

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE AGRONOMIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

LARA BUENO COELHO

**EFEITO DA INCORPORAÇÃO DO NANOCOMPOSTO
MONTMORILONITA E DO ÓLEO ESSENCIAL DE
ORÉGANO EM FILMES DE POLIETILENO DE BAIXA
DENSIDADE**

Goiânia
2013

LARA BUENO COELHO

**EFEITO DA INCORPORAÇÃO DO NANOCOMPOSTO
MONTMORILONITA E DO ÓLEO ESSENCIAL DE
ORÉGANO EM FILMES DE POLIETILENO DE BAIXA
DENSIDADE**

Dissertação apresentada à Coordenação do Programa de Pós- Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Goiás, como exigência para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Robson Maia Geraldine

Co-orientadoras:

Prof.^(a) Dr.^(a) Miriam Fontes Araújo Silveira

Prof.^(a) Dr.^(a) Maria Célia Lopes Torres

Goiânia
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

LARA BUENO COELHO

EFEITO DA INCORPORAÇÃO DO NANOCOMPOSTO
MONTMORILONITA E DO ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO
EM FILMES DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE

Dissertação DEFENDIDA e APROVADA em 7 de fevereiro de 2013, pela Banca
Examinadora constituída pelos membros:

Prof.^(a) Dr.^(a) Maria Assima Bittar Gonçalves
EA/UFG

Prof.^(a) Dr.^(a) Adriana Régia Marques de Souza
EA/UFG

Prof. Dr. Robson Maia Geraldine
Orientador: EA/UFG

Dedico este trabalho primeiramente a Deus que me deu força em toda caminhada

Aos meus pais Lucinda e Fernando

Às minhas irmãs Karla e Fernanda

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade e bênçãos derramadas sobre mim, estando Ele ao meu lado diante de todas as dificuldades.

À minha mãe e irmãs pelo amor incondicional e por terem compartilhado todas as minhas fraquezas me dando suporte para prosseguir.

Ao meu namorado André Gomes, pelo incentivo e carinho.

Ao professor Robson Maia Geraldine, pela orientação e apoio durante toda minha caminhada.

Às professoras Mirian Fontes Araujo Silveira e Maria Célia Lopes Torres pela disposição, carinho, dedicação e co-orientação.

À professora Adriana Régia Marques de Souza pela amizade e presença durante todo o mestrado.

À professora Maria Assima Bittar Gonçalves pela aceitação em participar da banca de defesa.

Ao professor Celso José de Moura, pelo carinho e amizade durante toda minha vida acadêmica.

Ao professor Ângelo Luiz Fazani Cavallieri, pelo carinho e coordenação do programa.

Às minhas amigas de mestrado: Pamela Cristina, Thays Helena, Lucidarce da Matta, Aline Medeiros, Renata Martins e Camila Checker pelo aprendizado, companheirismo e momentos compartilhados.

Aos meus amigos: Marina de Oliveira, Nathalya Bastos, Giacomo Cipriano, Bruno Moura, Andressa Corado, Gisely Lazara e Nurien de Barcelos.

Ao técnico do laboratório de café, Anderson Geraldine, pelo apoio nas análises de laboratório.

À Central de Análise Multiusuário (CAM), bem como o técnico Gustavo Amorim Santos, pelo auxílio com as análises.

À Universidade Federal de Goiás e toda equipe técnica.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

*Todos os dias são difíceis para os que estão aflitos,
mas a vida é sempre agradável para as pessoas que têm o coração alegre.*

Provérbios 15:15

RESUMO

O setor de embalagens vem sofrendo diversas modificações, principalmente devido às exigências dos consumidores, que visam produtos mais saudáveis isentos de aditivos químicos. Assim, desenvolveram-se as embalagens ativas antimicrobianas incorporadas com óleos essenciais, que interagem com o produto minimizando o crescimento de microorganismos. Em paralelo a estas embalagens, cita-se também outro tipo de composto incorporado, a montmorilonita, argila capaz de melhorar as propriedades físicas, mecânicas, térmicas e de barreira. Diante disso, o trabalho tem por objetivo avaliar a atividade antimicrobiana do óleo essencial de orégano e o efeito da incorporação do nanocomposto montmorilonita em filmes de polietileno de baixa densidade. Para tal, foram realizadas análises mecânicas (tensão, elongação e módulo de Young), de barreira (permeabilidade a gases) e ópticas (luminosidade, opacidade, cromaticidade e ângulo hue) dos filmes. Observou-se que tanto os filmes que sofreram incorporação de óleo essencial quanto montmorilonita tiveram suas propriedades afetadas, sendo que, a incorporação de óleo essencial, nas concentrações utilizadas não foi capaz de criar um halo de inibição ao crescimento dos microorganismos estudados.

Palavras-chave: nanocomposto, montmorilonita, embalagem ativa, óleo essencial.

INCORPORATION'S EFFECT OF MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITE AND OREGANO ESSENTIAL OIL IN FILMS OF LOW DENSITY POLYETHYLENE

ABSTRACT

The packaging industry has undergone several changes, mostly due to the demands of consumers who seek healthier products free of chemical additives. Thus, the packages have been developed with incorporation of active antimicrobial, essential oils, which interact with the product minimizing the growth of micro-organisms. In parallel with these packs, another type of compound is incorporated, the montmorillonite, clay capable to improve the physical, mechanical, thermal, and barrier properties. Thus, the study aims to evaluate the antimicrobial activity of essential oil of oregano and the effect of nanocomposite montmorillonite's incorporation in films of low density polyethylene. For this, analyzes were performed to define changes in mechanical (tensile strength, elongation, and Young's modulus), barrier (gas permeability) and optical (brightness, opacity, chroma and hue angle). It was observed that both films, that had incorporated essential oil or montmorillonite, had properties affected. And, the incorporation of essential oil, in concentrations used, were not able to create a halo of inhibition to the growth of micro-organisms studied.

