

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

JOÃO AUGUSTO SALVIANO DE MEDEIROS

**FILME BIODEGRADÁVEL INCORPORADO DE ÓLEO ESSENCIAL DE
ORÉGANO ENCAPSULADO**

LONDRINA

2017

JOÃO AUGUSTO SALVIANO DE MEDEIROS

**FILME BIODEGRADÁVEL INCORPORADO DE ÓLEO ESSENCIAL DE
ORÉGANO ENCAPSULADO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Lyssa Setsuko Sakanaka.

Co-orientadora: Profa. Dra. Elisângela Corradini

LONDRINA

2017



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais
Coordenação de Engenharia de Materiais



TERMO DE APROVAÇÃO

FILME BIODEGRADÁVEL INCORPORADO DE ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO ENCAPSULADO

Por

JOÃO AUGUSTO SALVIANO DE MEDEIROS

Monografia apresentada no dia 20 de Junho de 2017 ao Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho **APROVADO.**

Profa. Dra. Lyssa Setsuko Sakanaka
(UTFPR - Departamento Acadêmico de Alimentos-DAALM-LD)
Orientador

Prof. Dr. Fábio Cezar Ferreira
(UTFPR - Departamento Acadêmico de Química-DAQUI-LD)

Profa. Dra. Ana Paula Blick
(UEL – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos)

Profa. Dra. Délia do Carmo Vieira
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia de Materiais

Obs.: A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Reverencio imensamente a minha orientadora, professora Lyssa, pelo apoio dado, conhecimento transmitido, tempo doado e amizade conquistada durante o tempo de planejamento e execução deste trabalho.

Agradeço a minha co-orientadora, professora Elisângela, pela confiança depositada e pelo espaço cedido a mim neste projeto.

Deixo meu grande agradecimento ao professor Carlos Grosso por todo conhecimento e todos os conselhos passados durante a execução deste trabalho.

Agradeço a Larissa pela ajuda nas formulações, o Mateus pelo apoio com as microscopias óticas, o Pedro pela ajuda com as realizações das destilações a vapor, a Marcella e a Laura pelo auxílio nas análises microbiológicas, o Ermelindo e o Professor Cláudio Ueno pelo suporte com as microencapsulações. Agradeço-vos pelo trabalho prestado, pelo vosso tempo compartilhado comigo no laboratório, pelas conversas e alívios que me proporcionaram e, principalmente, pela vossa amizade.

Agradeço a empresa FMC Química do Brasil, de Ponta Grossa – PR, pela doação do alginato de sódio, a empresa Indemil pela doação do amido de mandioca e a empresa BASF, fornecedora do PBAT.

Ao Filipe, técnico dos laboratórios do DAEMA e à Érica Watanabe, técnica dos laboratórios de Química, ambos da UTFPR-Londrina, pelo apoio e auxílio na realização das análises de caracterização.

Deixo meus sinceros agradecimentos à equipe do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina (UEL); ao Sr. Nelson pelo apoio na execução da extrusão dos filmes, à professora Ana Paula pelo auxílio na execução dos ensaios mecânicos dos filmes e ao professor Fábio Yamashita pela ajuda na análise dos filmes.

Agradeço o Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Curitiba, na pessoa do técnico Adriano, pelas análises de MEV realizadas.

Também quero agradecer a Izabela Dutra Alvim, do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), de Campinas, pela ajuda com a determinação de tamanho de

partículas.

Quero aqui agradecer meus companheiros atuais de república – Lucão, Gui, Tonho, Ronaldo e Fábio – e também aqueles que já saíram – Fernandinho, Pereira e João B2 – pela parceria firmada, pela paciência e tolerância demonstradas comigo, pela amizade mais do que comprovada, por terem se tornado irmãos para mim. A vós, meu imenso obrigado! Para sempre Mammoth!

À Terceira Comunidade Neocatecumenal da paróquia Nossa Senhora da Luz, Jardim do Sol, por terem sido meu sustento, apoio, por terem me dado forças nas dificuldades e me proporcionado momentos de rara felicidade. Sem vossa presença este tempo de graduação e, principalmente, este trabalho de conclusão teriam sido inimagináveis e inexecutáveis.

Impossível não deixar meu agradecimento mais do que especial ao Geraldo, sua esposa Camila e seus filhos Miguel, Emanuel, Joaquim, Alice e Matias por terem me adotado como filho posticho em sua família, dividindo comigo seu amor e afeto, suas refeições, correções, tempo, experiências... Enfim, me proporcionado momentos de descanso, conforto e alívio.

Agradeço a meu grande amigo Eliel, de Sales Oliveira, pelas conversas de longa duração, pela amizade de longa data, pela disponibilidade e presença quando precisei. A ti, meu irmão, meu grandioso obrigado!

A meus amigos Jonas, Franks, DaniFarc, André, Lucas e Pedro pelos momentos de filosofia que dividimos e pelas boas lembranças que me proporcionaram.

Por último e não menos importante, agradeço à minha família, meu pai, Aparecido, minha mãe, Clarinda, minha irmã, Cláudia, e seu esposo, Caio, e minha irmã Camila. Vós fostes minha motivação sempre. Agradeço a Deus pela vossa existência. Agradeço-vos por não me abandonarem jamais e por me promoverem suporte em todas as circunstâncias.

RESUMO

MEDEIROS, J. A. S. **Filme biodegradável incorporado de óleo essencial de orégano encapsulado**. 2017. 62 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2017.

A preocupação mundial com a geração de resíduos sólidos tem forçado as indústrias a buscarem formas alternativas e sustentáveis para seu processo produtivo. Com isto, a indústria alimentícia tem buscado embalagens recicláveis e biodegradáveis. Além do mais, com a intenção de promover maior vida útil aos alimentos, tem-se desenvolvido embalagens ativas, que possuem a capacidade de liberar substâncias com funções específicas sobre os alimentos, protegendo-os contra a ação de microrganismos e até mesmo do oxigênio, fatores estes, preponderantes no processo de degradação dos alimentos. Este trabalho produziu e caracterizou, em termos de propriedades mecânicas, de barreira e estruturais, um filme biodegradável extrudado a partir de uma blenda entre poli (butileno adipato co-tereftalato) e amido de mandioca incorporado de microcápsulas obtidas a partir do processo de gelificação iônica de óleo essencial de orégano. As microcápsulas apresentaram temperatura de decomposição de 275°C, diâmetro médio da ordem de 376 µm e superfície porosa, segundo imagens obtidas por MEV. Espectros FTIR não demonstraram novas interações nos filmes com a adição de óleo na forma livre nem microencapsulado. Imagens obtidas por MEV mostraram a presença de microcápsulas inteiras espalhadas pelo filme. Os filmes incorporados de microcápsulas apresentaram $3,35 \pm 0,20$ MPa de resistência à tração, valor este menor dos que os apresentados pelos filmes controle e com incorporação de óleo livre. A resistência à perfuração para o filme contendo partículas foi de $14,724 \pm 3,551$ N, não apresentando diferença significativa para os resultados dos outros filmes. Sua permeabilidade ao vapor d'água foi de $5,183 \pm 0,058 \times 10^4$ g.m⁻¹.h⁻¹.Pa⁻¹. O filme apresentou atividade antimicrobiana contra o microrganismo *S. aureus*. Os filmes se mostraram promissores para utilização como embalagens ativas para alimentos.

Palavras-chave: Sustentabilidade. Embalagem ativa. Poli (butileno adipato co-tereftalato). Propriedades mecânicas. Gelificação iônica

ABSTRACT

MEDEIROS, J. A. S. **Biodegradable film incorporated of encapsulated oregano essential oil**. 2017. 62 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2017.

The globally concern about waste generation has forced industries to seek alternative and sustainable manners to their productive process. In this way, food industry has looked for recyclable and biodegradable packages. Nevertheless, with the intention of promoting longer shelf life to processed foods, active packages have been developed. They have the ability of releasing active substances with specific functions over the packaged food, protecting them against microorganisms, bacteria, fungus and even oxygen, all preponderant factors on food degradation process. This work produced and characterized on mechanical, barrier and structural properties a biodegradable extruded film from a blend of poly (butylene adipate co-terephthalate) and tapioca starch incorporated of microcapsules obtained from oregano essential oil by gelling process. The microcapsules showed decomposition temperature of 275°C, average diameter around 376 μm and a porous surface, according to images from MEV. FTIR spectrums did not identify any new interactions on the film matrix with addition of microcapsules or free oil. Images of MEV showed the presence of microcapsules in the film. The films incorporated of microcapsules showed $3,35 \pm 0,20$ MPa of tensile resistance, which was lower than the ones obtained for the control film and the film with free addition of oil. The puncture resistance was $14,724 \pm 3,551$ N, not showing significant difference for the results obtained for the other samples. Its water vapour permeability was $5,183 \pm 0,058 \cdot 10^4$ $\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$. The film showed antimicrobial activity against *S. aureus*. The films showed promising application as active packaging for foods.

Keywords: Sustainability. Active package. Poly (butylene adipate co-terephthalate). Mechanical properties. Gelling process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração de uma extrusora e seus componentes. Fonte: (MANRICH, 2005).	20
Figura 2 - Rascunho de uma rosca sem fim e seus parâmetros. Fonte: (MANRICH, 2005).	20
Figura 3 - Representação da estrutura molecular do PBAT. Adaptado de (ALVES, 2007).	22
Figura 4 - Representação das estruturas da amilose (a) e da amilopectina (b). Adaptado de (VIEIRA, 2010).	23
Figura 5 - Processo de gelificação iônica para a confecção das microcápsulas.	32
Figura 6 - Processo de extrusão dos filmes.	37
Figura 7 - Sistema utilizado para a determinação da deformação em teste de perfuração. Adaptado de (FARRO, 2008).	39
Figura 8 - Curvas de TGA e DTG para as microcápsulas liofilizadas.....	43
Figura 9 - Termograma da análise DSC para as partículas de alginato de sódio com óleo essencial de orégano liofilizadas.	44
Figura 10 - Microscopias óticas das cápsulas de alginato de sódio com óleo de orégano em aumentos de 4x (a), 10x (b) e 40x (c) e (d).	45
Figura 11 - MEV por elétrons retroespalhados das partículas de alginato de sódio com óleo de orégano liofilizadas.	46
Figura 12 - Gráfico de barras indicando os valores de alongação na ruptura, resistência máxima à tração e módulo de Young para cada umas das três formulações de filmes analisadas.	47
Figura 13 - Fotos dos discos de análise antimicrobiana dos filmes com partículas liofilizadas contra <i>S. aureus</i> (a) e contra <i>E. coli</i> (c) e dos filmes contendo óleo de orégano livre contra <i>S. aureus</i> (b) e <i>E. coli</i> (d).	51
Figura 14 - Curvas de TGA dos filmes controle, óleo livre e liofilizadas.	52
Figura 15 - Curvas DTG dos filmes controle, óleo livre e liofilizadas.....	53
Figura 16 - Espectros de FTIR para os filmes de PBAT/ amido, PBAT /amido com óleo de orégano incorporado e PBAT/ amido com óleo de orégano	

microencapsulado	55
Figura 17 - MEV dos filmes controle (a, b), dos filmes contendo óleo livre (c, d) e dos filmes com microcápsulas do óleo de orégano (e, f) sob diferentes aumentos de 100x e 800x.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Frações em % (m/m) dos materiais adicionados para a mistura das formulações para os filmes controle, óleo livre, partículas úmidas e partículas liofilizadas.....	366
Tabela 2 - Valores de resistência à perfuração e suas respectivas distâncias na perfuração.	488
Tabela 3 - Valores de permeabilidade ao vapor d'água para os filmes.	499
Tabela 4 - Temperaturas de decomposição máxima e porcentagem de resíduos dos filmes encontrados pelas curvas TGA e DTG.	544

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Objetivo geral	13
1.2 Objetivos Específicos	13
2 JUSTIFICATIVA	14
3 REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1 Embalagens, Embalagens Ativas e Filmes Biodegradáveis	15
3.1.1 Resistência à tração	17
3.1.2 Resistência à perfuração	18
3.1.3 Taxa de permeabilidade ao vapor d'água	18
3.1.4 Processo de extrusão.....	19
3.2 Poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)	21
3.3 Amido de mandioca	23
3.4 Óleo essencial de orégano	24
3.5 Microencapsulação e gelificação iônica	25
3.6 Alginato de sódio	28
4 PROCEDIMENTO METODOLÓGICO	30
4.1 Materiais	30
4.2 Microencapsulação por gelificação iônica	30
4.2.1 Metodologia.....	30
4.2.2 Caracterização	32
4.2.2.1 Destilação por arraste a vapor	33
4.2.2.2 Análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura	34
4.2.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier.	34
4.2.2.4 Microscopia ótica.....	35
4.2.2.5 Microscopia eletrônica de varredura	35
4.3 Extrusão dos filmes	35
4.3.1 Metodologia.....	35
4.3.2 Caracterização	37

4.3.2.1 Ensaio de tração	38
4.3.2.2 Ensaio de perfuração	38
4.3.2.3 Taxa de permeabilidade ao vapor d'água	39
4.3.2.4 Avaliação antimicrobiana.....	39
4.3.2.5 Análise de termogravimetria (TGA)	40
4.3.2.6 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier	40
4.3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 Microcápsulas	42
5.2 Filmes	46
6 CONCLUSÃO	58
REFERÊNCIAS.....	59

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento na área de polímeros tem permitido a confecção de produtos com uma vasta gama de propriedades físicas e químicas. Esta evolução garantiu que os polímeros atingissem níveis elevados em sua utilização na era moderna, sendo de grande importância na área alimentícia como um dos principais materiais empregados na fabricação de embalagens.

A indústria alimentícia tem olhado de maneira especial para as funções de uma embalagem, exigindo que estas apresentem aplicações tecnológicas, além de proteção na estocagem, bem como barreira contra impurezas gasosas e/ou sólidas. Com isto, observa-se o uso das chamadas embalagens ativas que carregam em sua composição alguma substância química ativa ou bioativa que será, posteriormente, liberada gradativamente sobre o alimento, quando este estiver acondicionado. Estas substâncias ativas podem apresentar diferentes funções, como, por exemplo, antioxidantes e antimicrobianas.

Com o intuito de minimizar a geração de resíduos sólidos, este projeto objetiva elaborar um filme biodegradável extrudado formado a partir de uma blenda entre poli (butileno adipato co-tereftalato) e amido de mandioca. O amido de mandioca é uma matéria-prima renovável abundante no Brasil, sendo o Paraná o maior produtor da fécula, que possui grandes aplicações tecnológicas e a capacidade de ser degradado por microrganismos, conferindo-lhe a propriedade de biodegradabilidade.

Além disso, para sanar outro problema na indústria alimentícia, a saber, a relativa curta vida útil dos alimentos minimamente processados, o projeto em questão visa a confecção de uma embalagem ativa por meio da incorporação de microcápsulas de um óleo essencial natural na composição do filme. O óleo essencial utilizado aqui será a partir do orégano, uma especiaria muito difundida na culinária, que apresenta propriedades tanto antioxidantes como antimicrobianas. Este projeto faz uso principalmente da ação anti-microbiana do óleo essencial que, por sua vez, será microencapsulado por meio de gelificação iônica para, então, ser incorporado ao processo de extrusão do filme.

1.1 Objetivo geral

Elaborar um filme biodegradável com uma blenda entre amido de mandioca e poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) por extrusão com incorporação de microcápsulas de óleo essencial de orégano obtidas por gelificação iônica.

