



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

GRASIELLY KARINE MARTINS DE SOUZA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLI (BUTILENO
ADIPATO CO-TEREFTALATO) ADITIVADOS COM ÓLEO ESSENCIAL DE
MANJERICÃO PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS ATIVAS**

Recife
2019

GRASIELLY KARINE MARTINS DE SOUZA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLI (BUTILENO
ADIPATO CO-TEREFTALATO) ADITIVADOS COM ÓLEO ESSENCIAL DE
MANJERICÃO PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS ATIVAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal
de Pernambuco, como requisito parcial para a
obtenção do título de Doutor em Engenharia
Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos
Químicos e Bioquímicos

Orientadora: Profa. Dra. Glória Maria Vinhas
Coorientadores: Profa. Dra. Andrelina Maria Pinheiro Santos
Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo (*in memorian*)

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecário Gabriel Luz, CRB-4 / 2222

- S729d Souza, Grasielly Karine Martins de.
Desenvolvimento e caracterização de filmes de poli (butileno adipato co-tereftalato) aditivados com óleo essencial de manjerição para aplicação em embalagens ativas / Grasielly Karine Martins de Souza. 2019.
102 f: il.
- Orientadora: Profa. Dra. Glória Maria Vinhas.
Coorientadora: Profa. Dra. Andreлина Maria Pinheiro Santos.
Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife, 2019.
Inclui referências e anexos.
1. Engenharia química. 2. PBAT. 3. Óleo de manjerição exótico. 4. Óleo de manjerição verde. 5. Embalagem ativa. I. Vinhas, Glória Maria (Orientadora). II. Santos, Andreлина Maria Pinheiro (Coorientadora). III. Canedo, Eduardo Luis (Coorientador). IV. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG / 2023 - 51

GRASIELLY KARINE MARTINS DE SOUZA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLI (BUTILENO
ADIPATO CO-TEREFTALATO) ADITIVADOS COM ÓLEO ESSENCIAL DE
MANJERICÃO PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS ATIVAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Centro de Tecnologia e Geociências, da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 06 / 12 / 2019.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Glória Maria Vinhas - Universidade Federal de Pernambuco

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Andreлина Maria Pinheiro Santos - Universidade Federal de Pernambuco

BANCA EXAMINADORA

Dr.^a Anna Raffaella de Matos Costa (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Campina Grande

Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.^a Dr.^a Sara Horácio de Oliveira Maciel (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

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

Com todo amor, dedico este trabalho
ao meu filho Lucas Rafael de Souza Lima.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo!

Aos meus pais, meu irmão e meu marido por todo apoio, obrigada!

A minha orientadora Dr^a. Glória Maria Vinhas por se dispor a contribuir com seus conhecimentos.

Ao professor Dr. Eduardo Luis Canedo (*in memorian*) pela amizade e contribuição na realização deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora, agradeço.

Muito obrigada a todos do LMPC, em especial Ivo e ao meu IC Luan. Ter a companhia de vocês quase diariamente tornava os dias mais alegres e divertidos. Vocês foram papel importante na construção desse sonho.

Obrigada aos laboratórios que propiciaram a realização das análises, em especial ao LAC – Laboratório de Combustíveis, à Central Analítica – DQF/UFPE, e o Laboratório de Microbiologia-DEQ/UFPE.

Agradeço a Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ) e a FACEPE pelo auxílio financeiro.

A todos vocês minha gratidão!

“Para mim, ser doutor, é uma lição de humildade. Chegar ao topo da pirâmide acadêmica representa mais que uma vitória: é o reconhecimento de que o pouquinho que sabemos é apenas uma gota no imenso oceano do saber.”

Denise Osborne

RESUMO

Materiais plásticos apresentam diversas vantagens como resistência química e mecânica, leveza, capacidade de impressão, baixo custo e podem ser utilizados como embalagens de alimentos. Entretanto, materiais plásticos sintéticos são derivados de fontes não renováveis, como o petróleo, e, na sua maioria, não são biodegradáveis. Portanto, eles são ambientalmente prejudiciais e seu uso é restrito para evitar desastres ambientais. Os problemas causados pelo descarte de materiais não-biodegradáveis têm levado muitos pesquisadores a desenvolverem pesquisas com materiais biodegradáveis com características que permitem o seu uso como embalagens em escala comercial. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi produzir embalagens ativas biodegradáveis. Para isso, foram desenvolvidos filmes de PBAT por *casting* aditivados com óleos de manjerição exótico (OME) ou verde (OMV) e filmes por extrusão com adição de OME. Por teste de disco-difusão houve formação de halo de inibição utilizando tanto o OME como o OMV frente às bactérias *E. aerogenes*, *E. coli* e *S. aureus*. Para os filmes produzidos por *casting*, por calorimetria diferencial exploratória (DSC), o OME alterou menos as características térmicas do PBAT do que o OMV e retardou o processo de cristalização, o que favorece no processamento por extrusão, evitando assim, que o polímero cristalize precocemente, produzindo peças defeituosas. Por análise termogravimétrica (TGA), as temperaturas de degradação do PBAT não foram alteradas com a adição dos óleos. O comportamento mecânico observado após a adição dos óleos foi menos prejudicado pela adição do óleo de manjerição exótico. Para os filmes extrudados aditivados com OME 5% m/m, a adição do óleo diminuiu a temperatura de cristalização, retardou o processo de cristalização do PBAT e aumentou o grau de cristalinidade. O incremento na concentração do OME 1% m/m não alterou significativamente as propriedades mecânicas em relação ao PBAT puro, porém a concentração de OME 5% m/m tornou o filme menos resistente. A concentração do OME 5% m/m aumentou a opacidade do filme, porém o filme ainda pode ser considerado transparente. No ensaio de migração, o óleo de manjerição exótico presente nos filmes de PBAT migraram para todos os meios simulantes avaliados (ácido, alcoólico e neutro), sendo a migração mais intensa para os filmes com um maior percentual do óleo. No teste da embalagem no queijo muçarela, houve inibição do crescimento da *S. aureus* durante 6 dias de armazenamento em geladeira, confirmando a sua atividade antimicrobiana. Diante disso, aliando a biodegradabilidade do polímero e a capacidade antimicrobiana do óleo, pode-se sugerir que filmes

extrudados aditivados com óleo de manjerição exótico (OME) podem ser uma alternativa para aplicação desse material como embalagem ativa para queijo muçarela.

Palavras-chave: PBAT; óleo de manjerição exótico; óleo de manjerição verde; embalagem ativa.

ABSTRACT

Plastic materials have several advantages such as chemical and mechanical resistance, lightness, printability, low cost and can be used as food packaging. However, synthetic plastics are derived from nonrenewable sources such as petroleum and are mostly not biodegradable. Therefore, they are environmentally harmful and their use is restricted to prevent environmental disasters. The problems caused by the disposal of non-biodegradable materials have led many researchers to develop research on biodegradable materials with features that allow their use as commercial range packaging. In this context, the objective of this work was to produce biodegradable active packaging. For this, PBAT films were developed through casting with additives of exotic basil (OME) or green (OMV) oil and extrusion films with addition of OME. There was inhibition halo formation through disc diffusion test using both OME and OMV against *E. aerogenes*, *E. coli* and *S. aureus* bacteria. For films produced by casting, by exploratory differential calorimetry (DSC), OME changed the thermal characteristics of PBAT less than OMV and delayed the crystallization process, which favors extrusion processing, thus preventing the polymer to crystallize early and produce defective parts. By thermogravimetric analysis (TGA), the degradation temperatures of PBAT were not changed with the addition of oils. The mechanical behavior observed after the addition of oils was less affected by the addition of exotic basil oil. For the 5% w / w OME additive extruded films, the addition of the oil decreased the crystallization temperature, slowed the PBAT crystallization process and increased the degree of crystallinity. The increase in OME 1% w / w concentration did not significantly change the mechanical properties compared to pure PBAT, but the 5% w / w OME concentration made the film less resistant. The concentration of OME 5% w / w increased the opacity of the film, but the film can still be considered transparent. In the migration test, exotic basil oil present in PBAT films migrated to all simulated means (acid, alcoholic and neutral), and was the most intense migration to films with a higher percentage of oil. Through the packaging test on mozzarella cheese, *S. aureus* growth was inhibited during 6 days of storage in the refrigerator, thus confirming its antimicrobial activity. Given this, combining the biodegradability of the polymer and the antimicrobial capacity of the oil, we can suggest that exotic basil oil additive extruded films (OME) may be an alternative for use of this material as an active packaging for mozzarella cheese.

Keywords: PBAT; exotic basil oil; green basil oil; active packaging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura molecular do PBAT.	24
Figura 2 -	Estrutura química do Linalol, principal componente do óleo de manjerição verde (a); Estrutura química do Metil Cavicol, principal componente do óleo de manjerição exótico (b).	35
Figura 3 -	Fluxograma de preparação dos filmes por <i>casting</i> .	39
Figura 4 -	Metodologia do teste de disco-difusão em ágar.	41
Figura 5 -	Preparação de meio para acondicionamento em refrigerador.	46
Figura 6 -	Teste antimicrobiano do halo para os óleos de manjerição exótico (OME) e verde (OMV) em meios com (a) <i>Escherichia coli</i> , (b) <i>Enterobacter aerogenes</i> e (c) <i>Staphylococcus aureus</i> .	47
Figura 7 -	Espectros de FTIR para o (a) OME, (b) OMV e (c) PBAT.	49
Figura 8 -	(a) Filme de PBAT Puro, (b) Filme de PBAT com óleo de manjerição verde 1%, (c) Filme de PBAT com óleo de manjerição exótico 1%.	52
Figura 9 -	Gráfico de escores da PC1 x PC2 x PC3 para os filmes de PBAT com manjerição verde. P- filmes de PBAT puro; 1% - filmes de PBAT com 1% de óleo de manjerição verde; 5% - filmes de PBAT com 5% de óleo de manjerição verde; 9% - filmes de PBAT com 9% de óleo de manjerição verde.	53
Figura 10 -	Gráfico dos <i>loadings</i> para a primeira componente principal – PC1 para os filmes de PBAT aditivados com óleo de manjerição verde.	54
Figura 11 -	Gráfico de escores da PC1 x PC2 x PC3 para os filmes de PBAT com manjerição exótico. P- filmes de PBAT puro; 1% - filmes de PBAT com 1% de óleo de manjerição exótico; 5% - filmes de PBAT com 5% de óleo de manjerição exótico; 9% - filmes de PBAT com 9% de óleo de manjerição exótico.	55
Figura 12 -	Gráfico dos <i>loadings</i> para a primeira componente principal – PC1 para os filmes de PBAT aditivados com óleo de manjerição exótico.	56
Figura 13 -	Taxa de cristalização e cristalinidade relativa <i>versus</i> temperatura para os filmes de PBAT puro e PBAT com óleo de manjerição exótico (1, 5 e 9%).	57

Figura 14 - Taxa de cristalização e cristalinidade relativa <i>versus</i> temperatura para os filmes de PBAT puro e PBAT com óleo de manjerição verde (1, 5 e 9%).	58
Figura 15 - Curvas de TGA para os filmes de PBAT com óleo de manjerição verde.	59
Figura 16 - Curvas de TGA para os filmes de PBAT com óleo de manjerição exótico.	60
Figura 17 - Torque (a) e temperatura (b) <i>versus</i> tempo para amostras de PBAT e PBAT aditivado com óleo de manjerição exótico 1% m/m (PBATOME1%) e 5% m/m (PBATOME5%).	63
Figura 18 - Torques ajustados (Z^*) para as amostras de PBAT e PBAT aditivado com óleo de manjerição exótico 1% m/m (PBATOME1%) e 5% m/m (PBATOME5%) para a temperatura de 180 °C.	64
Figura 19 - Temperatura para o PBAT e PBAT aditivado com óleo de manjerição exótico durante os três minutos finais de processamento.	66
Figura 20 - Filmes de PBAT produzidos através da técnica de extrusão.	67
Figura 21 - Espectros de FTIR dos filmes de PBAT puro, de PBAT aditivados com óleo de manjerição exótico e do óleo essencial de manjerição exótico.	68
Figura 22 - Gráfico de escores PC1 x PC2 para os filmes de PBAT puro (OME0), PBAT aditivados com 1% m/m de óleo de manjerição exótico (OME1) e com 5% m/m de óleo de manjerição exótico (OME5).	69
Figura 23 - Gráfico dos <i>loadings</i> para as componentes principais – PC1 (a) e PC2 (b) - para os filmes de PBAT aditivados com óleo de manjerição exótico.	70
Figura 24 - Gráfico da cristalinidade relativa <i>versus</i> temperatura para as amostras de PBAT puro e PBAT aditivados com óleo de manjerição exótico ou verde em diferentes proporções.	72
Figura 25 - Gráfico da taxa de cristalização <i>versus</i> temperatura para as amostras de PBAT puro e PBAT aditivados com óleo de manjerição exótico ou verde em diferentes proporções.	73
Figura 26 - Gráfico da concentração do óleo de manjerição exótico (1% m/m) migrada para os meios ácido, alcoólico e neutro <i>versus</i> o tempo.	75
Figura 27 - Gráfico da concentração do óleo de manjerição exótico (5% m/m) migrada para os meios ácido, alcoólico e neutro <i>versus</i> o tempo.	75

Figura 28 - Porcentagem do crescimento microbiano em função dos dias de armazenamento para o filme de PBAT aditivado com 5% de OME.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Componentes dos óleos de manjerição exótico e verde e suas porcentagens.	35
Tabela 2 -	Diâmetro do halo para os micro-organismos estudados.	48
Tabela 3 -	Grupos funcionais característicos observados para o OME e OMV.	50
Tabela 4 -	Grupos funcionais característicos para o PBAT.	51
Tabela 5 -	Dados obtidos por meio do DSC para os filmes de PBAT puro e com adição de óleos.	56
Tabela 6 -	Efeito da concentração de óleo de manjerição exótico (OME) nas propriedades mecânicas dos filmes de PBAT.	61
Tabela 7 -	Efeito da concentração de óleo de manjerição exótico (OMV) nas propriedades mecânicas dos filmes de PBAT.	62
Tabela 8 -	Valores de temperatura média, torque ajustado médio, inclinação do torque ajustado médio e erro relativo ao torque ajustado médio para o PBAT e o PBAT aditivado com óleo de manjerição exótico em diferentes proporções.	65
Tabela 9 -	Propriedades mecânicas das amostras de PBAT puro e aditivados com óleo de manjerição exótico ou verde.	71
Tabela 10 -	Parâmetros térmicos das amostras de PBAT puro e PBAT aditivados com óleo de manjerição exótico em diferentes proporções.	72
Tabela 11 -	Opacidade aparente dos filmes de PBAT puro e dos filmes de PBAT aditivados com óleo de manjerição exótico ou verde em diferentes proporções.	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
A_{600}	absorbância a 600 nm
c	taxa de cristalização
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
E_0	calor latente de mudança de fase
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
J	fluxo de calor
J_0	linha de base virtual durante o evento de cristalização
m_s	massa da amostra
n	índice de pseudoplasticidade
NA	nano-alumina
OME	óleo de manjerição exótico
OMV	óleo de manjerição verde
Op	opacidade
PBAT	poli (butileno adipato-co-tereftalato)
PC	componente principal
PCA	análise de componentes principais
PEBD	polietileno de baixa densidade
PET	poli (etileno tereftalato)
PHB	polihidroxibutirato
PLA	poli (ácido láctico)
R_M	taxa de variação relativa da massa molar média ponderal
R_Z	taxa relativa de diminuição do torque
t_1	tempo inicial do evento
t_2	tempo final do evento
T	temperatura medida
$\bar{T}$	temperatura média
T_c	temperatura de cristalização
T_m	temperatura de fusão

T_0	temperatura de referência
UFMG	Universidade de Campina Grande
UV	ultravioleta
w_p	fração mássica
x	cristalinidade relativa
X_c	grau de cristalinidade
Z	torque produzido
Z^*	torque ajustado
$\bar{Z}^*$	torque ajustado médio
$-dZ^*/dt$	taxa de diminuição do torque
β	coeficiente que mede a sensibilidade da viscosidade com a temperatura
ΔH_c	entalpia de cristalização
ΔH_m	entalpia de fusão
ΔH_m°	calor latente de fusão
δ	espessura (mm)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TÉORICA	23
2.1	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	23
2.1.1	<i>Poli (adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT)</i>	24
2.2	EMBALAGENS DE ALIMENTOS	26
2.2.1	<i>Embalagens tradicionais</i>	26
2.2.2	<i>Embalagens ativas</i>	27
2.2.2.1	Embalagem ativa antimicrobiana	29
2.3	ADITIVOS	31
2.3.1	<i>Óleos essenciais</i>	31
2.3.1.1	Filmes poliméricos aditivados com óleos essenciais	32
2.3.1.2	Óleo essencial de manjerição	34
2.4	DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS DURANTE O PROCESSAMENTO	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	MATERIAIS	38
3.2	PREPARAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS	38
3.2.1	<i>Preparação dos filmes por casting</i>	38
3.2.2	<i>Preparação dos filmes poliméricos em extrusora</i>	40
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	40
3.3.1	<i>Teste de disco-difusão em Ágar</i>	40
3.3.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	42
3.3.2.1	<i>Análise por componentes principais (PCA)</i>	42
3.3.3	Opacidade Aparente	42
3.3.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	43
3.3.5	Análise termogravimétrica (TGA)	44
3.3.6	<i>Ensaio mecânico de tração</i>	44
3.3.7	Análise estatística	44
3.3.8	Ensaio de Migração	44

3.3.9	Atividade antimicrobiana das embalagens	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	47
4.1.1	<i>Teste de disco-difusão em ágar</i>	47
4.1.2	<i>Infravermelho médio</i>	48
4.2	RESULTADOS DOS FILMES PRODUZIDOS POR CASTING	48
4.2.1	<i>Filmes poliméricos</i>	48
4.2.2	<i>Análise por componentes principais (PCA)</i>	49
4.2.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	52
4.2.4	Análise termogravimétrica (TGA)	54
4.2.5	Ensaio mecânico de tração	56
4.3	RESULTADOS DOS FILMES PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO	59
4.3.1	Processamento das misturas	59
4.3.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	68
4.3.3	Opacidade Aparente	71
4.3.4	Propriedades Térmicas	72
4.3.5	Propriedades Mecânicas	74
4.3.6	Avaliação Da Migração Do Óleo Essencial	75
4.3.7	Atividade antimicrobiana dos filmes extrudados com 5% de OME no queijo muçarela	77
5	CONCLUSÕES	79
6	PERSPECTIVAS	81
	REFERÊNCIAS	82
	ANEXO A - ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DE ÓLEO DE MANJERICÃO VERDE FORNECIDO PELO FABRICANTE	90
	ANEXO B – ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DE ÓLEO DE MANJERICÃO EXÓTICO FORNECIDO PELO FABRICANTE	91
	ANEXO C – FICHA TÉCNICA DISPONIBILIZADA PELO FORNECEDOR	92

1 INTRODUÇÃO

As embalagens plásticas são obtidas a partir de polímeros sintéticos (termoplásticos), que têm como principal matéria-prima a nafta, derivada do óleo bruto e do gás natural provenientes do petróleo. O dinamismo na indústria da embalagem proporciona, constantemente, novas oportunidades para a indústria de alimentos, uma vez que, existem diferentes tipos de termoplásticos e uma grande variedade de aditivos que modificam a aplicabilidade desses materiais.

Dentre as várias pesquisas envolvendo embalagens de alimentos, destacam-se as embalagens ativas, onde a embalagem plástica desempenha outras funções, não sendo apenas uma barreira física entre o produto e o meio externo. As embalagens ativas envolvem o aproveitamento de possíveis interações para a manutenção do valor nutricional dos alimentos, extensão da vida útil de produtos acondicionados e promoção da segurança alimentar, com consequente melhoramento da qualidade e aceitação de produtos (AZEREDO, FARIA, AZEREDO, 2000; FABRIS, FREIRE, REYES, 2006; FERREIRA, 2012; AHMED et al., 2017).

Devido à necessidade de aprimoramento dessas embalagens para acondicionamento dos alimentos de forma segura, considerando também sua biodegradabilidade ao descartar no meio ambiente, pesquisas em novas embalagens é tema multidisciplinar que vem unindo esforços de várias áreas como petroquímica, biotecnologia, engenharias, alimentos, ciências de materiais e química (CARDOSO *et al.*, 2017; CASARIN *et al.*, 2013; DERVAL *et al.*, 2013; FABRIS, FREIRE, REYES, 2006; LEIMANN, 2008; SOUZA *et al.*, 2014).

Assim, essas pesquisas no desenvolvimento de uma nova embalagem buscam melhorar ou substituir as tradicionais, por embalagens que aumentem a estabilidade dos produtos alimentícios e atendam à demanda dos consumidores por produtos seguros, saudáveis, mais próximos ao natural e com menos conservantes e que também sejam biodegradáveis. Tecnologia de liberação controlada de uma substância bioativa, que faça parte da formulação dos polímeros termoplásticos, dando estabilidade ao produto pela interação direta com o alimento, visando melhorar algumas de suas características, passa a ser um grande desafio aos pesquisadores do mundo (BARBOSA-PEREIRA et al., 2014; COLÍN-CHAVES, SOTO-VALDEZ, PERALTA, 2014; GOUVÊA et al., 2015).

Alguns polímeros biodegradáveis são considerados promissores na formulação das embalagens de alimentos. Dentre eles, destaca-se o poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) que é o objeto de estudo deste trabalho.

Os filmes produzidos a partir de polímeros biodegradáveis precisam muitas vezes serem aditivados com produtos químicos, que podem migrar e interagir com o alimento, prejudicando não só a vida de prateleira do mesmo como também a saúde do consumidor. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo geral, desenvolver uma estratégia alternativa para reduzir o uso de aditivos químicos na indústria alimentícia e minimizar o impacto ambiental de polímeros convencionais tendo como alternativa a utilização de um polímero biodegradável para produção de embalagens ativas aditivadas com um composto natural (óleo essencial), que possui forte propriedade bactericida contra patógenos alimentares.

Os óleos essenciais escolhidos para se estudar neste trabalho foram o óleo essencial de manjerição exótico e verde, que segundo Baratta e colaboradores (1998) apresentam atividade antimicrobiana frente aos micro-organismos *Enterobacter aerogenes*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, entre outros, que são patógenos alimentares.

Sendo assim, neste estudo foi abordado dois modos de preparação de filmes ativos antimicrobianos: *casting* e extrusão. A primeira etapa da pesquisa está relacionada com a produção dos filmes por *casting*, aditivando-os com dois tipos de óleos de manjerição com composições distintas. Na segunda etapa, serão expostos os resultados dos filmes produzidos por extrusão utilizando o óleo de manjerição que apresentou composição e resultados satisfatórios na primeira etapa da pesquisa. Dentre os objetivos específicos desta pesquisa pode-se destacar:

1º etapa:

- Analisar a eficiência antimicrobiana dos óleos a partir do teste do disco-difusão em ágar;
- Desenvolver filmes por *casting* a base de PBAT com diferentes tipos de óleo essencial de manjerição (exótico e verde);
- Avaliar a influência da concentração (1%, 5% e 9% m/m) de óleo nas propriedades físicas, térmicas, químicas e mecânicas dos filmes;
- Analisar, por espectroscopia no Infravermelho e análise por componente principal (PCA), a interação do óleo na estrutura do polímero;

- Analisar o comportamento térmico dos filmes a partir do DSC e TGA;
- Analisar o comportamento mecânico dos filmes por ensaio de tração;
- Escolher qual o melhor óleo para a produção dos filmes por extrusão.

2º etapa:

- Preparar filmes por extrusão;
- Analisar, por espectroscopia no Infravermelho e análise por componente principal (PCA), a interação do óleo na estrutura do polímero;
- Analisar a opacidade dos filmes;
- Analisar o comportamento térmico dos filmes a partir do DSC;
- Analisar o comportamento mecânico dos filmes por ensaio de tração;
- Analisar a eficiência antimicrobiana do filme extrudado com 5% de óleo essencial de manjerição exótico em contato direto com queijo muçarela;
- Analisar a migração do óleo de manjerição em diferentes meios.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 POLÍMEROS BIODegradáveis

Os polímeros biodegradáveis são aqueles em que pelo menos uma etapa do seu processo de degradação ocorre através do metabolismo de organismo de ocorrência natural (bactérias, fungos e algas), sob condições adequadas de umidade, temperatura e disponibilidade ou não de oxigênio. A biodegradação leva a fragmentação ou desintegração dos plásticos a resíduos não tóxicos ao meio ambiente (CO_2 , CH_4 , componentes microbianos e outros produtos de baixa massa molar). Os polímeros biodegradáveis podem ser oriundos tanto de fontes renováveis como de fontes fósseis (RHIM; PARK; HA, 2013).

O ambiente final de descarte do polímero biodegradável e as características intrínsecas dos mesmos, tais como constituição química, ramificação, hidrofiliicidade, estereoquímica, massa molar, cristalinidade e área superficial podem gerar taxas de biodegradação totalmente diferentes. A sua biodegradabilidade pode ser afetada pela aditivção, pelo processamento ou a mistura com outro polímero (AZEVEDO *et al.*, 2016).

A capacidade de produção mundial de polímeros biodegradáveis em 2017 foi de 879.450 toneladas e espera-se que aumente para 1.085.800 toneladas em 2022. A maior parte desses polímeros, cerca de 58%, são destinadas para o setor de embalagens (EUROPIAN BIOPLASTICS, 2018).

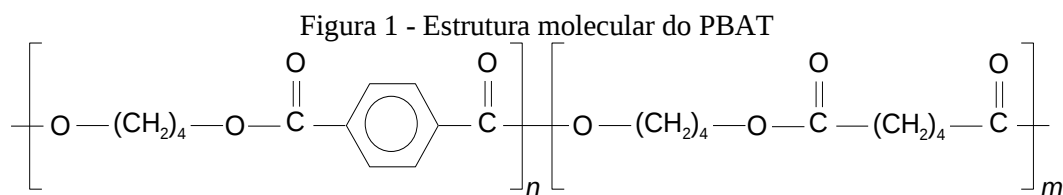
O processo de biodegradação acontece em duas etapas. A primeira corresponde à despolimerização da macromolécula, ou seja, as ligações dos polímeros são quebradas, resultando em sua fragmentação. Essa etapa ocorre fora do micro-organismo via enzimática. A segunda etapa ocorre no interior dos microorganismos e consiste na mineralização dos oligômeros, que são transformados em gases, como CO_2 , CH_4 , H_2 e N_2 , água, sais e novas biomassas. A biodegradação termina quando não existe mais resíduos que possam ser convertidos em gases e sais (AZEVEDO *et al.*, 2016).