Keywords: nanocomposite, montmorillonite, active packaging, essential oil.

LISTA DE FIGURAS

PARTE 1	13
INTRODUÇÃO E REVISÃO GERAL DA DISSERTAÇÃO	14
Figura 1. Agentes etiológicos identificados por surto no Brasil entre 2000 e 2011.....	19
Figura 2. Representação da cadeia de polietileno de baixa densidade	21
Figura 3. Representação da estrutura de uma esferulita.....	22
Figura 4. Curva característica da relação tensão de tração <i>versus</i> deformação ou força de tração <i>versus</i> alongamento	22
Figura 5. <i>Origanum vulgare</i>	25
Figura 6. Fórmula estrutural de componentes do óleo de orégano: (a) carvacrol, (b) p-cimeno, (c) limoneno, (d) γ -terpineno.....	25
Figura 7. Estrutura da montmorilonita.....	26
Figura 8. Radical incorporado na montmorilonita.....	27
Fonte: Southern Clay Products	27
Figura 9. Estrutura de formação dos nanocompósitos.....	28
Figura 10. Resultados de difração de raio X para determinação do grau de esfoliação de argilas	28
 PARTE 2	 37
ARTIGO 1. CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD) INCORPORADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MONTMORILONITA (MMT).....	38
Figura 1. Opacidade dos filmes de polietileno de baixa densidade com incorporação de 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0% do nanocomposto Cloisite [®] 10A.....	45
Figura 2. Valores de Tensão (MPa) dos filmes de polietileno de baixa densidade com incorporação de 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0% do nanocomposto Cloisite [®] 10A	47
Figura 3. Valores de Elongação (%) dos filmes de polietileno de baixa densidade com incorporação de 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0% do nanocomposto Cloisite [®] 10A	48
Figura 4. Valores de permeabilidade a CO ₂ dos filmes de polietileno de baixa densidade com incorporação de 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0% do nanocomposto Cloisite [®] 10A	49
 ARTIGO 2. CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD) INCORPORADOS COM ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO	56
Figura 1. Efeito da incorporação de óleo essencial de orégano em filmes de polietileno de baixa densidade sobre a tonalidade.....	66
Figura 2. Efeito da incorporação de óleo essencial de orégano em filmes de polietileno de baixa densidade sobre a saturação	66
Figura 3. Valores de Módulo de Young (MPa) dos filmes de polietileno de baixa densidade incorporados com 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6% de óleo essencial de orégano.....	68
Figura 4. Valores Tensão Máxima (MPa) dos filmes de polietileno de baixa densidade incorporados com 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6% de óleo essencial de orégano.....	68

Figura 5. Valores permeabilidade a CO ₂ (cm ³ /m ² .24h.0.1MPa) dos filmes de polietileno de baixa densidade incorporados com 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6% de óleo essencial de orégano	69
Figura 6. Imagem do teste do halo de inibição dos filmes de PEBD incorporados com 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6% de óleo essencial de orégano (p/p) para inibição de <i>Aspergillus niger</i> e <i>Salmonella choleraesuis</i>	70

LISTA DE TABELAS

PARTE 1	13
INTRODUÇÃO E REVISÃO GERAL DA DISSERTAÇÃO	14
Tabela 1. Exemplos de agentes antimicrobianos naturais e químicos utilizados em embalagens	18
Tabela 2. Ordem taxonômica do <i>Origanum vulgare</i> L.	24
 PARTE 2	 37
ARTIGO 1. CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD) INCORPORADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MONTMORILONITA (MMT).....	38
Tabela 1. Valores de 2θ e espaçamento basal para a amostra de Cloisite® 10A e filmes de polietileno de baixa densidade com incorporação de 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0% do nanocomposto Cloisite® 10A	51
 ARTIGO 2. CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD) INCORPORADOS COM ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO	56
Tabela 1. Parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*) e opacidade dos filmes de polietileno de baixa densidade incorporados com óleo essencial de orégano	64

SUMÁRIO

PARTE 1	13
INTRODUÇÃO E REVISÃO GERAL DA DISSERTAÇÃO.....	14
1 INTRODUÇÃO.....	15
2 REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1 EMBALAGENS ATIVAS	16
2.1.1 Embalagens Antimicrobianas	17
2.2 MICRO-ORGANISMOS	19
2.2.1 <i>Salmonella choleraesuis</i>	19
2.2.2 <i>Aspergillus niger</i>	20
2.3 POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE.....	20
2.4 ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO.....	23
2.5 MONTMORILONITA.....	26
3 OBJETIVOS	30
3.1 OBJETIVO GERAL	30
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
REFERÊNCIAS.....	31
PARTE 2	37
ARTIGO 1. CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD) INCORPORADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MONTMORILONITA (MMT).....	38
RESUMO	39
ABSTRACT	40
1 INTRODUÇÃO.....	41
2 MATERIAL E MÉTODOS	42
2.1 OPACIDADE	42
2.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS	42
2.3 BARREIRA A GASES	43
2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	43
2.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	44
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
3.1 OPACIDADE	45
3.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS	46
3.3 BARREIRA A GASES	48
3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	50

