253, 2004.

[54] BRAHIM et al. A study of poly vinyl chloride poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. **J. Polym. Res.** vol. 18, n. 5, 2011.

[55] CARDOSO et al. 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**, vol. 108, p. 388 - 397, 2017.

[56] 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**, vol. 9, n. 2, p. 355 - 378; 2010.

[57] CHEN, J. H.; CHEN, C.C.; YANG, M. C.; Characterization of nanocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) blending with organoclay. **J. Polym Res.**, vol. 18, n. 6, p. 2151 - 2119, 2011.

[58] CHMIELEWSKI, A.G. **Raporty - Packaging for food irradiation**. Edited by Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warszawa, p. 26, 2006.

[59] CUI et al. Staphylococcus aureus biofilm. **Biofouling**, v. 32, n. 1, p. 215-225, 2016.

[60] DANNENBERG et al. Essential oil from pink pepper as an antimicrobial component in cellulose acetate film: Potential for

application as active packaging for sliced cheese. **LWT - Food Science and Technology**, v. 81, p. 314-318, 2017.

[61] FARMACOPEIA BRASILEIRA, ANVISA. 5ª ed. Brasília: (s.n.). 2010. Disponível em <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33832/260079/5ª+edição+-+Volume+1/4c530f86-fe83-4c4a-b907-6a96b5c2d2fc>. Acessado em 20 de mai. de 2019.

[62] HAUTE et al. The effect of cinnamon, orégano and thyme essential oils in marinade on the microbial shelf life of fish and meat products. **Food Control**, n. 16, 2016.

[63] JAYAPRAKASHA, G. K.; RAO, L. J.; SAKARIAH, K. K. Volatile constituents from *Cinnamomum zeylanicum* fruit stalks and their antioxidant activities. **Journal Agricultural Food Chemistry**, n. 51 p 4344 - 4348, 2003.

[64] KASKATEPE et al. Antibacterial effects of cinnamon oil against carbapenem resistant nosocomial *Acinetobacter baumannii* and *Pseudomonas aeruginosa* isolates. **Industrial Crops and Products**, vol. 81, p. 191 - 194, 2016.

[65] KIJCHAVENGKUL, T.; RUBINO, M.; FERNANDEZ, R. T. Formulation selection of aliphatic aromatic biodegradable polyester film exposed to UV/solar e radiation. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 96, p. 1919 - 1926, 2011.

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

[67] MARQUES et al. Thermal and Mechanical Properties of Sustainable Composites Reinforced with Natural Fibers. **Journal Polymer Environment**, vol. 23, n. 2, p. 251 - 258, 2015.

[68] NOBREGA et al. Biodegradable starch-based films containing saturated fatty acids: thermal, infrared and raman spectroscopic characterization. **Polímeros**, vol. 22, n. 5, 2012.

[69] PELISSARI et al. Antimicrobial, mechanical, and barrier properties of cassava starch-chitosan films incorporated with oregano essential oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, vol.57, p. 7499 - 7504, 2009.

[70] SARANTÓPOULOS, C. G. L.; COFCEWICZ, L. S; Embalagens ativas para produtos perecíveis. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**. vol. 28, n. 3, 2016.

[71] 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**. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares pela Universidade Federal de Minas Gerais. 2015.

[72] SHAHABADI et al. Cytotoxicity and antibacterial activities of new chemically synthesized magnetic nanoparticles containing eugenol. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 49, n. __, p. 113-122. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2018.11.001>.

[73] SHANKAR, S.; RHIM, O. W. Tocopherol-mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial PBAT/silver nanoparticles composite films. **LWT - Food Science and Technology**, vol. 72, p. 149 - 156, 2016.

[74] SHAO et al. Eugenol-chitosan nanoemulsions by ultrasound-mediated emulsification: formulation, characterization and antimicrobial activity. **Carbohydrate Polymers**, v. 193, p. 144-152. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.101>.

[75] SILVA et al. Coriander (*Coriandrum sativum* L.) essential oil: its antibacterial activity and mode of action evaluated by flow cytometry. **Journal of Medical Microbiology**, 2011.

[76] SIGNORI, F.; COLTELLI, M. B.; BRONCO, S. Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 94, p. 74 - 82, 2009.

[77] SOARES et al. Novos desenvolvimentos e aplicações em embalagens de alimentos. **Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal**. Vol. 4, p. 370 - 378, 2009.

[78] SOUSA, G. M.; SOARES-JUNIOR, M. S.; YAMASHITA, F. Active biodegradable films produced with blends of rice flour and poly (butylene adipate co-terephthalate): Effect of potassium sorbate on film characteristics. **Materials Science and Engineering**, vol. 33, p. 3153 - 3159, 2013.

[79] VISVALINGAM, J.; PALANIAPPAN, K.; HOLLEY, R. A. In vitro enhancement of antibiotic susceptibility of drug resistant Escherichia coli by cinnamaldehyde. **Food Control**, v. 79, p. 288-291. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.04.011>.

[80] WANG et al. Soil burial biodegradation of antimicrobial biodegradable PBAT films. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 116, p. 14 - 22, 2015.