Para que ocorra a biodegradação são necessários três elementos essenciais: micro-organismos, fatores ambientais favoráveis e substrato. A biodegradação pode ser avaliada pela determinação da perda de massa de materiais plásticos expostos a solos simulados e controlados,

ou ainda, pela medição da quantidade de CO₂ liberada, mais conhecida como teste de Sturm (AZEVEDO *et al.*, 2016).

2.1.1 Poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT)

O PBAT, de nome comercial Ecoflex®, é produzido pela BASF desde 1997. É um polímero biodegradável classificado como um copoliéster alifático-aromático (CARDOSO *et al.*, 2017; MUROI *et al.*, 2017; NUNES *et al.*, 2018). Este polímero é obtido a partir do butanodiol e dos ácidos adípico e tereftálico via polimerização por condensação (AZEVEDO *et al.*, 2016). Apresenta excelentes propriedades e ampla aplicação quando misturado a outros materiais biodegradáveis, tais como poli (ácido láctico) (PLA), amido de milho e de batata (YAMAMOTO *et al.*, 2005). A Figura 1 mostra a estrutura molecular deste polímero.



Fonte: Costa *et al.*, 2015

As propriedades mecânicas e as características de processamento do PBAT são comparáveis com as do polietileno de baixa densidade (PEBD), sendo possível utilizar os mesmos equipamentos de fabricação de filmes de polietileno (COSTA *et al.*, 2015). Os filmes de PBAT são flexíveis e resistentes à ruptura (YAMAMOTO *et al.*, 2005). Segundo Witt *et al.* (2001) este copoliéster supera as desvantagens observadas em outros materiais alifáticos, pois combina boas propriedades mecânicas com biodegradabilidade.

O PBAT apresenta alta permeabilidade ao vapor de água, o que predestina seu uso em embalagens de frutas e vegetais, nas quais ajuda a evitar o crescimento de fungos. Suas propriedades de barreira e, sobretudo, sua biodegradabilidade, devem ser levadas em consideração na determinação das suas possibilidades de uso, principalmente em aplicações onde é benéfico dispor de um plástico biodegradável, resistente ao rasgamento, à prova de água, resistente à perfuração, capaz de receber impressão e permeável ao vapor de água. Ele pode ser usado na

confeção de sacolas plásticas que após o uso poderão servir como sacos de lixo para rejeitos orgânicos; para filmes para agricultura e embalagens para alimentos que podem ser colocadas em recipientes para rejeitos orgânicos juntamente com restos de comida (REIMER, KUNKEL, PHILIPP, 2010).

Além das propriedades citadas acima, o PBAT apresenta uma boa compatibilidade com amido, celulose, lignina, PLA e PHB, o que possibilita misturas que, por um lado, são completamente biodegradáveis e, por outro, contêm uma alta proporção de recursos renováveis. Por esses motivos, o PBAT tem sido utilizado na preparação de diversas blendas poliméricas e/ou compósitos (AZEVEDO *et al.*, 2016; JIANG, WOLCOTT, ZHANG, 2006; REIMER, KUNKEL, PHILIPP, 2010; WANG, RHIM, HONG, 2016).

Wang, Rhim & Hong (2016) prepararam blendas poliméricas do ácido láctico (PLA) com o PBAT, e os resultados indicaram que o PLA é altamente compatível com o PBAT por formar filmes homogêneos. A flexibilidade dos filmes de PLA aumentou significativamente com a mistura com o PBAT (mesmo em pequenas quantidades), sem, portanto, diminuir suas propriedades mecânicas. Os filmes de PLA/PBAT apresentaram alto potencial para serem usados como filmes de embalagens ultravioleta (UV) ou *antifogging*.

Jiang, Wolcott & Zhang (2006) também estudaram blendas de PLA/PBAT e observaram que a elasticidade e a viscosidade aumentaram com a concentração de PBAT. O PBAT acelerou a taxa de cristalização do PLA, sem afetar, contudo, o grau de cristalinidade final. Com o aumento na concentração de PBAT, a blenda apresentou menores valores para a tensão e para o módulo de elasticidade, entretanto, aumentou drasticamente a deformação e a dureza. O PLA puro apresentou fraturas mais frágeis do que as blendas.

Savadekar, Kadam & Mhaske (2015) prepararam compósitos de PBAT com nano-alumina (NA), como consequência, a deformação na ruptura e a cristalinidade diminuíram, enquanto que a tensão e o módulo de elasticidade não foram afetados. Houve uma diminuição significativa na permeabilidade ao vapor d'água e na permeabilidade ao oxigênio. A entalpia de fusão e a viscosidade do PBAT também diminuíram com o aumento da concentração de NA. O material obtido apresentou potencial para ser utilizado como embalagem de produtos alimentícios ou farmacêuticos.

Azevedo e colaboradores (2016), baseados na ideia de que os polímeros biodegradáveis podem ser utilizados como matriz polimérica na obtenção de compósitos com fibras naturais a fim

de obter melhorias nas propriedades térmicas e mecânicas dos mesmos, sem afetar, no entanto, a sua biodegradabilidade. Eles prepararam compósitos de PBAT/amido com casca de arroz e concluíram que o ataque dos microorganismos ocorre preferencialmente na matriz polimérica e, portanto, a casca de arroz não afetou a biodegradação da blenda PBAT/amido.

O PBAT pode ser degradado por inúmeros microorganismos, porém TAN *et al.* (2008) observaram que após 21 dias ocorreu apenas uma degradação parcial do polímero, com poucos sinais visíveis de degradação. Contudo, a partir de técnicas cromatográficas, intermediários da degradação foram identificados e pode-se concluir que os micro-organismos hidrolisam, preferencialmente, as ligações éster nos terminais das cadeias poliméricas.

Além de biodegradável, o PBAT é um polímero compostável e pode ser processado em equipamentos de processamento de polímeros convencionais e é razoavelmente estável sob as condições de processamento. Ademais, apresenta propriedades de barreira interessantes para ser utilizado como matéria-prima para embalagens de alimentos (COSTA *et al.*, 2015).

2.2 EMBALAGENS DE ALIMENTOS

As embalagens de alimentos são importantes porque mantêm a qualidade do produto, previne a perda nutricional, facilita no transporte, permite uma maior segurança no armazenamento e é uma forma de divulgar e dar informações importantes sobre o produto. Além dessas características, as embalagens devem ter a capacidade de suportar choques, compressão, gases, luz, temperatura, micro-organismos e poeira. Existem diversos tipos de embalagens, dentre elas pode-se destacar as embalagens tradicionais e as embalagens ativas.

2.2.1 *Embalagens tradicionais*

As embalagens de alimentos tradicionais são inertes e protegem o alimento contra o meio externo. Ela simplesmente protege o alimento durante o processo de distribuição, transporte e armazenamento. Uma embalagem eficiente ajudará na preservação e extensão do tempo de prateleira do produto embalado. Além disso, servirá de barreira física contra agentes microbianos, físico-químicos e físicos.

2.2.2 Embalagens ativas

As embalagens ativas proporcionam uma interação maior com o alimento, pois além de proteger, interage positivamente com o produto (MUPPALLA *et al.*, 2014; AZEREDO, FARIA, AZEREDO, 2000). Esse tipo de embalagem acumula funções adicionais, como absorção de compostos, que são responsáveis pela deterioração do alimento e liberação de compostos responsáveis por aumentar a vida de prateleira (AZEREDO, FARIA, AZEREDO, 2000).

A preocupação com o aumento das doenças transmitidas por alimentos em muitas partes do mundo nas últimas décadas em todas as faixas etárias despertou o interesse de muitos pesquisadores para o desenvolvimento de uma nova tecnologia. As embalagens ativas surgiram, portanto, como resposta as exigências do consumidor por produtos alimentícios cada vez mais seguros, saudáveis e de melhor qualidade. Para isso, vários componentes têm sido adicionados as embalagens tradicionais, como agentes antimicrobianos e antioxidantes, captadores de O₂, emissores/absorvedores de CO₂, agentes flavorizantes, entre outros (AHMED *et al.*, 2017).

As embalagens ativas foram desenvolvidas com o objetivo de retardar ou inibir o crescimento microbiano, a deterioração enzimática e oxidativa, minimizar a contaminação, perda de massa e assegurar a cor e a integridade dos produtos durante a etapa de armazenamento.

A embalagem ativa libera substâncias para os alimentos ou para o ambiente que os envolve, ou ainda, absorve produtos químicos que estão dentro da embalagem. O ambiente interno da embalagem pode ser alterado pela incorporação de substâncias ativas na embalagem via cápsulas ou diretamente no material da embalagem, e permite mecanismos como processos de evaporação e absorção para impedir a proliferação microbiana e outros processos de degradação. A qualidade dos produtos alimentícios embalados ativamente no momento do consumo são muito melhores do que os mesmos alimentos conservados convencionalmente.

No âmbito das embalagens ativas, diversos polímeros já foram utilizados com diferentes aditivos. Moura, Mattoso & Zucolotto (2012) estudaram a adição de nanopartículas de prata em filmes de hidroxipropil metilcelulose, um derivado da celulose, com a finalidade de melhorar as propriedades bactericidas ou bacteriostáticas dos nanocompósitos. Esse estudo sugere que os nanocompósitos estudados são promissores para a aplicação em embalagens ativas de alimentos, devido à melhora nas propriedades mecânicas e inibição de algumas bactérias como *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

Pedro e colaboradores (2012) investigaram o potencial do hidróxido de cálcio nanoestruturado para ser utilizado como sequestrador de CO₂ em embalagens ativas, visando maior preservação dos alimentos e manutenção da integridade física das embalagens. Esses autores chegaram à conclusão de que essas nanopartículas apresentaram elevada estabilidade térmica e podem ser incorporadas ao processamento de embalagens de alimentos.

Ferreira (2012) investigou a atuação de filmes com base de polietileno linear de baixa densidade, aditivados com cerca de 5% m/m de compostos orgânicos com atividade antimicrobiana, a saber: sorbato de potássio, acetato de sódio, citrato de sódio, benzoato de sódio e timol. Os filmes foram produzidos pela técnica de extrusão para filme tubular e foi observado que os filmes com timol e citrato de sódio não apresentaram resultados desejados devido à instabilidade térmica. Para os filmes com acetato de sódio, o processamento apresentou bastante dificuldades, devido à elevada quantidade de bolhas formadas, ocorrendo furos no balão, impedindo, conseqüentemente, a formação do mesmo. Os filmes contendo sorbato de potássio ou benzoato de sódio apresentaram baixa atividade microbiana contra fungos e bactérias de pão e queijo.

Estudos também foram realizados com filmes de base celulósica incorporados com ácido sórbico, os quais foram avaliados em relação à conservação da manteiga. Foi constatado que o filme com ácido sórbico apresentou maior resistência e alongamento quando comparado ao filme puro, além de mostrar eficiência na redução de fungos filamentosos e leveduras em manteiga (MORAES *et al.*, 2007). Seguindo uma linha de estudo semelhante, Moraes e colaboradores (2011) estudaram o efeito de filmes aromatizados de base celulósica com ácido sórbico para aplicação em massa de pastel, resultando em filmes com atividade antimicrobiana *in vitro* e no alimento. Adicionalmente, os filmes apresentaram maior maleabilidade, favorecendo a aplicação como material de embalagem.

Filmes de blenda polimérica de amido com poli(butileno adipato co-tereftalato) tendo como aditivos o ácido sórbico ou o sorbato de potássio foram estudados como possível alternativa para embalagem de massas frescas. Como resultado dessa pesquisa, foi observado que os filmes apresentaram propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água adequadas para esse tipo de embalagem, além de conferirem um bom controle do desenvolvimento de micro-organismos (ANDRADE-MOLINA, 2012).

2.2.2.1 Embalagem ativa antimicrobiana

A maioria dos alimentos apresentam um meio adequado para o desenvolvimento de uma gama de micro-organismos. A contaminação por esses organismos leva à descoloração, ao desenvolvimento de sabores estranhos e a mudanças na textura, o que consequentemente minimiza o prazo de validade e aumenta o risco de doenças transmitidas por alimentos (BIJI, RAVISHANKAR, MOHAN, 2015; FRATIANNI *et al.*, 2010).

Essas reações levam ao acúmulo de compostos prejudiciais, e descoloração (melanose) causada pela polimerização de fenóis em pigmentos escuros insolúveis (melaninas), subsequentemente os alimentos perdem sua qualidade (NIRMAL, BENJAKUL, 2011).

A aplicação de embalagens antimicrobianas está envolvida na segurança microbiana dos alimentos. Esse tipo de embalagem reduz a fase de crescimento e prolonga a fase de defasagem dos micro-organismos com o objetivo de melhorar a segurança e a qualidade dos alimentos, além de estender o prazo de validade (JAYASENA, JO, 2013).

Muitos agentes antimicrobianos, isto é, sulfitos, nitritos, dióxido de cloro, CO₂, ácidos orgânicos, antibióticos, bacteriocinas, etc., têm sido investigados no retardamento da deterioração microbiana em produtos alimentícios (SUPPAKUL *et al.*, 2003; ZHAO, LIAN, YUE, 2013). Além desses, tem-se também, os agentes antimicrobianos naturais obtidos a partir de fontes vegetais como cravo, canela, tomilho, orégano, alecrim, alho, entre outros, que oferecem grande potencial para ser usado em embalagens de produtos alimentícios (FENG, FU, YANG, 2017; FENG *et al.*, 2017; HOSSEINI *et al.*, 2015; SELMI, SADOK, 2008; YANG *et al.*, 2014, 2016; ZAKIPOUR; DIVBAND, 2012).

Da mesma forma, outros agentes antimicrobianos naturais são obtidos a partir de substâncias produzidas a partir de ações bacterianas e fúngicas, como natamicina, pediocina, polipeptídeos nisina e várias bacteriocinas. Atualmente, tecnologias de barreira são usadas na indústria de carnes para melhorar o desempenho da embalagem e a qualidade sensorial dos alimentos (ARVANITOYANNIS, STRATAKOS, 2012; FRATIANNI *et al.*, 2010; JAYASENA, JO, 2013; MULLA *et al.*, 2017).

Os agentes antimicrobianos podem ser incorporados, revestidos, imobilizados ou modificados superficialmente nos materiais de embalagem (COMA, 2008; COOKSEY, 2001; SUPPAKUL *et al.*, 2003). A incorporação direta de agentes antimicrobianos nos filmes de embalagem é mais útil na obtenção de atividades antimicrobianas. Os aditivos antimicrobianos são

geralmente de dois tipos: termicamente estáveis e sensíveis ao calor. Os agentes antimicrobianos termicamente estáveis, isto é, zeólitas substituídas com triclosano e prata, podem ser incorporados por coextrusão, extrusão ou moldagem por injeção nos materiais de embalagem (COOKSEY, 2001; QUINTAVALLA, VICINI, 2002). No entanto, agentes antimicrobianos sensíveis ao calor, tais como enzimas, podem ser adicionados por *casting*, que é um método não térmico para manter a propriedade antimicrobiana das películas de embalagem (APPENDINI, HOTCHKISS, 2002).

Além disso, esses agentes antimicrobianos podem ser adicionados na forma de filmes multicamadas para realizar a liberação controlada na superfície do alimento. A camada de matriz contém os componentes ativos, enquanto a camada de barreira interrompe a migração dos componentes ativos para o exterior da embalagem e a camada interna controla a difusão dos agentes antimicrobianos (APPENDINI, HOTCHKISS, 2002; ONAIZI, LEONG, 2011). O processo de difusão das substâncias ativas na estrutura multicamadas é um fenômeno mais complexo do que a difusão em soluções (ONAIZI, LEONG, 2011).

Da mesma forma, o revestimento de filmes com vários agentes antimicrobianos fornece atividades antimicrobianas eficazes. Esses agentes na matriz podem ser liberados na superfície do alimento através da migração para o alimento (componentes não voláteis) através da difusão ou por evaporação (componentes voláteis) (AHMED *et al.*, 2017).

Dannenberg e colaboradores (2017) produziram filmes ativos de acetato de celulose incorporados com óleo essencial de pimenta rosa (2, 4 e 6%). Os filmes obtidos foram ativos contra *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella Typhimurium* e *Staphylococcus aureus* em diferentes meios. Os testes *in situ* demonstraram que a afinidade entre as moléculas apolares do óleo essencial e os componentes lipídicos do queijo permite que o óleo essencial incorporado ao polímero migre para o alimento, indicando características favoráveis para seu uso como embalagem ativa pelo contato direto.

Zhou e colaboradores (2012) desenvolveram filmes de polivinil acetato (PVA) e poli (ácido láctico) (PLA) incorporados com agentes antimicrobianos naturais microencapsulados (óleo essencial de cravo, canela, anis estrelado ou orégano). O agente antimicrobiano lentamente é liberado da microcápsula, migra para o filme e finalmente atinge a superfície do alimento provocando o efeito antimicrobiano.

2.3 ADITIVOS

Os aditivos são substâncias adicionadas aos polímeros em pequenas quantidades para alterar a propriedade do material e/ou atribuir estabilidade ao material durante o processamento. De um modo geral, devem ser eficientes em sua função, estáveis nas condições de processamento, ter fácil dispersão, serem atóxicos e de baixo custo. Existem diversos tipos de aditivos, tais como: plastificantes, estabilizantes, cargas, antiestáticos, nucleantes, lubrificantes, pigmentos, espumantes, retardantes de chama e modificadores de impacto (RABELLO, 2000).

Espera-se que o uso de materiais comestíveis ou biodegradáveis, extratos vegetais e nanomateriais substitua os aditivos sintéticos (AHMED *et al.*, 2017). Estes compostos ativos fornecem propriedades antioxidantes e/ou antimicrobianas para embalagens, sendo uma alternativa para as embalagens sintéticas existentes. Porém, a incorporação de compostos bioativos numa matriz polimérica pode afetar as propriedades morfológica, térmica, mecânica e de barreira dos filmes (ARMENTANO *et al.*, 2015).

2.3.1 Óleos essenciais

Os óleos essenciais são líquidos voláteis aromáticos naturais que possuem forte atividade antimicrobiana contra patógenos de origem alimentar e podem ser utilizados na indústria de alimentos até um certo limite, pois podem alterar a propriedade sensorial original dos produtos alimentícios (WEN *et al.*, 2016). Além disso, possuem atividade antioxidante e podem ser usados como conservantes de alimentos (BAJ, BARYLUK, SIENIAWSKA, 2018). São extraídos de diversas partes das plantas, como flores, sementes, caules, folhas, cascas e botões. A composição e as propriedades físico-químicas dos óleos essenciais são influenciadas pelas espécies, parte das plantas usadas, origem geográfica, tempo de colheita, estágio de desenvolvimento, idade das plantas e método de extração (RIBEIRO-SANTOS *et al.*, 2018).

Há um crescente interesse no uso de antioxidantes e antimicrobianos naturais para conservação dos alimentos, para inibição do crescimento de patógenos e extensão da vida de prateleira dos produtos alimentícios, visto que o uso de conservantes sintéticos pode causar problemas potenciais de saúde. Estes compostos naturais podem ser adicionados diretamente ao alimento ou podem ser incorporados as embalagens (RIBEIRO-SANTOS *et al.*, 2018).

Os óleos essenciais são uma mistura complexa de 20 a 60 componentes em diferentes concentrações. Eles têm várias aplicações na área de saúde, agricultura e nas indústrias de cosméticos e alimentos, pois apresentam atividades antibacteriana, antiviral, antimutagênica, antioxidante, antiinflamatória, entre outras. Os efeitos antimicrobianos dos óleos essenciais podem ser atribuídos principalmente ao componente majoritário, mas este fenômeno também pode ser associado a um efeito sinérgico ou antagônico com os componentes minoritários existentes no óleo (GRANDE-TOVAR *et al.*, 2018).

Segundo Atarés & Chiralt (2016), os óleos essenciais representam um ingrediente interessante para embalagens biodegradáveis de alimentos, principalmente devido a sua origem natural e suas propriedades funcionais, como atividade antimicrobiana e antioxidante, permitindo obter materiais ativos com o intuito de estender a vida de prateleira e adicionar valor ao produto. Entretanto, a sua inclusão nos filmes comestíveis/biodegradáveis para embalagens de alimentos pode impactar várias propriedades do sistema, como as microestruturais, físicas (tensão, óptica, barreira), antioxidante e antimicrobiana.

A incorporação de óleos essenciais afeta a continuidade da matriz polimérica, acarretando mudanças físicas que dependem da interação entre o polímero e os componentes do óleo. Geralmente a estrutura do filme é enfraquecida pela adição do óleo, enquanto as propriedades de barreira ao vapor d'água são melhoradas e a transparência é reduzida. Os óleos essenciais podem fornecer aos filmes propriedades antimicrobianas e antioxidantes. A composição do óleo e as interações específicas com o polímero determinam sua eficácia como ingrediente ativo (ATARÉS, CHIRALT, 2016).

2.3.1.1 Filmes poliméricos aditivados com óleos essenciais

Chen & Liu (2016) desenvolveram filmes de sulfato de celulose incorporados com β -ciclodextrina e óleo essencial de mostarda. A adição do óleo de mostarda aumentou o alongamento do filme, reduziu a força de tensão, o módulo de elasticidade e a solubilidade em água, mas não afetou significativamente a permeabilidade ao vapor d'água do filme. Além disso, os filmes com óleo de mostarda apresentaram ótima atividade antimicrobiana contra *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, e menor para *Bacillus subtilis* e *Aspergillus niger*. Os filmes incorporados com β -ciclodextrina reduziram a perda do óleo de mostarda na preparação e na preservação dos filmes.

Muriel-Galet e colaboradores (2015) estudaram a liberação dos principais componentes ativos dos filmes de álcool vinil etileno incorporados com extrato de chá verde e óleo essencial de orégano em três meios simulantes de alimento, 3% de ácido acético, 10% de etanol e 50% de etanol. Eles observaram que a cinética de liberação depende da afinidade entre os agentes ativos e os meios simulantes. Em geral, a difusão mais rápida foi obtida quando os filmes foram expostos a 50% de etanol e este efeito foi concorrente com a melhor eficiência antioxidante. Os filmes também apresentaram inibição ao crescimento microbiano em meio líquido e na fase vapor, os micro-organismos testados foram *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes* e *Penicillium expansum*. Estes resultados demonstraram que os filmes desenvolvidos apresentaram forte potencial de uso como embalagens ativas.

Bonilla e colaboradores (2018) incorporaram eugenol e óleo essencial de gengibre em diferentes formulações de filmes de gelatina/quitosana a fim de produzir filmes ativos para serem utilizados como embalagens de alimentos. Os filmes produzidos apresentaram melhores propriedades de barreira à luz ultravioleta, fornecendo uma vantagem como um mecanismo contra a deterioração do alimento por reações de oxidação. Os filmes com os agentes antioxidantes foram mais opacos e tiveram uma coloração amarelada mais forte. As propriedades mecânicas foram afetadas pelos agentes antioxidantes, mostrando um efeito plastificante que melhorou o alongamento na ruptura. Além disso, os filmes com os agentes antioxidantes foram mais resistentes. A adição do eugenol ou do óleo essencial de gengibre aumentou a rugosidade dos filmes, não modificou a permeabilidade ao vapor d'água e apresentou um efeito antioxidante notável nos filmes. Estes resultados mostraram que os filmes com os agentes antioxidantes tiveram suas propriedades físicas melhoradas.

Cardoso e colaboradores (2017) desenvolveram filmes biodegradáveis antimicrobianos compostos de PBAT e óleo essencial de orégano por extrusão para embalagens de filés de peixes. A incorporação do óleo essencial de orégano não afetou as propriedades térmicas do polímero, porém prejudicou suas propriedades mecânicas, como a resistência a tração, o alongamento na ruptura e o módulo de elasticidade. Os filmes demonstraram eficácia na redução de coliformes totais, *Staphylococcus aureus* e micro-organismos psicrótróficos. Quanto maior a concentração de óleo essencial de orégano, maior foi a permeabilidade ao vapor d'água e mais forte a atividade antioxidante. Em suma, os filmes produzidos foram eficientes no controle de crescimento

microbiano nos filés de peixe e as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira foram adequadas à aplicação como embalagem de alimentos.

Neste contexto, o presente trabalho incorporou o óleo de manjerição exótico ou verde em filmes de PBAT, a fim de desenvolver um material polimérico biodegradável com potencial para ser utilizado como embalagem ativa de alimentos. Além disso, avaliou-se o efeito da adição do óleo nas principais propriedades dos filmes.

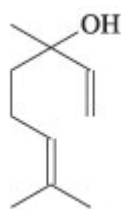
2.3.1.2 Óleo essencial de manjerição

O manjerição é uma das ervas aromáticas de grande importância econômica, já que possui enorme variedade de utilização, tanto *in natura* quanto para processamento industrial, sendo, portanto, o óleo retirado a partir dessa planta um insumo essencial para várias indústrias, tais quais as de cosmético e condimentos (CARVALHO FILHO *et al.*, 2006).

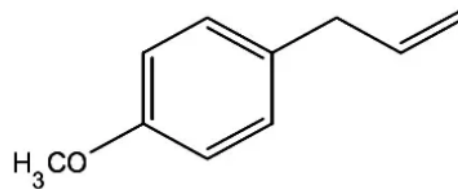
Os óleos extraídos do manjerição (*Ocimum basilicum* L.) podem receber diferentes denominações dependendo do teor de cada componente em sua composição, o que faz com que existam variedades tais como o óleo de manjerição verde, óleo de manjerição exótico, óleo de manjerição anis e vários outros. Ambos, no entanto, apesar das diferenças de composição, apresentam atividade antimicrobiana, impedindo a formação ou o crescimento de colônias de *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* e *Enterobacter aerogenes* (SILVA, 2004).