1.2 Objetivos Específicos

- Realizar a microencapsulação de óleo essencial de orégano por gelificação iônica;
- Medir a eficiência do processo de microencapsulação;
- Verificar o efeito do óleo essencial microencapsulado sobre micro-organismos;
- Elaborar filmes com e sem microcápsulas por processo de extrusão a sopro;
- Analisar as propriedades mecânicas, de permeabilidade, químicas e microscopia dos filmes;

2 JUSTIFICATIVA

Com o crescimento das políticas de sustentabilidade, a tecnologia voltou seu olhar para o desenvolvimento de produtos e serviços que não agridam severamente o meio ambiente, como é o caso da ascensão de fontes de energias limpas como a energia solar, a energia eólica e a energia proveniente de biomassa. Da mesma forma, as indústrias buscam o desenvolvimento de produtos passíveis de reciclagem e reutilização, com grande destaque para os produtos termoplásticos que, por sua vez, representam grande parcela do mercado de polímeros e possuem a capacidade de reprocessamento.

Dentro deste cenário mundial tem-se um bem de consumo insubstituível: o alimento. Desta forma, o consumo de alimentos tem acompanhado o crescimento populacional, e esta expansão da indústria alimentícia promove o aumento da produção de seus fornecedores. Um dos fornecedores da indústria alimentícia é a indústria de embalagens, sendo os filmes poliméricos um dos produtos mais utilizados.

Com isto, a utilização de filmes biodegradáveis à base de amido são uma alternativa para a produção sustentável, pois além de possuírem matéria-prima renovável, o amido, que pode ser extraído do trigo, batata, mandioca e arroz, por exemplo, também são facilmente degradados por microrganismos, diminuindo, portanto, a geração de resíduos sólidos.

Não obstante, outra grande preocupação da indústria alimentícia é a preservação e a prolongação da vida útil dos alimentos. Buscando atingir este objetivo a indústria de embalagens tem desenvolvido embalagens ativas, possuindo a capacidade de liberar substâncias, como óleos essenciais, que podem ser antimicrobianas bem como possuir funções antioxidantes.

Tomando parte desta preocupação, surgiu a ideia de adicionar óleos essenciais em embalagens biodegradáveis à base de amido, buscando atingir os objetivos da indústria alimentícia de prolongar a vida útil dos alimentos e diminuir a geração de resíduos sólidos provenientes de embalagens plásticas.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Embalagens, Embalagens Ativas e Filmes Biodegradáveis

Uma embalagem é um componente fundamental na indústria alimentícia, podendo assumir várias definições, como (i) um sistema coordenado para a preparação de bens para transporte, distribuição, estocagem, varejo e uso final; (ii) um meio de garantir segurança na entrega e boas condições do produto para o consumidor final, num custo total mínimo; e (iii) promover uma função econômico-tecnológica objetivando a minimização de custos na entrega e a maximização das vendas, ou seja, o lucro (PAINE e PAINE, 1992).

Qualquer tipo de embalagem deve ser desenvolvida de acordo com as necessidades do produto, as necessidades e desejos do distribuidor, materiais para embalagens, processos de produção, maquinário, necessidades e desejos tanto do consumidor quanto do mercado e eficiência ambiental. Com isso, uma embalagem alimentícia deve manter seu conteúdo seguro até que ele seja consumido, proteger o alimento tanto de danos mecânicos durante seu manuseio e transporte quanto da deterioração pelo clima ao qual ele será conduzido ou estocado durante sua distribuição, promover um meio de comunicação entre produtores e consumidores, ser processável por conta das altas produções e conveniente à utilização, oferecendo fácil abertura e manuseio (PAINE e PAINE, 1992; COLES, MCDOWELL e KIRWAN, 2003).

Dentre os vários tipos de embalagens existentes no mercado, como caixas de papelão ou isopor, filmes para alimentos perecíveis, doces, etc., as embalagens flexíveis são caracterizadas por possuírem dimensões moldáveis à forma do produto a ser acondicionado e espessura inferior a 250 µm, incluindo, por definição, sacos ou sacarias com duas ou três soldas, envelopes, *pouches* auto sustentáveis (*stand up pouches*), sachês, envoltórios fechados por torção e/ou grampos e filmes encolhíveis ou esticáveis para embrulhos, todos feitos de algum material de baixa resistência à deformação como filmes, lâminas ou folhas de papel, permitindo serem

moldados quando preenchidos e selados (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002; EBNESAJJAD, 2013).

Os filmes utilizados para acondicionamento de alimentos são fabricados a partir de um material plástico muito fino, onde seu componente básico é um polímero. Geralmente, filmes são usados como barreira contra sujeira, microrganismos, líquidos ou gases, mantendo o produto isolado do ambiente externo à embalagem (EBNESAJJAD, 2013). Entretanto, a indústria de embalagens tem desenvolvido outro tipo de produto, a embalagem ativa, que faz jus à definição proposta por Paine e Paine (1992) promovendo uma função tecnológica à embalagem através da incorporação de aditivos na composição do filme (COLES, MCDOWELL e KIRWAN, 2003).

Os novos sistemas de embalagens ativas estendem a vida útil dos alimentos através da manutenção de uma maior qualidade e do aprimoramento de sua segurança, protegendo os alimentos contra a ação de patógenos (EBNESAJJAD, 2013). As embalagens ativas contêm aditivos com diferentes funções que são liberados posteriormente ao processamento da embalagem, sendo capazes de sequestrar oxigênio, adsorver dióxido de carbono, umidade, etileno e impurezas de sabor e odor, liberar etanol, sorbatos, antioxidantes ou outros conservantes, e até manter o controle da temperatura (COLES, MCDOWELL e KIRWAN, 2003).

Atualmente, observa-se um aumento na produção de embalagens com filmes biodegradáveis. A biodegradação pode ser entendida como um processo natural que ocorre por mecanismos bioquímicos, transformando compostos orgânicos em compostos mineralizados, sendo estes reincorporados no meio ambiente através do ciclo elementar, similar ao do carbono e nitrogênio. Deste modo, a biodegradação de um polímero ocorre pela ação de microrganismos e enzimas que consomem o material como fonte de nutrientes sob condições normais de umidade, temperatura e pressão. Portanto, os polímeros suscetíveis à biodegradação são aqueles provenientes de fontes naturais e hidrolisáveis por CO₂, H₂O ou CH₄ ou aqueles sintéticos com estruturas semelhantes às dos naturais (MALI, GROSSMANN e YAMASHITA, 2010).

Muitas embalagens como sacos de lixo, sacolas e embalagens para os serviços de alimentação são fabricadas com polímeros biodegradáveis como o

polilactato, o poli (hidroxibutirato) e a poli (caprolactona). Contudo, a produção de embalagens sofre restrições por custo e capacidade de produção da maioria destes materiais. Filmes biodegradáveis com boas propriedades mecânicas e minimização dessas restrições são obtidos através de blendas poliméricas, onde o amido ganha espaço. Entretanto, para que os filmes com amido possuam melhores propriedades físicas e químicas, é utilizado o chamado amido termoplástico que, além de amido, possui plastificantes em sua composição (BRANDELERO, GROSSMANN e YAMASHITA, 2013).

As propriedades mecânicas do filme flexível estão interligadas com o desempenho mecânico da embalagem contra as solicitações durante estocagem, armazenamento e distribuição (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

3.1.1 Resistência à tração

Esta propriedade é uma medida da resistência do material quando submetido a esforços de tração, ou seja, à deformação por alongamento. Este tipo de solicitação mecânica é muito comum em máquinas de acondicionamento, processos de conversão (impressão, laminação, extrusão, etc.) e no manuseio de embalagens (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

Entre as várias propriedades de tração, a resistência máxima à tração (ou chamada de tração nominal) expressa a carga máxima, medida em MegaPascal (MPa), no sistema internacional (SI), a qual o material resiste quando submetido ao esforço de tração. Outras propriedades de tração são a resistência à tração na ruptura, porcentagem de alongamento, módulo de elasticidade e energia de tração para a ruptura. Estas propriedades estão relacionadas com a orientação das moléculas, o grau de cristalinidade do polímero, a homogeneidade da distribuição de espessura do filme e a ocorrência de defeitos superficiais, fatores estes todos influenciados pelo método de processamento do filme (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

3.1.2 Resistência à perfuração

A resistência à perfuração é uma propriedade importante em embalagens utilizadas para acondicionar produtos que possuem pontas, cantos vivos e outros tipos de ressaltos que ofereçam riscos à integridade da embalagem. Um filme com alta resistência à perfuração também oferece maior segurança contra a violação da embalagem, impactando diretamente na aparência do produto, na imagem da embalagem e da marca comercial (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

Esta propriedade sofre influência dos materiais presentes na composição do filme, da espessura de cada um deles (caso corrente em filmes multicamadas), do grau de orientação, caso possua, do módulo de Young do material e das condições de ensaio (taxa de penetração, formato da ponteira, etc.). Em geral, são utilizados dois métodos regulamentados por normas específicas para a avaliação da resistência à perfuração de um filme. No caso de filmes esticáveis, utiliza-se a norma ASTM D5748-95 2001. Para materiais flexíveis, laminados ou não, utiliza-se a norma ASTM F1306-90(98) 2001. Ambos os ensaios são realizados sob a solicitação de uma força biaxial (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

3.1.3 Taxa de permeabilidade ao vapor d'água

O ganho de umidade em alimentos pode promover sua deterioração bem como o crescimento de microrganismos, alterações de cor e sabor, perdas nutricionais, etc. Com o intuito de evitar esses problemas, uma embalagem deve funcionar como uma barreira à passagem de vapor d'água. Esta propriedade é medida pela taxa de permeabilidade ao vapor d'água, definida como a quantidade de água passante através de uma unidade de área, por unidade de tempo, no estado estacionário, sob condições determinadas de ensaio. A permeabilidade do material ao vapor d'água, portanto, é representada pelo produto entre a taxa de permeabilidade e a espessura do material, dividido pelo gradiente de pressão de

vapor entre as superfícies do material (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

Existem dois diferentes mecanismos que permitem a passagem de gases e vapores através de embalagens plásticas: (i) o fluxo corrente através de uma descontinuidade do material, como, por exemplo, microporos, microfuros e fraturas e (ii) o efeito solubilização-difusão ou permeação. Em polímeros observa-se porosidade apenas quando o filme é muito fino. Todavia, a porosidade diminui enormemente quando se aumenta a espessura do filme. Já a permeabilidade, por sua vez, diminui gradativamente com o aumento da espessura, não podendo, entretanto, ser completamente eliminada (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

3.1.4 Processo de extrusão

O processamento por extrusão pode ser definido como o processo em que o material a ser moldado tem sua passagem forçada por uma ou duas roscas sem fim por dentro de um cilindro (barril) aquecido sob controle, onde, pela ação da (s) rosca (s) tem-se a geração de calor e cisalhamento, promovendo a homogeneização e a plastificação do material. Estima-se que aproximadamente 80% da energia termomecânica exigida para a transformação do polímero seja produzida pela rotação do parafuso (MANRICH, 2005). Ao final do caminho percorrido pelo material, ou seja, ao final do barril, o material é comprimido contra uma matriz que possui o perfil desejado para o produto (ALVES, 2007).

De acordo com Manrich (2005), uma extrusora é composta pelo motor, funil de alimentação, resistências elétricas (que estão localizadas no decorrer do barril), barril (canhão), rosca (parafuso) e cabeçote. A região do barril ou canhão é subdividida em três zonas: zona de alimentação (onde se localiza o funil de alimentação), zona de compressão e zona de vazão. No cabeçote estão posicionadas a grelha ou filtro de linha (placa perfurada que tem a função de promover a queda de pressão do fundido na saída do parafuso) e a matriz (ferramenta responsável pelo perfil ou forma do produto final). A Figura 1 ilustra uma extrusora com seus componentes.

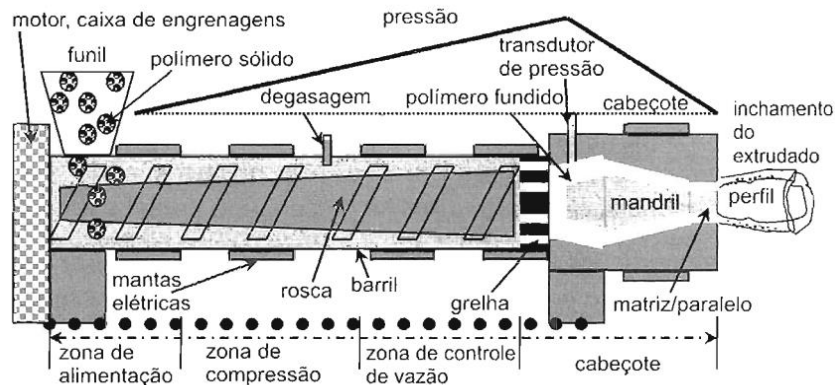


Figura 1 - Ilustração de uma extrusora e seus componentes. Fonte: (MANRICH, 2005).

O principal componente da extrusora é a rosca (ou parafuso) sem fim. É ela que promoverá a plastificação do polímero no interior do barril. A rosca possui parâmetros importantes que influem no processamento e propriedades do material; são eles: diâmetro da rosca (D_s), profundidades inicial (h_i) e final (h_f) do canal da rosca, passo (L_s), ângulo da rosca (θ), espessura do filete (e), largura do canal da rosca (b) e folga entre a rosca e o canhão (δ) (MANRICH, 2005). A Figura 2 demonstra o esquema de uma rosca sem fim utilizada em extrusoras.

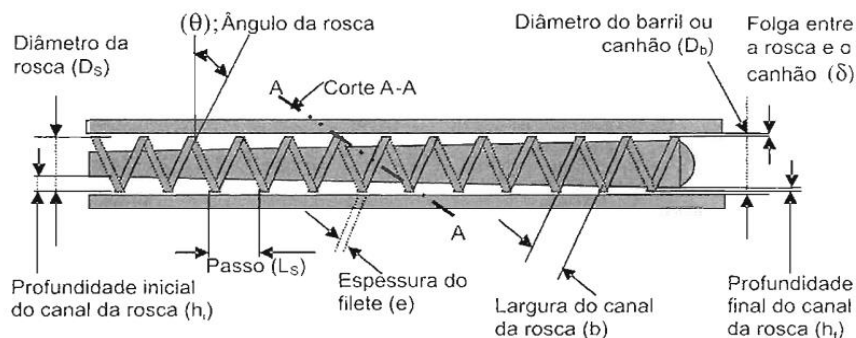


Figura 2 - Rascunho de uma rosca sem fim e seus parâmetros. Fonte: (MANRICH, 2005).

As condições de processamento devem ser controladas a fim de obter-se as propriedades desejadas para o produto final. O perfil de temperatura do cilindro e a temperatura do cabeçote auxiliam no fluxo ritmado do material, proporcionando

dimensões (espessura, no caso de filmes) constantes. Outros fatores importantes são a configuração da rosca e sua velocidade, uma vez que sua rotação também pode influenciar nas dimensões e propriedades mecânicas do material. Um parâmetro muito utilizado é a razão entre o comprimento (L) e o diâmetro (D) da rosca (L/D), pois uma alteração no diâmetro ou no comprimento da rosca ocasiona uma alteração na área de aquecimento, alterando, assim, a vazão total do processo (MANRICH, 2005; ZEHETMEYER, 2016).

Filmes plásticos podem ser produzidos por extrusão via sopro, extrusão com matriz plana ou por *casting*. A diferença entre os tipos de extrusão reside no modelo de matriz utilizada e nas propriedades adquiridas pelo filme (ALVES, 2007).

Os principais tipos de matrizes para o processo de extrusão são as planas, anelares, para perfis e para recobrimento. As planas são mais utilizadas para a fabricação de chapas, filmes planos e fitas. Já as anelares, por sua vez, são empregadas na fabricação de filmes tubulares e tubos, ambos via sopro. As matrizes anelares possuem simetria radial e uma ferramenta no seu centro, chamada “mandril”, a fim de separar o fluxo de material de forma homogênea pelas paredes da matriz (MANRICH, 2005).