4 CONCLUSÃO	52
--------------------------	----

REFERÊNCIAS	53
--------------------------	----

ARTIGO 2. CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD) INCORPORADOS COM ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO

RESUMO	57
---------------------	----

ABSTRACT	58
-----------------------	----

1 INTRODUÇÃO	59
---------------------------	----

2 MATERIAL E MÉTODOS	61
-----------------------------------	----

2.1 COR E OPACIDADE	61
---------------------------	----

2.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS	62
----------------------------------	----

2.3 BARREIRA A GASES	62
----------------------------	----

2.4 ANÁLISE MICROBIOLÓGICA	62
----------------------------------	----

2.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA	63
-------------------------------	----

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
---------------------------------------	----

3.1 COR E OPACIDADE	64
---------------------------	----

3.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS	67
----------------------------------	----

3.3 BARREIRA A GASES	69
----------------------------	----

3.4 ANÁLISE MICROBIOLÓGICA	70
----------------------------------	----

4 CONCLUSÃO	73
--------------------------	----

REFERÊNCIAS	74
--------------------------	----

CONCLUSÃO GERAL	78
------------------------------	----

ANEXO 1	79
----------------------	----

PARTE 1

INTRODUÇÃO E REVISÃO GERAL DA DISSERTAÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O setor de embalagens gera gradativamente novas propostas com objetivo de contribuir com as práticas modernas de venda e distribuição dos produtos, resultando na possibilidade de longos períodos de estocagem, bem como no aumento do período de distribuição (BRAGA; PERES, 2010). Assim, surge o conceito de embalagem ativa, que não apenas promove barreira inerte a influências externas, mas também interage com o produto.

O setor de pesquisa e desenvolvimento de filmes ativos com ação de agentes antimicrobianos para alimentos tornou-se uma empreitada ao longo das últimas décadas, proporcionando uma melhoria na diversificação de filmes no mercado (ROLF, 2007). O uso destas embalagens é importante visto que aumenta a vida de prateleira dos alimentos devido à extensão da fase lag dos micro-organismos. Desta forma, com a capacidade auto-esterilizante, suas atividades antimicrobianas podem reduzir ou eliminar o uso de aditivos químicos nos alimentos e melhorar o processo de assepsia das embalagens (HOTCHKISS, 1997).

Em paralelo às embalagens ativas, investimentos e recursos são gerados por órgãos governamentais e indústrias para aplicação de nanotecnologia em áreas de embalagens de alimentos (KUZMA; VERHAGE, 2006 apud SIEGRIST et al. 2008). Para a formação dos filmes, a interação entre as partículas nanométricas e os polímeros acontece em escala molecular e gera melhorias significativas nas propriedades da embalagem, comparados com as resinas bases convencionais (GARCIA, 2003).

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver dois tipos de filmes de polietileno de baixa densidade através da incorporação de montmorilonita e óleo essencial de orégano, bem como avaliar a inibição do crescimento microbiano e as propriedades ópticas, mecânicas e de barreira dos filmes.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 EMBALAGENS ATIVAS

As funções das embalagens são extremamente conhecidas em virtude da importância e impacto que elas geram na qualidade do produto ao criar condições que minimizem as alterações químicas, bioquímicas e microbiológicas indesejáveis (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2004). As quatro funções básicas das embalagens convencionais são: proteger, comunicar, conter e conferir conveniência (YAM; TAKHISTO; MILTZ, 2005). Neste contexto, a interação entre o produto e sua embalagem é mínimo. Entretanto, nos últimos anos novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas com o intuito de gerar uma interação embalagem-produto visando a segurança e qualidade do alimento, além de corrigir limitações das embalagens convencionais (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2004). Desta forma, as embalagens convencionais estão perdendo mercado para as embalagens conhecidas como ativas, as quais agem através desta interação e propiciam ao consumidor mais informações sobre o estado final do produto. Estas embalagens têm a capacidade de perceber mudanças no ambiente ao redor do produto e respondem com alterações em suas propriedades (YAMASHITA et al. 2006).

As embalagens ativas têm oito quesitos principais, dependendo de sua atividade: (1) garantir segurança de acordo com a saúde pública; (2) liberar/absorver o gás/ vapor desejado com velocidade apropriada; (3) apresentar alta capacidade de absorção do gás/vapor desejado; (4) não gerar reações indesejáveis; (5) não causar alterações sensoriais indesejáveis no produto; (6) manter-se estável durante o período estocagem; (7) ser compacta e (8) apresentar custo compatível com a aplicação (SARANTÓPOULOS et al., 1996).

Existem inúmeros tipos de embalagens ativas de acordo com sua composição e forma de fabricação, alguns exemplos relevantes e de extrema utilização são: (a) absorvedores de oxigênio, (b) absorvedores de etileno, (c) sistema antimicrobiano, (d) sistema controlador de umidade, (e) emissor e absorvedor de CO₂ (f) adição de sachês no interior de embalagens, (g) incorporação de agentes antimicrobianos voláteis e não voláteis diretamente em polímeros (BRAGA; PERES, 2010; SILVEIRA, 2005).

2.1.1 Embalagens Antimicrobianas

O conceito e utilização de antimicrobianos em materiais poliméricos foi inicialmente desenvolvido e introduzido no âmbito da ciência biomédica com o intuito de evitar e minimizar contaminações microbiológicas (VIGO, 1994). Em função das crescentes exigências dos consumidores referente às condições higiênicas dos produtos e a tendência em busca de alimentos com menor quantidade de aditivos, a aplicação de antimicrobianos em embalagens termoplásticas para uso em alimentos aumentou (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2004 ; NIAL, 2001).