A Figura 2 mostra os dois principais componentes de duas variedades de óleos de manjerição. Para o óleo de manjerição verde, o linalol é o componente majoritário, enquanto que para o de manjerição exótico, quem faz este papel é o metil cavicol, sendo o linalol o segundo mais importante componente deste óleo.

Figura 2 - Estrutura química do Linalol, principal componente do óleo de manjerição verde (a); Estrutura química do Metil Cavicol, principal componente do óleo de manjerição exótico (b).



(a)



(b)

Fonte: Rosado et al., 2011 e Tadtong et al., 2009

A Tabela 1 mostra os principais componentes das duas variedades de óleo de manjerição e suas respectivas porcentagens na composição do produto, segundo análise de cromatografia gasosa de alta resolução disponível no site da Laszlo (Anexo A e B).

Tabela 1- Componentes dos óleos de manjerição exótico e verde e suas porcentagens.

Componentes	Óleo de Manjerição Exótico	Óleo de Manjerição Verde
Linalol	21,4%	55,2%
Metil cavicol	74,6%	-
1,8 Cineol	0,2%	8,8%
Eugenol	-	3,2%
Cadineno	-	2,9%
Muurolol	-	2,9%
Bergamoteno	0,6%	7,0%
Cariofileno	0,5%	0,4%
Germacreno d	0,2%	2,2%
α -pineno	-	0,4%
β -pineno	-	1,1%
Mirceno	-	0,7%
Trans-ocimeno	-	0,6%
Terpinen-4-ol	-	0,9%

2.4 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS DURANTE O PROCESSAMENTO

A degradação de polímeros pode ser atribuída essencialmente à formação de radicais macromoleculares, devido à ação de algum fator externo, como temperatura, estresse mecânico, radiação, entre outros. Os radicais formados reagem com as macromoléculas do polímero e com o oxigênio. As espécies oxigenadas instáveis formadas evoluem para a formação de macromoléculas estáveis com grupos oxigenados e dão origem a estruturas moleculares com massas moleculares diferentes, com ramificações, entre outros. Na maioria dos casos, o polímero degradado perde massa molecular, podendo também apresentar ramificações, ou ainda pode ocorrer à formação de ligações cruzadas (LA MANTIA, *et al.*, 2017).

Compostos e blendas termoplásticas biodegradáveis são particularmente propensas a sofrer degradação térmica ou térmica-oxidativa durante o processamento, manifestada através da diminuição da massa molar, que pode afetar significativamente as propriedades finais dos produtos (ALMEIDA *et al.*, 2016).

A degradação térmica pode ser definida como o processo que um polímero sofre, em atmosfera inerte, por causa da ação do calor. Os efeitos podem variar de polímero para polímero, pois depende de sua estrutura química. Em geral, o estresse térmico resulta na decomposição do polímero. Quando o processo também envolve o estresse mecânico, como é o caso do processamento, tem-se uma degradação termomecânica (LA MANTIA, *et al.*, 2017).

Com um intuito de mitigar os efeitos da degradação do polímero durante o processamento, muitos pesquisadores têm incorporado aditivos que atuem como extensores de cadeia, ou ainda, preparado blendas poliméricas ou compósitos.

Nunes e colaboradores (2018) observaram que as propriedades mecânicas do PBAT foram afetadas pela temperatura de processamento, deixando-as mais baixas, principalmente quando processado a 190 °C. Porém, a adição da fibra de babaçu a blenda de PBAT/amido aumentou o módulo de elasticidade e diminuiu a tensão e a deformação na ruptura em todas as temperaturas de processamento investigadas (150, 170 e 190°C).

Embora o PBAT seja razoavelmente estável, ele degrada nas temperaturas de processamento (140-230 °C) pela hidrólise das ligações éster ou pelo calor, mesmo na ausência de água. Como resultado, há uma diminuição da massa molar média após o processamento. Para compensar esse efeito, Costa e colaboradores (2015) utilizaram extensores de cadeias (Joncryl),

como aditivos, pois eles ligam os fragmentos macromoleculares diferentes, estendendo a cadeia polimérica e aumentando a massa molar média do polímero. Porém, os extensores de cadeia não evitam a degradação do polímero.

Duarte e colaboradores (2016) fizeram um trabalho semelhante ao de Costa e colaboradores (2015), eles adicionaram extensores de cadeia (Joncryn) ao poli(etileno tereftalato) (PET) com o objetivo de compensar os efeitos causados pela degradação do polímero durante o processamento e reproprocessamento, visto que o PET é um polímero reciclável. Sem a adição do extensor de cadeia, ao ser reproprocessado o PET sofre degradação química, mecânica, térmica e oxidativa, que reduzem sua massa molar e, conseqüentemente, sua viscosidade e propriedades mecânicas.

Marinho e colaboradores (2017) aditivaram blendas de PBAT/amido termoplástico com Joncryn, um extensor de cadeia, e conseguiram reverter parcialmente o efeito da degradação da blenda durante o processamento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para o desenvolvimento da pesquisa, foram utilizados os seguintes materiais:

- Polímero PBAT – Adquirido pela empresa BASF, de nome comercial ECOFLEX® F BLEND C1200. Os dados abaixo foram fornecidos pela BASF e sua ficha completa encontra-se no ANEXO C:
 - ✓ Material na forma de pellets;
 - ✓ Intervalo de fusão entre 100 e 120 °C;
 - ✓ Decomposição térmica > 280 °C;
 - ✓ Densidade: 0,8 – 1,4 g/cm³.
- Óleo essencial de manjerição exótico e verde produzidos pela Laszlo. Nome científico: *Ocimum basilicum* L.
- Clorofórmio PA da marca Vetec.

3.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS

Os filmes foram produzidos por duas metodologias:

1. Preparação dos filmes por *casting*;
2. Preparação dos filmes utilizando extrusora monorosca .

O item 3.2.1 descreverá o procedimento aplicado para cada técnica utilizada.

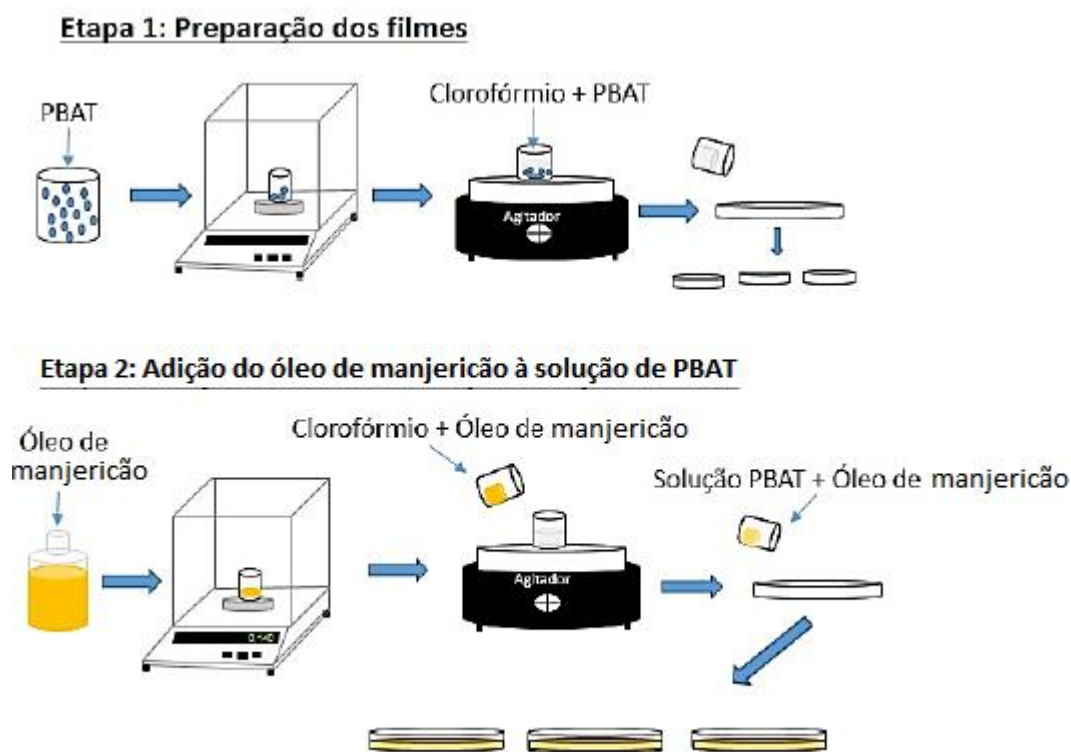
3.2.1 Preparação dos filmes por casting

Para a preparação dos filmes puros (sem adição de óleo), foi utilizado 1,3 g de PBAT, que foi, então, dissolvido em 50 mL de clorofórmio em um béquer de 250 mL. Esta solução foi agitada durante um período de 2 horas em agitador magnético sem aquecimento. Em seguida, após a completa homogeneização da mistura, a solução foi vertida em placa de petri (20 cm de diâmetro), ficando em repouso para a secagem dos filmes a temperatura ambiente (aproximadamente 30 °C).

Para a fabricação dos filmes aditivados com óleo, foi utilizado um processo semelhante ao anterior, sendo 1,3 g a massa total do filme a ser fabricado (PBAT + óleo de manjerição), variando o percentual de cada um dos óleos na mistura (1; 5 e 9% m/m). A solução de PBAT em clorofórmio foi agitada por 1 hora em agitador magnético sem aquecimento. Em seguida foi adicionado o óleo, deixando a solução em agitação por mais uma hora. A solução resultante foi vertida em placa de petri (20 cm de diâmetro), ficando em repouso para a secagem dos filmes a temperatura ambiente (aproximadamente 30 °C).

Na Figura 3 está ilustrado o passo a passo empregado para a formulação de todos os filmes produzidos por *casting*.

Figura 3 - Fluxograma de preparação dos filmes por *casting*



Fonte: Adaptado de Andrade, M. F. (2018)

3.2.2 Preparação dos filmes poliméricos em extrusora

Preliminarmente, o PBAT puro e o PBAT aditivado com óleo de manjerição exótico, nas proporções de 1 e 5% foram processados em um misturador interno Rheomix 3000, com câmara de volume de 310 cm³, acoplado a um reômetro de torque System 90 da Haake-Buchler, operando a 180°C com rotores contrarrotacionais do tipo roller, a 60 rpm durante 10 min e fator de preenchimento de 70%.

O processo de mistura foi realizado no Laboratório de Processamento de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/PB.

As diferentes amostras processadas no misturador interno foram granuladas em um moinho de facas e, em seguida, processadas em uma extrusora monorosca de bancada Lab-16 Chill roll AX PLÁSTICOS, equipada com matriz plana, de modo a serem obtidos os filmes poliméricos. O equipamento operou com perfil de temperatura das três zonas de aquecimento de 180°C; velocidade de extrusão de 45 rpm; velocidade dos puxadores (rolos) de 26 rpm utilizando a rosca padrão (sem elementos de mistura).

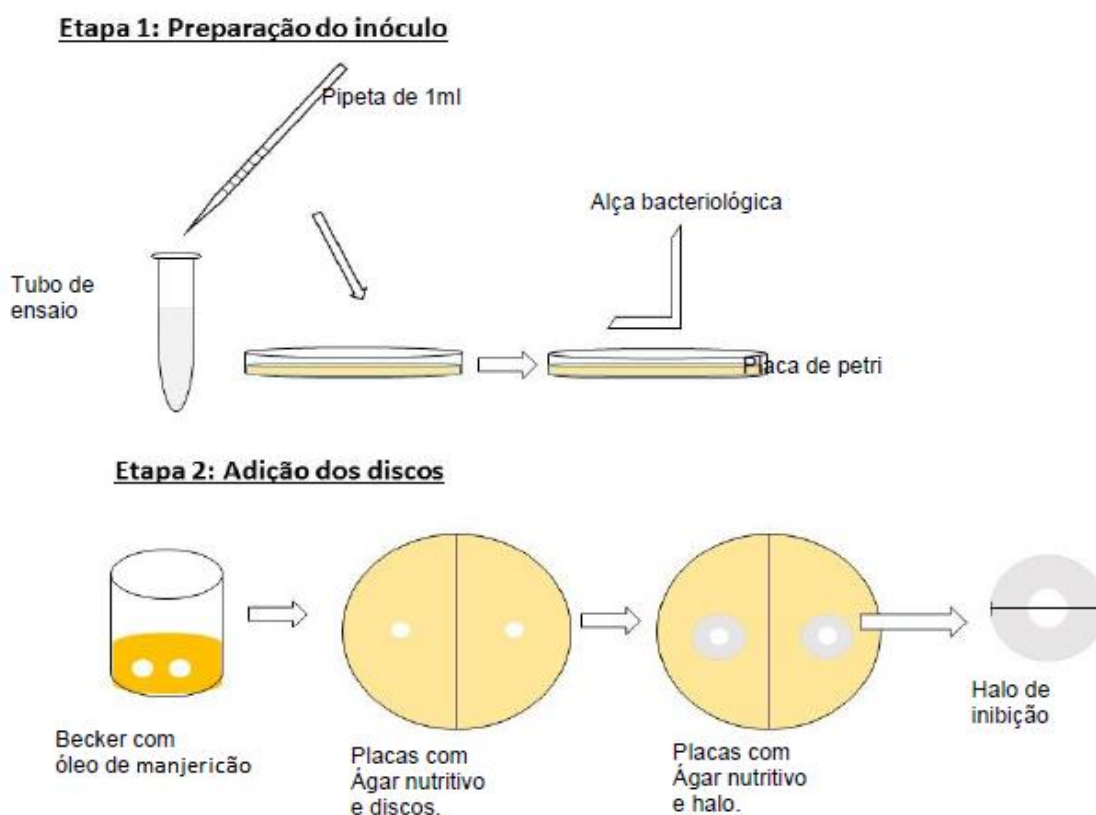
O processo de mistura e a extrusão plana foram realizadas no Laboratório de Processamento de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1 Teste de disco-difusão em Ágar

Para confirmação da atividade antimicrobiana, os óleos foram submetidos ao teste de disco-difusão em Ágar para se obter o diâmetro do halo de inibição, de acordo com o esquema apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Metodologia do teste de disco-difusão em ágar



Fonte: Adaptado de Andrade, M. F. (2018)

O teste de disco-difusão consiste na preparação do inóculo bacteriano de acordo com a turbidez encontrada na escala de 0,5 McFarland. Essa suspensão bacteriana foi transferida para uma placa de Petri em que estava presente o caldo nutritivo e, em seguida, com a ajuda de uma alça bacteriológica, a solução foi espalhada pela placa (Etapa 1 da Figura 4) (ANVISA, 2016). Ato contínuo, os discos foram inseridos dentro da solução antimicrobiana (Etapa 2 da Figura 4), para que absorvessem o agente antimicrobiano, repassando-se, então, para a placa com o inóculo e acondicionados em estufa a temperatura ambiente por 48 horas para, por fim, ser observada se houve inibição do crescimento microbiano pela medida do diâmetro do halo obtido.

As bactérias utilizadas para o teste foram *Escherichia coli*, *Enterobacter aerogenes* e *Staphylococcus aureus*, todas pertencentes ao banco de micro-organismos do Laboratório de Microbiologia da UFPE.

3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia no infravermelho dos filmes foram realizadas no Espectrômetro Spectrum 400 FT-IR/ FT-NIR – Perkin Elmer, com acessório HATR e os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} , empregando-se o total de 16 scans e faixa de 4000 a 650 cm^{-1} (ARRIETA *et al.*, 2015). Foram realizados 10 leituras para cada formulação.

3.3.2.1 Análise por componentes principais (PCA)

Para PCA foi utilizado o software The Unscrambler, versão 9.7. A partir de uma matriz de dados multivariados, onde cada variável representa um eixo do espaço matemático das características das amostras, foram realizadas manipulações algébricas na matriz de covariância das variáveis e novos eixos foram calculados, com direção no sentido da maior variância. Esses novos eixos são chamados de componentes principais (PC's). A matriz de dados analisada foram os espectros no infravermelho dos filmes (FONSECA, ALMEIDA, VINHAS, 2014). Foram calculadas as médias dos espectros dois a dois e realizada uma normalização pelo máximo antes de realizar a PCA.

3.3.3 Opacidade Aparente

Os filmes foram cortados e posicionados rentes à parede interna da cubeta, perpendicularmente ao feixe de luz, num espectrofotômetro UV – 1650 PC – SHIMADZU. A cubeta vazia foi usada como referência. Foi utilizada a faixa de 600 nm para a varredura nos filmes (ROCHA *et al.*, 2014).

A opacidade aparente foi calculada pela Equação 1:

$$Op = \frac{A_{600}}{\delta} \quad (1)$$

Onde, Op – opacidade, A_{600} – Absorbância a 600nm e δ - Espessura (mm).

3.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras dos filmes foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), em equipamento da marca Mettler Toledo, modelo DSC 1 STAR^e SYSTEM, utilizando cadinho de alumínio sob atmosfera de nitrogênio (fluxo: 50 mL/min) com massa entre 5 e 10 mg.

Todos os testes foram conduzidos em três estágios: aquecimento de 25 a 180°C a uma taxa de 20°C/min, resfriamento de 180 a 25°C a uma taxa de 10°C/min e reaquecimento de 25 a 180°C a uma taxa de 10°C/min. A partir desta análise foi possível obter a temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de fusão (ΔH_m) e entalpia de cristalização (ΔH_c) (WELLEN *et al.*, 2015; ZIAEE, SUPAPHOL, 2006).

A cristalinidade relativa (x), o grau de cristalinidade (X_c), a taxa de cristalização (c) e a entalpia de cristalização (ΔH_c) foram calculadas utilizando o software INTEGRALTM, desenvolvido na UFCG. As fórmulas matemáticas utilizadas no programa para obtenção destes parâmetros estão apresentadas nas equações 2, 3, 4 e 5, respectivamente (WELLEN *et al.*, 2015).

$$x = \frac{1}{E_0} \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt', \quad E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (2)$$

$$X_c = \frac{E_0}{w_p \Delta H_m^\circ} \quad (3)$$

$$c = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{E_0} |J(t) - J_0(t)| \quad (4)$$

$$\Delta H_c = \frac{E_0}{m_s} \quad (5)$$

Onde J é o fluxo de calor medido no DSC, J_0 é a linha de base virtual durante o evento de cristalização, t_1 e t_2 são os tempos inicial e final do evento, respectivamente, E_0 é o calor latente de mudança de fase, w_p é a fração mássica do polímero na amostra, m_s é a massa da amostra e ΔH_m° é o calor latente de fusão por unidade de massa do polímero 100% cristalino, que é 114 J/g para o PBAT (AVÉROUS, DIGABEL, 2006).

3.3.5 Análise termogravimétrica (TGA)

Os testes termogravimétricos foram realizados em uma termobalança Perkin Elmer, modelo STA 6000, com taxa de aquecimento de 20 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL/min, considerando uma faixa de temperatura de 35 °C a 550 °C.

3.3.6 Ensaio mecânico de tração

Os ensaios de resistência à tração foram conduzidos à temperatura ambiente, em máquina universal de ensaios Emic (DL500) operando a uma velocidade de 50 mm/min, com uma célula de carga de 20 N, seguindo a norma ASTM D882, específica para ensaios mecânicos em filmes. Foram realizadas 6 repetições para cada formulação. A espessura de cada amostra foi determinada através de um micrômetro da marca Mitutoyo. As dimensões dos corpos de prova foram de aproximadamente 10,0 cm de comprimento e 1,0 cm de largura.

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/PB.

3.3.7 Análise estatística

Os dados do ensaio mecânico e do teste de opacidade aparente foram analisados por meio do estudo da variância (ANOVA) usando o software Statistic, versão 10.0.228.8. O teste Duncan foi utilizado para determinar a diferença no nível de significância de 5 % ($p \leq 0,05$).

3.3.8 Ensaio de Migração

Nos ensaios de migração foram analisadas amostras dos filmes nas dimensões 30 mm x 10 mm seguindo metodologia adaptada para ensaio de migração da resolução nº 105/99 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Regulamento Técnico e Disposições gerais para Embalagens e Equipamentos Plásticos em Contato com Alimentos). As amostras foram imersas em tubos de ensaios contendo 6 mL dos seguintes agentes químicos: água destilada, etanol 10%v/v e ácido acético 3%v/v. Após a imersão das amostras, os tubos de ensaios foram acondicionados a

temperatura ambiente e registrados espectros de UV nos períodos de 1, 2, 3, 22, 23, 45, 46, 120 e 121 h.

3.3.9 Atividade antimicrobiana das embalagens

A atividade antimicrobiana do filme extrudado com 5 % (m/m) de óleo de manjerição exótico foi escolhido para realização do ensaio tendo em vista que por utilizar elevada temperatura de processamento e o óleo de manjerição exótico apresentar compostos voláteis, o filme com maior concentração possibilita a garantia da presença do aditivo. A metodologia foi descrita por Dannenberg e colaboradores (2017). O ensaio foi realizado durante 6 dias.

I. Materiais utilizados

- Queijo tipo muçarela adquirido comercialmente no dia do início do teste;
- O filme aditivado com 5 % de óleo de manjerição exótico;
- Sacos ziplock de dimensões 7 x 10 cm foram utilizados para armazenamento do queijo + filme.

II. Preparação do sistema

O queijo muçarela e o filme foram cortados em condições assépticas (4 x 4 cm²) e submetidos à radiação UV por 15 minutos de cada lado. Os sacos permaneceram sob radiação UV por 15 minutos.

Uma solução de *Staphylococcus aureus*, com aproximadamente $1,5 \times 10^8$ unidades formadoras de colônias (UFC/mL) - (0,5 na escala McFarland), foi inoculada na superfície do queijo e, em seguida, foi adicionado o filme aditivado em contato com a superfície contaminada. Foram preparadas três (3) amostras para contagem nos dias 0 e 6 dias.

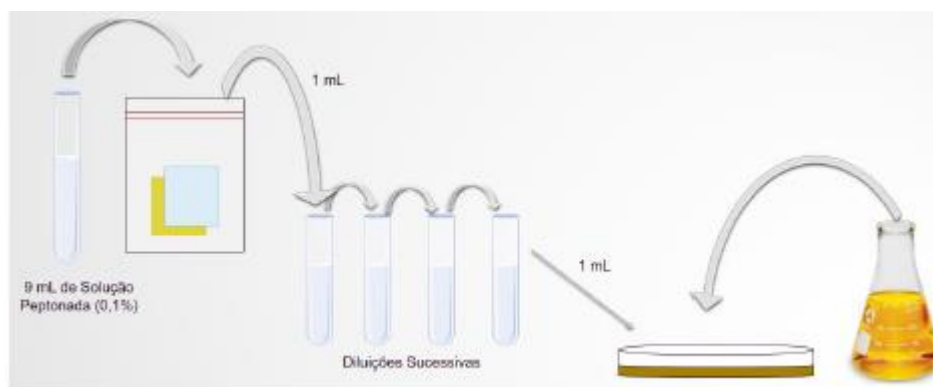
As placas com o sistema (saco + queijo + filme) foram acondicionadas em refrigerador com temperatura de aproximadamente 4 °C.

III. Preparação das placas para contagem das colônias

No dia do início do teste (tempo zero), 9 mL de água salina peptonada foi introduzida ao saco com o sistema queijo + filme e agitada para homogeneização. Depois, 1 mL da solução foi

retirada do sistema e foram realizadas diluições decimais (10 diluições) para redução da contaminação microbiana, seguindo o esquema da Figura 5.

Figura 5 - Preparação de meio para acondicionamento em refrigerador



Fonte: Adaptado de Andrade, M. F. (2018)

Por fim, 1 mL de cada diluição foi acondicionado em duplicata em placas de petri com meio Ágar nutritivo GA (ágar glicosado).

A placa inoculada no primeiro dia de incubação (tempo zero) foi incubada em estufa à temperatura ambiente por 48 horas e, após esse período, realizou-se a contagem das colônias.

Esse procedimento foi seguido para todos os dias de análise.

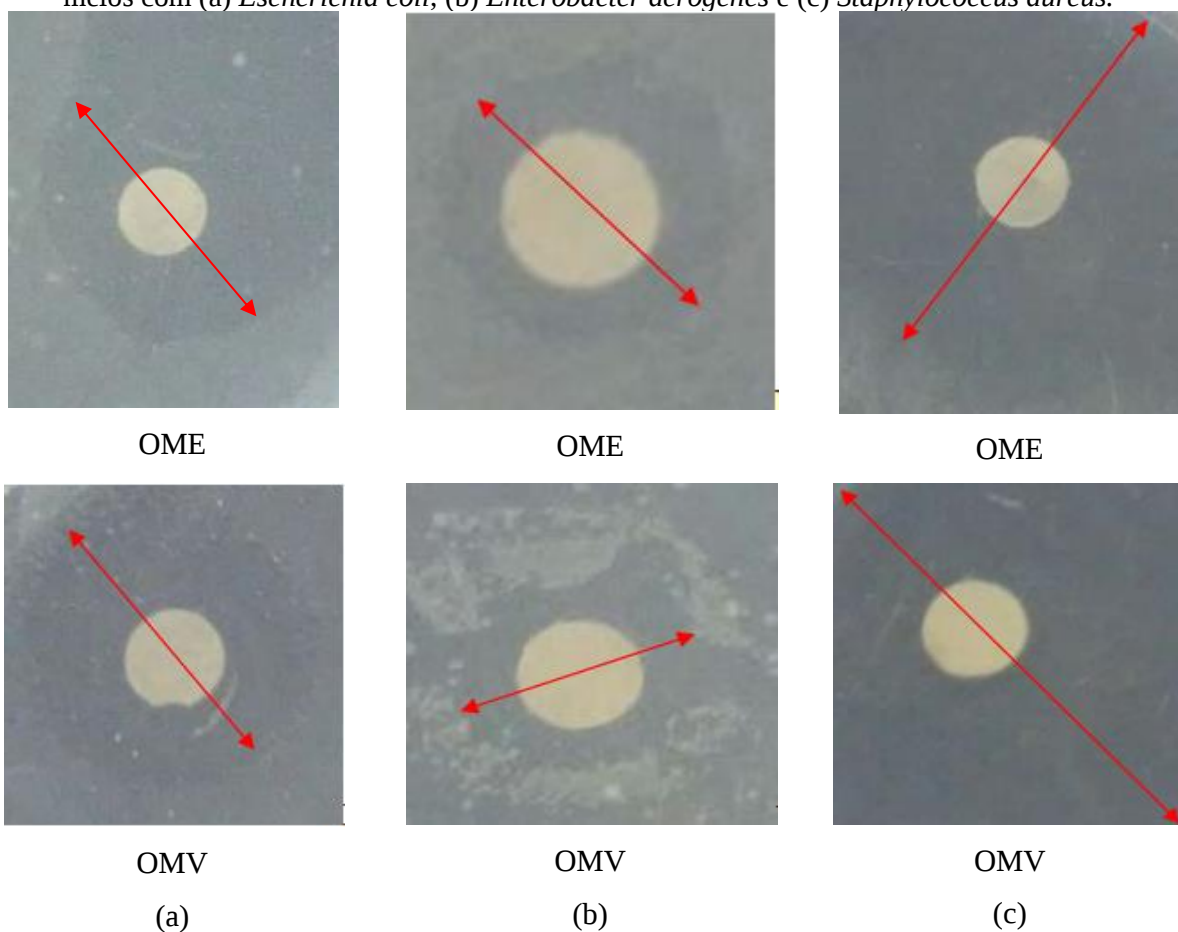
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

4.1.1 Teste de disco-difusão em ágar

Os resultados do teste antimicrobiano utilizando as bactérias Gram negativas (*E. aerogenes* e *E. coli*) e Gram positiva (*S. aureus*) podem ser observados na Figura 6 e seus respectivos diâmetros na Tabela 2.