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

O poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) é um polímero da família dos co-poliésteres alifático-aromáticos resultante da polimerização aleatória entre o ácido tereftálico/butanodiol com oligômeros de diésteres de ácido adípico/butanodiol. Portanto, o PBAT, representado na Figura 3, apresenta em sua estrutura os monômeros de ácido hexanodióico (adípico), ácido benzenodicarboxílico (tereftálico) e 1,4-butanodiol e apresenta características biodegradáveis (VIEIRA, 2010) (BRANDELERO, GROSSMANN e YAMASHITA, 2013).

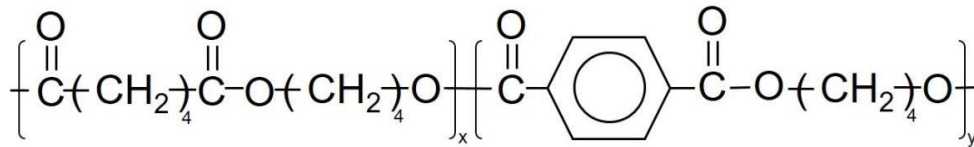


Figura 3 - Representação da estrutura molecular do PBAT. Adaptado de (ALVES, 2007).

Este polímero biodegradável tem despertado o interesse de pesquisadores por conta de sua ampla gama de aplicações, como em blendas com amido termoplástico (ATP), blendas com polímeros oriundos de recursos naturais e em compósitos baseados em fibras ligno-celulósicas (ALVES, 2007).

Desde 1973, com a implantação no mercado da poli (caprolactona) (PCL) apresentando uma alta taxa de degradação quando em ambientes bioativos como o solo, por exemplo, os polímeros biodegradáveis começaram a ganhar espaço no próprio mercado e cresceram como objeto de estudo (AZEVEDO *et al.*, 2016).

O PBAT, conhecido comercialmente como Ecoflex[®], foi produzido pela empresa BASF com o objetivo principal de aplicá-lo em filmes flexíveis, podendo ser utilizado em embalagens alimentícias, mesmo para alimentos congelados, pois possui resistência à variação de temperatura, bem como resistência adequada à gordura, à umidade e à ruptura (VIEIRA, 2010).

A partir do Ecoflex[®], a BASF desenvolveu ainda outros produtos através de combinações com outros polímeros, como o Ecovio[®] - contendo cerca de 45% de ácido polilático (PLA), e o Ecobrás[®] - contendo mais de 50% de matéria prima renovável, como o amido, por exemplo, e desenvolvido em parceria com a Corn Products International, Inc (ALVES, 2007).

Por possuir condições de processamento parecidas com às do polietileno de baixa densidade (PEBD) para monocamadas ou compostos com papel, o PBAT pode ser submetido aos mesmos equipamentos utilizados na manufatura de filmes de PE, como a extrusora (VIEIRA, 2010)

3.3 Amido de mandioca

O amido é um polissacarídeo responsável pelo armazenamento de energia nas plantas e sua estrutura é composta por dois tipos de glicose: a amilose e a amilopectina. A amilose, Figura 4(a), com grau de polimerização de 200 a 3000, é composta por unidades de D-glicose conectadas por ligações α -(1,4) e apresenta estrutura linear. Já a amilopectina, representada na Figura 4(b), apesar de também ser composta por unidades de D-glicose com ligações α -(1,4), possui ramificações nas ligações α -(1,6) (MALI, GROSSMANN e YAMASHITA, 2010). O tipo de organização entre os dois monossacarídeos que compõem o amido lhe confere um caráter semicristalino, entre 20 e 45% de cristalinidade. O peso molecular da amilose é da ordem de 10^6 , que corresponde a dez vezes o peso de um polímero convencional sintético, podendo variar de acordo com a fonte e as condições de processamento aplicadas na sua extração, enquanto que o peso molecular da amilopectina é em torno de cem vezes maior do que o peso molecular da amilose (LIU *et al.*, 2009).

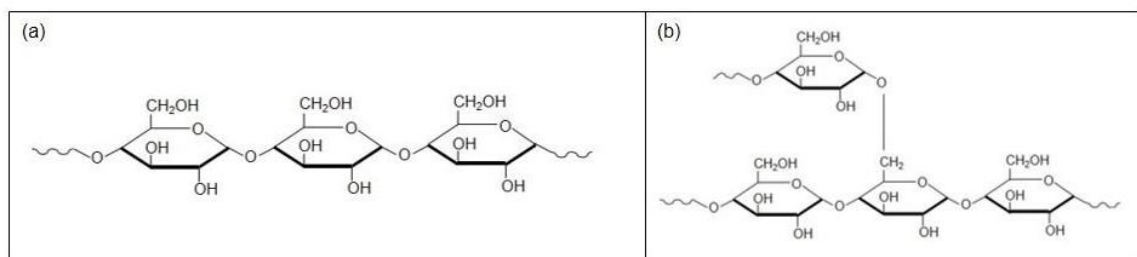


Figura 4 - Representação das estruturas da amilose (a) e da amilopectina (b). Adaptado de (VIEIRA, 2010).

As vantagens desse polímero são sua origem natural, sua biodegradabilidade e sua estrutura composta de cadeias flexíveis com ligações primárias. Todavia, o amido apresenta fragilidade – o que diminui suas propriedades mecânicas – e retrogradação relativamente rápida, ou seja, as moléculas em sua

estrutura se aproximam novamente reorganizando as ligações de hidrogênio e expulsando rapidamente a água presente entre elas (JANSSEN e MOSCICKI, 2006).

O amido pode ser extraído de diversas fontes naturais como vegetais, frutas, legumes, cereais, raízes e tubérculos, sendo as três últimas as mais importantes fontes de extração comercial (MALI, GROSSMANN e YAMASHITA, 2010). Em países tropicais, como o Brasil, há abundância de amido de mandioca que, quando colocado em paralelo com o amido de milho, apresenta menor valor tecnológico e menor preço de comercialização. Portanto, a utilização de amido de mandioca na fabricação de filmes para embalagens promove um caminho para a valorização desta matéria prima renovável (BRANDELERO, GROSSMANN e YAMASHITA, 2013).

No Brasil, a produção de mandioca entre 2004 e 2013 girou em torno de 24 milhões de toneladas, sendo o estado do Paraná o principal produtor de fécula do país, com 70% da produção total (ABAM, 2014). Dentre estes polímeros biodegradáveis, o amido termoplástico (ATP) tem despertado atenção. Embora ele possua algumas desvantagens, tais como baixa resistência à umidade e, comparativamente, baixas propriedades mecânicas, elas poderiam ser suplantadas através da manufatura de blendas desses materiais com polímeros biodegradáveis de co-poliéster sintético, como o poli (hidroxibutirato) (PHA), o ácido poli-lático (PLA) e o poli (bitleno adipato co-tereftalato) (PBAT) (SANTOS *et al.*, 2014).

3.4 Óleo essencial de orégano

Os processos de preservação de alimentos se tornam cada vez mais complexos com o passar dos anos em consequência do aparecimento contínuo de novos alimentos no mercado – exigindo uma maior vida de prateleira, e porque existe um maior potencial tanto para contaminação patogênica quanto para deterioração por microrganismos e oxidação (MALLET *et al.*, 2014). Por conta da constante preocupação com o aumento de doenças transmitidas pelos alimentos,

fruto de patógenos resistentes aos conservantes usuais, pesquisas têm sido desenvolvidas para buscar agentes microbianos alternativos (SILVEIRA *et al.*, 2012).

Observa-se pelo decorrer dos anos que houve um aumento na utilização de conservantes alimentícios naturais, com boa aceitação pelos consumidores, uma vez que estes procuram cada vez mais consumir produtos saudáveis e naturais com menores concentrações de aditivos sintéticos. Portanto, a utilização de óleos essenciais extraídos de produtos naturais, como ervas e especiarias, não causaria rejeição aos consumidores (SILVEIRA *et al.*, 2012).

Os óleos essenciais são substâncias voláteis formando complexas misturas, em geral, lipofílicas compostas de diferentes concentrações de hidrocarbonetos terpênicos, aldeídos, fenóis, álcoois simples, ácidos orgânicos fixos, cetonas, ésteres, entre outros, onde um composto farmacologicamente ativo é majoritário (BONA *et al.*, 2012). As concentrações nas composições do óleo essencial podem variar por causa da estação de crescimento, fatores genéticos e fatores extrínsecos, como o ambiente em que a planta cresce e sua forma de cultivo (MALLET *et al.*, 2014).

Em estudos já realizados, apesar de não estar adicionado a filmes, o óleo essencial de orégano se mostrou muito eficiente contra bactérias como *Salmonella*. *Choleraesuis*, uma das causadoras da salmonela, e *Pseudomonas aeruginosa*, responsável por infecções respiratórias dentre outras. O óleo também se mostrou eficiente contra fungos, tais como *A. flavus*, que pode causar alergias respiratórias, *A. niger*, contaminante comum em alimentos, e *P. simplicissimum* (MALLET *et al.*, 2014).

3.5 Microencapsulação e gelificação iônica

Microencapsulação pode ser entendida como uma tecnologia de empacotamento de materiais sólidos, gasosos ou líquidos através de revestimentos poliméricos bem finos formando pequenas partículas chamadas de microcápsulas (SILVA *et al.*, 2014). O material polimérico trabalha como um filme protetor isolando

o núcleo e evitando sua exposição inadequada. Portanto, microencapsulação funciona como uma forma de estabilizar substâncias ativas (núcleo) por meio de seu enclausuramento em uma barreira física, seja ela um filme de revestimento contínuo ou um material sólido (casca) (SILVA *et al.*, 2014; SUN-WATERHOUSE *et al.*, 2011).

As cápsulas geralmente são classificadas de acordo com seu tamanho, podendo ser consideradas macrocápsulas, se possuírem diâmetro maior que 5.000 μm , microcápsulas, caso seu diâmetro varie entre 0,2 e 5.000 μm , e nanocápsulas, com diâmetro menor do que 0,2 μm . Ainda sobre classificação de cápsulas, pode-se dividi-las em dois grupos distintos de acordo com sua forma e construção, sendo eles microcápsulas e microesferas. As microcápsulas são constituídas de um núcleo contendo uma substância ativa recoberto por uma camada polimérica que constitui a membrana da cápsula. Diferentemente, microesferas formam um sistema matricial onde o núcleo, uniformemente, é dissolvido (microesfera homogênea) ou disperso (microesfera heterogênea) pela rede polimérica (SILVA *et al.*, 2014).

A microencapsulação tem encontrado grande aplicação em diferentes nichos mercadológicos, por exemplo, na indústria farmacêutica, onde uma maneira eficiente para formular a liberação controlada de agentes terapêuticos é a produção de pérolas de gel polimérico, ou seja, as microcápsulas podem ser utilizadas como sistema portador de medicamentos (ODEKU, OKUNLOLA e LAMPRECHT, 2013).

Outro ramo onde a microencapsulação tem encontrado espaço é o da indústria de alimentos. A utilização de materiais tais como hidrogéis provenientes de polissacarídeos como microcápsulas tem crescido consideravelmente em função da alta demanda por materiais naturais e ambientalmente compatíveis. Desta forma, hidrogéis são utilizados como portadores de compostos bioativos tais como antioxidantes naturais, células, óleos insaturados, drogas, entre outros (CÓRDOBA, DELADINO e MARTINO, 2013). Além do mais, a preservação de ingredientes aromáticos de alimentos, os quais não são apenas delicados e voláteis, mas também muito caros, é um grande problema para a indústria alimentícia. Sendo assim, a encapsulação se apresenta como uma solução adequada para proteção do aroma contra evaporação e degradação (LEVIC *et al.*, 2011).

Vários métodos de encapsulação são utilizados, entre eles extrusão, dispersão por eletricidade (*electrospraying*), emulsão e microemulsão

(GHAYEMPOUR e MORTAZAVI, 2015). O método mais antigo é a extrusão, em que um gel polissacarídeo imobiliza o núcleo quando entra em contato com um íon multivalente. O método de extrusão ocorre pela incorporação do núcleo numa solução de alginato de sódio seguido por sua extrusão a gotas por uma pipeta de calibração reduzida ou seringa numa solução de endurecimento como cloreto de cálcio. Dispersão por eletricidade ocorre pela produção sincronizada de gotículas e suas cargas usando forças elétricas. Na técnica de emulsão a mistura do composto do núcleo com a solução polimérica em solvente orgânico é emulsificada em um líquido imiscível (água ou óleo) e o solvente pode ser removido por evaporação, formando glóbulos poliméricos onde o núcleo é encapsulado. No método de microemulsão, são misturadas quantidades apropriadas de componentes aquosos e oleosos na presença de surfactantes que, adsorvendo na interface criada entre os componentes, reduz a tensão superficial e a microemulsão se forma com baixa energia de consumo (SILVA *et al.*, 2014; GHAYEMPOUR e MORTAZAVI, 2015).

O processo de gelificação iônica é de baixo custo e possui procedimento de simples e rápida realização; está fundado na capacidade que polieletrólitos possuem de fazer ligações cruzadas quando em presença de íons opostos, permitindo a formação de uma rede tridimensional (HOLKEM, CODEVILLA e MENEZES, 2015). O processo ocorre pelo gotejamento de uma solução polimérica contendo o material do núcleo sobre uma solução iônica, ambas em concentrações adequadas. Desta forma, os polieletrólitos constituintes das soluções iônica e polimérica, por possuírem cargas opostas, interagem entre si formando um complexo. Para que a gelificação ocorra satisfatoriamente é preciso que haja a formação de uma estrutura amorfa metaestável, de modo que a redução do teor de água promova o aumento da temperatura de transição vítrea do polímero, resultando, assim, em uma matriz impermeável a certos compostos orgânicos (BARRETO, 2008; CORREA *et al.*, 2005).

Estudos já realizados com microcápsulas incorporadas a um filme à base de colágeno mostrou que as microcápsulas acarretaram em um aumento do módulo de elasticidade do filme, ou seja, angariaram um aumento na rigidez do material. Do mesmo modo, as amostras contendo as microcápsulas mostraram uma redução na porcentagem de deformação quando comparadas ao colágeno puro, resultando,

pois, em filmes com melhores propriedades mecânicas (GIL, 2013).

3.6 Alginato de sódio

Alginatos são produzidos a partir de duas fontes, algas e bactérias, sendo as algas a fonte mais importante comercialmente, dentre elas a *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum* e *Macrocystis pyrifera*. As principais bactérias produtoras de alginatos são das espécies *Azotobacter* e *Pseudomonas*, porém, não são comercialmente viáveis, sendo restritas apenas a estudos. A produção se dá primordialmente através de processos de extração alcalina, onde algas marinhas marrons são coletadas, secadas e submetidas a vários tratamentos químicos para remoção de impurezas, tais como metais pesados, proteínas, endotoxinas, polifenóis, etc. Em seguida, são processadas em matéria prima em pó na forma de ácidos ou sais (GOH, HENG e CHAN, 2012).

Alginato é um dos materiais mais utilizados mundialmente para encapsulação por apresentar moderada capacidade de gelificação, biocompatibilidade e biodegradabilidade. Sua estrutura consiste em polissacarídeos não-ramificados carregados negativamente compostos de ácido D-manurônico com ligações β -(1,4) e ácido gulurônico com ligações α -(1,4). Esses monômeros formarão regiões compostas unicamente de blocos do ácido manurônico, blocos do ácido gulurônico ou blocos alternados entre eles, sequências estas que irão afetar as propriedades físicas do alginato (inchamento, resistência à fratura e elasticidade), suas propriedades químicas (como ligações químicas, coeficientes de difusão e perfis de liberação) e a sua bioatividade (LOH, WONG e CHOONG, 2012).