Esta incorporação é vantajosa, pois os aditivos são liberados de maneira controlada, o que difere dos métodos convencionais, os quais tem adição direta de conservantes nos alimentos (MORAES et al., 2007). Outras duas vantagens são evitar o excesso de aditivos adicionados desnecessariamente e manter uma concentração pré determinada do composto na superfície do alimento, onde ocorrem as principais reações de deterioração (MASTROMATTEO et al., 2010).

O emprego de embalagens antimicrobianas estende a fase lag e reduz a taxa de crescimento dos micro-organismos. Consequentemente, a vida de prateleira do alimento é prolongada (BRAGA; PERES, 2010; LIM; HONG; SONG, 2010). A eficiência dos agentes antimicrobianos depende de vários fatores, bem como o método de fabricação da mistura e o tipo de termoplástico (CHAMMANEE et al., 2009).

Existem dois tipos de embalagens antimicrobianas, um com migração do agente para a superfície do produto, enquanto o outro apenas o contato entre a embalagem e o produto é eficiente para evitar o crescimento microbiano (SUPPAKUL et al., 2003; VERMEIREN; DEVLIEGHERE; DEBEVERE; 2002). Os antimicrobianos têm origem química e natural (Tabela 1) e suas utilizações devem seguir as exigências de agências reguladoras. Sua classificação na embalagem é como aditivo, o qual pode estar em contato com o alimento ou fazer parte de sua composição, como ingrediente (AZEREDO; FARIA; AZEREDO, 2000).

Para que o antimicrobiano seja ideal para aplicação em embalagens de alimentos, ele deve abranger um amplo espectro de ação contra micro organismos em baixas concentrações de uso, bem como ser economicamente barato e não causar alterações sensoriais desagradáveis no produto (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2004).

Tabela 1. Exemplos de agentes antimicrobianos naturais e químicos utilizados em embalagens

Classe	Antimicrobiano
Ácidos orgânicos	Ácido acético, benzóico, láctico, cítrico, málica, propiônico, sórbico, succínico, tartárico
Sal de ácido	Sorbato de potássio, benzoato de sódio
Anidro de ácido	Anidro sórbico, anidro benzóico
Ácido para benzóico	Propil parabeno, metil parabeno, etil parabeno
Álcool	Etanol
Bacteriocinas	Nisina, pediocina, subtilina, lacticina
Ácidos graxos	Ácido láurico, ácido palmitoléico
Éster de ácido graxo	Glicerol mono laurato
Agente quelante	Citrato, lactoferrina
Enzimas	Lisozima, glicose oxidase, lactoperoxidase
Metal	Prata, cobre
Antioxidantes	Butil-hidroxi-anisol , butil-hidroxi-tolueno, terc-butil-hidroxi, quinona, sais de ferro
Fungicida	Benomil, imazail, dióxido de enxofre
Sanitizante	Ozônio, dióxido de cloro
Polissacarídeo	Quitosana
Fenólicos	Catequina, cresol, hidroquinona
Óleos voláteis de plantas	Alil isotiocianato, cinamaldeído , eugenol, linalool, terpineol, timol, carvacrol

Fonte: BOSCHETTOO, 2009

2.2 MICRO-ORGANISMOS

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS) a ocorrência de casos e surtos alimentares é uma realidade mundial considerada um problema de saúde pública de grande abrangência com impactos negativos sobre a produtividade, economia e confiança do consumidor. Estima-se que, a cada ano, mais de dois milhões de pessoas morram por doenças diarréicas, muitas das quais adquiriram ao ingerir alimentos contaminados (BRASIL, 2012).

No Brasil, a maioria das doenças transmitidas por alimentos são causadas por bactérias (*Salmonella*, *Escherichia coli*, *Clostridium perfringens*) e suas toxinas (*Staphylococcus aureus* e *Bacillus cereus*) (Figura 1) (BRASIL, 2012).