Figura 6 - Teste antimicrobiano do halo para os óleos de manjerição exótico (OME) e verde (OMV) em meios com (a) *Escherichia coli*, (b) *Enterobacter aerogenes* e (c) *Staphylococcus aureus*.



Fonte: Autor

A partir da Figura 6 é possível perceber que houve formação de halo de inibição para os três micro-organismos, sendo mais evidente para o caso do *Staphylococcus aureus*. Na Tabela 2 estão apresentados os diâmetros dos halos encontrados para os óleos de manjerição.

Tabela 2 - Diâmetro do halo para os micro-organismos estudados

Micro-organismos	Diâmetro (OME)	Diâmetro (OMV)
	(mm)	(mm)
<i>E. coli</i>	12,7	16,7
<i>E. aerogenes</i>	6	6
<i>S. aureus</i>	15,3	> 15,3

OME = óleo de manjerição exótico; OMV = óleo de manjerição verde

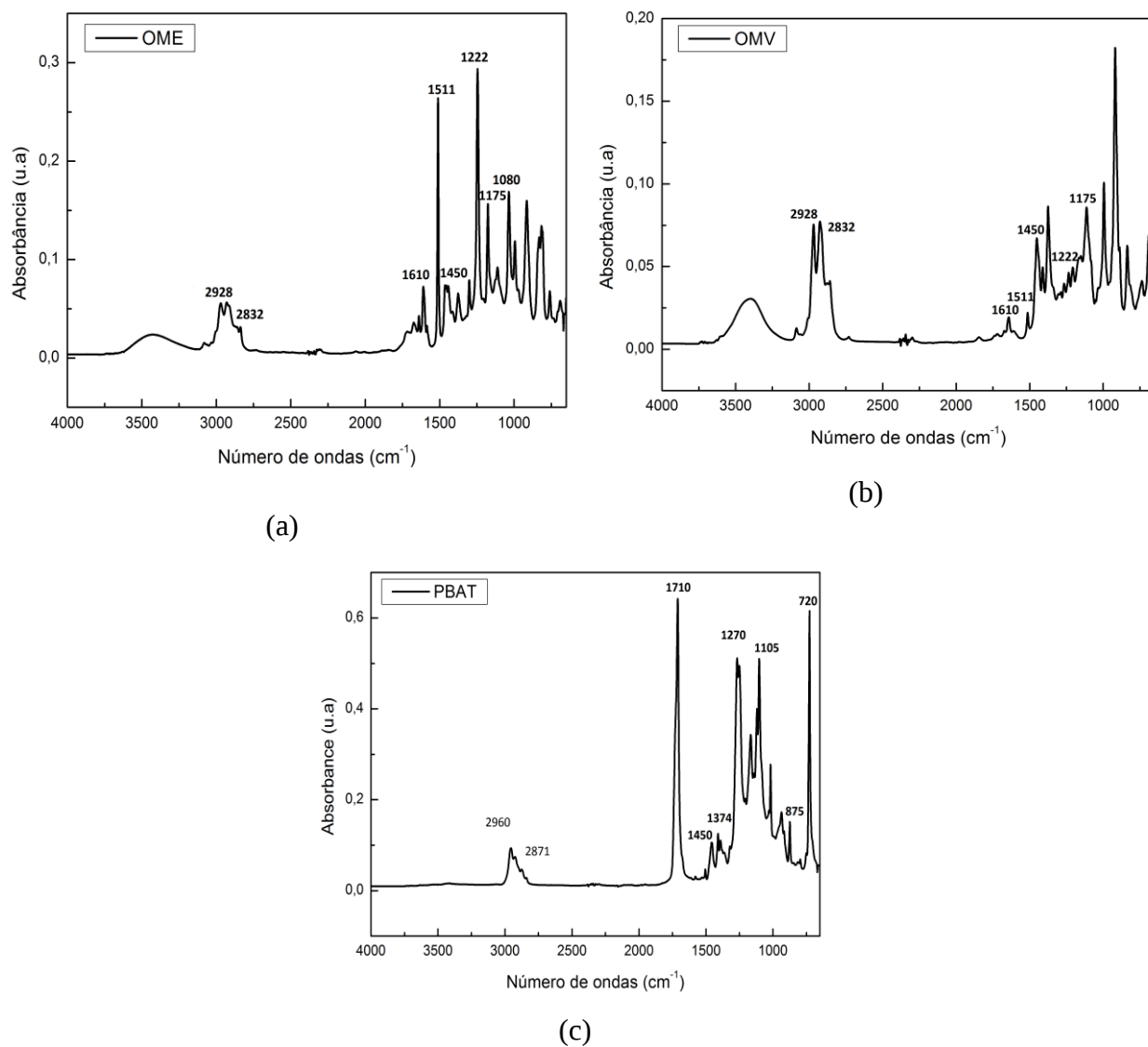
Foi verificada zona de inibição para ambos os óleos. De acordo com o *National Committee for Clinical Laboratory Standards*, os diâmetros dos halos encontrados no teste de disco-difusão podem ser classificados, quanto à sua atividade, como sendo resistentes, para diâmetro igual ou menor a 14 mm, intermediários, quando o diâmetro encontra-se entre 15 e 19 mm, e sensíveis, quando os diâmetros são maiores do que 20 mm.

Dessa maneira, o óleo de manjerição exótico pode ser considerado resistente para os micro-organismos *Escherichia coli* e *Enterobacter aerogenes*, e intermediário para o micro-organismo *Staphylococcus aureus*. Já o óleo de manjerição verde pode ser considerado resistente para o micro-organismo *Enterobacter aerogenes* e intermediário para os micro-organismos *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Esses resultados podem ser atribuídos à elevada concentração de metil cavicol (74,6 %) e linalol (21,4%) presente no óleo de manjerição exótico e de linalol (55,2 %) presente no óleo de manjerição verde, que favoreceu a formação do halo de inibição e a consequente redução no crescimento microbiano.

4.1.2 Infravermelho médio

Os espectros de infravermelho médio para as matérias-primas puras – óleo de manjerição exótico (OME), óleo de manjerição verde (OMV) e o PBAT - estão apresentados na Figura 7.

Figura 7 - Espectros de FTIR para o (a) OME, (b) OMV e (c) PBAT.



Na Figura 7 (a) e (b), estão apresentados os espectros obtidos para o OME e OMV, respectivamente. Pode-se observar diferenças nas intensidades das bandas encontradas para os dois espectros, principalmente em relação à intensidade do pico em aproximadamente 2928 cm^{-1} e 2832 cm^{-1} , ambos referentes ao modo vibracional do grupo metilênico, 1511 cm^{-1} referente ao alongamento de compostos aromáticos e 1222 cm^{-1} referente a vibração de flexão C-H em CH_2 e CH_3 .

As bandas características para o OME e OMV podem ser observadas mais detalhadamente na Tabela 3.

Tabela 3 - Grupos funcionais característicos observados para o OME e OMV

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
2928	Grupos CH ₂ de saturação
2832	Vibração de tensão simétrica (C-H) e C-H assimétrica em CH ₂ (Hidrocarbonetos)
1610	Vibração de alongamento C=O (Aldeído carbônico)
1511	Alongamento de compostos aromáticos (Flavonóides e anéis aromáticos)
1450	Vibração de flexão C-H em CH ₂ e CH ₃ (Flavonóides e anéis aromáticos)
1222	Vibração de flexão C-H em CH ₂ e CH ₃ (Flavonóides e anéis aromáticos)
1175	Vibrações (C-O) e flexão (C-OH) (Lipídios e grupos alcoólicos ternários)
1080	Vibração de alongamento (C-C) e flexão (C-OH) (Flavonóides e grupos alcoólicos secundários)

Fonte: MÉNDEZ, 2017.

Na Figura 7 (c) e na Tabela 4 estão apresentados os picos característicos observados para o PBAT.

Tabela 4 – Grupos funcionais característicos para o PBAT.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
2958, 2875	Estiramento CH ₃ , CH ₂
1710	C=O da ligação éster
1450 e 1374	Modo de torção fora do plano CH ₂
1270 e 1105	Estiramento C-O
875	Modo de torção fora do plano =C-H do anel benzênico
720	Grupo metilênico (CH ₂)

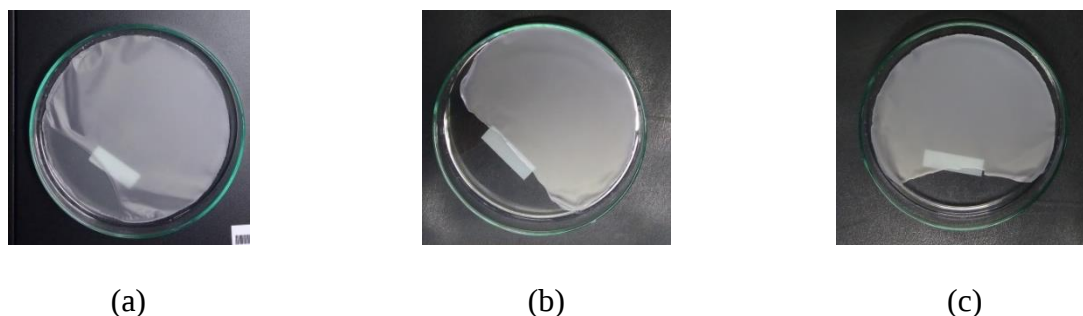
Fonte: CAI; LV; FENG, 2013; AL-ITRY; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2012.

4.2 RESULTADOS DOS FILMES PRODUZIDOS POR *CASTING*

4.2.1 *Filmes poliméricos*

Os filmes de PBAT puro e PBAT aditivados com óleo de manjerição exótico e verde (1%) podem ser vistos na Figura 8. Eles apresentaram um aspecto visual de superfície lisa, brilhante e levemente transparente, e os filmes também apresentaram facilidade de manuseio sem surgimento de fratura e boa maleabilidade. Os filmes em todas as concentrações permaneceram secos, ou seja, com ausência de superfície oleosa, indicando uma possível impregnação dos óleos na cadeia polimérica.

Figura 8 – (a) Filme de PBAT Puro, (b) Filme de PBAT com óleo de manjerição verde 1%, (c) Filme de PBAT com óleo de manjerição exótico 1%

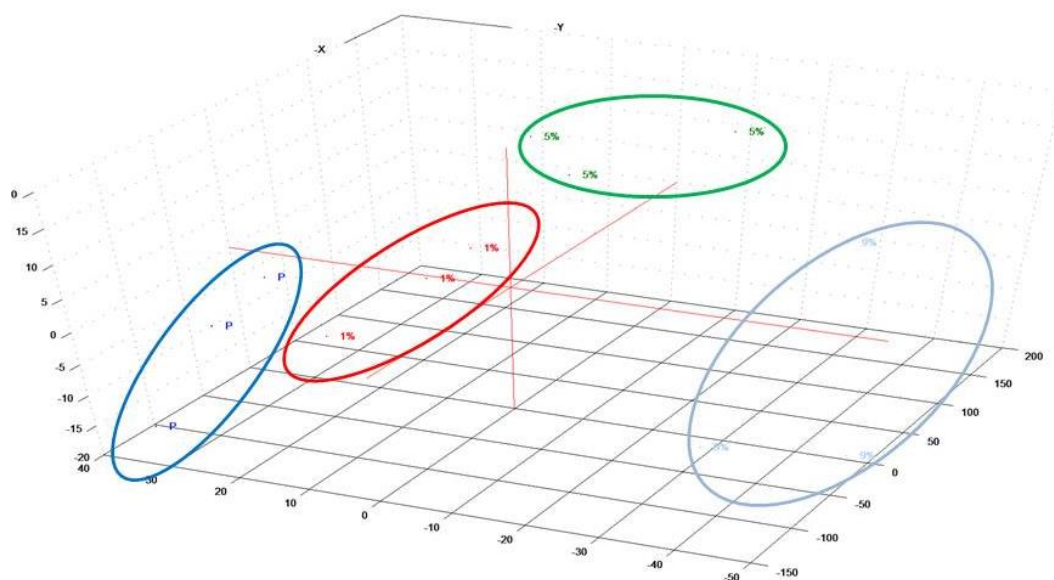


4.2.2 Análise por componentes principais (PCA)

A partir dos espectros de infravermelho foi realizada uma PCA para as diferentes formulações dos filmes de PBAT. Esta ferramenta quimiométrica avalia os espectros de infravermelho obtidos, incluindo todas as bandas vibracionais, agrupando as amostras com as mesmas bandas como sendo pertencentes ao grupo de amostras quimicamente semelhantes.

Para a PCA foram utilizadas três componentes principais e três amostras para cada um dos tipos de filmes produzidos. A Figura 9 apresenta a PCA para os filmes de PBAT puro e com óleo de manjerição verde nas três concentrações estudadas. Percebeu-se que houve diferenciação entre os filmes devido à alteração da composição do material polimérico. Foram formados quatro grupos distintos: PBAT puro (grupo em azul escuro); PBAT com 1% de óleo de manjerição verde (grupo em vermelho); PBAT com 5% de óleo de manjerição verde (grupo em verde); PBAT com 9% de óleo de manjerição verde (grupo em azul claro). A porcentagem de variância explicada pelas três PC's são, respectivamente, 95,9%, 2,6% e 0,98%.

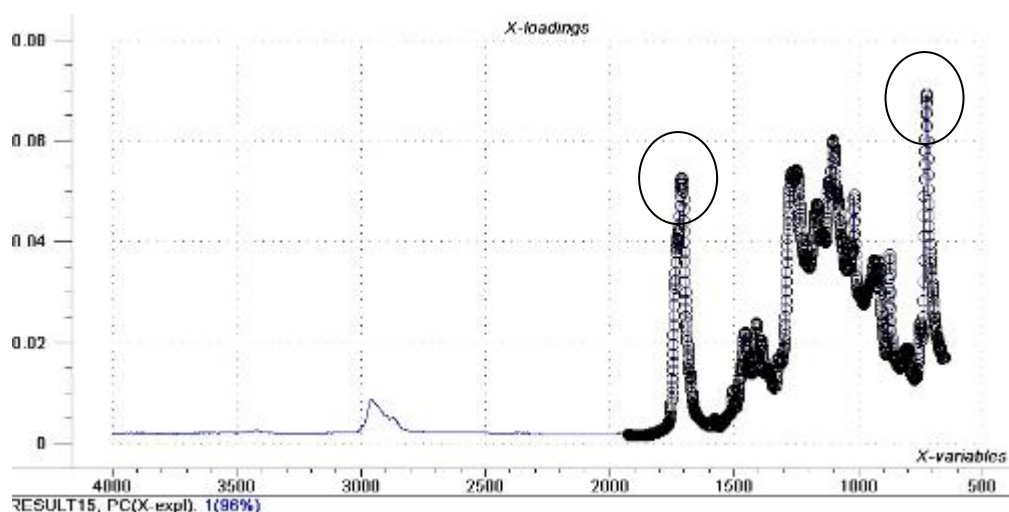
Figura 9 - Gráfico de escores da PC1 x PC2 x PC3 para os filmes de PBAT com manjerição verde. P- filmes de PBAT puro; 1% - filmes de PBAT com 1% de óleo de manjerição verde; 5% - filmes de PBAT com 5% de óleo de manjerição verde; 9% - filmes de PBAT com 9% de óleo de manjerição verde



Fonte: Autor.

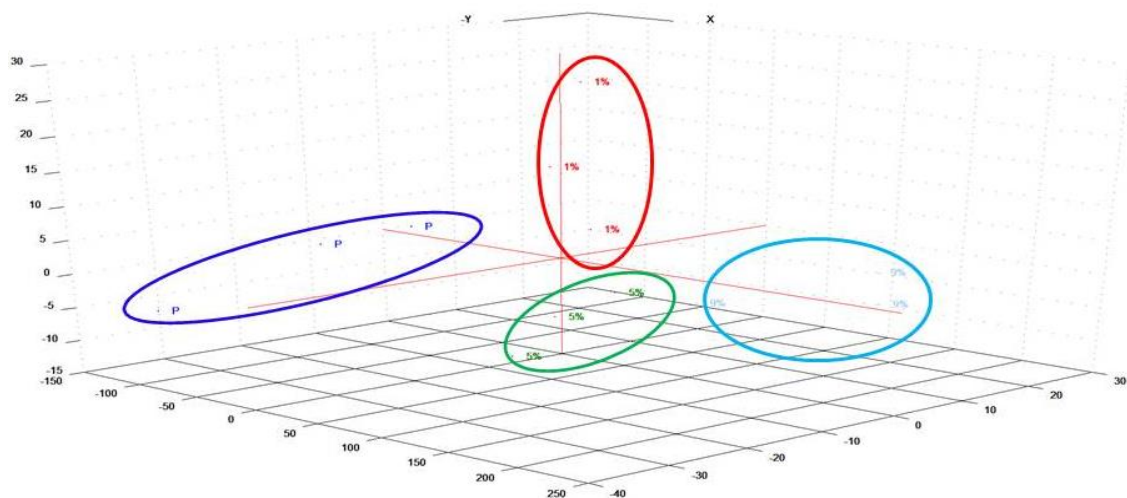
As bandas vibracionais responsáveis pela diferenciação dos grupos foram de acordo com a Figura 10: dobramento da ligação C-H de anéis aromáticos por volta de 875cm^{-1} e estiramento da ligação C=O por volta de 1710cm^{-1} . Além disso, a região em torno de 1500 a 600 cm^{-1} , considerada a de impressão digital, é sensível para alterações nas distribuições espectrais, sendo bastante eficaz a sua utilização para identificação de óleos baseados em comparações espectrais (SOUZA; POPPI, 2012).

Figura 10 - Gráfico dos *loadings* para a primeira componente principal – PC1 para os filmes de PBAT aditivados com óleo de manjerição verde



A Figura 11 apresenta a PCA para os filmes de PBAT com óleo de manjeriço exótico por meio do qual também percebe-se que também houve diferenciação entres os filmes devido à alteração da composição do material polimérico. Formaram-se quatro grupos distintos: PBAT puro (grupo em azul escuro); PBAT com 1% de óleo de manjeriço exótico (grupo em vermelho); PBAT com 5% de óleo de manjeriço exótico (grupo em verde); PBAT com 9% de óleo de manjeriço exótico (grupo em azul claro). A porcentagem de variância explicada pelas três PC's são, respectivamente, 96%, 2% e 1%.

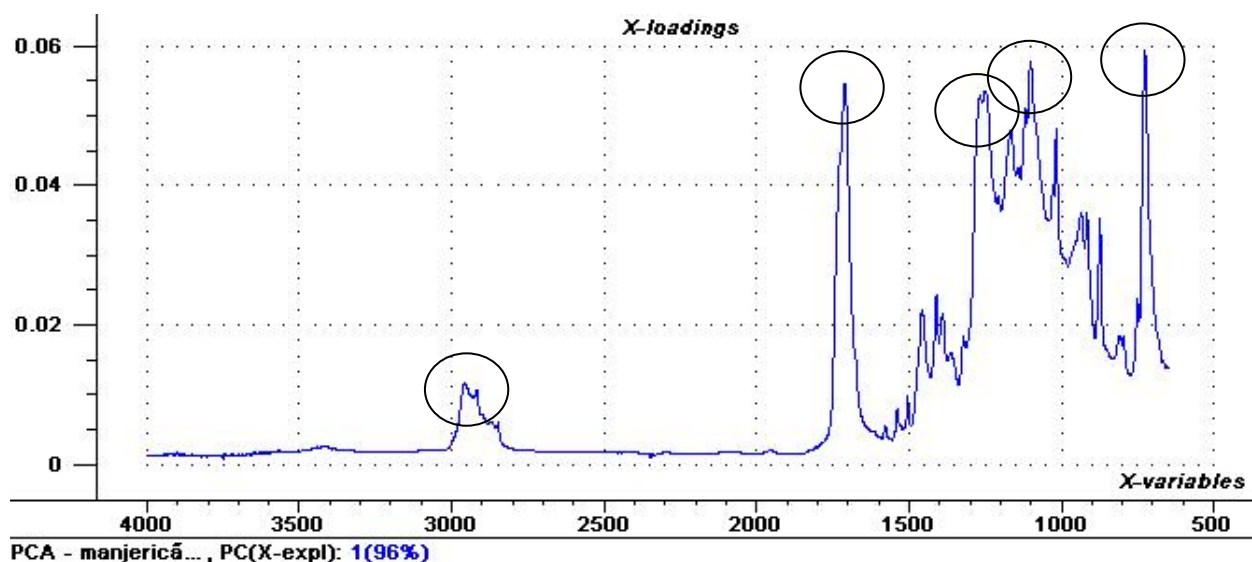
Figura 11 - Gráfico de escores da PC1 x PC2 x PC3 para os filmes de PBAT com manjerição exótico. P- filmes de PBAT puro; 1% - filmes de PBAT com 1% de óleo de manjerição exótico; 5% - filmes de PBAT com 5% de óleo de manjerição exótico; 9% - filmes de PBAT com 9% de óleo de manjerição exótico



Fonte: Autor.

As bandas vibracionais responsáveis por essa diferenciação foram de acordo com a Figura 12: os grupos metilênicos (2955 e 728 cm^{-1}), estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ por volta de 1710 cm^{-1} . Além disso, a região em torno de 1500 a 600 cm^{-1} , considerada a de impressão digital, que é sensível para alterações nas distribuições espectrais, sendo bastante eficaz a sua utilização para identificação de óleos baseados em comparações espectrais (SOUZA; POPPI, 2012).

Figura 12 - Gráfico dos *loadings* para a primeira componente principal – PC1 para os filmes de PBAT aditivados com óleo de manjerição exótico



4.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As temperaturas características (cristalização e fusão), a entalpia de cristalização e fusão e o grau de cristalização obtidas por DSC estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Dados obtidos por meio do DSC para os filmes de PBAT puro e com adição de óleos

Amostra	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c (%)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
PBAT PURO	70,15	18,47	16,20	121,15	14,03
PBAT+OME 1%	67,06	17,59	15,43	121,15	13,95
PBAT+OME 5%	67,57	17,57	15,41	120,53	13,71
PBAT+OME 9%	66,04	18,51	16,23	120,51	14,75
PBAT+OMV 1%	72,86	15,32	13,44	120,96	11,49
PBAT+OMV 5%	72,89	16,18	14,20	121,05	12,33
PBAT+OMV 9%	68,56	17,97	15,76	120,10	13,85

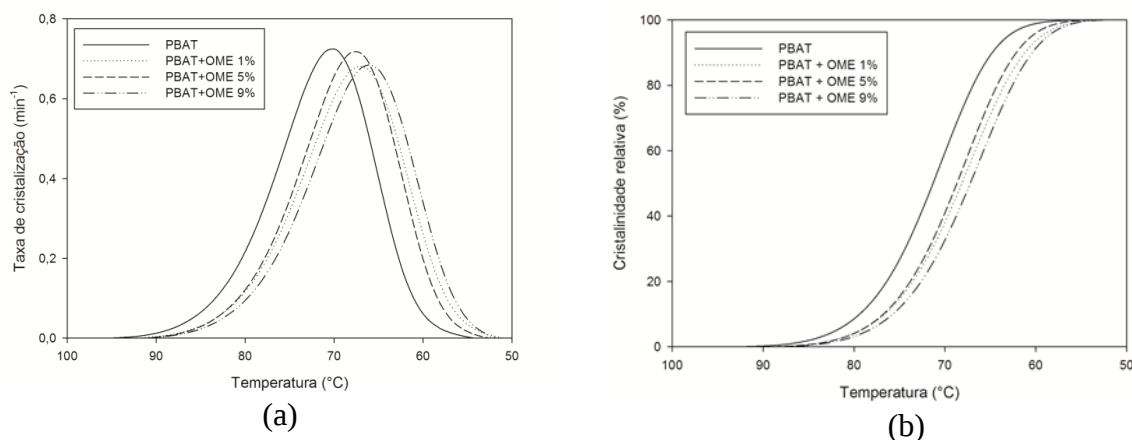
Os dados da temperatura de cristalização das amostras com adição de OME tiveram resultados diferentes em relação ao PBAT puro. Houve uma tendência de redução na T_c para as amostras com 1%, 5 % e 9 % de OME. Houve uma redução no grau de cristalinidade para os filmes aditivados com 1% e 5 % de OME comparados ao PBAT puro. Esse comportamento, segundo Arrieta e colaboradores (2013), deve-se ao aumento na mobilidade das cadeias poliméricas provocada pela adição dos óleos essenciais de manjerição. Além disso, a adição do óleo de manjerição exótico não alterou a temperatura de fusão do PBAT puro.