[81] WENG et al. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-coterephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. **Polymer Testing**, vol. 32, p. 918 - 926, 2013.

[82] ZEHETMEYER, G. **Desenvolvimento e caracterização de embalagens ativas compostas de PBAT com incorporação de nisina**. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2016.

[83] ZHANG et al. Antibacterial activity and mechanism of cinnamon essential oil against Escherichia coli and Staphylococcus aureus. **Food Control**, n. 59, P. 282 - 289, 2016.

[84] 4.100.483 (US), 1978. Method of stabilizing food with an antioxidant.

[85] US 5126174 A, 1992. Food packaging improvements with synthetic antioxidants.

[86] WO2004076680 A2, 2004. Process and composition for inhibiting growth of microorganisms.

[87] 0220036 (US), 2008. Antimicrobial packaging material.

[88] EP 1 657 181 B1, 2010. Antimicrobial packaging based on the use of natural extracts and the process to obtain this packaging.

[89] US 6106876 A, 2000. Foodstuffs preserving packaging (with thyme and Rosemary essential oils).

[90] CN 103087356 a, 2013. Edible chitosan green tea polyphenol active packaging film material and its preparation method.

[91] EP 1 848 277 B1, 2011. Compositions and methods for protection of harvested fruits from decay.

[92] US 20120276357 AL, 2012. Active packaging with controlled release of tocopherol.

[93] PT 108791 A, 2017. Embalagem ativa antioxidante com extrato de planta aromática.

REIVINDICAÇÕES

1) Embalagem ativa de poli (butileno adipato-co-tereftalato) aditivado com óleo essencial de canela cássia (*Cinnamomum sp.*), **caracterizada por ser:**

a) confeccionada por filmes poliméricos de PBAT com concentração de 99% a 85% em massa do polímero e com adição de 1% a 15% em massa de óleo essencial de canela cássia (*Cinnamomum sp.*);

b) confecção da embalagem ativa pelo método via *solution casting* e por extrusão.

2) Embalagem ativa de poli (butileno adipato-co-tereftalato) aditivado com óleo essencial de canela cássia (*Cinnamomum sp.*), de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizada por** embalagem ativa aditivada com óleo da canela cássia, radioesterilizável por radiação gama, doses de 5 a 50 kGy.

3) Embalagem ativa e radioesterilizada de poli (butileno adipato-co-tereftalato) aditivado com óleo essencial de canela cássia (*Cinnamomum sp.*), de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizada por** atividade antimicrobiana da embalagem de PBAT com adição do óleo de canela cássia (*Cinnamomum sp.*) frente à bactéria *Staphylococcus aureus*.