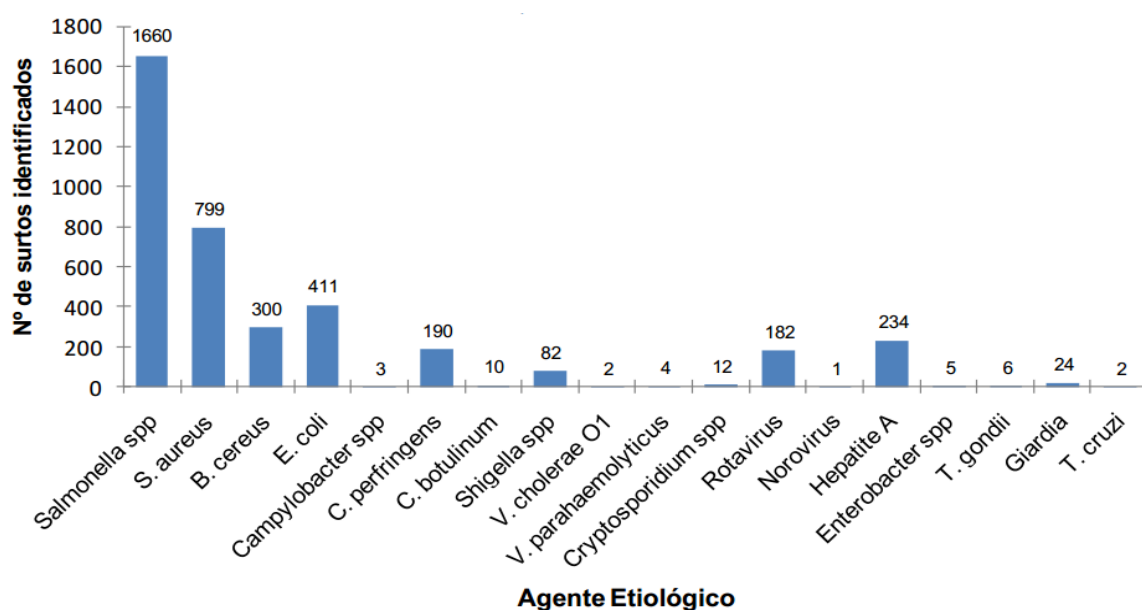


Figura 1. Agentes etiológicos identificados por surto no Brasil entre 2000 e 2011

Fonte: Brasil, 2012

2.2.1 *Salmonella choleraesuis*

O gênero *Salmonella* pertence à família Enterobacteriaceae e é composto por duas espécies, *enterica* e *bongori* (HOLT et al., 1994). Sua nomenclatura é baseada na identificação de Kauffman-White, em que os gêneros são divididos em tipos sorológicos de acordo com a composição dos antígenos de superfície: somáticos (O), flagelares (H) e capsulares (Vi) (TRABULSI; ALTERTHUM, 2008). A espécie *enterica* apresenta seis subespécies e 2557 serotipos, enquanto a espécie *bongori* não divide em subespécies e possui

22 sorotipos (GRIMONT; WEILL, 2007; TRABULSI; ALTERTHUM, 2008). Caracteriza-se por bactérias gram-negativas, anaeróbias facultativas e não formadoras de esporos (HOLT et al., 1994). De um modo geral, sua temperatura ótima de crescimento é em torno de 37 °C e o pH 7.5 (VARNAM; EVANS, 1991).

Dentre os diferentes sorovares, *Salmonella enterica sorotipo Choleraesuis* (SC) tem uma gama estreita de hospedeiros que infectam predominantemente porcos. Esta bactéria permanece no ambiente e causa reinfecção de outros animais, podendo ser transmitida para os seres humanos através de alimentos e água (CHIU; SU; CHU, 2004). Nos homens ela também é altamente patogênica e causa doenças relacionadas ao trato intestinal, ocasionalmente dando origem a septicemia (COHEN; BARTLETT; COREY, 1987, apud CHIU; SU; CHU, 2004).

2.2.2 *Aspergillus niger*

O gênero *Aspergillus* (Eurotiales; Trichocomaceae) possui aproximadamente 150 espécies reconhecidas, sendo dividido em 7 subgêneros. O *A. niger* pertence ao subgênero *Circumdati* (SAMSON, 1994).

Os fungos da espécie *Aspergillus* além de causarem deterioração microbiana, produzem toxinas, sendo a aflatoxina e a ocratoxina as mais importantes (KOZAKIEWICZ, 1989 apud GONZALEZ-SALGADO, 2010), sendo isto, um fator de extrema preocupação para a indústria de alimentos e saúde do consumidor.

Aspergillus sp. apresenta fase anamorfa (fases assexuada ou mitótica) de ascomicetos e são caracterizados pela produção de fiálides e conídios em cadeia seca. Esta espécie é adaptada a ambiente de baixa umidade e pode se desenvolver em qualquer matéria orgânica, sendo bastante associados a grãos armazenados (CHALFOUN; BATISTA, 2003).

2.3 POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE

Devido às propriedades físicas e químicas dos polímeros, eles são usados em muitas aplicações. Pesquisas referentes à matriz polimérica, tipos e concentrações de agentes antimicrobianos e condições de processamento vêm sendo desenvolvidas com intuito de otimizar a produção de embalagens ativas (PARK et al., 2001; PEI; SHEN; YANG, 2007).

Neste contexto, destaca-se o polietileno de baixa densidade (PEBD), que é um polímero processado através da polimerização de radicais livres em elevada pressão e

temperatura. Sua descoberta ocorreu acidentalmente em 1933 durante experiências realizadas em poliolefinas na empresa ICI (*Imperial Chemical Industrial Ltd.*) e desde então suas características são amplamente empregadas no setor de embalagens (SARANTOPÓULOS et al. 2002).

O PEBD é durável, cristalino, leve, de fácil processamento e caracteristicamente inerte, o que o torna adequado para inúmeros usos industriais (MARK, 1999 apud ZAHRA et al., 2010).

Em sua estrutura, estão presentes menores unidades cristalinas, as lamelas, que são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia (Figura 2) (MARK et al., 1986 apud COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003). As moléculas deste polímero contêm cadeias curtas e longas. Os ramos curtos consistem principalmente de etila e de butila, que são muitas vezes localizados próximos uns dos outros e de origem pela transferência de cadeia intramolecular. Outro tipo de ramificação, mais longa, é oriunda da transferência de cadeias intermoleculares (PEACOCK, 2000).