A adição do OMV nos filmes de PBAT favoreceu um aumento na T_c do polímero, exceto para a adição de 9 % de OMV e uma diminuição no grau de cristalinidade (X_c). Ramos e colaboradores (2012) estudaram a adição do carvacrol e do timol em filmes ativos de polipropileno e observaram o mesmo comportamento, indicando que essa redução no grau de cristalinidade pode ser o efeito da interação entre a matriz polimérica e as moléculas do aditivo. Como citado anteriormente, o óleo facilita a mobilidade molecular, reduzindo o grau de cristalinidade. A temperatura de fusão não foi afetada pela adição do óleo de manjeriço verde.

Em relação às entalpias, tanto a ΔH_c quanto a ΔH_m diminuíram com a adição dos óleos. Para a ΔH_m sugere-se que as cadeias poliméricas conseguem absorver mais calor, necessitando, desse modo, de menos energia para fundirem (SAVADEKAR; KADAM; MHASKE, 2015).

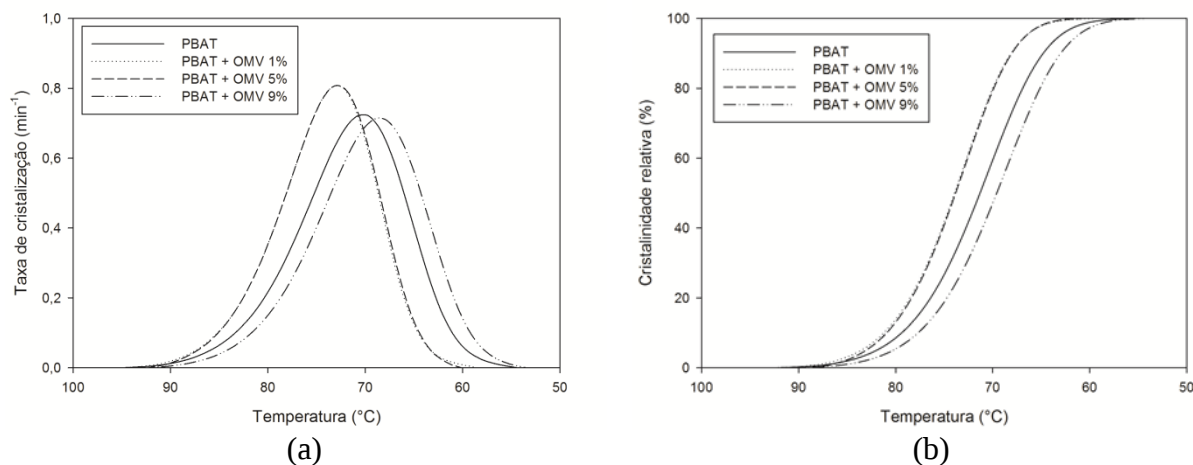
Na Figura 13, é possível visualizar as curvas para a taxa de cristalização e a cristalinidade relativa em função do tempo para os filmes de PBAT aditivados com óleo de manjeriço exótico. É possível perceber que o processo de cristalização começou mais tarde para os filmes aditivados, ou seja, em temperaturas mais baixas. Industrialmente, esse resultado é bastante positivo, pois é interessante que os materiais poliméricos quando processados cristalizem em temperaturas mais baixas para evitar a produção de peças defeituosas ou a presença de fraturas.

Figura 13 - Taxa de cristalização (a) e cristalinidade relativa (b) *versus* temperatura para os filmes de PBAT puro e PBAT com óleo de manjeriço exótico (1, 5 e 9%).



Na Figura 14, é possível visualizar as curvas para a taxa de cristalização e a cristalinidade relativa em função do temperatura para os filmes com PBAT aditivados com óleo de manjeriço verde.

Figura 14 - Taxa de cristalização (a) e cristalinidade relativa (b) *versus* temperatura para os filmes de PBAT puro e PBAT com óleo de manjerição verde (1, 5 e 9%).



A partir da Figura 14 é possível notar que para concentrações mais altas (9%) do óleo, o processo de cristalização sofreu um pequeno retardamento (deslocamento da curva para direita), enquanto para concentrações mais baixas, o processo é inverso, a cristalização ocorre precocemente (deslocamento das curvas para a esquerda). Além disso, o processo de cristalização ocorre mais rápido para os filmes aditivados com baixa concentração do óleo de manjerição verde.

4.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Com a análise termogravimétrica, foi possível observar a perda de massa em razão do aumento da temperatura e da estabilidade térmica do PBAT com os diferentes teores de óleo e, a partir disso, verificar a influência da concentração dos óleos nas temperaturas de degradação dos filmes de PBAT.

A Figura 15 e 16 mostram a degradação dos filmes de PBAT com óleo de manjerição verde e exótico incorporado (1, 5 e 9% m/m), respectivamente. Percebeu-se que a degradação ocorreu em apenas um estágio entre 310 e 475 °C. Conclui-se, portanto, que tanto a presença do OME quanto a do OMV não modificaram a degradação térmica do PBAT.

A estrutura do PBAT geralmente se decompõe em duas etapas, uma mais acentuada, em torno de 340 a 400 °C, que corresponde à decomposição do ácido adípico e do 1,4-butanodiol, e um segundo estágio mais discreto, que acontece em torno de 520 a 600 °C e está relacionado à

decomposição do ácido tereftálico (IBRAHIM et al., 2011). No entanto, esse segundo estágio da decomposição não foi observado.

Assim como neste estudo, Shankar e Rhim (2016) obtiveram o mesmo comportamento em relação à degradação do PBAT, ou seja, uma etapa simples de degradação na faixa de 350 a 430 °C. Essa faixa de degradação está de acordo com outros estudos que produziram filmes de PBAT a partir da técnica de *casting* (KUMAR et al., 2010; LI et al., 2015).

Figura 15 - Curvas de TGA para os filmes de PBAT com óleo de manjerição verde.

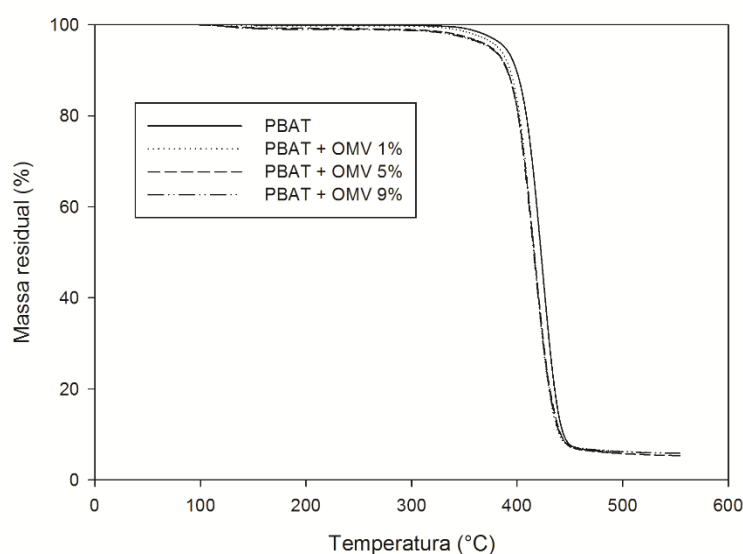
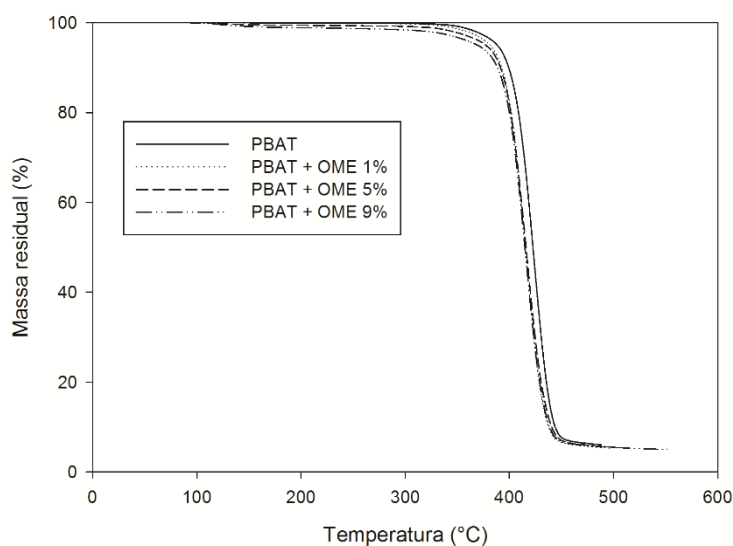


Figura 16 - Curvas de TGA para os filmes de PBAT com óleo de manjerição exótico.



4.2.5 Ensaio mecânico de tração

No teste de tração foram avaliados a tensão na ruptura que é obtida no ponto de ruptura da amostra, o módulo de elasticidade, que é uma medida da rigidez do filme, e, por fim, a deformação na ruptura, que é realizada em relação ao comprimento original da amostra até o ponto onde o material se rompe (ZAVAREZE *et al.*, 2012).

Desse modo, os resultados mecânicos dão o indicativo da resistência do filme e da sua flexibilidade, além de estarem diretamente relacionados com a estrutura química do material (KURT, A. e KAHYAOGU, 2014).

Os resultados obtidos no ensaio de tração dos filmes de PBAT puro e filmes de PBAT aditivados com OME podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6 - Efeito da concentração de óleo de manjerição exótico (OME) nas propriedades mecânicas dos filmes de PBAT

Amostras	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação específica na ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PBAT	8,07 ^a ± 1,73	345,14 ^{a,b} ± 32,41	52,05 ^{a,b} ± 4,25
PBATOME1%	6,39 ^b ± 1,03	424,52 ^b ± 69,83	48,14 ^{b,c} ± 1,82
PBATOME5%	4,83 ^b ± 0,39	327,36 ^a ± 56,83	45,39 ^c ± 2,65
PBATOME9%	8,15 ^a ± 1,15	381,74 ^{a,b} ± 61,96	54,72 ^a ± 4,94

Cada valor é a média de cinco ensaios com o desvio padrão. Dois valores na mesma coluna seguidos pela mesma letra não diferem significativamente ($p > 0,05$) pelo teste de Duncan.

A tensão máxima na ruptura, como mostra a Tabela 6, tende a diminuir com a adição de óleo de manjerição exótico em concentrações baixas (1 e 5%), no entanto, em concentrações maiores (9%) a tensão na ruptura volta a aumentar. Portanto, os filmes aditivados com OME (1 e 5%) são menos resistentes que o filme de PBAT puro. Tornando a ficar mais resistente com a adição de 9% do óleo.

Um fator importante para a redução da resistência à tração seria a substituição parcial das interações fortes que existem entre a cadeia polimérica por interações fracas entre o polímero e o óleo na formação da estrutura polimérica (SHEN *et al.*, 2014).

A deformação específica dos filmes aditivados não diferenciou significativamente do filme de PBAT puro. E apenas o filme aditivado com 5% de óleo de manjerição exótico teve uma redução significativa no módulo de elasticidade. Tornando-se, portanto, mais elástico que o filme de PBAT puro.

Os resultados obtidos no ensaio de tração dos filmes de PBAT puro e filmes de PBAT aditivados com OMV podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7 - Efeito da concentração de óleo de manjerição verde (OMV) nas propriedades mecânicas dos filmes de PBAT

Amostras	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação específica na ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PBAT	8,07 ^a ± 1,73	345,14 ^a ± 32,41	52,05 ^a ± 4,25
PBATOMV1%	6,91 ^{a,b} ± 0,39	541,18 ^b ± 80,72	47,41 ^a ± 3,66
PBATOMV5%	6,23 ^b ± 1,16	334,84 ^a ± 44,74	50,45 ^a ± 6,27
PBATOMV9%	7,96 ^a ± 0,34	409,42 ^a ± 35,40	58,14 ^b ± 2,32

Cada valor é a média de cinco ensaios com o desvio padrão. Dois valores na mesma coluna seguidos pela mesma letra não diferem significativamente ($p > 0,05$) pelo teste de Duncan.

Como mostra a Tabela 7, a tensão na ruptura só variou significativamente para o filme de PBAT aditivado com 5% de óleo de manjerição verde, tornando-se menos resistente a tração que o filme de PBAT puro. Para a deformação específica na ruptura, apenas o filme aditivado com 1% do óleo de manjerição verde diferenciou significativamente do filme de PBAT puro. Já para o módulo de elasticidade, o único filme que apresentou uma diferença significativa foi o filme aditivado com 9% do óleo de manjerição verde, tornando-se mais rígido.

Diante dos resultados observados, pode-se concluir que ambos os óleos possuem características apropriadas para aplicação como agente antimicrobiano em embalagens ativas, tendo em vista a sua atividade antimicrobiana frente aos micro-organismos analisados.

Também foi possível observar, por DSC, que o OME alterou menos as características térmicas do PBAT e retardou o processo de cristalização, o que favorece no processamento por extrusão, evitando assim, que o polímero cristalizasse precocemente, produzindo peças defeituosas. Por TGA, os dois óleos contribuíram igualmente para a alteração das características térmicas.

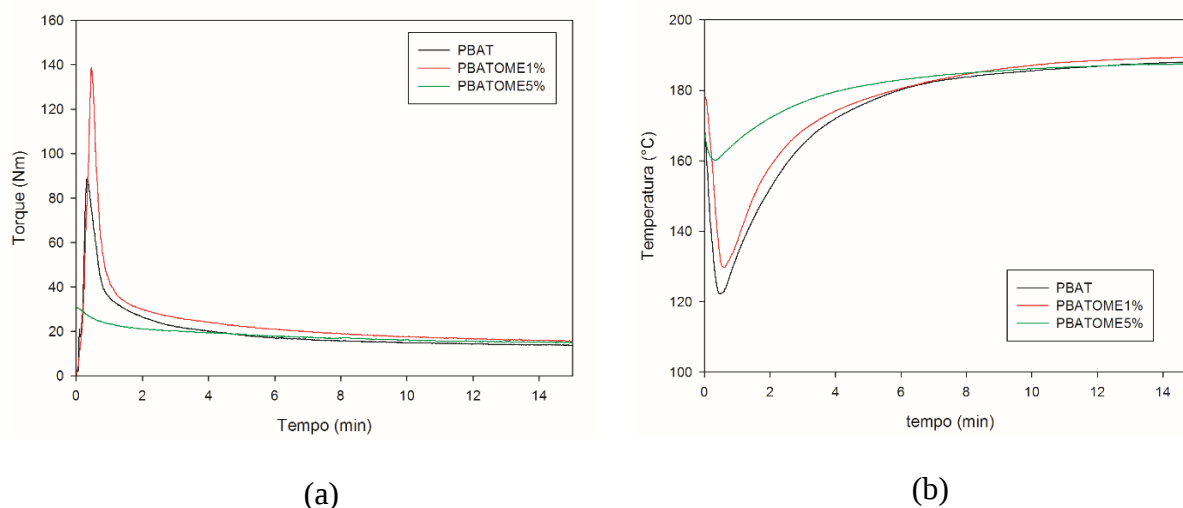
O comportamento mecânico observado após a adição dos óleos foi menos prejudicado pela adição do óleo de manjerição exótico. Logo, para dar continuidade à segunda etapa da pesquisa, que consiste na produção de filmes extrudados, foi escolhido o OME, tendo em vista, principalmente, a atividade antimicrobiana observada para esse óleo, o efeito referente ao retardo no processo de cristalização e menores alterações nas propriedades mecânicas analisadas pela técnica de *casting*.

4.3 RESULTADOS DOS FILMES PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO

4.3.1 Processamento das misturas

A Figura 17 apresenta os gráficos de torque *versus* tempo (Figura 17a) e temperatura *versus* tempo (Figura 17b) para o PBAT puro e os filmes de PBAT aditivados com óleo de manjerição exótico com 1 e 5% (m/m) processados a 60 rpm.

Figura 17- Torque (a) e temperatura (b) *versus* tempo para amostras de PBAT e PBAT aditivado com óleo de manjerição exótico 1% m/m (PBATOME1%) e 5% m/m (PBATOME5%)



Fonte: Autor

A partir da Figura 17a foi possível observar que todos os perfis de torque apresentaram um pico, no início do ensaio, cujo fenômeno de formação é devido ao atrito das partículas entre si e com as paredes da câmara, além da deformação plástica das partículas poliméricas. Assim, para manter a mesma velocidade de rotação, foi necessário o fornecimento de maior energia mecânica, se traduzindo num aumento do torque. Conforme o polímero começa a escoar e o óleo é envolvido pelo polímero, a dissipação de energia passa a ser dominada pelo atrito viscoso entre as camadas de fluido, provocando a queda do torque até se estabilizar.

Na Figura 17b, foi possível observar que a temperatura do polímero dentro da câmara passa por uma queda no início do ensaio, relativa à adição dos materiais à temperatura ambiente, e depois

se eleva e tende a estabilidade em 180°C. Por volta dos 8 minutos de processamento, a temperatura dos materiais ultrapassa a da parede da câmara devido à dissipação de energia mecânica através do atrito viscoso.

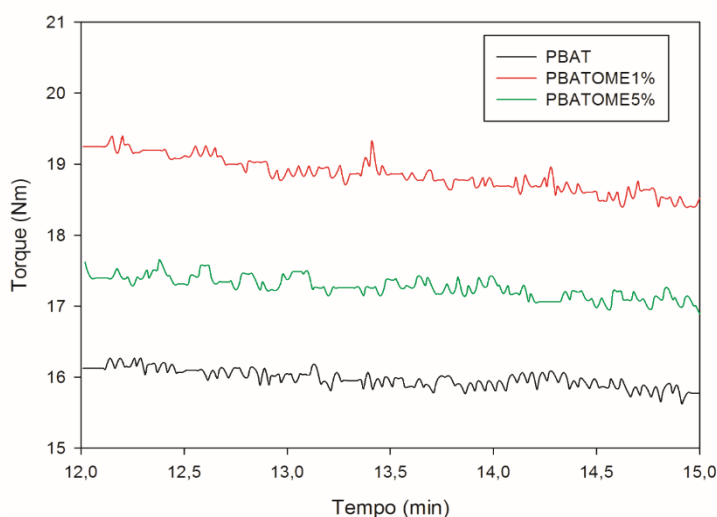
Para avaliar quantitativamente o efeito do teor de óleo de manjerição no comportamento reológico do PBAT durante o processamento a 60 rpm, calculou-se o torque ajustado (Z^*) à temperatura de referência ($T_0 = 180^\circ\text{C}$) de acordo com a Equação 6, utilizando o valor de $n = 6$ (SOUSA, 2016) e $\beta = 0,029\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (COSTA *et al.*, 2015).

$$Z^* = Z \exp\{n\beta(T - T_0)\} \quad (6)$$

em que Z é o torque produzido, n é o índice de pseudoplasticidade, β é o coeficiente que mede a sensibilidade da viscosidade com a temperatura e T é a temperatura medida.

O torque ajustado é uma correção no valor do torque com o intuito de retirar a influência da temperatura no valor do mesmo. Os resultados estão apresentados na Figura 18 para o intervalo de 12 a 15 min de processamento.

Figura 18 - Torques ajustados (Z^*) para as amostras de PBAT e PBAT aditivado com óleo de manjerição exótico 1% m/m (PBATOME1%) e 5% m/m (PBATOME5%) para a temperatura de 180 °C



Fonte: Autor

Na Figura 18 é possível observar uma ligeira inclinação do torque com o tempo. Essa inclinação pode significar tanto que o processamento ainda não atingiu a estabilidade ou que a matriz polimérica pode estar sofrendo degradação térmica. Os valores referentes a essa ligeira queda (inclinação), como também os valores referentes à Temperatura média $\bar{T}$, ao Torque ajustado médio $\bar{Z}^*$, bem como a taxa de diminuição do torque $-dZ^*/dt$, taxa relativa de diminuição do torque (R_Z) e a taxa de variação relativa da massa molar média ponderal (R_M) podem ser vistos na Tabela 8.

A taxa de mudança do torque ajustado no intervalo final de processamento foi estimado pela regressão linear de Z^* versus t e a taxa relativa de queda de torque (R_Z) foi estimada pela Equação 7:

$$R_Z = \frac{1}{Z^*} \frac{dZ^*}{dt} \quad (7)$$

na qual $\bar{Z}^*$ é o valor médio de torque no intervalo de tempo em questão. A queda relativa da massa molar média (R_M) foi estimada pela Equação 8:

$$R_M = \frac{1}{M} \frac{dM}{dt} \approx \frac{1}{2,5+n} R_Z \quad (8)$$

Tabela 8- Valores de temperatura média, torque ajustado médio, inclinação do torque ajustado médio e erro relativo ao torque ajustado médio para o PBAT e o PBAT aditivado com óleo de manjerição exótico em diferentes proporções.

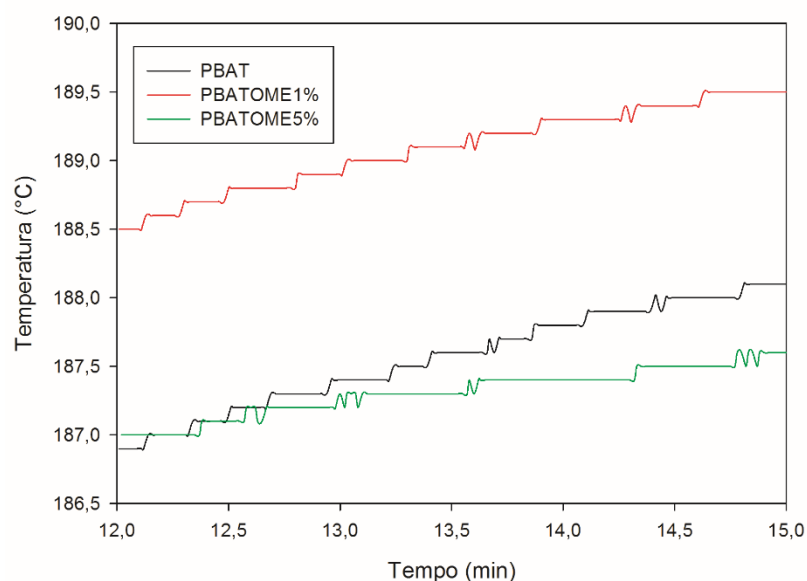
Material	$\bar{T}_{12-15\text{min}}$ (°C)	$\bar{Z}_{12-15\text{min}}^*$ (Nm)	$-dZ^*/dt$ (Nm/min)	R_{Z^*} (min ⁻¹)	R_M (min ⁻¹)
PBAT	187,6± 0,4	15,96± 0,13	0,12 ± 0,01	0,008 ± 0,001	0,0026 ± 0,0003
PBATOME1%	189,1 ± 0,3	18,86 ± 0,24	0,26 ± 0,01	0,014 ± 0,001	0,0045 ± 0,0003
PBATOME5%	187,3 ± 0,2	17,27 ± 0,15	0,14 ± 0,01	0,008 ± 0,001	0,0026 ± 0,0003

Como é possível observar na Tabela 8, a taxa relativa de diminuição do torque e a taxa de variação relativa da massa molar média ponderal foi pequena, isso significa que o material foi bem preparado e não houve indícios de degradação. Pode-se, portanto, concluir que a adição do óleo

não interferiu no processamento do PBAT, ou seja, o óleo não provocou nenhuma reação de degradação nessas condições de processamento.

Na Figura 19 estão apresentadas as temperaturas durante os últimos três minutos de processamento para o PBAT puro e PBAT aditivado com óleo de manjerição exótico.

Figura 19 - Temperatura para o PBAT e PBAT aditivado com óleo de manjerição exótico durante os três minutos finais de processamento.

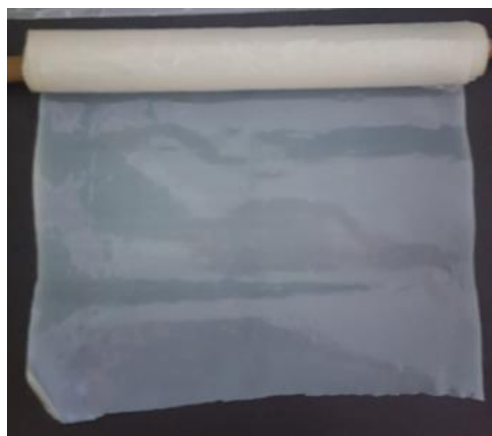


Fonte: Autor

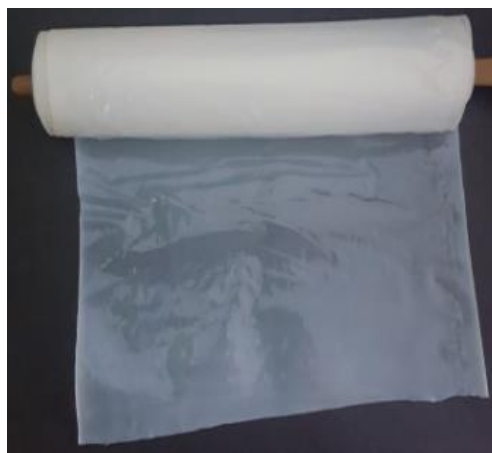
Pela Figura 19 é possível observar que, embora a temperatura não se estabilize, as variações entre os valores iniciais e finais do período tende a ser menores que 2 °C, tornando-se uma diferença insignificante. Resultados similares foram observados por Costa *et al.* (2015) e Marinho *et al.* (2017).

A técnica de extrusão mostrou-se adequada para a preparação dos filmes de PBAT e PBAT aditivados com óleo de manjerição exótico (1 e 5% m/m), conforme Figura 20 que mostra as fotografias dos filmes obtidos. Os filmes apresentaram um aspecto homogêneo, contínuo e não exibiram defeitos na superfície.