FIGURAS

Figura 1

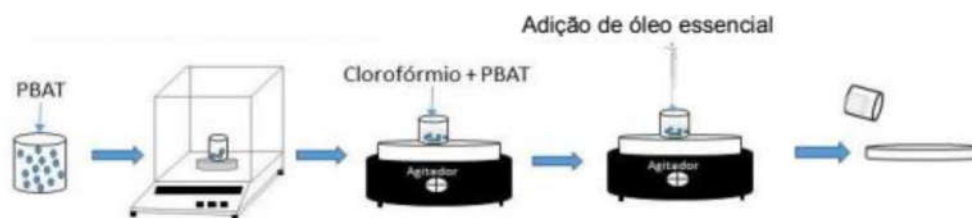


Figura 2

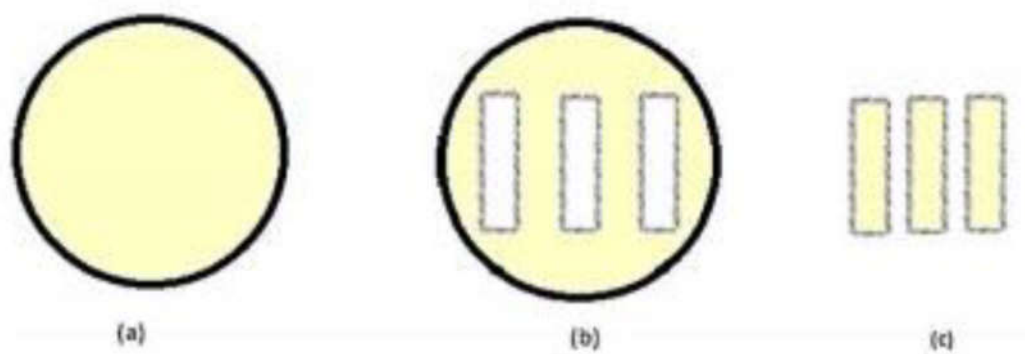


Figura 3

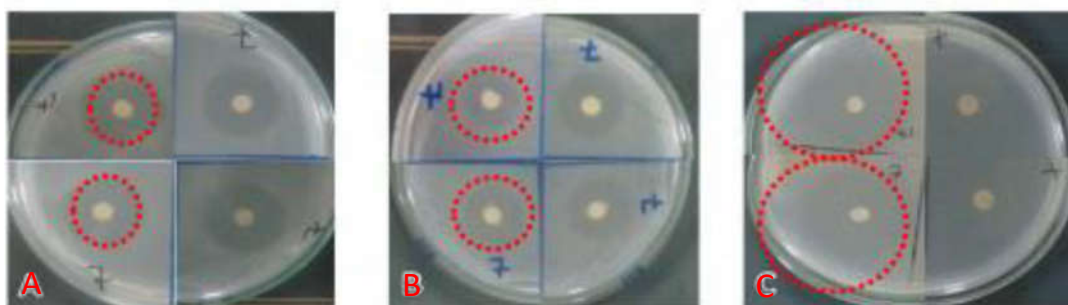


Figura 4