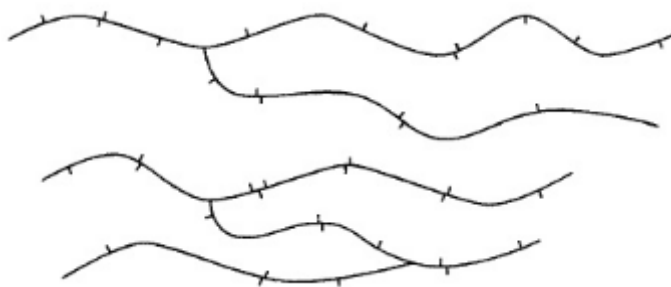


Figura 2. Representação da cadeia de polietileno de baixa densidade
Fonte: PEACOCK, 2000

A cristalinidade do polietileno é associada com o grau de ramificações e presença de cadeias laterais. Dessa maneira, os polímeros de forma geral apresentam duas frações: uma amorfa onde as cadeias estão desordenadas e outra cristalina onde as cadeias poliméricas estão organizadas. Assim, tem-se a formação de uma macroestrutura denominada esferulita (Figura 3). O PEBD, como consequência, é um material deformável e amplamente usado para fabricação de materiais flexíveis (PEACOCK, 2000).

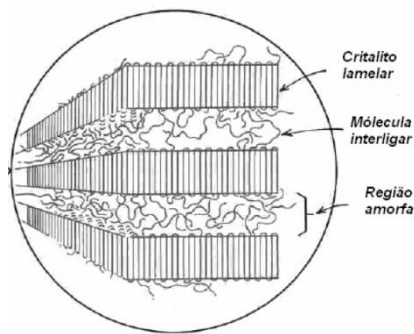
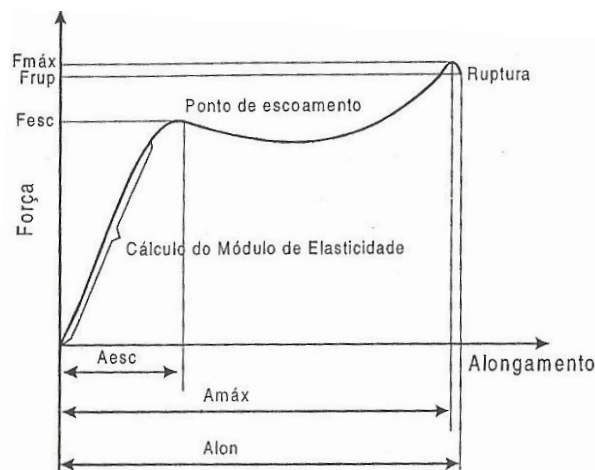


Figura 3. Representação da estrutura de uma esferulita
Fonte: Peacock, 2000

Cada material polimérico tem suas características, o que reflete em propriedades únicas. O PEBD é altamente resistente a soluções aquosas, mesmo quando submetido a altas temperaturas. Entretanto, é atacado lentamente por agentes oxidantes (MARK et al., 1986 apud COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003). Quando submetido a tração, o PEBD apresenta inicialmente uma resistência crescente à deformação, gerando seu alongamento. Em seguida, há um decréscimo dessa resistência e possível ruptura do filme (Figura 4) (SARANTOPÓULOS et al. 2002).



$F_{máx}$ = Força máxima

F_{rup} = Força na ruptura

F_{esc} = Força no ponto de escoamento

$Alon$ = Alongamento de ruptura

$Amáx$ = Alongamento na máxima força

$Aesc$ = Alongamento no ponto de escoamento

Figura 4. Curva característica da relação tensão de tração *versus* deformação ou força de tração *versus* alongamento

Fonte: SARANTOPÓULOS et al. 2002

O conhecimento das propriedades mecânicas dos materiais é de extrema importância visto que se caracteriza como um dos parâmetros utilizados para designar o uso e aplicações

das mesmas. Usualmente, as propriedades mais analisadas são resistência a tração, alongação e módulo de elasticidade ou módulo Young.

Como definição, resistência a tração refere-se a resistência máxima oferecida pelo material quando submetido a tração, geralmente expressa em N/m^2 . Módulo de elasticidade ou módulo Young é um indicador de rigidez do filme, já que corresponde a região em que o filme alonga crescente e proporcionalmente à deformação imposta de forma reversível (SARANTÓPOULOS, 2002). E alongação é a deformação total, reversível e irreversível sofrida pelo comprimento do material (ASTM, 2009).

A escolha de componentes a serem incorporados em embalagens poliméricas é bastante criteriosa, visto que muitas vezes ocorre incompatibilidade do componente com o material da embalagem ou há instabilidade do componente pelo calor durante o processo de extrusão (LEE et al., 2003). Deste modo, escolher adequadamente a matriz polimérica bem como os agentes ativos é muito importante.

Um estudo de extrusão com incorporação de extrato de limão, timol e lizozima em matrizes poliméricas de polietileno de baixa densidade (PEBD), ácido polilático (PLA) e policaprolactona (PCL) demonstraram que a temperatura de processamento desempenha um papel determinante na atividade antimicrobiana dos filmes. Devido o tratamento térmico, a atividade antimicrobiana foi reduzida, apesar de satisfatória (NOBILE, 2009).

Filmes de polipropileno incorporados com timol e carvacrol demonstraram atividade antimicrobiana contra bactérias, tendo o timol uma maior inibição. Desta forma, apesar do processamento térmico foi possível produzir filmes ativos (RAMOS, M.; JIMENEZ, A.; PELTZER, M.; GARRIGÓS, 2012).

2.4 ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO

Os óleos essenciais são obtidos através de destilação/extração a partir de plantas, sementes, folhas, frutos e raízes. São compostos hidrofóbicos, aromáticos, líquidos e parcialmente voláteis (BURT, 2004).