O alginato de sódio é um material solúvel em água e pode formar esferas de hidrogeis através do processo de gelificação iônica, extrusão e emulsão, onde a solução com o polieletrólito é gotejada dentro de uma solução catiônica divalente ou polivalente (CÓRDOBA, DELADINO e MARTINO, 2013).

Embora um alginato de sódio com maiores concentrações de ácido gulurônico seja mais solúvel em água do que um alginato que contenha alta

concentração de ácido manurônico, a viscosidade de uma solução de alginato está relacionada com a concentração dos alginatos e o comprimento ou número de unidades monoméricas nos segmentos alinhados, sendo os que possuem segmentos maiores aqueles que apresentam maior viscosidade. Com isto, pode-se inferir que uma solução de alginato tem sua viscosidade alterada em função do peso molecular dos constituintes dos segmentos poliméricos do alginato (GOH, HENG e CHAN, 2012).

A capacidade de formação de gel dos alginatos está ligada à presença de cátions formadores de ligações cruzadas. Geralmente, este fenômeno ocorre por meio de três mecanismos, gelificação externa, gelificação interna e gelificação por resfriamento. No mecanismo de gelificação externa ocorre a formação de péletes e a solução de alginato contendo a substância ativa é entregue à solução catiônica (formadora de ligações cruzadas) como gotas extrudadas ou atomizadas, onde, através da difusão dos cátions para a solução de alginato, ocorre a formação do gel. No caso da gelificação interna, um sal de cálcio insolúvel é primeiramente adicionado à solução de alginato com a substância ativa e, então, íons de cálcio são liberados pelo ajuste do pH com ácido acético glacial. Para gelificação por resfriamento, o alginato, o sal de cálcio e o sequestrador de cálcio são dissolvidos em um meio aquecido (em torno de 90°C) e depois submetidos ao resfriamento (GOH, HENG e CHAN, 2012).

4 PROCEDIMENTO METODOLÓGICO

4.1 Materiais

Para a confecção das microcápsulas foram utilizados alginato de sódio protonal RF 6650 doado pela empresa FMC Química do Brasil, óleo essencial de orégano comprado da empresa Quimis, localizada em Ponta Grossa – PR, e cloreto de cálcio P.A (VETEC).

Para a produção do filme biodegradável foram utilizados poli (butileno adipato co-tereftalato) – PBAT – específico para filmes, comprado da BASF; amido de mandioca Yoki[®], doado pela empresa Indemil e glicerol P.A. (DINÂMICA).

4.2 Microencapsulação por gelificação iônica

4.2.1 Metodologia

Primeiramente, foram preparados 2 L de solução de cloreto de cálcio 2% (m/v) que, por sua vez, juntamente com os materiais utilizados, foram esterilizados em autoclave a 120°C e 1 atm por 20 min. Os equipamentos foram sanitizados com álcool etílico hidratado 70° INPM.

Após os procedimentos preliminares descritos, 250 mL de solução de alginato de sódio 1,25% foram preparados sob agitação branda e aquecimento a 35°C em uma placa aquecedora com agitação magnética da IKA, modelo C-MAG HS 7, até sua completa diluição. Em seguida, óleo essencial de orégano foi adicionado à solução de alginato de sódio 1,25% na proporção 2:1 em relação à massa de alginato de sódio. Para a melhor visualização das cápsulas e do óleo encapsulado, foram adicionados 2% (m/m) de óleo resina de páprica em relação à

massa de óleo essencial de orégano, sendo a priori pesada e diluída no óleo essencial de orégano. Na sequência, após breve agitação com um bastão de vidro para prévia homogeneização, a mistura foi submetida a um homogeneizador Ultra Turrax da marca IKA, modelo T18, a 15.000 RPM por 3 min. para completa emulsificação.

O aparato para o processo de gelificação iônica foi adaptado de um *spray dryer* da LabMaq do Brasil, modelo MSD 1.0. Para tal, o bico atomizador com 0,7 mm de diâmetro de saída foi suspenso por garras em um suporte universal sobre a placa agitadora da IKA, modelo C-MAG HS 7, onde foi posicionado um recipiente contendo 1 L da solução de cloreto de cálcio 2% (m/v) mantida sob agitação média. Com o intuito de aproveitar a bomba peristáltica do *spray dryer*, o béquer contendo a emulsão preparada previamente – e mantida sob agitação branda durante todo o processo – foi posicionado sobre o *spray dryer* de forma que a mangueira de silicone saindo do béquer e passando pela bomba peristáltica atingisse o bico atomizador montado externamente ao *spray dryer*. A bomba peristáltica foi configurada para funcionar a uma vazão de 0,3 L/h. Posteriormente, o fluxo de ar foi ajustado para 15 L/min através do rotâmetro localizado no painel do *spray dryer*.

Ao término da pulverização da emulsão pelo bico atomizador sobre a solução de cloreto de cálcio sob agitação média, a solução de microcápsulas permaneceu sob agitação por 15 min. Em seguida, as cápsulas foram lavadas com água deionizada em uma peneira da marca Bertel com abertura de 0,053 mm segundo ASTM (270 mesh/Tyler). A Figura 5 mostra um fluxograma do processo de gelificação iônica adotado neste trabalho.

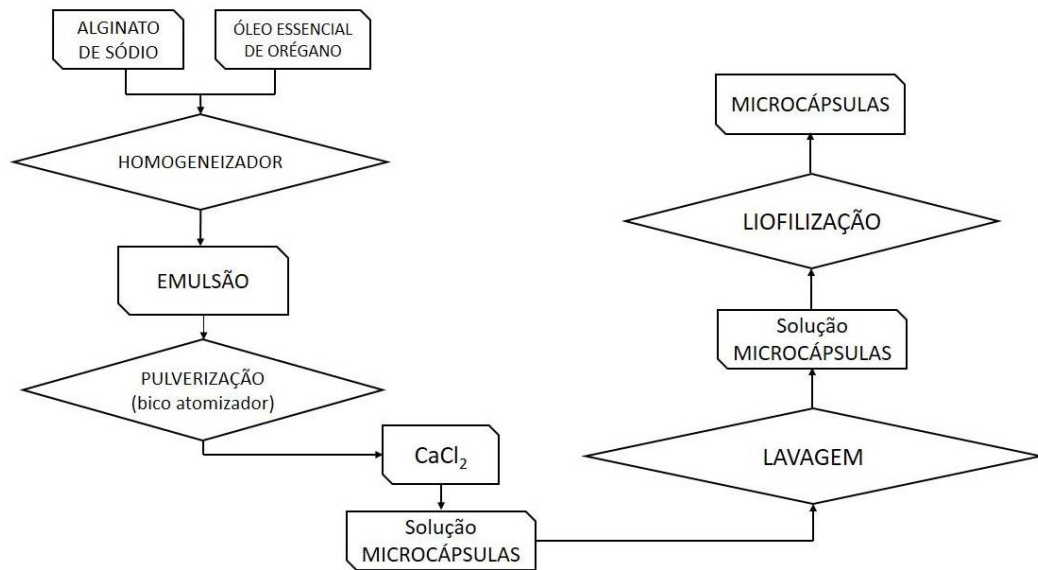


Figura 5 - Processo de gelificação iônica para a confecção das microcápsulas.

Após a lavagem, uma amostra das microcápsulas foi separada para a realização de microscopia ótica e outra para medir a eficiência de encapsulação, as microcápsulas restantes foram submetidas ao processo de liofilização num liofilizador Christ, modelo Alpha 1-2 LDplus e, posteriormente, à análise antimicrobiana.

4.2.2 Caracterização

As microcápsulas tiveram sua eficiência de encapsulação (EE) medida por destilação a vapor através de um cleveger, segundo método encontrado na literatura (OLIVEIRA e SOUZA, 2012); a posteriori, as cápsulas foram submetidas a análises térmicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TGA) a fim de caracterizar suas transições térmicas. Num terceiro momento, as cápsulas foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Também foram submetidas à microscopia ótica para aferir sua distribuição de tamanhos e averiguar

qualitativamente a morfologia das cápsulas e à microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.2.2.1 Destilação por arraste a vapor

Para aferir a eficiência de encapsulação foi utilizado o método de destilação por arraste a vapor com auxílio de um clewenger, conforme descrito por Oliveria e Souza (2012). Para isso, cápsulas, depois de lavadas, foram diluídas em citrato de sódio 2% (m/v) na proporção de 1:1. Em seguida, foram transferidas para um balão volumétrico onde foram adicionadas esferas de vidro e 1,25% em massa de sabão antiespumante. Sequencialmente, o clewenger foi vedado com graxa de silicone nas conexões com o balão e com o condensador. O condensador, por sua vez, teve seu topo vedado com parafilme para impedir o escape de vapores. Para aumentar a eficiência da condensação foi utilizado um banho de etanol diluído em água (proporção não conhecida) a aproximadamente -10°C. O volume extraído das cápsulas e contido na bureta do clewenger foi utilizado para o cálculo da eficiência de encapsulação, expressa como porcentagem da massa extraída em relação à massa de cápsulas pesadas pela massa de óleo inserida na emulsão, conforme a Eq. 1.

$$EE(\%) = \frac{V_f \rho_{or} m_{ST}}{m_{cap} m_{or}} 100 \text{ (Equação 1)}$$

Onde, V_f é o volume final medido na bureta do clewenger; ρ_{or} , densidade do óleo essencial de orégano, é 0,870 – 0,910 g cm⁻³ (BUDAVARI, *et al.*, 1996); m_{cap} é a massa de cápsulas pesada para a realização da análise; m_{or} é a massa de óleo essencial de orégano adicionada na emulsão e m_{ST} é a massa de sólidos totais (massa de alginato + massa óleo de orégano) na emulsão.

4.2.2.2 Análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura

Para as duas análises térmicas realizadas, as cápsulas liofilizadas foram colocadas em um dessecador com brometo de potássio e dióxido de silício em gel por 24 horas para prévia secagem.

A análise termogravimétrica, TGA, foi realizada através do aparelho TG-51H da Shimadzu, partindo da temperatura ambiente até 700°C com rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ sob fluxo de nitrogênio de 30ml.min⁻¹. Foram pesados 9,948 mg de amostra e utilizado cadinho de alumina.

Para a realização da calorimetria diferencial de varredura, DSC, foram pesadas 3,300 mg de amostra e colocadas em um cadinho de alumina. A análise foi conduzida no aparelho DSC-60 da Shimadzu, com rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ partindo de 25°C até 550°C sob fluxo de nitrogênio de 30ml.min⁻¹.

Essas análises foram realizadas em duplicata.

4.2.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier.

As cápsulas liofilizadas utilizadas para análise ótica de absorção na região do infravermelho não foram previamente colocadas em dessecador, sendo analisadas tão logo retiradas do frasco.

O equipamento utilizado para obtenção do espectro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier foi um Spectrum Two da Perkin Elmer com modo ativado de refletância total atenuada (ATR). As microcápsulas liofilizadas foram prensadas em pastilhas para a realização da análise tendo pastilhas de KBr como padrão.

4.2.2.4 Microscopia ótica

Das microcápsulas, após sua confecção e posterior lavagem com água deionizada, foi retirada uma amostra e mantida submersa em água até sua submissão à análise de microscopia ótica. Para tal, foram preparadas três placas com partículas úmidas suspensas em água destilada para observação usando um microscópio ótico da MOTIC acoplado a uma câmara fotográfica da mesma marca (MOTIC CAM 5+). Foram tomadas fotografias em várias objetivas e cálculo do diâmetro médio das partículas a partir de 100 medidas. O Diâmetro médio também foi calculado por Difrator de laser realizado no ITAL, Campinas, SP.

4.2.2.5 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras para microscopia eletrônica de varredura foram mantidas em dessecador com sílica por 7 dias. As amostras receberam banho de ouro e, posteriormente, foram analisadas com um microscópio EVO MA 15 da marca Carl Zeiss localizado no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Curitiba. Para a análise foi utilizada a voltagem de 20,00 kV e distância de trabalho de 7 mm. Foram utilizadas imagens obtidas por elétrons retroespalhados (BSD – *backscattered electrons*).

4.3 Extrusão dos filmes

4.3.1 Metodologia

Os filmes foram formulados conforme demonstrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Frações em % (m/m) dos materiais adicionados para a mistura das formulações para os filmes controle, óleo livre, partículas úmidas e partículas liofilizadas.

Materiais	Frações em % (m/m)			
	Controle	Óleo livre	Partículas úmidas	Partículas liofilizadas
PBAT	30,00	30,00	30,00	30,00
Amido de mandioca	51,10	51,10	37,40*	50,50
Glicerol	18,90	17,90	12,60	18,20
Cápsulas úmidas	-	-	20,00	-
Cápsulas liofilizadas	-	-	-	1,30
Óleo orégano livre	-	1,00	-	-
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00

*Amido seco.

Em todas as formulações foi adicionado ácido cítrico na proporção de 300 ppm em relação à massa total da formulação. Todas as formulações foram processadas em uma extrusora piloto marca BGM (modelo EL-25, Brasil), composta de monorroscas de 25mm de diâmetro e quatro zonas de aquecimento para a produção dos espaguetes sob o perfil de aquecimento 90:120:120:100 a 35 RPM e posterior peletização. Para a produção dos filmes à sopro, a mesma extrusora foi configurada para operar sob o perfil de aquecimento 90:120:120:120 com parafuso operando a 40 RPM.

Para a fabricação dos filmes, primeiramente, foi adicionado em um recipiente plástico o PBAT o amido de mandioca e o glicerol e óleo essencial de orégano ou as microcápsulas. Os materiais foram misturados manualmente até a obtenção de uma massa densa com boa dispersão dos péletes de PBAT e, em seguida, processados para a produção de péletes e posterior extrusão à sopro para obtenção do filme (Figura 6).

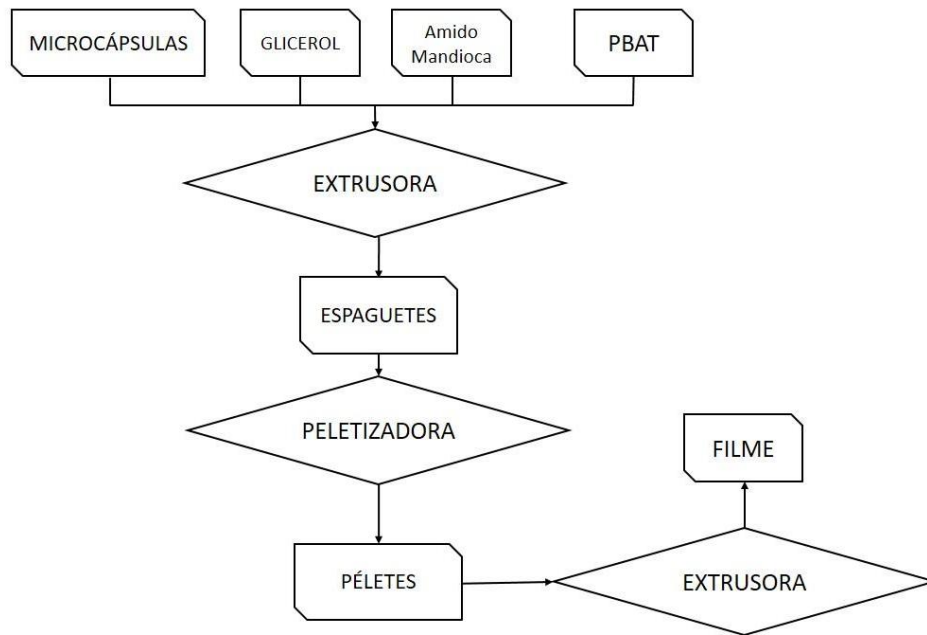


Figura 6 - Processo de extrusão dos filmes.