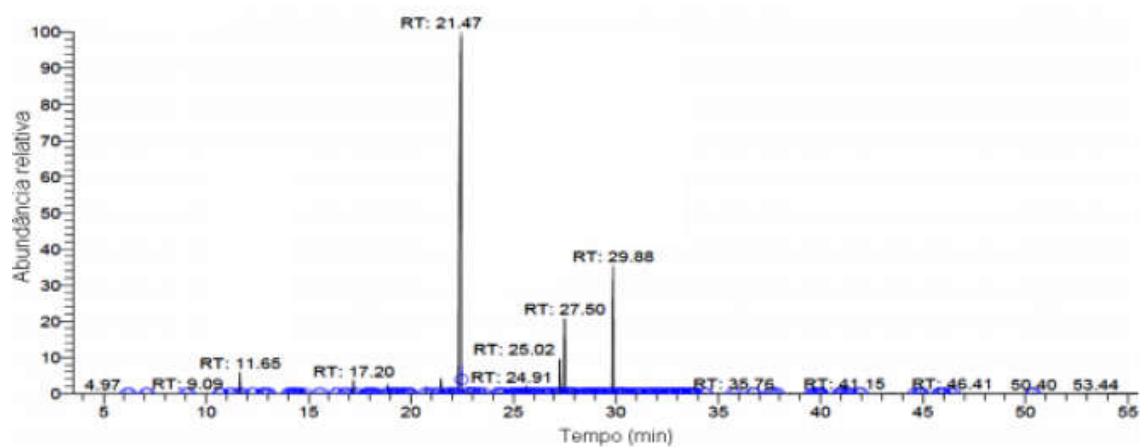


Figura 5

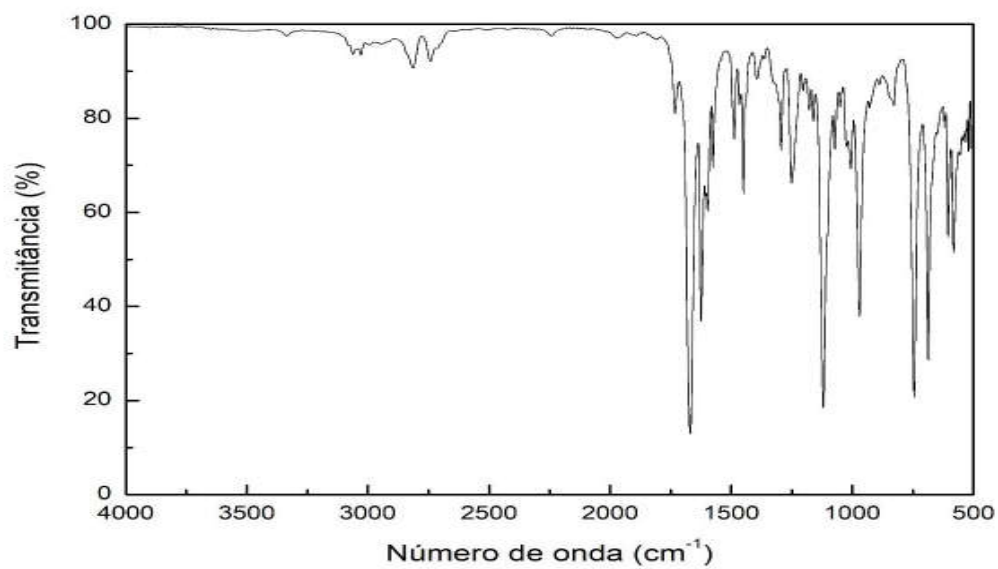


Figura 6



Figura 7

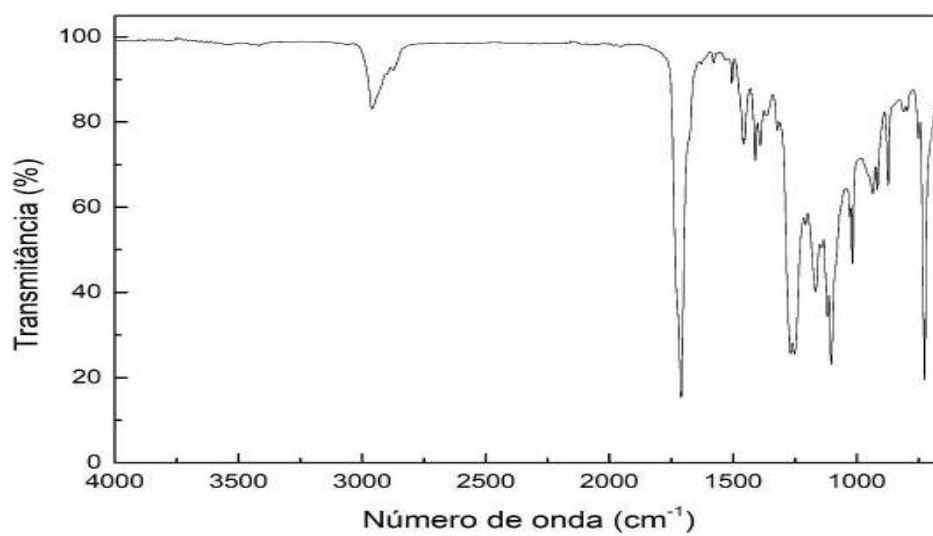


Figura 8

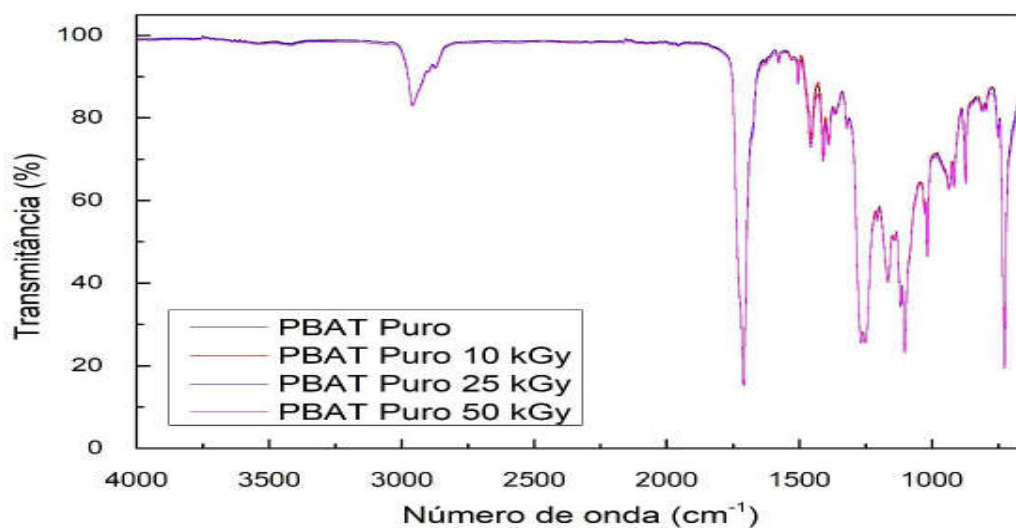