Nas últimas décadas a utilização de óleo essencial como ingrediente aumentou devido sua capacidade antibacteriana, antifúngica, antiviral, bem como propriedades inseticida e antioxidante. Os compostos fenólicos são as substâncias biologicamente ativas, sendo representadas principalmente pelo carvacrol, eugenol, e timol (BURT, 2004; CONSENTINO

et al., 1999; PRANOTO; RAKSHIT; SALOKHE, 2005). Os componentes principais dos OEs podem constituir até 85% de sua composição, sendo que os demais estão presentes apenas como traços (BAUER et al., 2001; SENATORE, 1996).

Devido o seguro uso sem geração de danos para saúde do consumidor, a maioria dos óleos e extratos de plantas são geralmente empregados em contato direto com os alimentos (APPENDINI; HOTCHKISS, 2002), sendo aprovado no Brasil sem restrições para uso em embalagens (BRASIL, 2008).

Neste contexto destaca-se a família Lamiaceae, uma das maiores e mais diversas com aproximadamente 220 gêneros e 4000 espécies no mundo todo (NAGHIBI et al., 2005). O orégano, cientificamente da espécie *Origanum vulgare* (Tabela 2) é caracterizado por uma boa atividade antimicrobiana devido sua elevada quantidade de compostos fenólicos presentes na planta, sendo efetivo contra crescimento de bactérias e fungos (OLIVEIRA et al., 2009).

Tabela 2. Ordem taxonômica do *Origanum vulgare* L.

Reino	Plantae
Subreino	Traqueobionta
Superdivisão	Espermatófita
Divisão	Magnoliófitas
Classe	Magnoliopsida
Subclasse	Asteridae
Ordem	Lamiales
Família	Lamiaceae
Gênero	Origanum
Espécie	<i>Origanum vulgare</i> L.

Fonte: FOREY; LINDSAY, 1996

O orégano (Figura 5) é uma planta nativa do sul da Europa, sendo cultivado em muitos países europeus e bastante popularizado no Mediterrâneo. Sua forma de comercialização é feita geralmente desidratado (NYBE et al., 2009 apud SAEED; TARIQ, 2009).



Figura 5. *Origanum vulgare*
Fonte :buonissimacucina.blogspot.com

De acordo com estudos realizados por Souza et al. (2008) sobre análise da composição do óleo essencial de orégano, mostrou presença dos constituintes tri cicleno (0,28%), α pineno (2,56%), canfeno (0,26%), β pineno (0,25%), mirceno (2,03%), o-cimeno (0,48%), p-cimeno (15,91%), limoneno (1,28%), 1,8-cineol (0,92%), γ -terpineno (1,87%), borneol (0,38%), di hidro carveol (0,29%), carvacrol (68,06%) (Figura 6) e trans-cariofileno (1,33%).

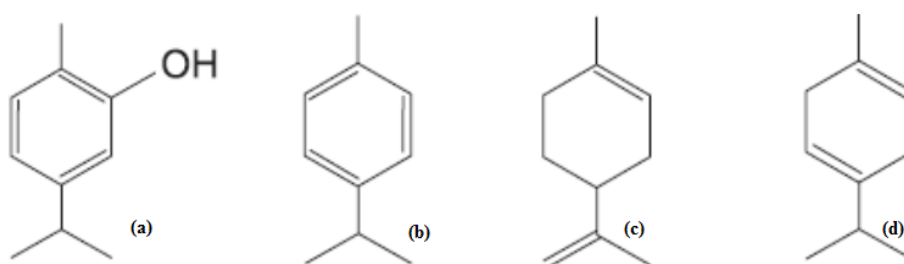


Figura 6. Fórmula estrutural de componentes do óleo de orégano: (a) carvacrol, (b) p-cimeno, (c) limoneno, (d) γ -terpineno
Fonte: BURT, 2004

Em processos que existe interferência de temperaturas de aquecimento, as propriedades antimicrobianas, bem como a composição química do óleo de orégano não são totalmente afetadas. A atividade antimicrobiana bem como a composição química do óleo essencial de *O. vulgare* sob interferência de diferentes temperaturas (60, 80, 100 e 120 °C/1 hora) mantém suas características (SOUZA et al., 2008, TOMAINO et al., 2005). Deste modo, aumentam as possibilidades de processos tecnológicos para produção de embalagens antimicrobianas que necessitam de aquecimento em temperaturas elevadas, tais como processos de extrusão.

Devido suas características, o OE de orégano e seus princípios ativos têm sido amplamente utilizados em embalagens ativas com objetivo de conter contaminações microbiológicas (MURIEL-GALET, et al. 2012; LOPEZ; SANCHEZ; BATLLE; NERÍN,

2007; PELISSARI; GROSSMANN; YAMASHITA; PINEDA, 2009; RAMOS; JIMENEZ; PELTZER; GARRIGÓS, 2012).

2.5 MONTMORILONITA

Nanocompósitos poliméricos classificam-se por serem compostos formados por quantidades inferiores a 5% (p/p) de nanopartículas de reforço em grandeza nanométrica que varia geralmente entre 1 e 100 nm (JORDAN et al., 2005). Neste âmbito, a montmorilonita de origem natural é uma das mais utilizadas como fase inorgânica na preparação de materiais poliméricos (PAIVA; MORALES; GUIMARÃES, 2006).

A montmorilonita (Figura 7) foi descoberta em 1896 por Knight, na França. Como definição, é um argilomineral do grupo dos filossilicatos 2:1 composta por camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumina. Sua fórmula molecular é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ (UTRACKI, 2004 apud PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008) sendo encontrada como estruturas laminares ou de placas (PAIVA; MORALES; GUIMARÃES, 2006).