Figura 20 - Filmes de PBAT produzidos através da técnica de extrusão. (a) – PBAT puro; (b) – PBATOME1%; (c) – PBATOME5%



(a)



(b)

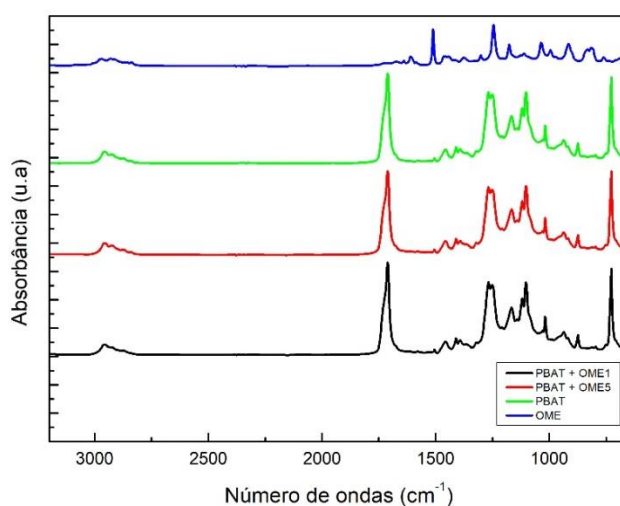


(c)

4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR dos filmes de PBAT aditivados foram realizados para avaliar as interações entre o PBAT e o óleo de manjerição exótico em diferentes porcentagens (1 e 5% m/m). Os resultados estão apresentados na Figura 21.

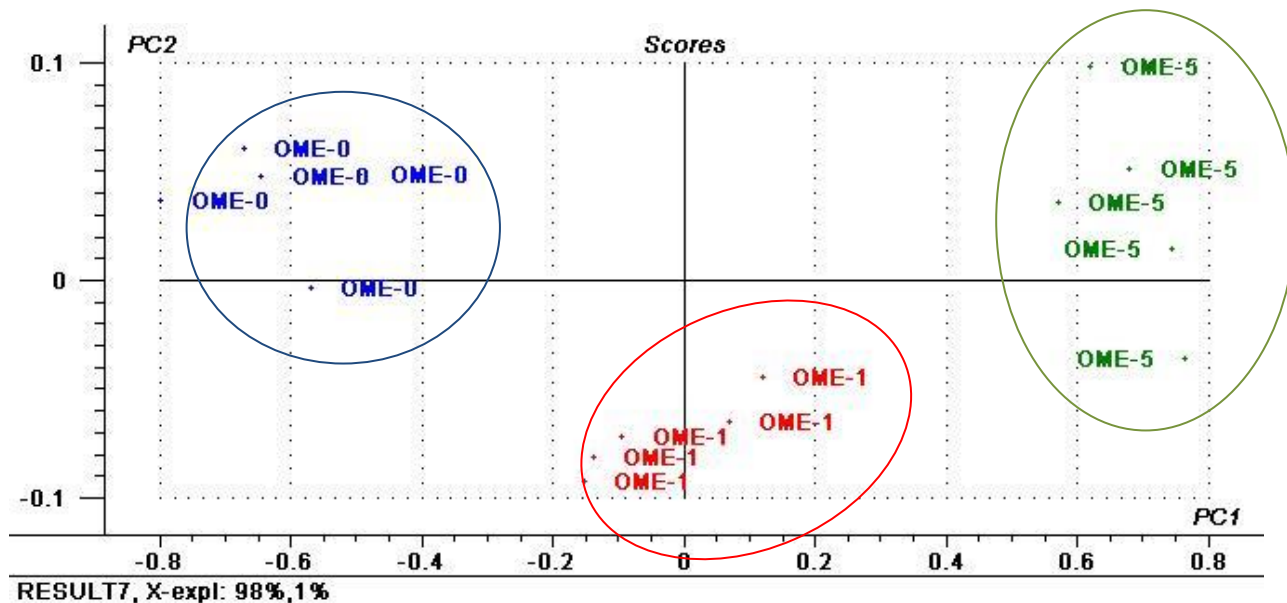
Figura 21- Espectros de FTIR dos filmes de PBAT puro, de PBAT aditivados com óleo de manjerição exótico e do óleo essencial de manjerição exótico.



Fonte: Autor

A partir da Figura 21 não é possível identificar uma distinção entre os espectros dos filmes de PBAT puro e aditivados, pois as bandas vibracionais referentes aos óleos estão sobrepostas as do polímero. Portanto, para uma melhor análise foi realizada a PCA dos espectros dos filmes e o resultado está apresentado na Figura 22.

Figura 22 - Gráfico de escores PC1 x PC2 para os filmes de PBAT puro (OME0), PBAT aditivados com 1% m/m de óleo de manjerição exótico (OME1) e com 5% m/m de óleo de manjerição exótico (OME5)

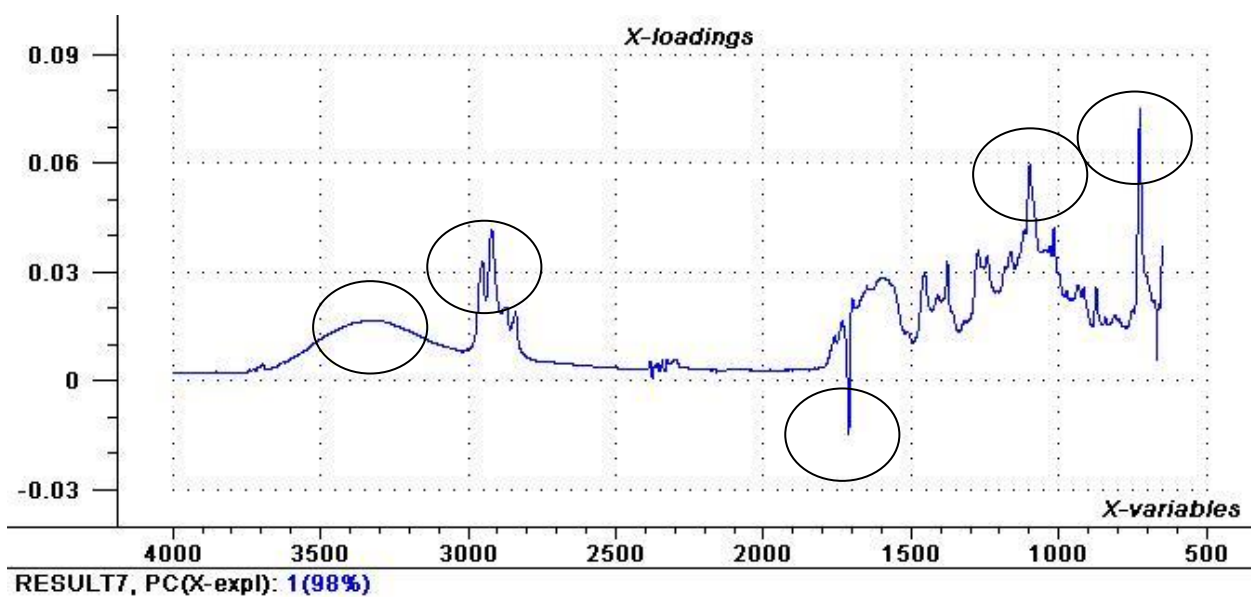


Fonte: Autor

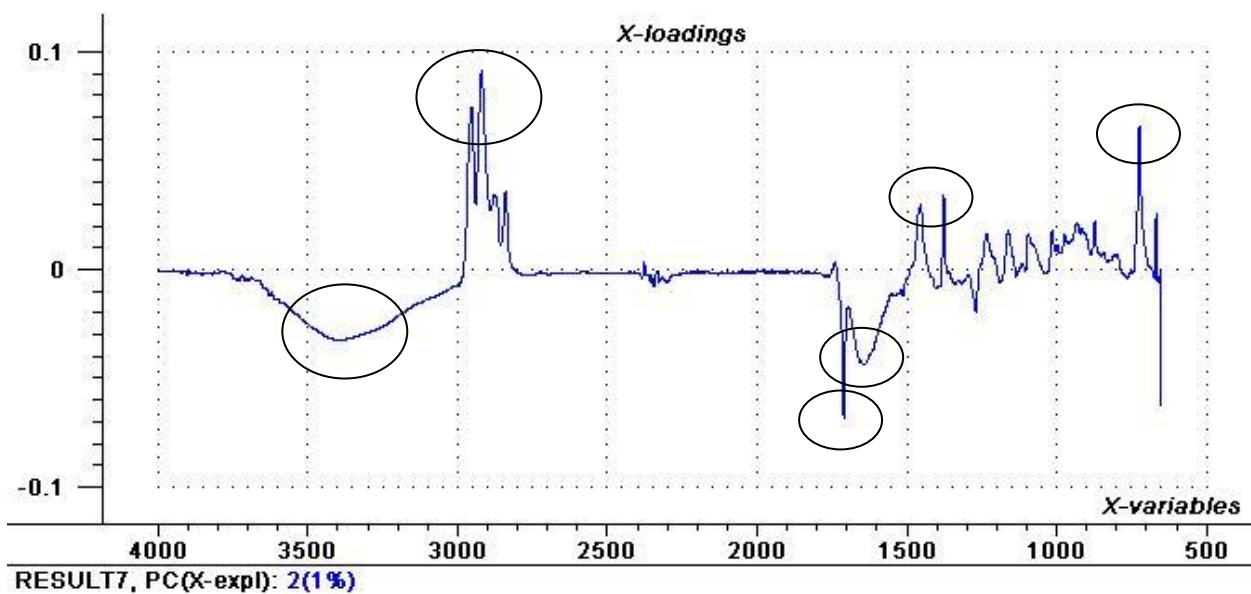
A partir da Figura 22 é possível verificar a formação de grupos distintos para os filmes de PBAT puro e os filmes de PBAT aditivados com o óleo em diferentes proporções, indicando assim que houve uma interação entre o PBAT e o óleo essencial de manjerição exótico. E a presença do óleo se manteve no produto final.

Conforme a Figura 23a, as bandas vibracionais responsáveis pela diferenciação desses grupos em relação a PC1 foram: as vibrações do agrupamento hidroxila (-OH) em 3334 cm^{-1} , as vibrações dos grupos metilênicos em 2918 cm^{-1} e 727 cm^{-1} , estiramento da ligação C=O em torno de 1712 cm^{-1} e vibração de alongamento (C-C) e flexão (C-OH) em 1097 cm^{-1} . Já as bandas vibracionais responsáveis pela diferenciação desses grupos em relação a PC2 foram (Figura 23b): as vibrações do agrupamento hidroxila (-OH) em 3424 cm^{-1} , as vibrações dos grupos metilênicos em 2922 cm^{-1} e 724 cm^{-1} , estiramento da ligação C=O por volta de 1712 cm^{-1} , vibração de alongamento C=O em 1642 cm^{-1} e modo de torção fora do plano CH_2 em 1456 e 1376 cm^{-1} .

Figura 23 - Gráfico dos *loadings* para as componentes principais – PC1 (a) e PC2 (b) - para os filmes de PBAT aditivados com óleo de manjerição exótico



(a)



(b)

4.3.3 Opacidade Aparente

A aceitabilidade do consumidor por filmes biodegradáveis como revestimento ou embalagem de alimentos pode ser afetada pelas propriedades ópticas. Essas propriedades dos filmes são relevantes, pois elas desempenham uma importante função no aspecto final do produto embalado ou revestido. A incorporação do óleo essencial pode influenciar na coloração final do filme, embora essa mudança dependa do tipo de óleo essencial.

A Tabela 9 apresenta o resultado para a opacidade aparente dos filmes de PBAT puro e dos filmes de PBAT aditivados com óleo de manjerição exótico em diferentes proporções. O filme de PBAT aditivado com óleo de manjerição exótico 1% m/m não diferenciou significativamente do filme de PBAT puro, em termos de opacidade. Já o filme de PBAT aditivado com óleo de manjerição exótico 5% m/m ficou mais opaco que o filme de PBAT puro. Esta mudança nas propriedades ópticas pode ser explicada pela dispersão do óleo na matriz polimérica. Mesmo assim, todos os filmes podem ser considerados altamente transparentes (opacidade ≤ 5) (BONILLA *et al.*, 2018).

Tabela 9 - Opacidade aparente dos filmes de PBAT puro e dos filmes de PBAT aditivados com óleo de manjerição exótico ou verde em diferentes proporções

Filmes	A ₆₀₀	Espessura média dos filmes (mm)	Opacidade
PBAT	0,389	0,14	2,78 ^a ± 0,22
PBAT/OME1	0,381	0,13	2,93 ^a ± 0,02
PBAT/OME5	0,370	0,11	3,36 ^b ± 0,17

Cada valor é a média de três replicatas com o desvio padrão. Dois valores na mesma coluna seguidos pela mesma letra não diferem significativamente ($p > 0,05$) pelo teste de Duncan.

Então, todos os filmes atendem a especificação.

4.3.4 Propriedades Térmicas

A estabilidade térmica dos filmes de PBAT puro e PBAT aditivados com óleo de manjerição exótico foram avaliadas pela análise dos dados do DSC. Os resultados estão listados na Tabela 10.

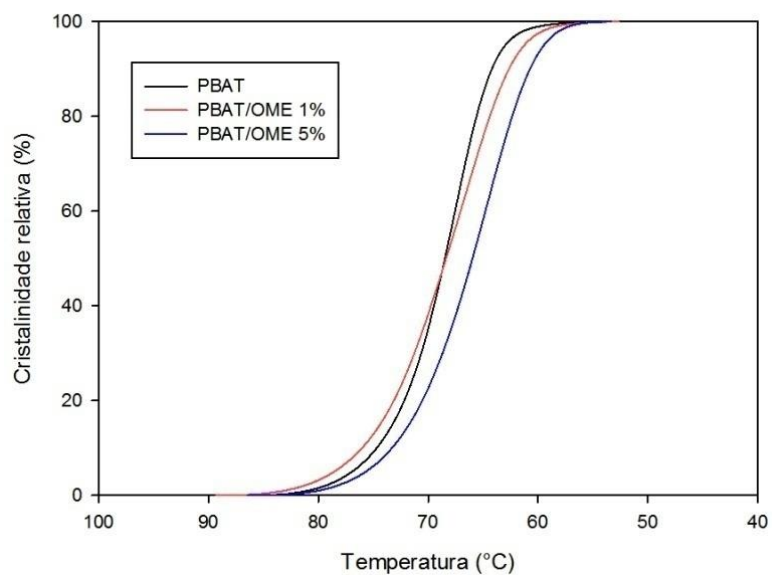
Tabela 10 - Parâmetros térmicos das amostras de PBAT puro e PBAT aditivados com óleo de manjerição exótico em diferentes proporções

Filmes	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c (%)
poliméricos					
PBAT	119,70	12,72	67,44	16,35	14,34
PBAT/OME 1%	120,33	14,06	66,46	18,02	15,80
PBAT/OME 5%	118,03	14,30	61,89	18,36	16,10

Pode-se observar que o filme de PBAT puro e os filmes aditivados com OME permaneceram, praticamente, com as mesmas temperaturas de fusão (T_m). Todos os valores de temperatura de fusão obtidos estão de acordo com a temperatura de fusão indicada pelo fabricante (ANEXO C).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 10, pôde-se observar que o único parâmetro térmico em que houve uma variação significativa (acima de 5 °C) foi a temperatura de cristalização, para os filmes aditivados com óleo de manjerição exótico 5% m/m. Portanto, o processo de cristalização foi retardado. Este efeito também pode ser observado nas Figuras 24 e 25.

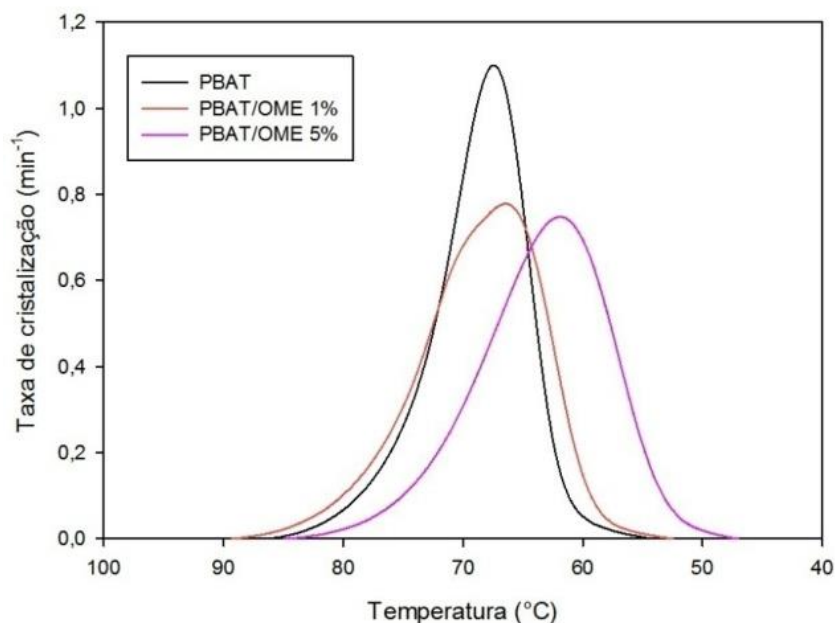
Figura 24 - Gráfico da cristalinidade relativa *versus* temperatura para as amostras de PBAT puro e PBAT aditivados com óleo de manjerição exótico ou verde em diferentes proporções



Fonte: Autor

A partir da Figura 24, pode-se observar que com a adição do óleo, a cristalização se processou em temperaturas mais baixas que o filme de PBAT puro. Este efeito foi mais evidente para o filme com maior percentual de óleo.

Figura 25 - Gráfico da taxa de cristalização *versus* temperatura para as amostras de PBAT puro e PBAT aditivados com óleo de manjerição exótico em diferentes proporções.



Fonte: Autor

Conforme apresenta a Figura 25, a taxa de cristalização diminuiu para os filmes aditivados em relação ao filme de PBAT puro. Pode-se observar também que os picos de cristalização estão deslocados no sentido das temperaturas mais baixas, evidenciando o retardamento do processo de cristalização.

4.3.5 Propriedades Mecânicas

A Tabela 11 apresenta os resultados dos ensaios mecânicos realizados para as amostras de PBAT puro e aditivados com óleo de manjerição exótico.

Tabela 11 - Propriedades mecânicas das amostras de PBAT puro e aditivados com óleo de manjerição exótico ou verde

Amostras	Tensão máxima (Mpa)	Alongamento (%)
PBAT	10,91 ^a ± 0,65	474,34 ^a ± 19,08
PBAT/OME1%	11,40 ^a ± 0,85	495,12 ^a ± 27,13
PBAT/OME5%	9,18 ^b ± 0,47	410,68 ^b ± 4,13

Cada valor é a média de três replicatas com o desvio padrão. Dois valores na mesma coluna seguidos pela mesma letra não diferem significativamente ($p > 0,05$) pelo teste de Duncan.

O óleo essencial pode atuar como plastificante na maioria dos casos em que é incorporado a uma matriz polimérica (BONILLA *et al.*, 2018; MARTUCCI *et al.*, 2015), pois enfraquecem as interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas, aumentando a mobilidade das moléculas e produzindo filmes com menos rigidez e mais flexibilidade. Porém, foi observado um comportamento inverso ao esperado, uma diminuição da tensão máxima para os filmes de PBAT aditivado com o óleo com percentual de 5% m/m (Tabela 11). Isso provavelmente aconteceu porque o enfraquecimento das interações moleculares nos filmes com um maior percentual do óleo pode ter aumentado o espaço livre entre as cadeias, desencadeando um efeito antiplastificante. Resultados semelhantes foram obtidos por Cardoso e colaboradores (2017) para filmes de PBAT incorporados com óleo essencial de orégano.

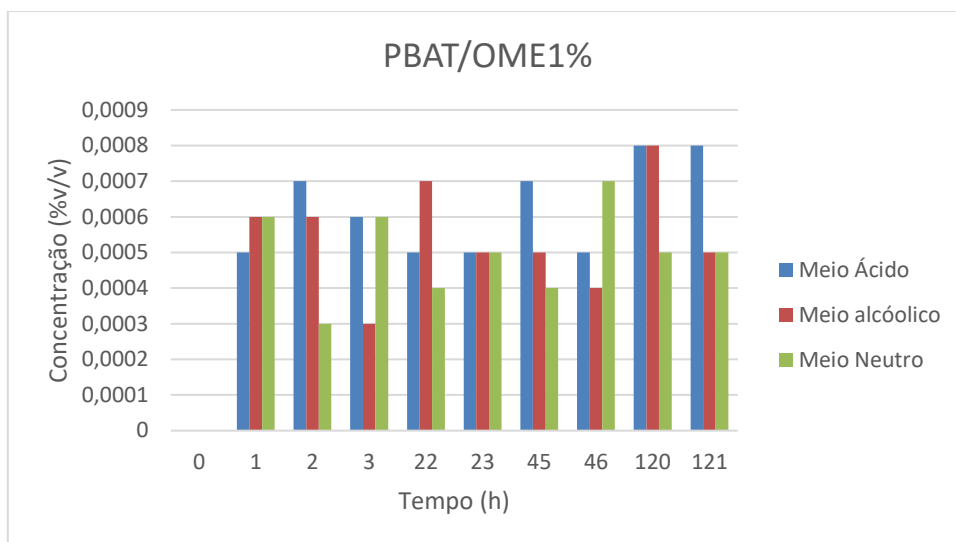
A diminuição do alongamento, quando o percentual de óleo passa de 1 para 5%, se deve ao fato de que a incorporação do óleo essencial tende a aumentar a distância entre as cadeias do polímero. O contato entre as moléculas do polímero e do óleo podem enfraquecer as interações entre as cadeias poliméricas, resultando em uma matriz menos compacta. Como resultado, tem-se um material com as propriedades mecânicas prejudicadas. Contudo, os filmes aditivados com baixa concentração de óleo não mostraram nenhum efeito prejudicial sobre as propriedades mecânicas, sendo indicado para o uso em embalagens e revestimentos de alimentos.

4.3.6 Avaliação Da Migração Do Óleo Essencial

A migração do componente ativo é de grande importância, pois o mesmo deve ser liberado de forma lenta e controlada para o alimento. Alguns fatores podem afetar essa migração, como temperatura, concentração do óleo essencial e o tipo de meio alimentício. Para realização dessa

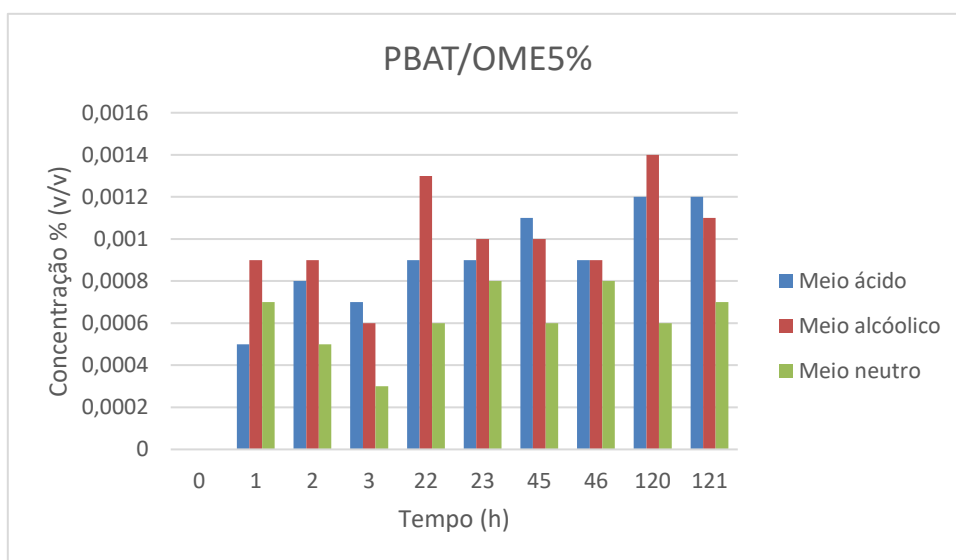
análise de migração foi utilizada a técnica da espectroscopia UV nos filmes que foram expostos a três meios simulantes (meio ácido, meio alcoólico e meio neutro) e os resultados estão representados nos gráficos das Figuras 26 e 27.

Figura 26 - Gráfico da concentração do óleo de manjerição exótico (1% m/m) migrada para os meios ácido, alcoólico e neutro *versus* o tempo.



Fonte: Autor

Figura 27 - Gráfico da concentração do óleo de manjerição exótico (5% m/m) migrada para os meios ácido, alcoólico e neutro *versus* o tempo.



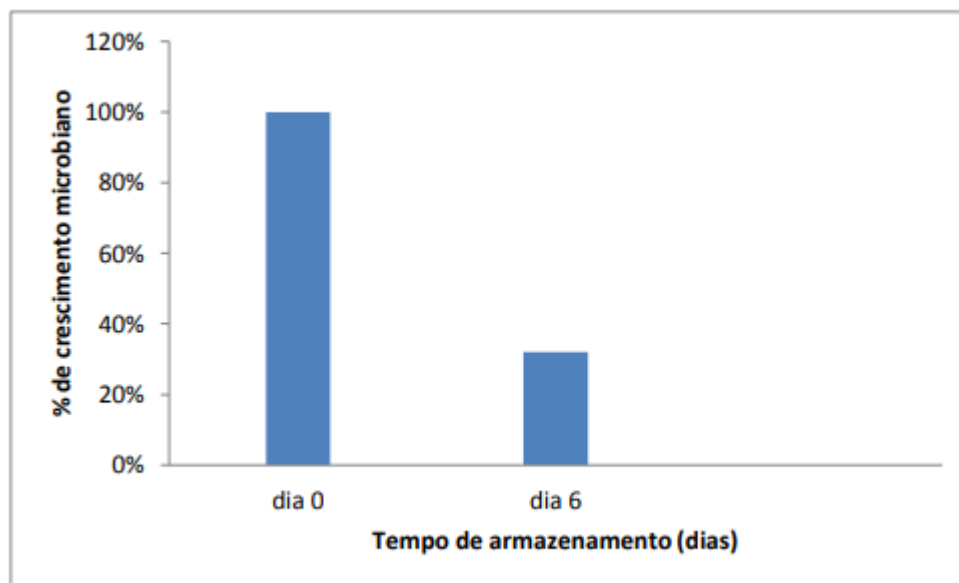
Fonte: Autor

É possível observar a partir das Figuras 26 e 27 que o óleo de manjerição exótico presente nos filmes de PBAT migraram para todos os meios simulantes avaliados. Sendo a migração mais intensa para os filmes com um maior percentual do óleo. Mesmo após 120 horas ou 5 dias, há a presença dos óleos nos meios simulantes. Este resultado é positivo, pois quanto mais longa for a duração da interação do óleo com o alimento, maior será o tempo de prateleira do alimento embalado ou revestido, visto que o óleo retardará ou inibirá o crescimento microbiano.