4.3.2 Caracterização

Os filmes foram caracterizados quanto às suas propriedades mecânicas, através de ensaios de tração, segundo ASTM D882-95 (ASTM, 1995) para a obtenção da tensão na ruptura, deformação na ruptura e módulo de elasticidade.

Para medir a força e a distância de perfuração todas as amostras foram submetidas ao ensaio de perfuração conforme reportado na literatura (FARRO, 2008).

A taxa de permeabilidade ao vapor d'água do filme foi medida pelo teste gravimétrico de permeabilidade segundo ASTM E96-95 (ASTM, 1996). Ainda foi realizada uma avaliação microbiológica para identificar a ação antimicrobiana do óleo de orégano no presente nos filmes. Análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foram realizadas.

4.3.2.1 Ensaio de tração

As amostras utilizadas para o ensaio de tração foram cortadas em retângulos de 20 x 80 mm e mantidas em dessecador sob uma atmosfera com umidade relativa de 53% durante 7 dias anteriores ao teste.

A condução do ensaio de tração para os filmes foi tomada segundo a norma ASTM D882-95 (ASTM, 1995) com algumas modificações. Para a realização do ensaio foi utilizado o texturômetro TA XT Plus da Stable Micro Systems (Surrey, Inglaterra) com distância inicial de 50mm entre as garras e velocidade de ensaio de $0,8\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.3.2.2 Ensaio de perfuração

As amostras utilizadas para o ensaio de perfuração foram cortadas em quadrados de aproximadamente 25 x 25 mm e mantidas em um dessecador com umidade relativa de 53% durante os 7 dias prévios ao teste.

O ensaio foi realizado conforme descrito por Farro (2008) e a Figura 7 ilustra o sistema utilizado para seu procedimento.

O ensaio de perfuração ocorreu com o auxílio do texturômetro TA XT Plus da Stable Micro Systems (Surrey, Inglaterra) com probe de ponta de esfera de 5mm e velocidade de deslocamento de $1\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

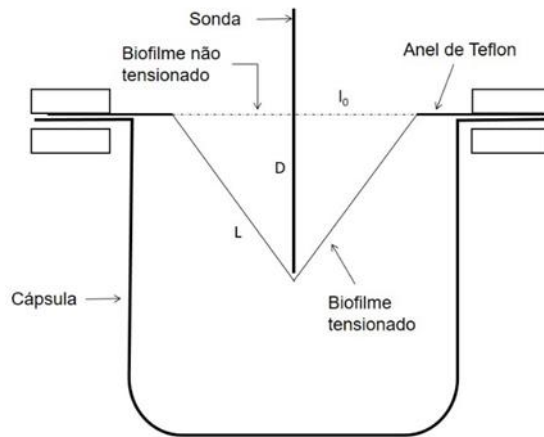


Figura 7 - Sistema utilizado para a determinação da deformação em teste de perfuração. Adaptado de (FARRO, 2008).

4.3.2.3 Taxa de permeabilidade ao vapor d'água

Para a mensuração da taxa de permeabilidade ao vapor d'água dos filmes foi utilizada a metodologia gravimétrica de permeabilidade segundo a norma ASTM E96-95 (ASTM, 1996) com algumas modificações. O teste foi realizado em duplicata. As amostras foram cortadas em círculos no diâmetro das cápsulas e colocadas em um dessecador com umidade relativa de 55% durante 4 dias antes do início do teste.

Em cada cápsula foi adicionada sílica em gel (umidade relativa de 0%) e cada uma foi vedada com graxa de silicone. As cápsulas foram mantidas em um mesmo dessecador com umidade relativa de 75% e tiveram seus pesos medidos em intervalos de tempo específicos. O dessecador foi mantido em BOD a 25°C durante todo o experimento, sendo retirado apenas para as pesagens. Os dados obtidos foram utilizados para a plotagem da curva da taxa de permeabilidade e cálculo da permeabilidade de cada amostra.

4.3.2.4 Avaliação antimicrobiana

A análise antimicrobiana dos filmes foi realizada de acordo com a metodologia empregada pelo *National Committee for Clinical Laboratory Standards* (NCCLS, 2003), pelo método de difusão de disco, utilizando as bactérias *Staphylococcus aureus* (ATCC 25922) e *Escherichia coli* (ATCC 35218). Inicialmente, as bactérias foram reativadas em tubos contendo caldo Müller Hinton e incubados a 35°C por 24 horas. Em seguida, retirou-se 0,1 mL do caldo, transferiu-se para um tubo contendo água peptonada 0,1% (m/v) e foi comparada a turbidez do tubo com o padrão 0,5 da escala McFarland. Placas de Petri contendo cerca de 25 mL de Ágar Müller Hinton, previamente esterilizadas, receberam 0,1 mL de suspensão bacteriana e realizou-se, então, a semeadura de modo que na placa houvesse em torno de 10^8 Unidades Formadoras de Colônias (UFC). Em seguida, os filmes foram cortados no formato de disco com 1,5 cm de diâmetro e colocados aproximadamente no centro de cada placa. Logo após, as placas foram incubadas a 35°C por 24-48 horas. Após este período, foi realizada a leitura de cada placa para observar se houve a formação de halo de inibição.

4.3.2.5 Análise de termogravimetria (TGA)

As amostras foram deixadas em dessecador contendo sílica gel entre 4 e 7 dias antes da realização das análises térmicas para prévia secagem. Para a realização do TGA as amostras foram cortadas aproximadamente do tamanho da base da balança do equipamento utilizado, um Shimadzu TG-51H. A análise ocorreu na faixa de temperatura entre a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) e 700°C com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de nitrogênio de $30\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.3.2.6 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

As amostras para a realização do FTIR foram mantidas em dessecador com sílica gel (0% UR) durante uma semana. Em seguida, foram submetidas à análise com modo de refletância atenuada no espectrofotômetro Spectrum Two, da Perkin Elmer.

4.3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras para microscopia eletrônica de varredura foram cortadas e colocadas numa placa de Petri em dessecador com umidade relativa de 53% por 7 dias. As amostras foram recobertas com banho de ouro e, posteriormente, foram analisadas com um microscópio EVO MA 15 da marca Carl Zeiss localizado no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Curitiba. Para a análise foi utilizada a voltagem de 20,00 kV e distância de trabalho de 7 mm. Foram tiradas imagens por elétrons secundários (SE – *secondary electrons*).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos das análises realizadas para as microcápsulas e para os filmes estão separados e discutidos a seguir.

5.1 Microcápsulas

O processo de gelificação iônica apresentou uma eficiência de encapsulação de 57,94%, valor este muito baixo para a expectativa do processo realizado. Isto pode estar relacionado com a execução da destilação, uma vez que esta apresentou vazamentos entre o clewenger e o condensador. Outro fator importante a se notar, é que o resíduo remanescente no balão apresentou uma coloração em tons de amarelo e bege, além de exalar um odor muito forte, indicando uma possível reação química entre os componentes adicionados no balão. Este comportamento talvez seja evitado realizando-se a prática a menores taxas de aquecimento.

A análise termogravimétrica evidenciou uma pequena perda de massa em torno de 91°C, como determinada pela curva DTG, atribuída à umidade remanescente no material mesmo após à liofilização.

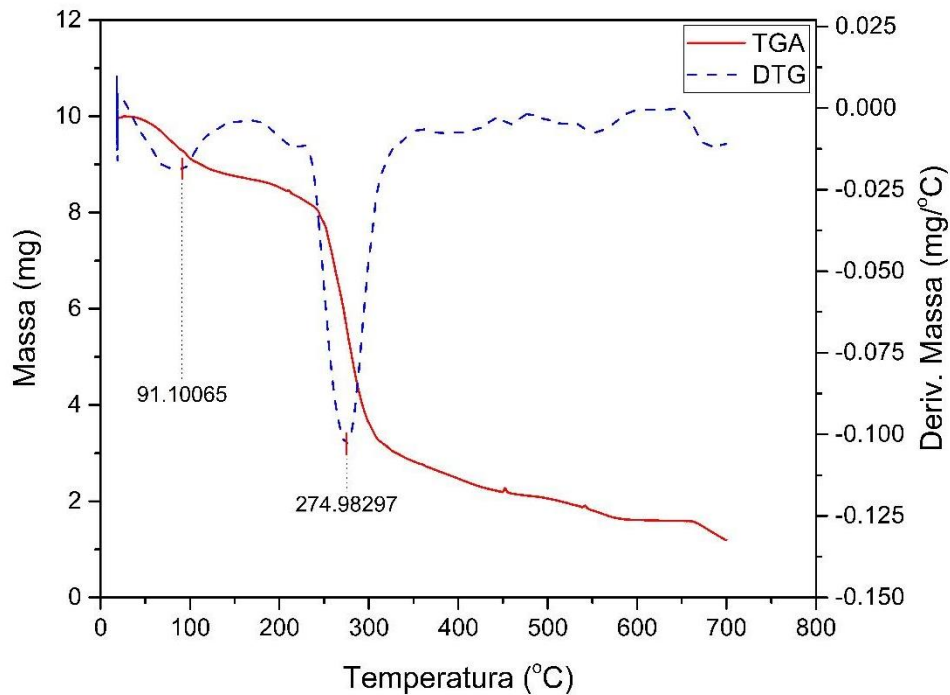


Figura 8 - Curvas de TGA e DTG para as microcápsulas liofilizadas.

A principal perda de massa captada pela análise TGA está entre 250 e 320°C, como observado pela Figura 8. Aplicando-se a primeira derivada à curva de TGA, obtém-se o pico de perda de massa em torno de 275°C, caracterizando a temperatura de degradação do alginato de sódio utilizado para a confecção das cápsulas. Resultado similar já foi reportado por Giridhar e Pandit (2012) que relataram a temperatura de degradação de alginato de sódio puro ter se iniciado em 229°C e atingido sua máxima perda de massa em torno de 243°C. A diferença notada nessas temperaturas de degradação pode estar relacionada com a natureza do material. Uma vez que algas são a principal fonte comercial de produção de alginatos, suas propriedades térmicas e físico-químicas podem variar de lote para lote em função das quantidades e das proporções de ácido manurônico e ácido gulurônico presente na estrutura do material.

A análise DSC, representada na Figura 9 mostrou um pico exotérmico considerável na região próxima a 100°C, atribuído ao processo de desidratação das cápsulas, estando de acordo com os resultados encontrados por Soares *et. al* (2004).

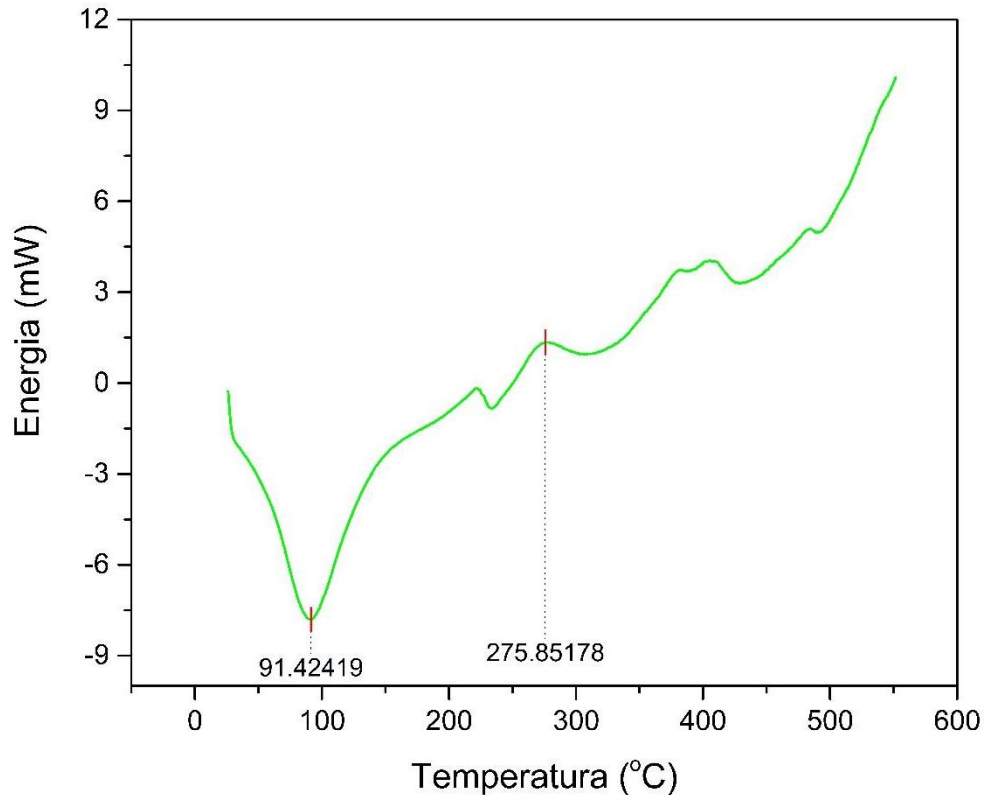


Figura 9 - Termograma da análise DSC para as partículas de alginato de sódio com óleo essencial de orégano liofilizadas.

O pico endotérmico em 275,85°C está relacionado com a decomposição do alginato, confirmando o resultado encontrado na análise termogravimétrica (Figura 8) que evidenciou a maior perda de massa bem próxima desta temperatura. Soares *et. al* (2004) encontraram um pico referente à decomposição do alginato em torno de 250°C para condições de ensaio próximas àquelas utilizadas neste trabalho (atmosfera de N₂ e taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹), exceto pelo fluxo de N₂ que, em seu trabalho, foi de 90 ml min⁻¹. Todavia, é mais provável que esta diferença na temperatura de composição esteja relacionada com a natureza do material, apesar de constatarem que diferentes taxas de aquecimento influenciaram tanto na temperatura de desidratação quanto na temperatura de decomposição do biopolímero (SOARES *et al.*, 2004).

As imagens de microscopia ótica das microcápsulas mostraram que estas apresentaram alto grau de recheio e morfologia próxima à de uma esfera, como pode ser observado na Figura 10.