Figura 9

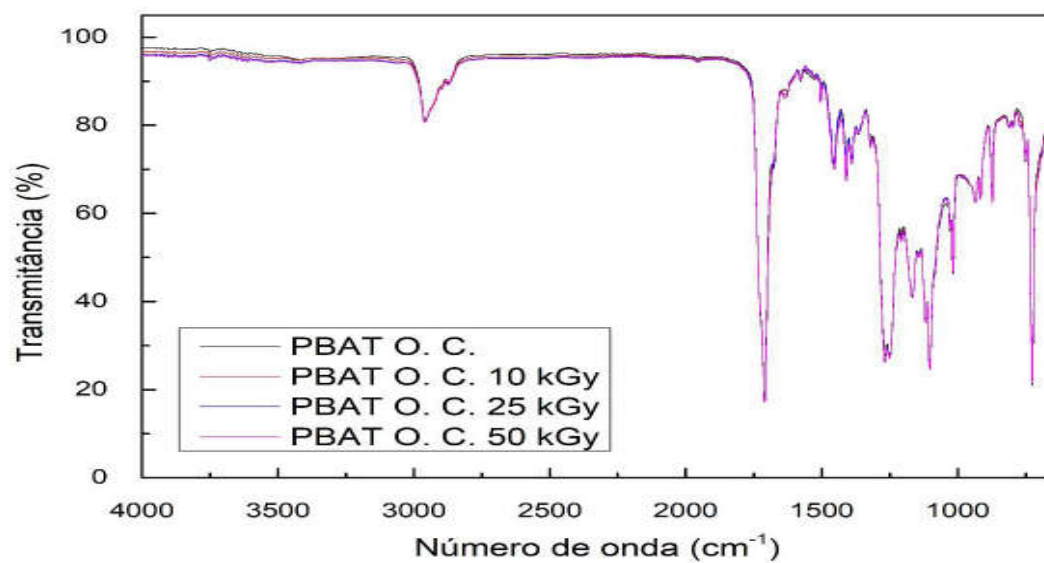


Figura 10

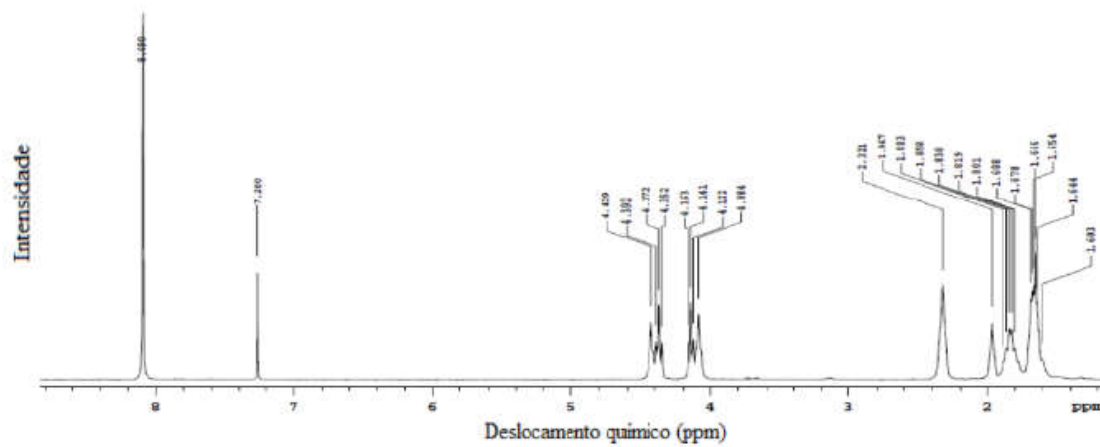


Figura 11

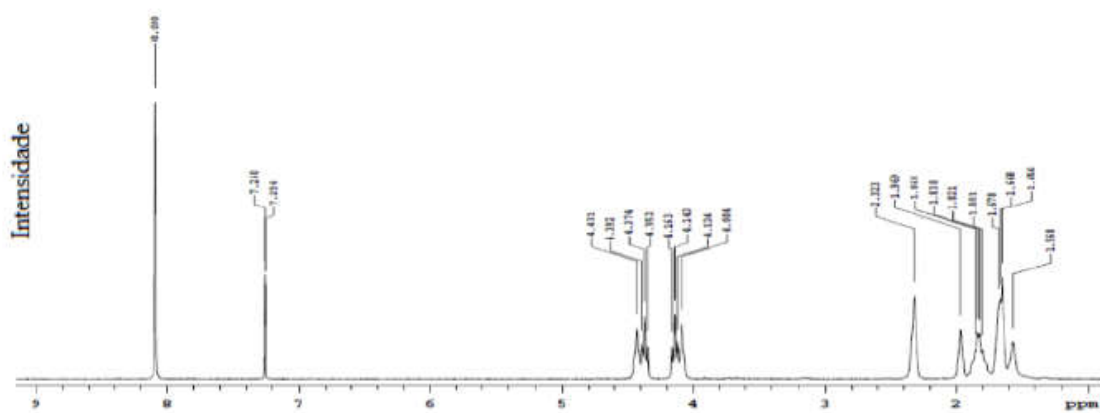


Figura 12