4.3.7 Atividade antimicrobiana dos filmes extrudados com 5% de OME no queijo muçarela

O crescimento microbiológico do sistema filme/queijo utilizando-se a diluição de 10^{-4} UFC (unidades formadoras de colônias) para a *S. aureus* pode ser observado na Figura 28. O filme com concentração de 5 % de OME foi escolhido para análise pelo fato de o processo de extrusão favorecer a evaporação devido às elevadas temperaturas de seu processamento.

Figura 28 - Porcentagem do crescimento microbiano em função dos dias de armazenamento para o filme de PBAT aditivado com 5% de OME



Analisando-se os dados da Figura 28, verifica-se que o filme de PBAT aditivado com 5 % de OME provocou uma redução no crescimento microbiano nos primeiros 6 dias de armazenamento em geladeira. Nesses primeiros 6 dias, houve uma redução de cerca de 68 % do crescimento microbiano

do *S.aureus* na superfície do queijo muçarela. Esses resultados confirmam o potencial antimicrobiano do material desenvolvido para aplicação em embalagens ativas para uso em queijo muçarela.

5 CONCLUSÕES

Diante dos resultados expostos, tem-se como conclusão que:

- Os óleos de manjerição exótico e verde possuem características apropriadas para aplicação como agente antimicrobiano em embalagens ativas, tendo em vista a sua atividade antimicrobiana frente aos micro-organismos *Escherichia coli*, *Enterobacter aerogenes* e *Staphylococcus aureus*;
- A análise por FTIR, conjuntamente com a PCA, confirmou a presença dos óleos nos filmes em todas as composições;
- O OME alterou menos as características térmicas do PBAT e retardou o processo de cristalização, o que favoreceu o seu emprego no processamento por extrusão, evitando assim, que o polímero cristalizasse precocemente, produzindo peças defeituosas.
- Não houve mudanças na temperatura de degradação dos filmes;
- Houve maiores alterações nas propriedades mecânicas dos filmes utilizando o OMV.
- A técnica de extrusão mostrou-se adequada para a preparação dos filmes de PBAT puro e PBAT aditivado com os óleos, pois os filmes obtidos apresentaram aspecto homogêneo, contínuo e não exibiram defeitos na superfície;
- A permanência do OME na estrutura dos filmes foi confirmada após processo de extrusão a partir das análises de PCA baseados nos espectros de infravermelho;
- A adição do OME 5% m/m diminuiu a temperatura de cristalização, retardou o processo de cristalização do PBAT e aumentou o grau de cristalinidade;
- Em relação aos resultados obtidos por teste de tração, o incremento na concentração do OME 1% m/m não alterou significativamente as propriedades mecânicas em relação ao PBAT puro, porém a concentração de OME 5% m/m tornou o filme menos resistente;
- A concentração do OME 5% m/m aumentou a opacidade do filme, porém o filme ainda pode ser considerado transparente;
- O OME presente nos filmes de PBAT migraram para todos os meios simulantes avaliados (ácido, alcoólico e neutro);
- O crescimento da *S. aureus* na superfície do queijo muçarela foi reduzida em 68 % durante os primeiros 6 dias de armazenamento.

De modo geral, pode-se concluir que os resultados obtidos em conjunto possibilitam a aplicação do PBAT aditivado com óleo essencial de manjerição exótico como filme ativo biodegradável, tendo em vista que as propriedades analisadas não foram fortemente afetadas pelo aditivo. Além disso, a redução do crescimento microbiano no queijo muçarela durante 6 dias de armazenamento confirma a potencialidade do óleo de manjerição exótico como aditivo antimicrobiano.

6 PERSPECTIVAS

1. Irradiar os filmes poliméricos com diferentes doses de radiação gama a fim de avaliar a degradação provocada por este tipo de esterilização;
2. Avaliar a atividade antimicrobiana com outros alimentos perecíveis;
3. Realizar a atividade antimicrobiana com outras concentrações de aditivo;
4. Realizar a atividade antimicrobiana com fungos;
5. Elaborar novas blendas/compósitos com o PBAT como matriz para reduzir o valor das embalagens;
6. Irradiar as embalagens com os alimentos acondicionados para verificar a estabilidade do alimento;
7. Estudar novas técnicas para adição do aditivo antimicrobiano, como por exemplo, pulverização, e compará-las com a técnica de incorporação direta na matriz polimérica;
8. Teste de gordura nos filmes.

REFERÊNCIAS

- AHMED, I.; LIN, H.; ZOU, L.; BRODY, A. L.; LI Z.; QAZI, I. M.; PAVASE, T. R.; LV, L. A comprehensive review on the application of active packaging technologies to muscle foods. **Food Control**, v. 82, p. 163-178, 2017.
- 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**, v. 97, n. 10, p. 1898–1914, 2012.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D882-12**: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. United States, 2012.
- ANDRADE, M. F. **Desenvolvimento de embalagem ativa biodegradável de poli (butileno adipato co-tereftalato) (pbat) aditivada com óleo essencial de laranja**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Pernambuco, 2018.
- ANDRADE-MOLINA, T. P. C. **Embalagem Ativa Biodegradável para Massa Alimentícia Fresca**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Londrina, 2012.
- ANVISA. **Teste de sensibilidade aos antimicrobianos**. Disponível em: <www.anvisa.gov.br/servicos/controle/rede_rm/cursos/boas_praticas/modulo5/interpretacao.htm>. Acesso em: 31 ago. 2016.
- APPENDINI, P.; HOTCHKISS, J. H. Review of antimicrobial food packaging. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.3(2), p.113-126, 2002.
- ARMENTANO, I.; FORTUNATI, E.; BURGOS, N.; DOMINICI, F.; LUZI, F.; FIORI, S.; JIMÉNEZ, A.; YOON, K.; AHN, J.; KANG, S.; KENNY, J. M. Bio-based PLA-PHB plasticized blend films: Processing and structural characterization. **LWT – Food Science and Technology**, v. 64, p. 980-988, 2015.
- ARRIETA, M. P.; LÓPEZ, J.; LÓPEZ, D.; KENNY, J. M.; PEPONI, L. Biodegradable electrospun bionanocomposite fibers on plasticized PLA-PHB blends reinforced with cellulose nanocrystals. **Industrial Crops and Products**, IN PRESS, 2015.
- ARRIETA, M. P.; LÓPEZ, J.; FERRÁNDIZ, S.; PELTZER, M. A. Characterization of PLA-limonene blends for food packaging applications. **Polymer Testing**, v. 32, p. 760–768, 2013.
- ARVANITOYANNIS, I. S.; STRATAKOS, A. C. Application of modified atmosphere packaging and active/smart technologies to red meat and poultry: A review. **Food and Bioprocess Technology**, v.5, p.1423-1446, 2012.
- ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 48, p. 51-62, 2016.

AVÉROUS, L. & LE DIGABEL, F. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p. 480–493, 2006.

AZEVEDO, J. B.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L.; BARBOSA, J. D. V.; SILVA, M. W. S. Avaliação da biodegradação em compósitos com fibras naturais através da perda de massa e produção de CO₂. **Revista Virtual de Química**, v. 8(4), p. 1115-1129, 2016.

AZEREDO, H. M. C.; FARIA, J. A. F. & AZEREDO, A. M. C. Embalagens ativas para alimentos. **Food Science and Technology**, v. 20, n. 3, p. 337-341, 2000.

BAJ, T.; BARYLUK, A. & SIENIAWSKA, E. Application of mixture design for optimum antioxidant activity of mixtures of essential oils from *Ocimum basilicum* L., *Origanum majorana* L. and *Rosmarinus officinalis* L. **Industrial Crops & Products**, v. 115, p. 52-61, 2018.

BARATTA, M. T.; DORMAN, H. J. D.; DEANS, S. G.; FIGUEIREDO, A. C.; BARROSO, J. G. & RUBERTO, G. Antimicrobial and antioxidante properties of some commercial essential oils. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 13, p. 235-244, 1998.

BARBOSA-PEREIRA, L.; AURREKOETXEA, G. P.; ÂNGULO, I.; PASEIRO-LOSADA, P. & CRUZ, J. M. Development of new active packaging films coated with natural phenolic compounds to improve the oxidative stability of beef. **Meat Science**, v. 97, p. 249-254, 2014.

BIJI, K. B., RAVISHANKAR, C. N., & MOHAN, C. O. Smart packaging systems for food applications: A review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52(10), p. 6125-6135, 2015.

BONILLA, J.; POLONI, T.; LOURENÇO, R. V. & SOBRAL, J. A. Antioxidant potential of eugenol and ginger essential oils with gelatin/chitosan films. **Food Bioscience**, v. 23, p. 107-114, 2018.

CAI, Y.; LV, J.; 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.

CARDOSO, L. G.; SANTOS, J. C. P; CAMILLOTO, G. P.; MIRANDA, A. L.; DRUZIAN, J. I.; GUIMARAES, 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 & Products**, v. 108, p. 388-397, 2017.

CARVALHO FILHO, J.L.S. et al. Influence of the harvesting time, temperature and drying period on basil (*Ocimum basilicum* L.) essential oil. **Revista Brasileira de Farmacognosia Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v.16, p.24-30, 2006.

CASARIN, S. A., AGNELLI, J. A. M., MALMONGE, S. M., & ROSÁRIO, F. Blendas PHB/Copoliésteres Biodegradáveis – Biodegradação em Solo. **Polímeros**, v.23, p.115-122, 2013.

CHEN, G. & LIU, B. Cellulose sulfate based film with slow-release antimicrobial properties prepared by incorporation of mustard essential oil and β -cyclodextrin. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 100-107, 2016.

COLÍN-CHÁVEZ, C.; SOTO-VALDEZ, H. & PERALTA, E. Diffusion of carotenoids from mono and bilayer polyethylene active packaging into soybean oil. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 1, p. 170-178, 2014.

COMA, V. Bioactive packaging technologies for extended shelf life of meat based products. **Meat Science**, v.78, p.90-103, 2008.

COOKSEY, K. Antimicrobial food packaging. **Additives for Polymer**, v.8, p.6-10, 2001.

COSTA, A. R. M.; ALMEIDA, T. G.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Chain extension in poly(butylene-adipate-terephthalate). Inline testing in a laboratory internal mixer. **Polymer Testing**, v. 42, p. 115-121, 2015.

DANNENBERG, G. S.; FUNCK, G. D.; CRUXEN, C. E. S.; MARQUES, J. L.; SILVA, W. P.; FIORENTINI, A. M. Essential oil from pink pepper as an antimicrobial component in cellulose acetate film: Potential for application as active packaging sliced cheese. **LWT – Food Science and Technology**, v. 81, p.314-318, 2017.

DERVAL, R. S.; SILVEIRA, A. F.; MADALENO, E. & TAVARES, M. I. B. Estudo do efeito da incorporação de plastificante de fonte renovável em compostos de PVC . **Polímeros**, v.23, n.4, p. 570-579, 2013.

DUARTE, I. S.; TAVARES, A. A.; LIMA, P. S.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L.; SILVA, S. M. L. Chain extension of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate): effect of processing conditions and reprocessing. **Polymer Degradation and Stability**, v.124, p.26-34, 2016.

EUROPEAN BIOPLASTICS. Disponível em: <https://www.european-bioplastics.org/news/publications/#MarketData>. Acesso em: 12 de dezembro de 2018.

FABRIS, S.; FREIRE, M. T. A. & REYES, F. G. R. Embalagens plásticas: tipos de materiais, contaminação de alimentos e aspectos de legislação. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v.19, n.2, p. 59-70, 2006.

FENG, X., FU, C., & YANG, H. Gelatin addition improves the nutrient retention, texture and mass transfer of fish balls without altering their nanostructure during boiling. **LWT- Food Science and Technology**, v.77, p.142-151, 2017.

FENG, X., NG, V. K., MIKS-KRAJNIK, M., & YANG, H. Effects of fish gelatin and tea polyphenol coating on the spoilage and degradation of myofibril in fish fillet during cold storage. **Food and Bioprocess Technology**, v.10(1), p.89-102, 2017.

FERREIRA, M. P. F. **Embalagens Ativas para Alimentos: Caracterização e Propriedades**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

- FONSECA, T. G.; ALMEIDA, Y. M. B. & VINHAS, G. M. Reciclagem Química do PET Pós-consumo: caracterização estrutural do ácido tereftálico e efeito da hidrólise alcalina em baixa temperatura. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 567-571, 2014.
- FRATIANNI, F., MARTINO, L. D., MELONE, A., FEO, V. D., COPPOLA, R., & NAZZARO, F. Preservation of chicken breast meat treated with thyme and balm essential oils. **Journal of Food Science**, v. 75(8), p.528-535, 2010.
- GOUVÊA, D. M.; MENDONÇA, R. C. S.; SOTO, M. L. & CRUZ, R. S. Acetato cellulose film with bacteriophages for potential antimicrobial use in food packaging. **LWT – Food Science and Technology**, v. 63, p. 85-91, 2015.
- GRANDE-TOVAR, C. D.; CHAVES-LOPEZ, C.; SERIO, A.; ROSSI, C. & PAPARELLA, A. Chitosan coatings enriched with essential oils: Effects on fungi involved in fruit decay and mechanisms of action. **Trends in Food Science & Technology**, v. 78, p. 61-71, 2018.
- HOSSEINI, S. F., REZAEI, M., ZANDI, M., & FARAHMANDGHAVI, F. Development of bioactive fish gelatin/chitosan nanoparticles composite films with antimicrobial properties. **Food Chemistry**, v.194, p.1266-1274, 2016.
- IBRAHIM, N. A.; RAHIM, N. M.; YUNUS, W. Z. W.; SHARIF, J. A study of poly vinyl chloride/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Journal of Polymer Research**, v. 18, n. 5, p. 891–896, 2011.
- JAYASENA, D. D.; JO, C. Essential oils as potential antimicrobial agents in meat and meat products: A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 34, p.96-108, 2013.
- JIANG, L.; WOLCOTT, M. P.; ZHANG, J. Study of biodegradable polylactide/poly(butylenes adipate-co-terephthalate) blends. **Biomacromolecules**, v.7, p.199-207, 2006.
- KUMAR, M.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K.; PARVAIZ, M. R. Bioresource Technology Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal , mechanical and morphological property of biodegradable PLA / PBAT blend and its nanocomposites. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 21, p. 8406–8415, 2010.
- KURT, A., & KAHYAOGU, T. Characterization of a new biodegradable ediblefilm made from salep glucomannan. **Carbohydrate Polymers**, v. 104, p. 50–58, 2014.
- LA MANTIA, F. P.; MORREALE, M.; BOTTA, L.; MISTRETTA, M. C.; CERAULO, M.; SCAFFARO, R. Degradation of polymer blends: A brief review. **Polymer Degradation and Stability**, v. 145, p. 79-92, 2017.
- LEIMANN, F. V. **Microencapsulação de Óleo Essencial de Capim Limão Utilizando o Processo de Coacervação Simples**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

- LI, G.; SHANKAR, S.; RHIM, J. W.; OH, B. Y. Effects of preparation method on properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) films. **Food Science and Biotechnology**, v. 24, n. 5, p. 1679–1685, 2015.
- MARINHO, V. A. D.; PEREIRA, C. A. B.; VITORINO, M. B. C.; SILVA, A. S.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Degradation and recovery in poly(butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch blends. **Polymer Testing**, v. 58, p.166-172, 2017.
- MARTUCCI, J. F.; GENDE, L. B.; NEIRA, L. M. & RUSECKAITE, R. A. Oregano and lavender essential oils as antioxidant and antimicrobial additives of biogenic gelatin films. **Industrial Crops & Products**, v. 71, p. 205-213, 2015.
- MÉNDEZ, L. M. R. **Produção, caracterização e estudo da estabilidade de filmes à base de gelatina e extrato de própolis vermelha enriquecidos com óleos essenciais de manjerição (*Ocimum basilicum*), cravo (*Syzygium aromaticum*) ou hortelã (*Mentha piperita*)**. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, 2017.
- MORAES, A. R. F.; GOUVEIA, L. E. R.; SOARES, N. F. F.; SANTOS, M. M. S. & GONÇALVES, M. P. J. C. Desenvolvimento e Avaliação de Filme Antimicrobiano na Conservação de Manteiga. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 27, p.33-36, 2007.
- MORAES, A. R. F.; VIDIGAL, M. C. T. R.; SOARES, N. F. F. S.; MORAES, L. P.; MELO, N. R. & GONÇALVES, M. P. J. Desenvolvimento e Avaliação de Filme Antimicrobiano Aromatizado para Aplicação em Massa de Pastel. **Ciência Rural**, v. 41, n. 3, p. 537-543, 2011.
- MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C.; ZUCOLOTTI, V. Development of cellulose-based bactericidal nanocomposites containing silver nanoparticles and their use as active food packaging. **Journal of Food Engineering**, v. 109, p. 520-524, 2012.
- MULLA, M.; AHMED, J.; AL-ATTAR, H.; CASTRO-AGUIRRE, E.; ARFAT, Y. A.; AURAS, R. Antimicrobial efficacy of clove essential oil infused into chemically modified LLDPE film for chicken meat packaging. **Food Control**, v.73, p.663-671, 2017.
- MUPALLA, S. R.; KANATT, S. R.; CHAWLA, S. P.; SHARMA, A. Carboxymethyl cellulose-polyvinyl alcohol films with clove oil for active packaging of ground chicken meat. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 2, p. 51-58. 2014.
- MURIEL-GALET, V.; CRAN, M. J.; BIGGER, S. W.; HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P.; GAVARA, R. Antioxidant and antimicrobial properties of ethylene vinyl alcohol copolymer films based on the release of oregano essential oil and green tea extract components. **Journal of Food Engineering**, v. 149, p. 9-16, 2015.
- MUROI, F.; TACHIBANA, Y.; SOULENTHONE, P.; YAMAMOTO, K.; MIZUNO, T.; SAKURAI, T.; KOBAYASHI, Y.; KASUYA, K. Characterization of a poly(butylene adipate-co-terephthalate) hydrolase from the aerobic mesophilic bacterium *Bacillus pumilus*. **Polymer Degradation and Stability**, v. 137, p. 11-22, 2017.

NIRMAL, N. P., & BENJAKUL, S. Retardation of quality changes of Pacific white shrimp by green tea extract treatment and modified atmosphere packaging during refrigerated storage. **International Journal of Food Microbiology**, v. 149(3), p.247-253, 2011.

NUNES, M. A. B. S.; MARINHO, V. A. D.; FALCÃO, G. A. M.; CANEDO, E. L.; BARDI, M. A. G.; CARVALHO, L. H. Rheological, mechanical and morphological properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch blends and its biocomposite with babassu mesocarp. **Polymer testing**, v. 70, p. 281-288, 2018.

ONAIZI, S. A.; LEONG, S. S. J. Tethering antimicrobial peptides: Current status and potential challenges. **Biotechnology Advances**, v.29(1), p.67-74, 2011.

PEDRO, D. C. A.; MOREIRA, F. K. V.; MATTOSO, L. H. C. & MARCONCINI, J. M. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Uma Investigação Preliminar para o Desenvolvimento de Embalagens Ativas. **Embrapa Agroindustrial Tropical**, p. 186-188, 2012.

QUINTAVALLA, S.; VICINI, L. Antimicrobial food packaging in meat industry. **Meat Science**, v. 62, p.373-380, 2002.

RABELLO, M. S. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artiber Editora, 2000.

RAMOS, M.; JIMENEZ, A.; PELTZER, M.; GARRIGOS, M. C. Characterization and antimicrobial activity studies of polypropylene films with carvacrol and thymol for active packaging. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 3, p. 513–519, 2012.

REIMER, V.; KUNKEL, A. & PHILIPP, S. Avaliação da ecoeficiência de polímeros obtidos a partir de fontes renováveis. **Plástico Industrial**, p. 134, 2010.

RHIM, J. W.; PARK, H. M. & HA, C. S.; Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1629-1652, 2013.

RIBEIRO-SANTOS, R.; ANDRADE, M.; MELO, N. R. de; SANTOS, F. R. dos; NEVES, I. A.; CARVALHO, M. G. de; SANCHES-SILVA, A. Biological activities and major components determination in essential oils intended for a biodegradable food packaging. **Industrial Crops & Products**, v. 27, p. 201-210, 2017.

ROCHA, G. O.; FARIAS, M. G.; CARVALHO, C. W. P.; ASCHERI, J. L. R. & GALDEANO, M. C. Filmes Compostos Biodegradáveis a Base de Amido de Mandioca e Proteína de Soja. **Polímeros**, v. 24, p. 587-595, 2014.

ROSADO, L. D. S.; PINTO, J. E. B. P.; BOTREL, P. P.; BERTOLUCCI, S. K. V.; NICULAU, E. S.; ALVES, P. B. Influência do processamento da folha e tipo de secagem no teor e composição química do óleo essencial de manjerição cv. Maria Bonita. **Ciênc. agrotec.**, v.35, n.2, p.291-296, 2011.

SAVADEKAR, N. R.; KADAM, P. G.; MHASKE, S. T. Studies on the effect of nano-alumina on the performance properties of poly(butylenes adipate co-terephthalate) composite films. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 28, p. 1522-1536, 2015.

- SELMI, S. A. L. A. H., & SADOK, S. A. L. O. U. A. The effect of natural antioxidant (*Thymus vulgaris Linnaeus*) on flesh quality of tuna (*Thunnus thynnus (Linnaeus)*) during chilled storage. **Pan-american Journal of Aquatic Sciences**, v.3(1), p.36-45, 2018.
- SHANKAR, S.; RHIM, J. Tocopherol-mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial PBAT / silver nanoparticles composite films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 72, p. 149–156, 2016.
- SHEN, L.; ZHANG, X.; LIU, M.; WANG, Z. Transferring of red *Monascus* pigments from nonionic surfactant to hydrophobic ionic liquid by novel microemulsion extraction. **Separation and Purification Technology**, v. 138, p. 34–40, 2014.
- SILVA, M.G.V. Composition of essential oils from three *Ocimum* species obtained by steam and microwave distillation and supercritical CO₂ extraction. **ARKIVOC**, v.6.p.66-71, 2004.
- SOUSA, J. C. **Estudo da cinética de cristalização do compósito poli(butileno-adipato-co-tereftalato)/fibra de coco**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 2016.
- SOUZA, P. M. S.; MORALES, A. R., MEI, L. H. I. & MARIN-MORALES, M. A. Estudo da Influência de Argilas Organofílicas no Processo de Biodegradação do PLA. **Polímeros**, v. 24, n. 1, p. 110-116, 2014.
- SOUZA, A. M. de; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: Um tutorial, Parte I. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 223–229, 2012.
- SUPPAKUL, P.; MILTZ, J.; SONNEVELD, K.; BIGGER, S. W. Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications. **Journal of Food Science**, v. 68, p. 408-420, 2003.
- TADTONG, S.; WANNAKHOT, P.; POOLSAWAT, W.; ATHIKOMKULCHAI, S.; RUANGRUNGSI, N. Antimicrobial activities of essential oil from *Etlingera punicea* rizhome. **J Health Res**, v.23(2), p.77-79, 2009.
- TAN, F. T.; COOPER, D. G.; MARIC, M.; NICELL, J. A. Biodegradation of a synthetic copolyester by aerobic mesophilic microorganisms. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 1479-1485, 2008.
- WANG, L. F.; RHIM, J. W.; HONG, S. I. Preparation of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application. **LWT – Food Science and Technology**, v. 68, p. 454-461, 2016.
- WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S.; ARAÚJO JÚNIOR, I. C.; FECHINE, G. J. M. & CANEDO, E. L. Melting and crystallization of poly(3-hydroxybutyrate): effect of heating/cooling rates on phase transformation. **Polímeros**, v. 25, p. 296-304, 2015.

WEN, P.; ZHU, D. H.; WU, H. ZONG, M-H.; JING, Y-R.; HAN, S-Y. Encapsulation of cinnamon essential oil in electrospun nanofibrous film for active food packaging. **Food Control**, v.59, p. 366-376. 2016.

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

YAMAMOTO, M.; WITT, U.; SKUPIN, G.;BEIMBORN, D. & MULLER, R. J. Biodegradable Aliphatic-aromatic Polyesters: ECOFLEX®, **Biopolymers Online**, p. 299-305, 2005.

YANG, H., HEWES, D., SALAHEEN, S., FEDERMAN, C., & BISWAS, D. Effects of blackberry juice on growth inhibition of foodborne pathogens and growth promotion of *Lactobacillus*. **Food Control**, v.37, p.15-20, 2014.

YANG, H. J.; LEE, J. H.; WON, M.; SONG, K. B. Antioxidant activities of distiller dried grains with solubles as protein films containing tea extracts and their application in the packaging of pork meat. **Food Chemistry**, v.196, p.174-179, 2016.

ZAKIPOUR, R. E.; DIVBAND, M. The effects of coating and *Zataria multiflora* boiss essential oil on chemical attributes of silver carp fillet stored at 4°C. **International Food Research Journal**, v.19(2), p.685-690, 2012.

ZAVAREZE, E. D. R.; PINTO, V. Z.; KLEIN, B.; EL HALAL, S. L. M.; ELIAS, M. C.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; DIAS, A. R. G. Development of oxidised and heat-moisture treated potato starch film. **Food Chemistry**, v. 132, n. 1, p. 344–350, 2012.

ZHAO, Y.; LIAN, Z.; YUE, J. Recent development in food packaging, a review. **Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology**, v.13(4), p.1-10, 2013.

ZHOU, Q. H.; LI, W.; TANG, J. X.; HU, C. S.; DENG, J. Active packaging film for chilled meat and preparation method of the active packaging film. CN 102604292 A. 2012.

ZIAEE, Z. & SUPAPHOL, P. Non-isothermal melt and cold-crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate). **Polymer Testing**, v. 25, p. 807-818, 2006.