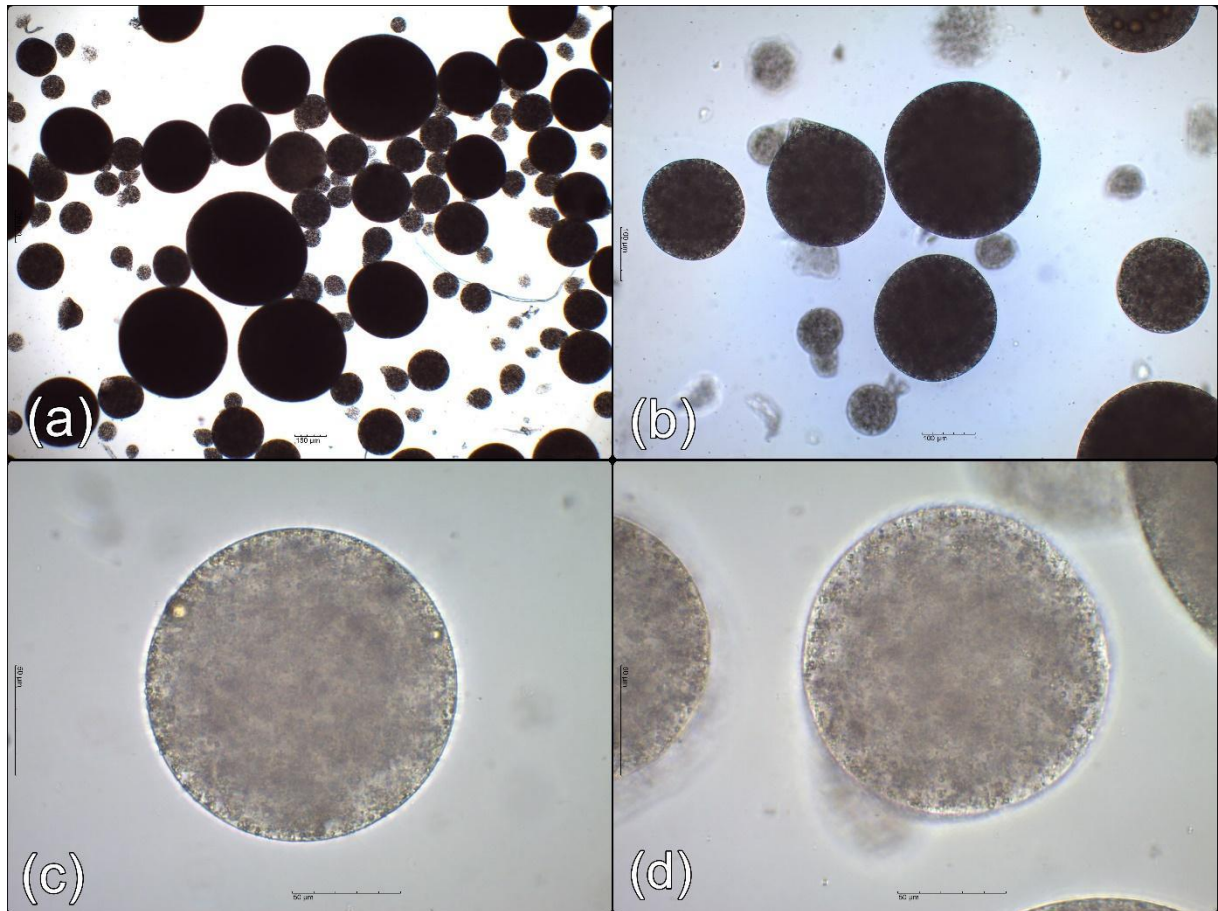


Figura 10 - Microscopias óticas das cápsulas de alginato de sódio com óleo de orégano em aumentos de 4x (a), 10x (b) e 40x (c) e (d).

Pela Figura 10 nota-se partículas de diferentes diâmetros, porém, todas bem recheadas, o que fica evidente nas imagens de maiores aumentos. Os diâmetros diferentes das cápsulas são geradas pelo bico atomizador no momento do spray, sendo, portanto, uma característica do processo e características do material de parede e de recheio. A alteração dos parâmetros de processo, como pressão e fluxo do ar ou vazão da bomba alteram a morfologia das partículas; pela Figura 10 infere-se que os parâmetros adotados foram satisfatórios para a obtenção de microcápsulas próximas à morfologia esférica. Em meio aos diferentes diâmetros obtidos, as partículas apresentaram um diâmetro médio de 376,362 μm , segundo análise por difração a laser (feito no ITAL), se mostrando bem acima do esperado para o processo utilizado.

As imagens obtidas da MEV por elétrons retroespalhados mostraram

detalhes importantes da superfície das microcápsulas, como observado na Figura 11.

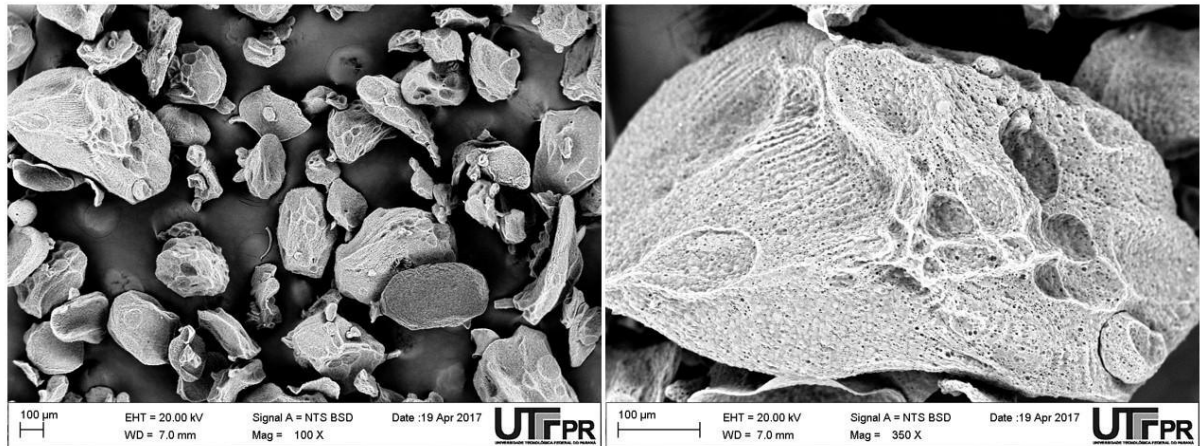


Figura 11 - MEV por elétrons retroespalhados das partículas de alginato de sódio com óleo de orégano liofilizadas.

É possível verificar que as cápsulas, após a liofilização, têm sua morfologia alterada, apresentando um formato mais alongado. Esta morfologia é característica de materiais liofilizados, uma vez que este processo permite a sublimação de grande parte da água aprisionada na matriz do hidrogel, como descrito por Yeung (2016). Outro ponto importante observado é que as partículas de alginato apresentam parede porosa. Os poros permitem a difusão do material de recheio do interior da cápsula para fora, caracterizando um tipo de mecanismo de liberação, ou, caso contrário, se os poros forem suficientemente pequenos eles podem reter o material de recheio no interior da cápsula (ZHANG *et al.*, 2016).

5.2 Filmes

A massa com adição de cápsulas úmidas não formaram espaguete, provavelmente por conta da alta plastificação consequente da alta umidade das

cápsulas em consonância diminuição da fração de amido, como pode ser observado na Tabela 1. O amido é conhecido por seu caráter frágil na formação de filmes, entretanto, nesta formulação, a quantidade de amido foi bem próxima da quantidade adicionada de PBAT que, por natureza, já apresenta alta elasticidade. Portanto, todas as análises subsequentes foram realizadas apenas em três das quatro formulações. São elas: filme controle, filme com óleo essencial de orégano livre e filme com cápsulas liofilizadas.

Os resultados obtidos a partir do teste de tração, ilustrados no gráfico abaixo, mostram os valores médios para a elongação na ruptura (%), resistência máxima à tração (MPa) e módulo de Young (MPa) dos filmes.

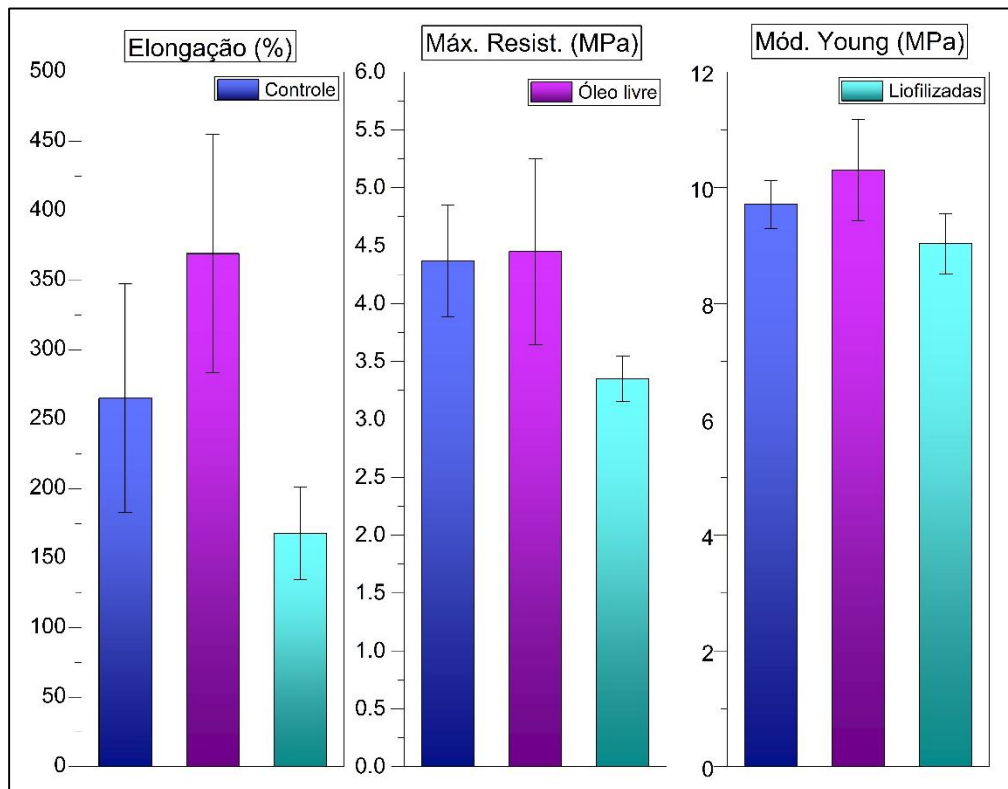


Figura 12 - Gráfico de barras indicando os valores de elongação na ruptura, resistência máxima à tração e módulo de Young para cada uma das três formulações de filmes analisadas.

^{a, b} Letras iguais não apresentam diferença significativa ($p > 0,05$) entre os valores das médias segundo o teste de Tukey.

Pela Figura 12 é possível observar que em todas as propriedades

mecânicas analisadas o filme contendo cápsulas liofilizadas apresentou valores inferiores quando comparado tanto ao filme controle quanto ao filme contendo óleo de orégano livre. A elongação na ruptura para o filme com cápsulas liofilizadas foi de $(168,10 \pm 33,29) \%$, enquanto que para o filme controle, foi de $(265,23 \pm 82,16) \%$. Da mesma forma, a resistência máxima à tração para o filme com cápsulas liofilizadas foi de $(3,35 \pm 0,20) \text{ MPa}$, ao passo que para o filme controle esta foi de $(4,37 \pm 0,48) \text{ MPa}$. Este comportamento mais rígido do que o filme controle se deve à possibilidade das partículas formarem pontos de ancoramento para as cadeias poliméricas do filme, ou seja, as longas cadeias do PBAT e do amido de mandioca podem ter se acumulado e se emaranhado em torno das cápsulas (verificado na MEV dos filmes, Figura 17), não proporcionando à estrutura do filme uma organização das cadeias de grau mais elevado. Deste modo, as partículas podem ter promovido pontos concentradores de tensões, fazendo com que o filme se rompesse a forças aplicadas mais baixas, impedindo que as cadeias atingisse seu desemaranhamento máximo antes da ruptura e, portanto, impelindo a ruptura do filme mesmo a porcentagens baixas de elongações.

Os testes de perfuração para os filmes estão dispostos na 2.

Tabela 2 - Valores de resistência à perfuração e suas respectivas distâncias na perfuração.

Amostra	Resistência à perfuração (N)	Distância na perfuração (mm)
Controle	$(15,029 \pm 2,509)^a$	$(6,877 \pm 0,805)^a$
Óleo Livre	$(16,288 \pm 2,453)^a$	$(9,057 \pm 2,037)^b$
Liofilizadas	$(14,724 \pm 3,551)^a$	$(8,434 \pm 0,911)^b$

^{a,b} Letras distintas na mesma coluna apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) entre as médias segundo o teste de Tukey.

Como observado na Tabela 2 acima, estatisticamente todos os filmes apresentam a mesma resistência à perfuração, pois não houve diferença significativa no nível 0,05 segundo o teste de Tukey. Entretanto, os filmes contendo óleo livre e partículas liofilizadas apresentaram maior distância na perfuração. É provável que o óleo tenha plastificado ainda mais o filme contendo óleo livre, permitindo que este se alongasse mais do que o Controle no teste de perfuração,

corroborando os resultados de tração (Figura 12). Contudo, o filme com partículas liofilizadas apresentou maior alongação na ruptura do que o filme controle. Uma provável explicação para este comportamento está fundamentada na ideia de que ambos os testes foram realizados em direções diferentes; enquanto que o teste de tração foi realizado na direção da extrusão do filme, ou seja, a força aplicada foi na direção paralela às linhas de processamento, o que resulta em uma solicitação mecânica uniaxial, o teste de perfuração foi realizado na superfície do corpo de prova, resultando em solicitações mecânicas nas duas direções do plano superficial. Como esperado, após o processamento, as cadeias poliméricas do filme controle se alinharam no sentido da extrusão, aumentando a densidade de ligações intramoleculares neste sentido e, portanto, aumentando a densidade de ligações intermoleculares no sentido perpendicular à extrusão. Como as partículas podem ter favorecido pontos de ancoramento das cadeias poliméricas, é provável que a densidade de interações primárias no sentido do processamento seja menor do que no filme controle, estando, pois, mais distribuídas nas duas direções, fruto do emaranhamento das cadeias. Deste modo, quando solicitado em tração, o filme apresenta menores propriedades mecânicas em comparação com o filme controle. Contudo, quando solicitado nas duas direções do plano superficial, o filme apresenta maiores valores de alongação.

A 3 mostra os valores de permeabilidade ao vapor d'água para os filmes. Como pode ser notado, a única alteração significativa ($p > 0,05$) na propriedade de barreira ao vapor d'água foi apresentada pelo filme incorporado de óleo de orégano livre. A adição das microcápsulas liofilizadas não alteraram significativamente a permeabilidade do filme, como era esperado.

Tabela 3 - Valores de permeabilidade ao vapor d'água para os filmes.

Amostra	Permeabilidade ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$). 10^4
Controle	(5,314 \pm 0,133) ^a
Óleo Livre	(4,354 \pm 0,321) ^b
Liofilizadas	(5,183 \pm 0,058) ^a

^{a,b} Letras distintas apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) entre as médias segundo o teste de Tukey.

Segundo Sarantópoulos *et al.* (2002) a permeabilidade de vapores e gases ocorre em três estágios: (i) sorção e solubilização das moléculas do permeante na superfície do filme; (ii) difusão do permeante através do filme em decorrência de uma diferença de concentração e (iii) dessorção e evaporação das moléculas do permeante na outra superfície do filme. Este fenômeno é dependente da espessura do filme e características moleculares do polímero formador do filme. A difusão de moléculas pela matriz do filme depende da quantidade e do tamanho de espaços vazios existentes na matriz. O filme incorporado de óleo livre apresentou maior plastificação, como observado pela sua alta alongação no ensaio de tração (Figura 12), o que sugere que sua matriz apresentou maior homogeneidade, diminuindo, portanto, os espaços vazios entre as cadeias dos polímeros que a compõem. Desta forma, com menor espaço disponível, as moléculas do permeante, ou seja, de vapor de água, enfrentaram maior dificuldade em se difundirem pela matriz do filme, diminuindo, assim, sua difusibilidade e, conseqüentemente, sua permeabilidade. Este comportamento também foi atestado por Pelissari (2009) em seu trabalho envolvendo filmes à base de amido de mandioca, quitosana e glicerol incorporados de óleo essencial de orégano, onde o aumento da concentração de óleo essencial diminuiu significativamente a permeabilidade do filme ao vapor d'água.

Da mesma forma, era esperado que a adição de microcápsulas diminuísse a permeabilidade do filme em função do aumento de massa na matriz filmogênica. Contudo, os resultados mostraram o oposto. Como visto na 3, a permeabilidade do filme contendo microcápsulas liofilizadas do óleo essencial de orégano não apresentou diferença significativa em relação ao filme controle, provavelmente porque as cápsulas formaram pontos de ancoramento das cadeias poliméricas, aumentando a densidade de cadeias nestes pontos, diminuindo a homogeneidade e distribuição da matriz e, por último, aumentando a disponibilidade de espaços vazios para a difusão do permeante, corroborando ainda os resultados de propriedades mecânicas apresentadas na Figura 12.