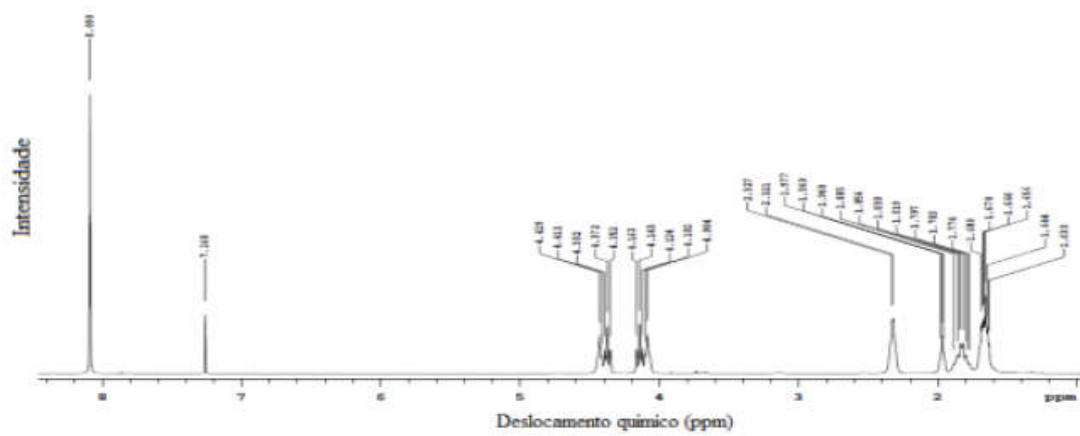


Figura 13

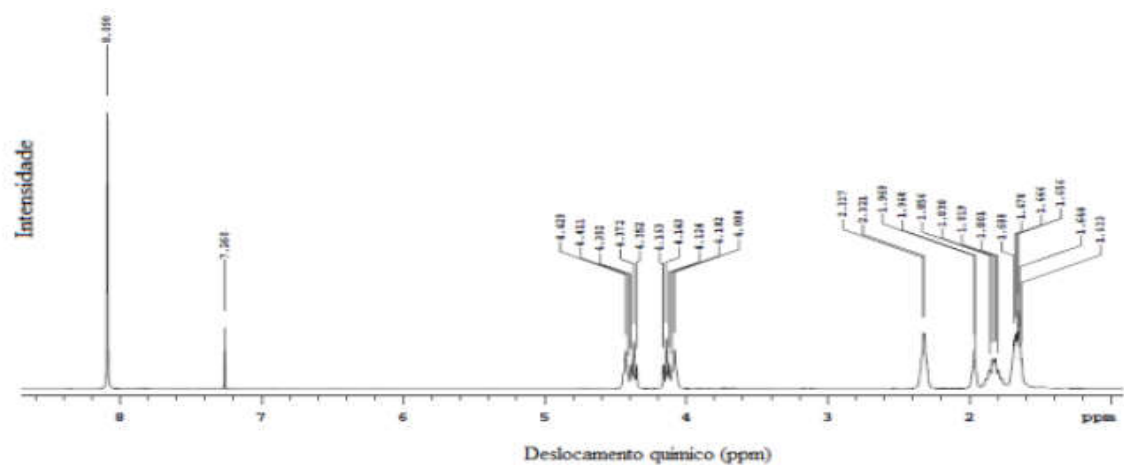


Figura 14

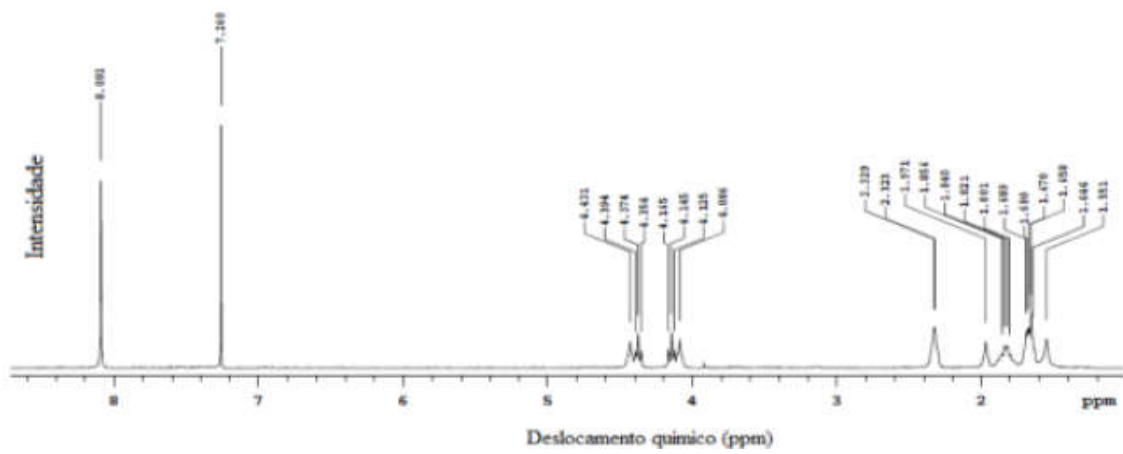
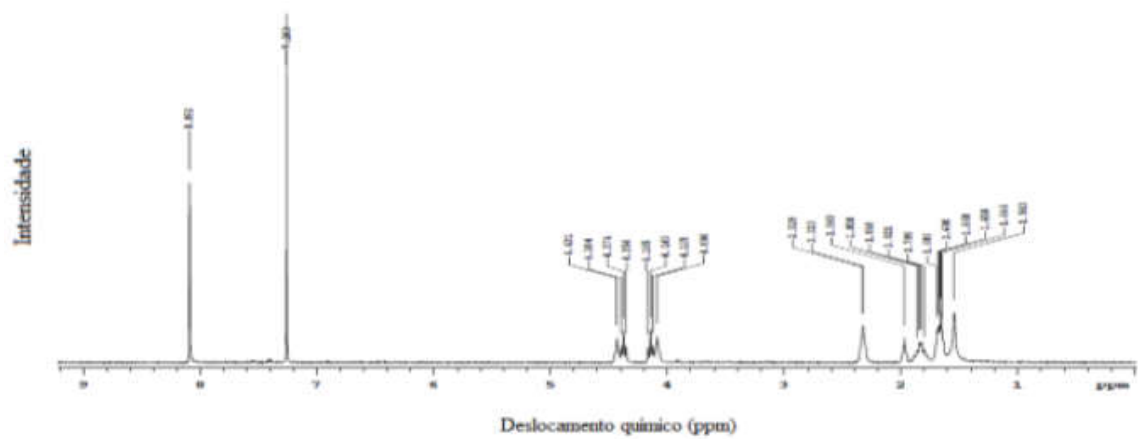