ANEXO A - ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DE ÓLEO DE MANJERICÃO VERDE FORNECIDO PELO FABRICANTE



Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química / Colegiado de Extensão
Telefax : (31) 3409-5724 – e-mail: núcleo@qui.ufmg.br

UFMG

CERTIFICADO DE ANÁLISE QUÍMICA

Composição Química:

Solicitante: LASZLO AROMATERAPIA LTDA. CNPJ: 07.997.093/0001-10

ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO VERDE QT LINALOOL

Nome comercial: manjeriçã, basilicão

Lote:

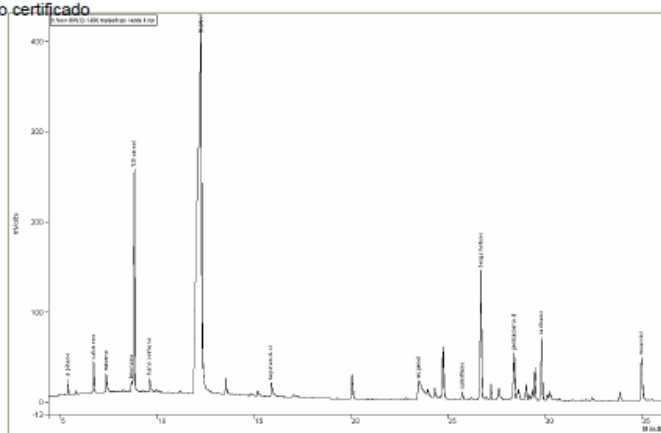
Nomenclatura botânica: *Ocimum basilicum* var. *linalifera*

Extração: Destilação por arraste a vapor

Método de cultivo: orgânico não certificado

Parte da planta: folhas

Origem: Brasil



Pico	Constituinte ID	%
1	α-pineno	0,4
2	β-pineno	1,1
3	mirreno	0,7
4	1,8 cineol	8,8
5	trans-ocimeno	0,6
6	linalool	55,2
7	terpinen-4-ol	0,9
8	eugenol	3,2
9	cariofileno	0,4
10	bergamoteno	7,0
11	germacreno d	2,2
12	cadineno	2,9
13	muurolol	2,9

Dra. Vany Ferraz
Laboratório de Cromatografia
Departamento de Química – UFMG
vanyferraz@ufmg.br
Belo Horizonte, 07/12/2009

Método de análise:
Cromatografia Gasosa de Alta Resolução
Coluna: HP5 30m x 0,25mm (HP). Temp.: Coluna: 50°C (3min), 3°C/min, até 170°C. Injetor: 200°C
Split: 1/200. Detector FID: 200°C. Volume de injeção: 1 µl (conc 0,5% em clorofórmio)

Obs: Picos menores que 0,1% foram excluídos

ANEXO B – ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DE ÓLEO DE MANJERICÃO EXÓTICO FORNECIDO PELO FABRICANTE



Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química / Colegiado de Extensão
Telefax : (31) 3409-5724 – e-mail: núcleo@qui.ufmg.br



CERTIFICADO DE ANÁLISE QUÍMICA

Composição Química:

Solicitante: LASZLO AROMATERAPIA LTDA. CNPJ: 07.997.093/0001-10

ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO EXÓTICO QT METIL CAVICOL

Nome comercial: manjerição, basilicão

Lote:

Nomenclatura botânica: Ocimum basilicum var. metil chavicoliferum

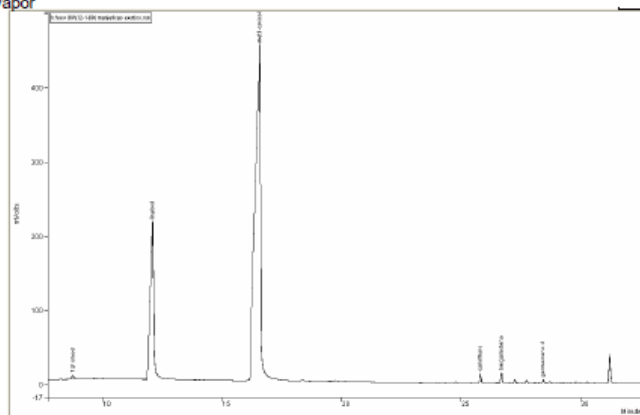
Extração: Destilação por arraste a vapor

Método de cultivo: convencional

Parte da planta: folhas

Origem: Hungria

Pico	Constituinte ID	%
1	1,8 cineol	0,2
2	linalool	21,4
3	metil cavicol	74,6
4	cariofileno	0,5
5	bergamoteno	0,6
6	germacreno d	0,2



Vany Ferraz
Dra. Vany Ferraz
Laboratório de Cromatografia
Departamento de Química – UFMG
vanyferraz@ufmg.br
Belo Horizonte, 07/12/2009

Método de análise:
Cromatografia Gasosa de Alta Resolução
Coluna: HP5 30m x 0,25mm (HP). Temp.: Coluna: 50°C (3min), 3°C/min, até 170°C. Injetor: 200°C
Split: 1/200. Detector FID: 200°C. Volume de injeção: 1 µl (conc 0,5% em clorofórmio)

Obs: Picos menores que 0,1% foram excluídos

ANEXO C – FICHA TÉCNICA DISPONIBILIZADA PELO FORNECEDOR



We create chemistry

Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico

página: 1/12

BASF Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico

Data / revisada: 12.08.2015

Versão: 5.0

Produto: **ecoflex® Batch AB 1**

(30164363/SDS_GEN_BR/PT)

Data de impressão 13.08.2015

1. Identificação do produto e da empresa

ecoflex® Batch AB 1

Principais Usos Recomendados:

Uso: polímero

Uso recomendado: somente para processos industriais

Empresa:

BASF S.A.

Av. Nações Unidas, 14.171

04794-000 Morumbi - São Paulo - SP, BRASIL

Telefone: +55 11 2039-2273

Número de fax: +55 11 2039-3131

Endereço de email: ehs-brasil@basf.com

Informação em caso de emergência:

Telefone: 0800-0112273 / +55 12 3128-1590

2. Identificação de perigos

Elementos do rótulo

De acordo com os critérios do GHS (ONU)

O produto não requer rotulagem de perigo de acordo com os critérios do GHS.

Conforme a diretiva 67/548/CE ou 1999/45/CE

De acordo com os Regulamentos da UE, o produto não é classificado como perigoso.

Classificação da substância ou mistura

De acordo com os critérios do GHS (ONU)

página: 2/12

BASF Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico

Data / revisada: 12.08.2015

Versão: 5.0

Produto: **ecoflex® Batch AB 1**

(30164363/SDS_GEN_BR/PT)

Data de impressão 13.08.2015

O produto não requer classificação de acordo com os critérios do GHS.

Outros perigos

De acordo com os critérios do GHS (ONU)

Outros Perigos (GHS):

Nenhum risco específico conhecido, quando respeitadas as prescrições/ indicações de armazenamento e manuseio.

Avaliação PBT / vPvB:

O produto não satisfaz os critérios de PBT (persistente / bioacumulável / tóxico) e vPvB (muito Persistente / muito Bioacumulativo).

3. Composição/informação sobre os componentes

Mistura

Caracterização química

Preparação baseada em: poliéster, modificado(a)s

Ingredientes perigosos (GHS)

De acordo com os critérios do GHS (ONU)

estireno

número-CAS: 100-42-5

Asp. Tox.: Cat. 1

Flam. Liq.: Cat. 3

Acute Tox.: Cat. 4 (Inalação-vapor)

Skin Corr./Irrit.: Cat. 2

Eye Dam./Irrit.: Cat. 2A

STOT SE: Cat. 3 (Iritante para o sistema respiratório)

STOT RE (Aparelho auditivo): Cat. 1

Aquatic Acute: Cat. 2

Aquatic Chronic: Cat. 3

H226, H319, H315, H332, H304, H335, H372, H412, H401

Não é considerado um ingrediente que contribui para o perigo de acordo como GHS, porém, apresenta limite de exposição ocupacional (ver capítulo 8)

tetrahidrofurano

BASF Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico

Data / revisada: 12.08.2015

Versão: 5.0

Produto: **acoflex® Batch AB 1**

(30164383/SDS_GEN_BR/PT)

Data de impressão 13.08.2015

número-CAS: 109-99-9

Número CE: 203-726-8

número de índice: 603-025-00-0

Flam. Liq.: Cat. 2

Acute Tox.: Cat. 4 (oral)

Eye Dam./Irrit.: Cat. 1

Canc.: Cat. 2

STOT SE: Cat. 3 (sonolência e vertigens)

STOT SE: Cat. 3 (Irritante para o sistema respiratório)

H225, H318, H302, H336, H335, H351

Não é considerado um ingrediente que contribui para o perigo de acordo como GHS, porém, apresenta limite de exposição ocupacional (ver capítulo 8)

Componentes perigosos

De acordo com a Norma 1999/45/EC

estireno

número-CAS: 100-42-5

Símbolo (s) de perigo: Xn

Frases R: 10, 20, 36/37/38, 48/20, 65

Não é considerado um ingrediente que contribui para o perigo de acordo como GHS, porém, apresenta limite de exposição ocupacional (ver capítulo 8)

tetrahidrofurano

número-CAS: 109-99-9

Número CE: 203-726-8

número de índice: 603-025-00-0

Símbolo (s) de perigo: F, Xn

Frases R: 11, 19, 22, 40, 36/37, 67

Não é considerado um ingrediente que contribui para o perigo de acordo como GHS, porém, apresenta limite de exposição ocupacional (ver capítulo 8)

Caso se mencionem substâncias perigosas, no capítulo 16 encontram-se textos detalhados dos símbolos de perigo e das frases R.

4. Medidas de primeiros socorros**Indicações gerais:**

Retirar a roupa contaminada.

Após inalação:

Em caso de inalação de produtos em decomposição, levar a vítima para um local arejado e colocá-la em repouso. Procurar assistência médica. Em caso de indisposição após a inalação de pó: respirar ar fresco e procurar auxílio médico.

Após contato com a pele:

Áreas atingidas pelo produto fundido/ derretido, devem ser arrefecidas imediatamente com água fria. Queimaduras provocadas por material fundido têm que ser tratadas clinicamente.

página: 4/12

BASF Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico

Data / revisada: 12.08.2015

Versão: 5.0

Produto: **ecoflex® Batch AB 1**

(30164383/SDS GEN BR/PT)

Data de impressão 13.08.2015

Após contato com os olhos:

Se atingir os olhos, lavar imediatamente com muita água durante 15 minutos. Em caso de irritação consultar o médico.

Após ingestão:

Enxaguar a boca e beber, posteriormente, água em abundância. Se ocorrerem dificuldades: Procurar assistência médica. Nunca induzir o vômito ou dar nada pela boca se a vítima estiver inconsciente ou com convulsões.

Indicações para o médico:

Sintomas: Não se conhece nenhuma reação particular do corpo humano ao produto.

Perigos: Nenhum perigo é esperado sob o uso pretendido e manejo adequado.

Tratamento: Tratamento sintomático (descontaminação, funções vitais), nenhum antídoto específico conhecido.

5. Medidas de combate a incêndio

Meios de extinção apropriados:

água pulverizada, espuma, pó extintor, dióxido de carbono

Meios de extinção não apropriados:

jato de água

Perigos específicos:

monóxido de carbono, dióxido de carbono, tetrahidrofurano, fumes, negro de fumo, vapores nocivos para a saúde

A formação de outros produtos de decomposição e oxidação depende das circunstâncias do incêndio. Em determinadas condições de combustão, não se exclui vestígios de outras substâncias tóxicas.

Indicações adicionais:

O perigo depende dos produtos em combustão e das condições do incêndio. Possível formação de gases/vapores tóxicos em caso de incêndio. Eliminar os resíduos do incêndio e a água de extinção contaminada, observando a legislação local oficial.

Equipamento especial de proteção para os bombeiros:

Usar um equipamento de respiração autônomo.

6. Medidas de controle para derramamento ou vazamento

Precauções pessoais, equipamentos de proteção e procedimentos de emergência

Precauções pessoais:

Evitar a inalação. Manter afastadas fontes de ignição.

Precauções ao meio ambiente:

Não são necessárias medidas especiais.

página: 5/12

BASF Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico

Data / revisada: 12.08.2015

Versão: 5.0

Produto: **ecoflex® Batch AB 1**

(30164383/SDS GEN BR/PT)

Data de Impressão 13.08.2015

Métodos de limpeza:

Varrer / remover com pá. Evitar formação de poeira. Assegurar ventilação adequada. Eliminar o material recolhido de acordo com as normas.

Outras informações relevantes: Risco de queda devido à presença do produto vazado/ derramado no piso, que se torna escorregadio.

7. Manuseio e armazenamento

Manuseio

Medidas técnicas:

Evitar que a massa fundida atinja a pele. Evitar a inalação de poeiras/névoas/vapores. Chuveiros de emergência e Lava-olhos devem ser de fácil acesso. Manusear de acordo com as normas de segurança para produtos químicos.

Prevenção de incêndio e explosão:

Evitar a formação de poeira. O pó pode formar uma mistura explosiva com o ar. Providenciar aspiração. Durante a trituração (moagem), há que ter em conta as medidas de segurança sobre perigos de explosão por formação de poeiras.

Precauções/ Orientações para manuseio seguro:

Providenciar uma aspiração/ventilação adequada junto das máquinas. Durante o trabalho nos sistemas de exaustão devem ser tomadas precauções especiais de segurança, pois substâncias perigosas podem acumular-se nos resíduos do sistema de exaustão. Evitar formação de poeira/acúmulo de poeira. Manusear de acordo com as normas de segurança para produtos químicos.

Medidas de higiene:

Evitar a inalação de poeiras. As mãos e o rosto devem ser lavados antes dos intervalos e no final do turno. Consulte a empresa de medidas de higiene para recomendações sobre testes de exposição e equipamentos de proteção individual.

Armazenamento

Condições de armazenamento adequadas: Proteger contra a umidade. Evitar calor extremo. Evitar todas as fontes de ignição: calor, faíscas, chama acesa. O produto deve ser armazenado de acordo com os requisitos do Regulamento (CE) n.º 2023/2006 Evitar contaminação com outras substâncias. Evitar o armazenamento com outras substâncias, especialmente com substâncias perigosas.

8. Controle de exposição e proteção individual

Parâmetros de controle específicos

Limites de exposição ocupacional:

100-42-5: estireno

página: 6/12

BASF Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico

Data / revisada: 12.08.2015

Versão: 5.0

Produto: **ecoflex® Batch AB 1**

(30164363/SDS GEN BR/PT)

Data de impressão 13.08.2015

Valor TWA 20 ppm (ACGIH)

Valor STEL 40 ppm (ACGIH)

Valor TWA 328 mg/m³ ; 78 ppm (NR15)Valor TWA 328 mg/m³ ; 78 ppm (NR15)

Fonte de valor(es) limite: Brasil NR - 15, Port. 3214/78, anexo 11

109-99-8: tetrahidrofuranoValor TWA 460 mg/m³ ; 156 ppm (NR15)

Valor TWA 50 ppm (ACGIH)

Valor STEL 100 ppm (ACGIH)

Efeito sobre a pele (ACGIH)

A substância pode ser absorvida pela pele.

Valor TWA 460 mg/m³ ; 156 ppm (NR15)

Fonte de valor(es) limite: Brasil NR - 15, Port. 3214/78, anexo 11

Equipamento de proteção individual**Proteção respiratória:**

Proteção respiratória no caso de formação de poeira. Filtro de baixa capacidade de retenção para partículas sólidas (por exemplo: EN 143 ou 149, Tipo P1 ou FFP1).

Proteção das mãos:

Usar luvas de segurança para proteger do calor quando manusear massas fundidas (ex.: têxtil ou couro)

Proteção dos olhos:

Óculos de segurança com anteparos laterais (óculos com armação) (EN 166)

Proteção da pele e do corpo:

A proteção do corpo deve ser escolhida dependendo da atividade e possível exposição, por exemplo: avental, botas de proteção, roupa de proteção química (de acordo com a EN 14605 em caso de salpicos ou com a EN ISO 13982 em caso de formação de pó).

9. Propriedades físicas e químicas

Estado físico:	sólido (20 °C, 1.013 hPa)
Forma:	granulado
Cor:	diversa, conforme o colorante
Odor:	odor característico leve, específico do produto

página: 7/12

BASF Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico

Data / revisada: 12.08.2015

Versão: 5.0

Produto: **ecoflex® Batch AB 1**

(30164363/SDS_GEN_BR/PT)

Data de impressão 13.08.2015

Limiar de odor:

não determinado

Valor do pH:

não aplicável

Temperaturas específicas ou faixas de temperaturas nas quais ocorrem mudanças de estado físico
Intervalo de ebulição:

Não se pode determinar.

Decomposição da
substância/produto

Intervalo de fusão:

100 - 120 °C

(DIN 53736)

Ponto de sublimação:

Nenhuma informação aplicável
disponível.

Taxa de evaporação:

não aplicávelO produto é um sólido
não volátil.

Ponto de fulgor:

> 280 °C

(ASTM D1929)

Temperatura de autoignição:

> 400 °C

(ASTM D1929)

Limite de explosividade superior:

Como resultado da nossa
experiência com este produto e
nosso conhecimento de sua
composição, não é esperado
nenhum perigo se o produto for
utilizado adequadamente e de
acordo com o uso previsto.

Limite de explosividade inferior:

Como resultado da nossa
experiência com este produto e
nosso conhecimento de sua
composição, não é esperado
nenhum perigo se o produto for
utilizado adequadamente e de
acordo com o uso previsto.

Inflamabilidade:

não é altamente inflamável

Autoignição:

não apresenta autoignição

Decomposição térmica:

> 280 °C

Para evitar decomposição térmica, não sobreaquecer.

Capacidade de auto-aquecimento:

Não se trata de uma
substância auto-inflamável.

Perigo de explosão:

não explosivo

Características comburentes:

sem propagação de fogo

Pressão de vapor:

não aplicável

página: 8/12

BASF Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico

Data / revisada: 12.08.2015

Versão: 5.0

Produto: **ecoflex® Batch AB 1**

(30164363/SDS_GEN_BR/PT)

Data de impressão 13.08.2015

Densidade relativa do vapor (ar):

não aplicável. O produto é um sólido não volátil.

Densidade: aprox. 0,8 - 1,4 g/cm³
(20 °C, 1.013 hPa)

Densidade relativa: aprox. 0,8 - 1,4
(20 °C, 1.013 hPa)

Densidade aparente: aprox. 500 - 1.000 kg/m³ (DIN 53486)
(20 °C, 1.013 hPa)

Solubilidade em água: insolúvel
(20 °C, 1.013 hPa)

Coefficiente de partição n-octanol/água (log Pow): não aplicável

Viscosidade, dinâmica:

Dados não disponíveis.

10. Estabilidade e reatividade

Instabilidade:

O produto é estável se armazenado e manuseado como descrito/indicado.

Condições a evitar:

Evitar calor extremo. Evitar todas as fontes de ignição: calor, faíscas, chama acesa.

Materiais ou substâncias incompatíveis:

agentes oxidantes fortes

Possível decomposição de produtos:

Em caso de carga prolongada e/ou térmica sobre o ponto de decomposição podem formar-se produtos perigosos de decomposição

11. Informações toxicológicas

Toxicidade aguda

Avaliação da toxicidade aguda:

Após uma única ingestão, praticamente não tóxico.

Efeitos locais

Avaliação de efeitos irritantes:

Não é irritante para a pele. Não é irritante para os olhos. Com base em nossa experiência e na informação disponível, não são esperados efeitos adversos para a saúde se manipulado conforme recomendado.

Irritação primária da pele coelho: não irritante (OECD, Guideline 404)

página: 9/12

BASF Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico

Data / revisada: 12.08.2015

Versão: 5.0

Produto: **ecoflex® Batch AB 1**

(30164363/SDS GEN BR/PT)

Data de impressão 13.08.2015

Irritação ocular coelho: não irritante (OECD, Guideline 405)

Avaliação para outros efeitos agudos

Observações: Dados não disponíveis.

Sensibilização

Avaliação de efeitos sensibilizantes:

Não se detectou sensibilidade cutânea em ensaios com animais.

Teste Buehler modificado porquinho-da-india: não sensibilizante (OECD, Guideline 406)

Teste Buehler modificado porquinho-da-india: não sensibilizante (OECD, Guideline 406)

Toxicidade crônica

Avaliação da toxicidade após administração repetida:

Com base em nossa experiência e na informação disponível, não são esperados efeitos adversos para a saúde se manipulado conforme recomendado.

Toxicidade genética

Avaliação de mutagenidade:

Em bactérias, a substância não demonstrou características de mutação genética.

Carcinogenicidade

Avaliação de carcinogenicidade:

Com base em nossa experiência e na informação disponível, não são esperados efeitos adversos para a saúde se manipulado conforme recomendado.

Toxicidade na reprodução

Avaliação de toxicidade na reprodução:

Com base em nossa experiência e na informação disponível, não são esperados efeitos adversos para a saúde se manipulado conforme recomendado.

Perigo por aspiração

Avaliação da toxicidade por aspiração:

Dados não disponíveis.

Outras indicações referentes à toxicidade

Com base em nossa experiência e na informação disponível, não são esperados efeitos adversos para a saúde se manipulado conforme recomendado.

12. Informações ecológicas

Efeitos ambientais, comportamentos e impactos do produto:

BASF Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico
 Data / revisada: 12.08.2015
 Produto: **ecoflex® Batch AB 1**

Versão: 5.0

(30164363/SDS_GEN_BR/PT)

Data de impressão 13.08.2015

Ecotoxicidade

Avaliação da toxicidade aquática:

Existe uma alta probabilidade de que o produto não seja extremamente nocivo para os organismos aquáticos.

O produto não foi ensaiado. A indicação deriva da estrutura da substância.

Toxicidade em peixes:

CL50 > 100 mg/l, *Leuciscus idus*

Indicação bibliográfica.

Invertebrados aquáticos:

CE50 (48 h) > 100 mg/l, *Daphnia magna*

Indicação bibliográfica.

Plantas aquáticas:

CE50 > 100 mg/l, *Desmodesmus subspicatus*

Indicação bibliográfica.

Organismos vivos no solo:

(14 Dias), *Eisenia foetida* (OECD, Guideline 207, solo artificial)

Não se regista nenhum efeito na concentração mais alta analisada.

Plantas terrestres:

Triticum aestivum (OECD, Guideline 208)

Não se regista nenhum efeito na concentração mais alta analisada.

Mobilidade

Avaliação do transporte entre compartimentos ambientais:

Estudo não é necessário por razões científicas

Persistência e degradabilidade

Avaliação da biodegradabilidade e eliminação (H2O):

O produto é biodegradável.

Indicações para a eliminação:

90 - 100 % formação de CO2 do valor teórico (124 Dias) (ISO 14855) (aeróbio, solo)

Bioacumulação

Potencial de bioacumulação:

Devido à consistência do produto, assim como à sua baixa solubilidade em água, não é provável uma biodisponibilidade.

Indicações adicionais

Outras indicações sobre distribuição e destino ambiental:

Segundo os presentes conhecimentos, não são esperados efeitos ecológicos negativos.

BASF Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico

Data / revisada: 12.08.2015

Versão: 5.0

Produto: **ecoflex® Batch AB 1**

(30164363/SDS_GEN_BR/PT)

Data de impressão: 13.08.2015

13. Considerações sobre destinação final

Métodos de tratamento e disposição

Produto: Verificar a possibilidade de reciclagem.

Observar as prescrições legais locais e nacionais.

Restos de produtos: Verificar a possibilidade de reciclagem.

Observar as prescrições legais locais e nacionais.

Embalagem usada:

Embalagens usadas devem ser esvaziadas o melhor possível e ser eliminadas como a substância/o produto.

Embalagens completamente vazias podem ser entregues para reciclagem.

14. Informações sobre transporte

Transporte Terrestre

Rodoviário

Produto não perigoso segundo os critérios da regulamentação de transporte

Ferroviário

Produto não perigoso segundo os critérios da regulamentação de transporte

Transporte Fluvial

Produto não perigoso segundo os critérios da regulamentação de transporte

Transporte Marítimo

IMDG

Produto não perigoso segundo os critérios da regulamentação de transporte

Sea transport

IMDG

Not classified as a dangerous good under transport regulations

Transporte Aéreo

IATA/ICAO

página: 12/12

BASF Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico

Data / revisada: 12.08.2015

Versão: 5.0

Produto: **ecoflex® Batch AB 1**

(30164383/SDS_GEN_BR/PT)

Data de impressão 13.08.2015

Produto não perigoso segundo os critérios da regulamentação de transporte

Air transport
IATA/ICAO

Not classified as a dangerous good under transport regulations

15. Informações sobre regulamentações

Outras regulamentações

Esta subsecção descreve informação regulamentar aplicável que não está mencionada em outras seções desta ficha de segurança

16. Outras informações

Adicionalmente à informação indicada na 'Ficha de Dados de Segurança', deve ser consultada a 'Informação Técnica' do produto

Informação detalhada das frases R e dos símbolos de perigo indicados no capítulo "Composição/ indicações sobre os componentes":

Xn	Nocivo.
F	Facilmente inflamável.
10	Inflamável.
20	Nocivo por inalação.
36/37/38	Iritante para os olhos, vias respiratórias e pele.
48/20	Nocivo: Risco de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por inalação.
65	Nocivo: pode causar danos nos pulmões se ingerido.
11	Facilmente inflamável.
19	Pode formar peróxidos explosivos.
22	Nocivo por ingestão.
40	Possibilidade de efeitos cancerígenos.
36/37	Iritante para os olhos e vias respiratórias.
67	Pode provocar sonolência e vertigens, por inalação dos vapores.

Linhas verticais na margem esquerda indicam alteração da versão atual.

Os dados contidos nesta publicação baseiam-se na nossa experiência e conhecimento atual, descrevendo o produto apenas considerando os requerimentos de segurança. Os dados não descrevem as propriedades do produto (especificação do produto). Não garante que certas propriedades ou a adequabilidade do produto para uma aplicação específica sejam deduzidos dos dados contidos na ficha de dados de segurança. É responsabilidade do receptor/ recebedor do produto assegurar que os direitos de propriedade, leis e regulamentações existentes sejam devidamente observados/ respeitados.