A análise antimicrobiana dos filmes foi conduzida de forma qualitativa e mostraram halo de inibição contra *S. aureus*, apenas, tanto para o filme contendo óleo de orégano livre quanto para aquele contendo as microcápsulas liofilizadas. As fotos das placas estão dispostas na Figura 13.

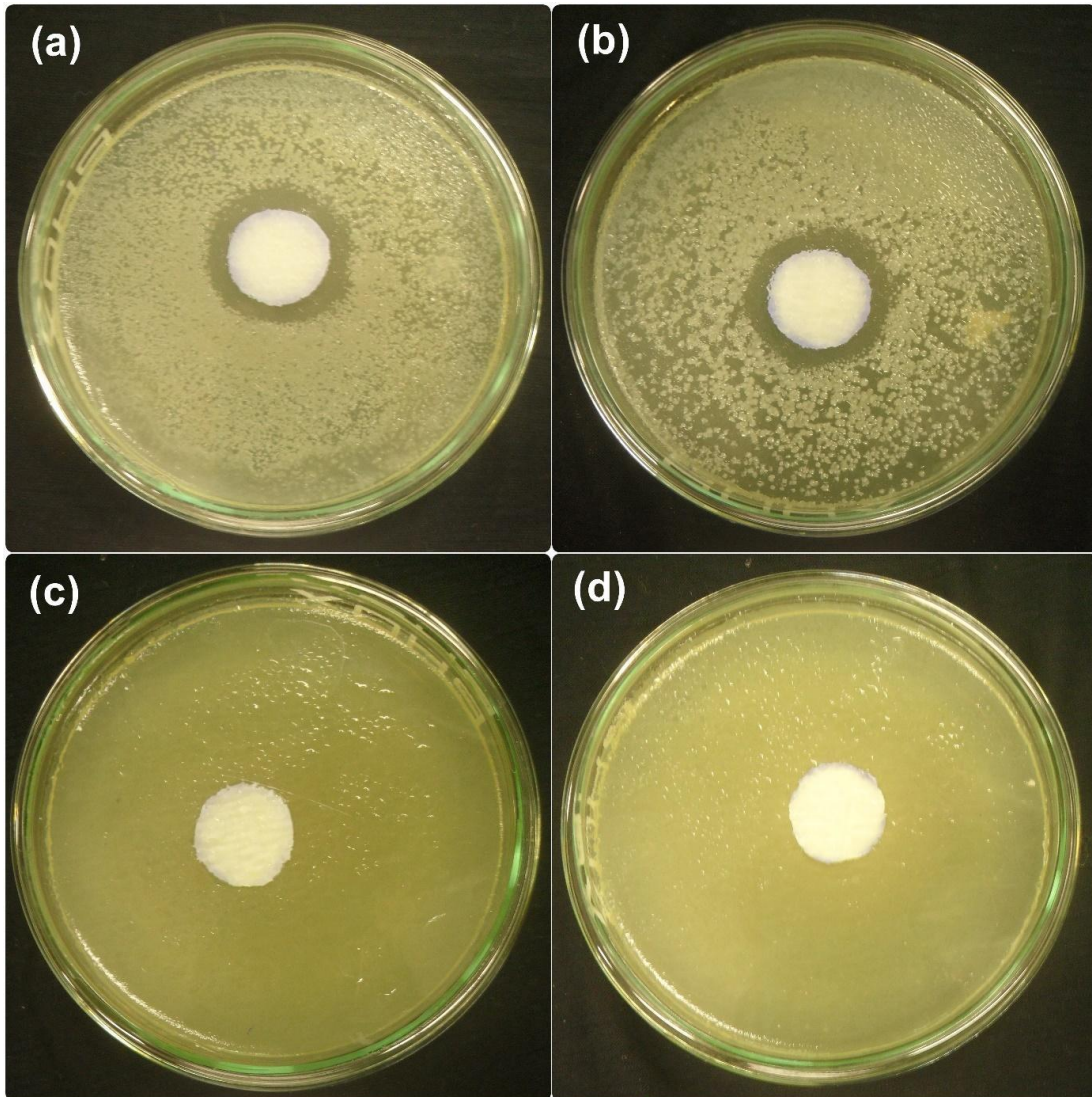


Figura 13 - Fotos dos discos de análise antimicrobiana dos filmes com partículas liofilizadas contra *S. aureus* (a) e contra *E. coli* (c) e dos filmes contendo óleo de orégano livre contra *S. aureus* (b) e *E. coli* (d).

Como observado na Figura 13, nenhum dos filmes apresentou eficiente ação antimicrobiana contra o microrganismo *E. coli*, evidenciado pela ausência do halo de inibição. Contudo, pela imagem, percebe-se que a reprodução de microrganismos *E. coli* foi mais acentuada do que para *S. aureus*, evidenciada pela coloração da placa e pelo seu total preenchimento. Este fator, aliado à possível baixa taxa de liberação do óleo das cápsulas, podem ter impedido a geração do halo de inibição, ou seja, uma possível explicação para este fenômeno é a maior taxa de reprodução do microrganismo em relação à taxa de liberação da substância ativa.

As análises de TGA dos filmes apresentaram curvas de perda de massa bem similares, como pode ser observado na Figura 14. Na região (i) destacada no termograma há uma pequena perda de massa em torno de 100°C referente à perda de umidade. A região (ii) apresenta um decaimento suave de massa seguido de uma queda acentuada, podendo ser atribuída à degradação do polímero natural da matriz filmogênica, ou seja, do amido. É possível que com o aquecimento tenha havido o desprendimento de produtos orgânicos de forma gradativa até sua maior perda de massa, caracterizando a rampa de decaimento. Comportamento semelhante – todavia, menos acentuado – para a curva de perda de massa foi encontrado por Pelissari (2009) em filmes à base de amido de mandioca, quitosana e óleo de orégano utilizando glicerol como plastificante. Isto sugere que a rampa de decaimento entre 150 e 300°C pode também estar associada com a decomposição e volatilização de compostos provenientes do glicerol.

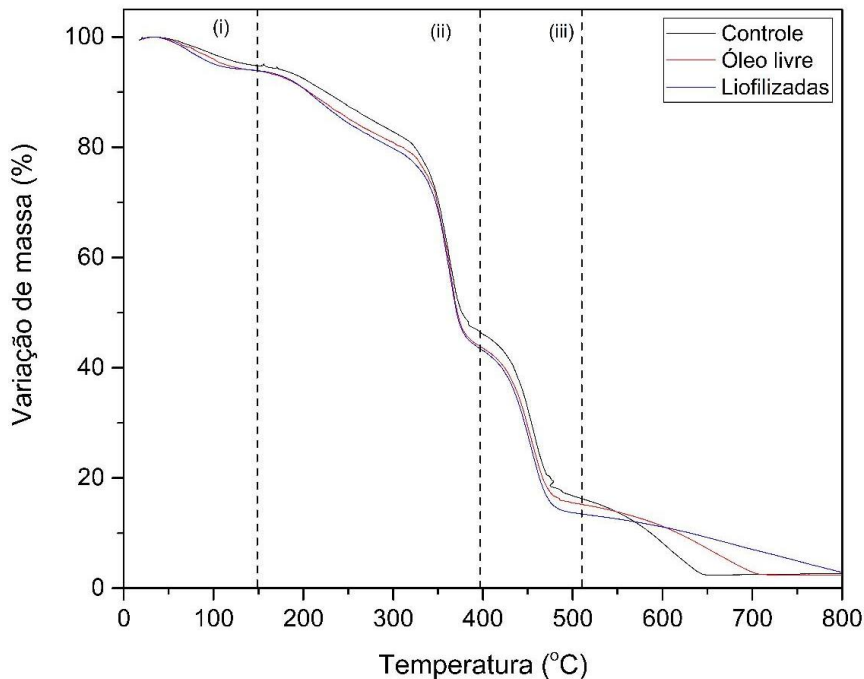


Figura 14 - Curvas de TGA dos filmes controle, óleo livre e liofilizadas.

A região (iii) é identificada como a perda de massa referente à degradação do polímero sintético presente na matriz do filme, o PBAT, que apresenta boa

estabilidade térmica.

A Figura 15 mostra as curvas DTG obtidas a partir dos termogramas dos filmes com suas respectivas temperaturas máximas de decomposição ($T_{dm\acute{a}x}$), encontradas a partir dos picos das derivadas. Todos os filmes apresentaram dois principais picos de perda de massa em temperaturas referentes às regiões (ii) e (iii) da Figura 14.

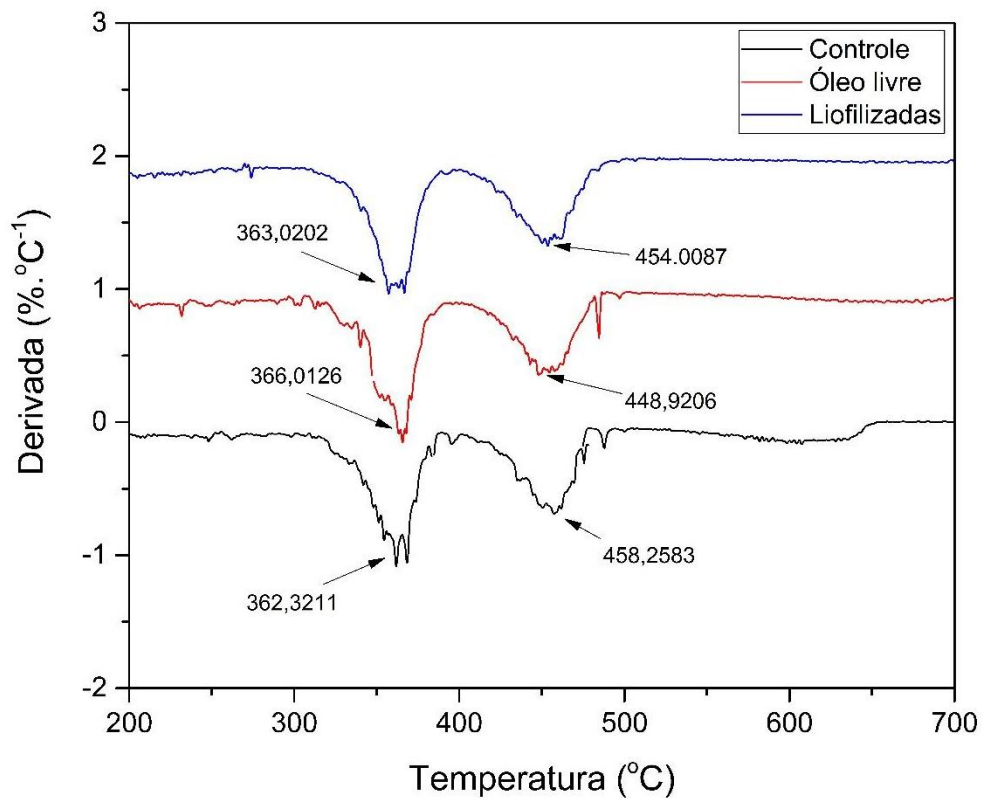


Figura 15 - Curvas DTG dos filmes controle, óleo livre e liofilizadas.

As curvas DTG apresentadas na Figura 15 mostram que a temperatura de decomposição do amido não apresentou grande variação, permanecendo entre 362,32 e 366,01°C, estando acima de resultados já reportados na literatura (PELISSARI, 2009). Esta maior estabilidade térmica pode estar relacionada com a estrutura do amido bem como com a concentração de seus componentes (amilose e amilopectina).

A Figura 15 mostra que a temperatura de decomposição do PBAT ficou

entre 448,92 e 458,26°C. Zehetmeyer (2016) atestou que o PBAT perde 50% de sua massa em torno de 403°C e cerca de 90% de sua massa total aproximadamente em 490°C, estando, pois, de acordo com os resultados encontrados neste trabalho.

A incorporação de óleo livre ou encapsulado não apresentou grande variação nestas temperaturas de degradação, alterando apenas a porcentagem de resíduos resultantes a 650°C, como pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4 - Temperaturas de decomposição máxima e porcentagem de resíduos dos filmes encontrados pelas curvas TGA e DTG.

Amostra	T _{dmáx.} (°C)		Resíduos (%)
	Região (i)	Região (ii)	
Controle	362,32	458,26	2,41
Óleo livre	366,01	448,92	7,22
Liofilizadas	363,02	454,01	9,21

As amostras dos filmes foram submetidas à espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em modo de refletância atenuada total e seus espectros são mostrados na Figura 16. As bandas identificadas entre 3600 e 2750 cm⁻¹ são características do estiramento de ligações de hidrogênios (NOBREGA *et al.*, 2012). Do mesmo modo, bandas entre 1700 e 1730 cm⁻¹ são atribuídas ao grupo insaturado C=O; todavia, em sistemas conjugados a absorção ocorre em frequências menores, observada no estiramento das ligações C-O na região entre 1200 – 1350 cm⁻¹ e bandas identificadas como distorções do grupo CH₂ entre 1400 – 1460 cm⁻¹, aproximadamente (NOBREGA *et al.*, 2012).

A matriz do filme pode ser identificada por picos específicos de cada um de seus componentes. O pico em 1715 cm⁻¹, atribuído ao estiramento de ligações insaturadas do tipo C=O, os picos em 1454 e 1409 cm⁻¹, referentes à deformação angular do grupo CH₂, e o pico em 1270 cm⁻¹, típico do estiramento das ligações C-O em ésteres, são característicos do PBAT. Nóbrega *et al.* (2012) encontraram picos nas mesmas regiões para filmes de PBAT com amido de mandioca em proporções semelhantes à deste trabalho (30% PBAT, 56% amido e

14% glicerol). Para o estiramento das ligações C=O eles identificaram um pico em 1717 cm^{-1} , enquanto que para a deformação angular do grupo CH_2 eles encontraram picos em 1454 e 1410 cm^{-1} (NOBREGA *et al.*, 2012). Outro trabalho com filmes de PBAT incorporados de nisina, reportado por Zehetmeyer (2016), também apresentou resultados muito parecidos, com picos característicos do PBAT em 1720 cm^{-1} , atribuídos ao grupo carbonila e bandas na região de 1200 cm^{-1} relacionadas ao estiramento das ligações C-O.