Figura 15



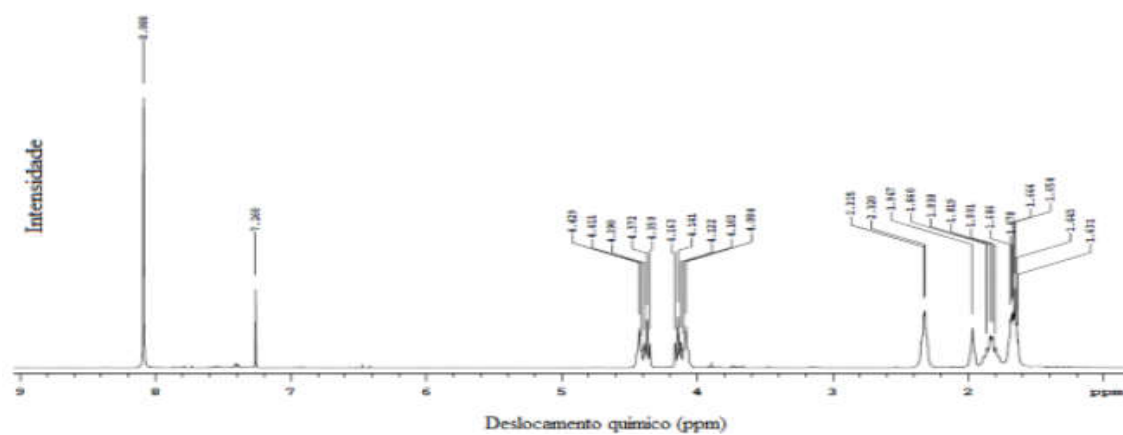


Figura 18

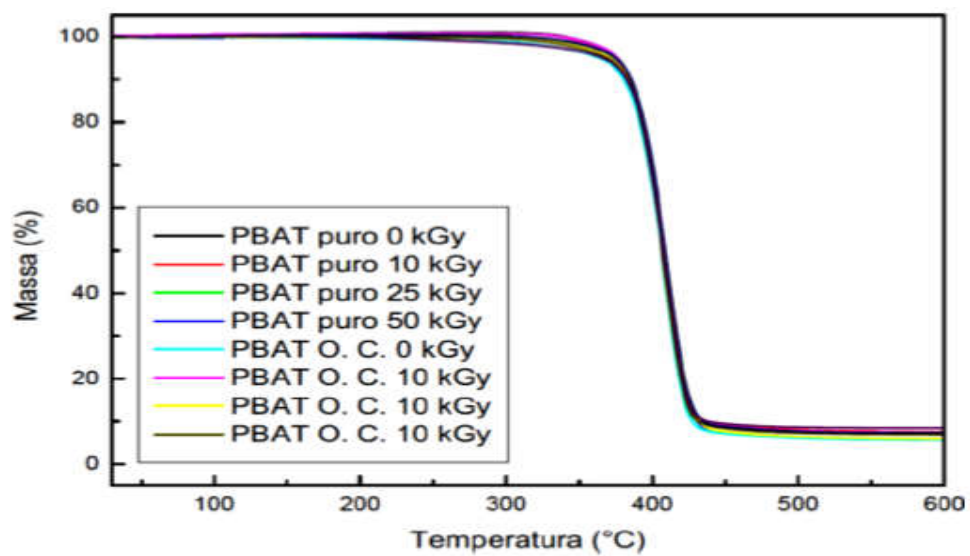


Figura 19

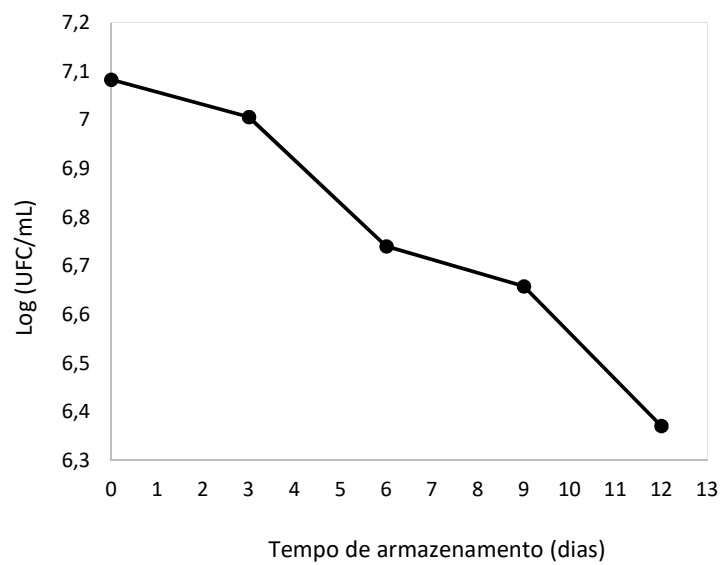


Tabela 1

Amostra	Nomenclatura
Filme de PBAT não aditivado e não radioesterilizado	Filme PBAT Puro
Filme de PBAT não aditivado e radioesterilizado com 10 kGy	Filme PBAT Puro 10 kGy
Filme de PBAT não aditivado e radioesterilizado com 25 kGy	Filme PBAT Puro 25 kGy
Filme de PBAT não aditivado e radioesterilizado com 50 kGy	Filme PBAT Puro 50 kGy
Filme de PBAT aditivado com 1 % (m/m) de óleo essencial de canela e não radioesterilizado	Filme PBAT O. C.
Filme de PBAT aditivado com 1 % (m/m) de óleo essencial de canela e radioesterilizado com 10 kGy	Filme PBAT O. C. 10 kGy
Filme de PBAT aditivado com 1 % (m/m) de óleo essencial de canela e radioesterilizado com 25 kGy	Filme PBAT O. C. 25 kGy
Filme de PBAT aditivado com 1 % (m/m) de óleo essencial de canela e radioesterilizado com 50 kGy	Filme PBAT O. C. 50 kGy

Tabela 2

Componentes	IRc	TR	%
Canfeno	895	11,65	1,67
D-Limoneno	849	14,23	0,05
Benzaldeído	928	14,69	1,58
2-Feniletanol	922	17,20	1,13
Benzenopropanal	920	18,86	0,67
(Z)-Cinamaldeído	893	20,74	0,72
(E)-Cinamaldeído	744	22,44	80,06
α -Copaeno	876	25,63	1,02
(E)-Ácido cinâmico	848	26,93	0,48
Cumarina	921	27,28	3,15
Cinamiléster	937	27,50	6,12
Total			96,95

IRc é o “índice de retenção calculado”, TR é o “tempo de retenção” (em minutos) e % é a “porcentagem do componente no óleo”.

Tabela 3

Amostra	L*	a*	b*	ΔE^*
PBAT Puro	96,31 $\pm$ 0,02	- 0,58 $\pm$ 0,01	0,72 $\pm$ 0,02	2,82
PBAT Puro 10 kGy	96,58 $\pm$ 0,14	- 0,74 $\pm$ 0,01	0,83 $\pm$ 0,06	2,62
PBAT Puro 25 kGy	97,04 $\pm$ 0,15	- 1,06 $\pm$ 0,11	1,54 $\pm$ 0,20	2,56
PBAT Puro 50 kGy	96,55 $\pm$ 0,14	- 1,60 $\pm$ 0,16	3,19 $\pm$ 0,45	4,13
PBAT O. C.	97,35 $\pm$ 0,49	- 1,92 $\pm$ 0,45	4,34 $\pm$ 1,09	4,77
PBAT O. C. 10 kGy	96,06 $\pm$ 0,03	- 3,48 $\pm$ 0,22	7,65 $\pm$ 0,42	8,65
PBAT O. C. 25 kGy	95,74 $\pm$ 0,13	- 5,70 $\pm$ 0,29	20,14 $\pm$ 1,75	20,92
PBAT O. C. 50 kGy	95,84 $\pm$ 0,45	- 6,18 $\pm$ 0,50	20,64 $\pm$ 1,04	21,51

Tabela 4

Amostra	Tensão na Ruptura (MPa)
PBAT Puro	6,25 ± 1,22
PBAT Puro 10 kGy	4,69 ± 1,45
PBAT Puro 25 kGy	6,70 ± 2,04
PBAT Puro 50 kGy	6,01 ± 1,02
PBAT O. C.	4,59 ± 1,45
PBAT O. C. 10 kGy	4,95 ± 0,42
PBAT O. C. 25 kGy	4,95 ± 1,02
PBAT O. C. 50 kGy	4,43 ± 0,64

Tabela 5

Amostra	Deformação Específica (%)
PBAT Puro	89,29 ± 35,98
PBAT Puro 10 kGy	82,10 ± 21,31
PBAT Puro 25 kGy	80,21 ± 21,26
PBAT Puro 50 kGy	49,27 ± 21,86
PBAT O. C.	88,91 ± 42,63
PBAT O. C. 10 kGy	46,14 ± 7,72
PBAT O. C. 25 kGy	49,27 ± 21,86
PBAT O. C. 50 kGy	24,25 ± 2,57

Tabela 6

Amostra	Módulo de Elasticidade (GPa)
PBAT Puro	35,75 ± 10,28
PBAT Puro 10 kGy	38,37 ± 7,64
PBAT Puro 25 kGy	48,38 ± 12,09
PBAT Puro 50 kGy	46,96 ± 18,13
PBAT O. C.	35,21 ± 8,10
PBAT O. C. 10 kGy	39,58 ± 14,60
PBAT O. C. 25 kGy	49,96 ± 4,56
PBAT O. C. 50 kGy	49,78 ± 8,31

Tabela 7

Amostra	Tc (°C)	Tm (°C)	ΔHc (J/g)	Xc (%)
PBAT Puro	74,61	122,14	15,10	13,24
PBAT Puro 10 kGy	75,00	121,85	14,99	13,31
PBAT Puro 25 kGy	75,02	122,14	14,83	13,40
PBAT Puro 50 kGy	74,78	121,34	15,04	13,56
PBAT O. C.	74,72	121,33	15,00	14,10
PBAT O. C. 10 kGy	74,94	117,65	14,75	13,89
PBAT O. C. 25 kGy	74,85	118,99	14,88	13,92
PBAT O. C. 50 kGy	74,92	119,30	15,03	13,76

Resumo

EMBALAGEM ATIVA DE POLI (BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO) ADITIVADO COM ÓLEO ESSENCIAL DE CANELA (*Cinnamomum sp.*)

A confecção de filmes de Poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) aditivado com um percentual de 1% de óleo essencial de canela, pelo método *solution casting*, para uso como embalagens ativas, as quais preservam e promovem barreiras inerte contra as influências internas, apresentaram atividades antimicrobiana, principalmente para enterobactérias *S. aureus*. Além disso, a adição do óleo de canela não foi prejudicial ao módulo de elasticidade e nem a deformação específica da matriz polimérica; o que também não alterou as propriedades térmicas do polímero, sendo isso, interessante quando um filme fino é utilizado como embalagem de alimentos. Portanto, os filmes desenvolvidos de PBAT aditivado com 1% de óleo de canela apresentaram resultados positivos para as propriedades térmicas e mecânicas, além de poder se caracterizados como materiais para embalagens sustentáveis.