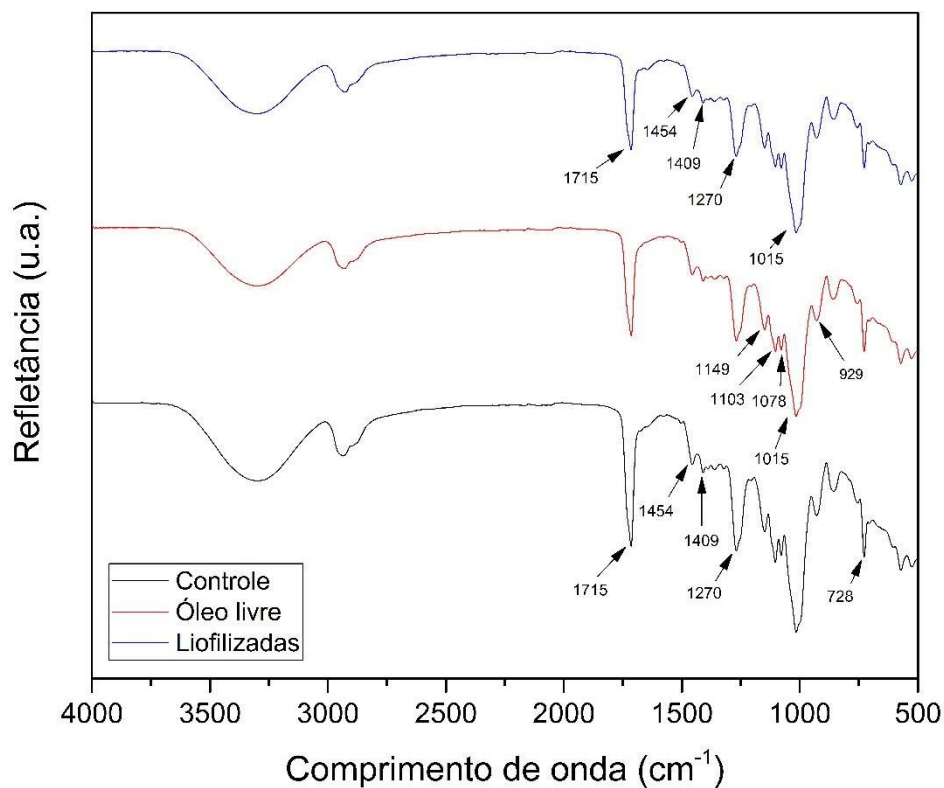


Figura 16 - Espectros de FTIR para os filmes de PBAT/ amido, PBAT /amido com óleo de orégano incorporado e PBAT/ amido com óleo de orégano microencapsulado

As bandas na região de 1015 cm^{-1} são identificadas como picos de deformação das ligações C-O presentes no amido, assim como os picos em 1103 e 1078 cm^{-1} , atribuídos às ligações C-O-H do amido. Picos na região de 1149 e 929 cm^{-1} são atribuídos a estiramentos da ligação C-O do éter, grupo este também presente no amido, como reportado por Nóbrega *et al.* (2012) que encontraram

estiramentos semelhantes em 1160 e 930 cm^{-1} .

Como pode ser observado, as amostras apresentaram espectros muito similares com picos definidos sob os mesmos comprimentos de onda. Este é um indicativo de que a adição de óleo de orégano tanto livre na matriz quanto microencapsulado em alginato não alteraram a estrutura molecular da matriz filmogênica. Em outras palavras, não houve reação química entre o óleo e a matriz, tampouco entre o alginato das microcápsulas e a matriz do filme, indicando que o componente bioativo e o material de parede utilizado para seu encapsulamento não degradaram a estrutura do filme e nem formaram outros tipos de compostos, o que fica evidenciado pela constância da resistência mecânica do filme com óleo livre quando comparado ao filme controle e da baixa variação da resistência mecânica entre os filmes com microcápsulas e controle, comportamento este repetido para o módulo elástico (módulo de Young), como observado previamente na Figura 12.

A Figura 17 mostra as microscopias eletrônicas de varredura obtidas sob os aumentos de 100x e de 800x. Nas imagens de menor aumento, Figura 17 (a), (c) e (e), percebe-se que os filmes apresentaram superfícies homogêneas, não havendo aglomeração de partículas, tampouco do amido. Comparando a Figura 17 (d) com a Figura 17 (b), nota-se uma diminuição na quantidade de pontos de coloração esbranquiçada, indicando uma maior plastificação alcançada pela adição do óleo de orégano diretamente na matriz do filme. A Figura 17 (f) mostra uma cavidade de aproximadamente 180 μm de diâmetro, uma provável consequência do processo de extrusão em um ponto de menor resistência (ou menor espessura) do filme rodeada por matéria orgânica e grânulos de amido (evidenciado pela coloração esbranquiçada).

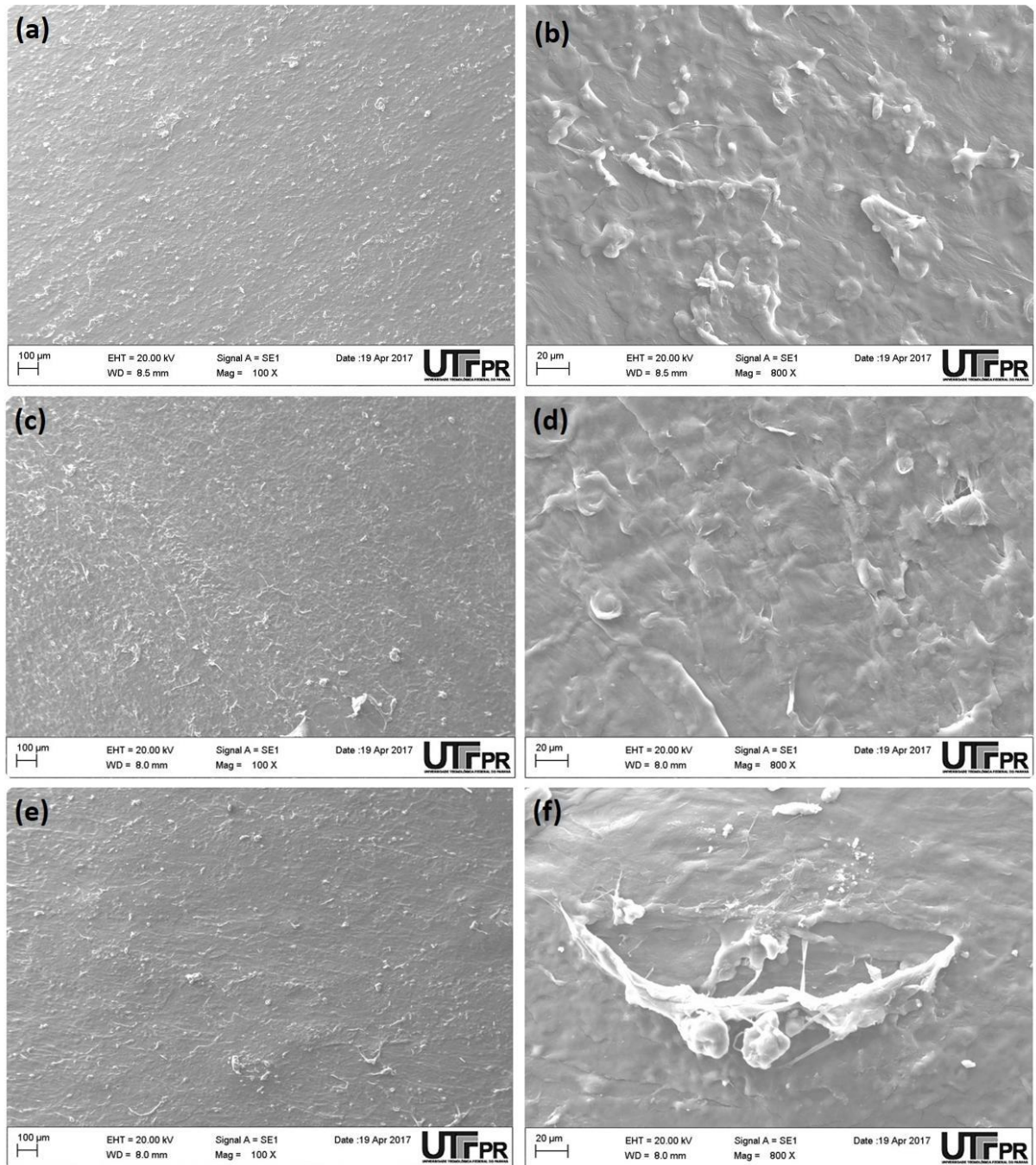


Figura 17 - MEV dos filmes controle (a, b), dos filmes contendo óleo livre (c, d) e dos filmes com microcápsulas do óleo de orégano (e, f) sob diferentes aumentos de 100x e 800x.

6 CONCLUSÃO

Foi possível elaborar filmes a base de amido de mandioca e PBAT adicionado de microcápsulas de óleo essencial de orégano por extrusão à sopro.

As microcápsulas de óleo de orégano com alginato de sódio como material de parede resistiram tanto às temperaturas aplicadas no processo de extrusão quanto ao cisalhamento proveniente do parafuso da extrusora. Apesar de o filme com microcápsulas apresentar as menores propriedades mecânicas, foi observado que as microcápsulas foram bem distribuídas na matriz do filme.

Os filmes apresentaram boa resistência mecânica mesmo com 70% de amido em sua composição e ainda mostraram boa estabilidade química entre seus componentes, uma vez que as análises de FTIR não identificaram formação de ligações químicas por conta da adição das microcápsulas ou óleo livre na matriz, o que também fica evidenciado pelas análises térmicas por TGA, em que não se observa grandes variações.

As análises de permeabilidade aos vapores de água mostraram diferença significativa para o filme controle apenas nos valores de permeabilidade do filme contendo óleo livre, ou seja, a adição de microcápsulas, nesta primeira análise, não alterou a permeabilidade do filme.

O óleo essencial de orégano, tanto na forma livre quanto microencapsulado, apresentou atividade antimicrobiana contra o microrganismo *Staphylococcus aureus*, mesmo após o processo termomecânico de extrusão.

REFERÊNCIAS

ABAM. **Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca**, 2014. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/estatisticas-producao.php>>. Acesso em: 23 set. 2016.

ALVES, V. D. **Produção e caracterização de biomateriais a partir de fibras naturais ou amidos com poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, p. 186. 2007.

ASTM. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. **American Society For Testing and Material**, Philadelphia, USA, 1995.

ASTM. Standard test methods for water vapor transmission of material (E96-95). **American Society for Testing and Materials**, Philadelphia, 1996.

AZEVEDO, J. B. et al. Caracterização de compósitos obtidos a partir de polímero biodegradável e casca de arroz utilizando duas técnicas de processamento. **Matéria**, v. 21, n. 2, 2016. p. 391-406.

BARRETO, B. N. **Obtenção e caracterização de microcápsulas de óleo vegetal por gelificação do sistema quitosana/tripolifosfato de sódio**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 102. 2008.

BONA, T. D. M. M. et al. Óleo essencial de orégano, alecrim, canela e extrato de pimenta no controle de Salmonella, Eimeria e Clostridium em frangos de corte. **Pesquisa Veterinária Brasileira**, v. 32, n. 5, maio 2012. p. 411-418.

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

BUDAVARI, S. et al. (Eds.). **The Merck Index**. 20. ed. Rahway, New Jersey: Merck & Co., Inc, 1996.

COLES, R.; MCDOWELL, D.; KIRWAN, M. J. (Eds.). **Food packaging technology**. Londres: Blackwell Publishing Ltd., 2003.

CÓRDOBA, A. L.; DELADINO, L.; MARTINO, M. Effect of starch filler on calcium-alginate hydrogels loaded with yerba mate antioxidants. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, 2013. p. 315-323.

CORREA, R. M. et al. Caracterização de microcápsulas contendo caseína e gordura vegetal hidrogenada obtidas por gelificação iônica. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, n. 1, Jan./Mar. 2005. p. 73-80.

EBNESAJJAD, S. (Ed.). **Plastic Films in Food Packaging: Materials, Technology, and Applications**. Waltham: Elsevier Inc., 2013.

FARRO, P. C. A. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de derivados do grão de quinoa (Chenopodium quinoa Willdenow) variedade "Real"**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, p. 303. 2008.

GHAYEMPOUR, S.; MORTAZAVI, S. M. Preparation and investigation of sodium alginate nanocapsules by different microemulsification devices. **Journal of Applied Polymer Science**, 2015.

GIL, C. S. B. **Materiais à base de colágeno com capacidade de autorreparo**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. p. 75. 2013.

GIRIDHAR, R. S.; PANDIT, A. S. Effect of curing agent on sodium alginate blends using barium chloride as crosslinking agent and study of swelling, thermal, and morphological properties. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, 62, 2012. 743-748.

GOH, C. H.; HENG, P. W. S.; CHAN, L. W. Alginates as a useful natural polymer for microencapsulation and therapeutic applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, 2012. p. 1-12.

HOLKEM, A. T.; CODEVILLA, C. F.; MENEZES, C. R. D. Emulsificação/gelificação iônica interna: alternativa para microencapsulação de compostos bioativos. **Ciência e Natura**, Santa Maria, v. 37, Dez 2015. p. 116-124.

JANSSEN, L. P. B. M.; MOSCICKI, L. Thermoplastic starch as packaging material. **ACTA Scientiarum Polonorum, Technica Agraria**, v. 5, n. 1, 2006. p. 19-25.

LEVIC, S. et al. Limonene encapsulation in alginate/poly (vinyl alcohol). **Procedia Food Science**, v. 1, 2011. p. 1816-1820.

LIU, H. et al. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer**

Science, v. 34, 2009. p. 1348-1368.

LOH, Q. L.; WONG, Y. Y.; CHOONG, C. Combinatorial effect of different alginate compositions, polycations, and gelling ions on microcapsule properties. **Colloid Polymer Science**, v. 290, 2012. p. 619-629.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, jan./mar. 2010. p. 137-156.

MALLET, A. C. T. et al. Chemical characterization of the *Allium sativum* and *Origanum vulgare* essential oils and their inhibition effect on the growth of some food pathogens. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Campinas, v. 16, n. 4, 2014. p. 804-811.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.

NCCLS. Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria. **National Committee for Clinical Laboratory Standards**, Wayne, PA, USA, 2003. p. 8.

NOBREGA, M. M. et al. Biodegradable starch-based films containing saturated fatty acids: thermal, infrared and raman spectroscopic characterization. **Polímeros**, 22, n. 5, 2012. 475-480.

ODEKU, O. A.; OKUNLOLA, A.; LAMPRECHT, A. Microbead design for sustained drug release using four natural gums. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 58, 2013. p. 113-120.

OLIVEIRA, W. P. D.; SOUZA, M. E. A. O. D. **Comparação dos métodos extração de óleo essencial de arraste a vapor e hidrodestilação utilizando casca de manga nos estados de desidratação e in natura**. VII COngresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação. Palmas: [s.n.]. 2012. p. 7.

PAINE, F. A.; PAINE, H. Y. **A handbook of food packaging**. 2. ed. Nova Delhi: Springer Science, 1992.

PELLISSARI, F. M. **Produção e caracterização de filmes de amido de mandioca, quitosana e glicerol com incorporação de óleo essencial de orégano**. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, PR, p. 127. 2009.

SANTOS, R. A. L. et al. Starch/poly (butylene adipate-co-terephthalate)/montmorillonite films produced by blow extrusion. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 937-942, 2014.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. et al. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SILVA, P. T. D. et al. Microencapsulation: concepts, mechanisms, methods and some applications in food technology. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 44, n. 7, jul 2014. p. 1304-1311.

SILVEIRA, S. M. et al. Chemical composition and antimicrobial activity of essential oils from selected herbs cultivated in the South of Brazil against food spoilage and foodborne pathogens. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 42, n. 7, jul 2012. p. 1300-1306.

SOARES, J. P. et al. Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt. **Eclética Química**, São Paulo, SP, v. 29, n. 2, p. 7, 2004.

SUN-WATERHOUSE, D. et al. Stability of encapsulated olive oil in the presence of caffeic acid. **Food Chemistry**, v. 126, 2011. p. 1049-1056.

VIEIRA, M. M. G. **Desenvolvimento de compostos poliméricos biodegradáveis modificados com cargas e fibras naturais vegetais**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 162. 2010.

YEUNG, T. W. et al. Microencapsulation in alginate and chitosan microgels to enhance viability of *Bifidobacterium longum* for oral delivery. **Frontiers in Microbiology**, 7, n. 494, Abril 2016.

ZEHETMEYER, G. **Desenvolvimento e caracterização de embalagens ativas compostas de PBAT com incorporação de nisina**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 200. 2016.

ZHANG, Z. et al. Protein encapsulation in alginate hydrogel beads: Effect of pH on microgel stability, protein retention and protein release. **Food Hydrocolloids**, 58, 2016. 308-315.