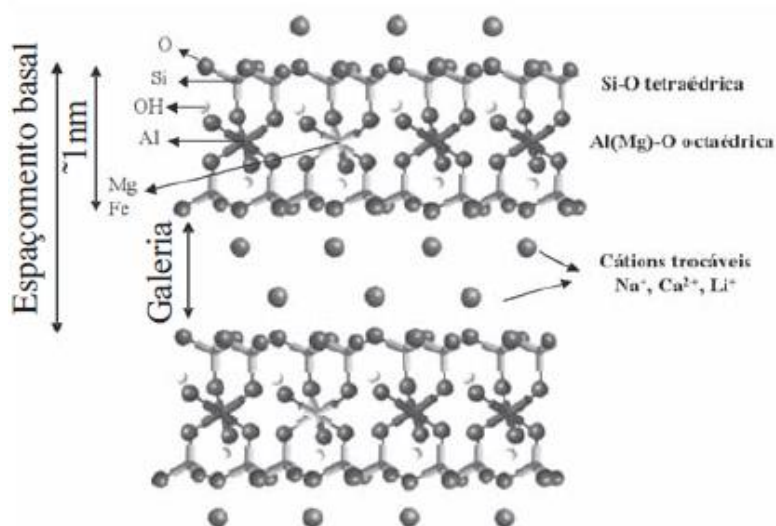


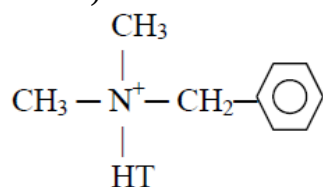
Figura 7. Estrutura da montmorilonita

Fonte: PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008

A adição de montmorilonita proporciona melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas, bem como a propriedade de barreira a gases (TEDESCO, 2007). Entretanto, para obtenção de uma nova estrutura, diversos mecanismos têm sido empregados para modificação

de argilas naturais em argilas organofílicas, que são aquelas que modificam suas características hidrofílicas entre as lamelas para hidrofóbicas, de maneira a reduzir forças físicas e eletrostáticas interlamelares, o que consequentemente facilita o processo de formação dos nanocompósitos (CARRADO, 2000). Como exemplo de processos, tem-se troca de íons Na^+ , Ca^{2+} e Li^+ por íons de sais quaternários de amônio, através de técnicas de adsorção e graftização de compostos orgânicos (BERGAYA; LAGALY, 2001).

Como exemplo de argila organicamente modificada, tem-se a Cloisite® 10A, que é uma montmorilonita natural modificada com o sal quaternário de amônio (Figura 8). Esta MMT tem uma adição de 125 mg equivalentes de modificador/100g de argila natural (Southern Clay Products).



Onde HT é a base hydrogenada (~ 65% de C18; C16 ~ 30%; ~ 5% C14)

Figura 8. Radical incorporado na montmorilonita

Fonte: Southern Clay Products

De acordo com a distribuição da montmorilonita no polímero é possível observar três tipos de sistemas (Figura 9), sendo eles: sistemas separados, intercalados ou nanocompósitos. Por definição, o sistema separado adquire uma estrutura de microcompósitos em que as partículas encontram-se aglomeradas, havendo separação das fases orgânica e inorgânica o que minimiza as melhorias das propriedades adquiridas com a inserção do nanocomposto. O sistema intercalado produz nanocompósitos com uma maior inserção regular destes na matriz polimérica, havendo uma intercalação dos sistemas. Já a estrutura esfoliada, apresenta formação de nanocompósitos como verificado na estrutura intercalada, entretanto, a distribuição ocorre em multicamadas com dispersão completa e consequentemente gera mais melhorias nas propriedades dos materiais formados devido ao máximo contato entre o polímero e a argila.

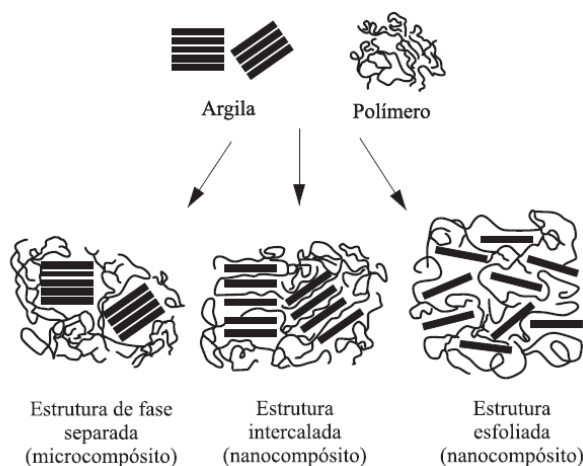


Figura 9. Estrutura de formação dos nanocompósitos
Fonte: PAIVA; MORALES, 2006

Existem muitas maneiras de avaliar o grau de esfoliação das argilas, com intuito de auxiliar na interpretação das respostas das propriedades de filmes. Com a análise de difração de raio X (Figura 10) é possível verificar a similaridade entre as curvas de argila e da estrutura formada, revelando, por exemplo, a presença de tactóides, tais como no pó de argila. Ou seja, onde o espaçamento dos raios no plano basal d_{001} é praticamente o mesmo para as duas curvas. De maneira geral, quanto maior for o grau de esfoliação, menor será o pico detectado pelo equipamento (PAUL; ROBESON, 2008).

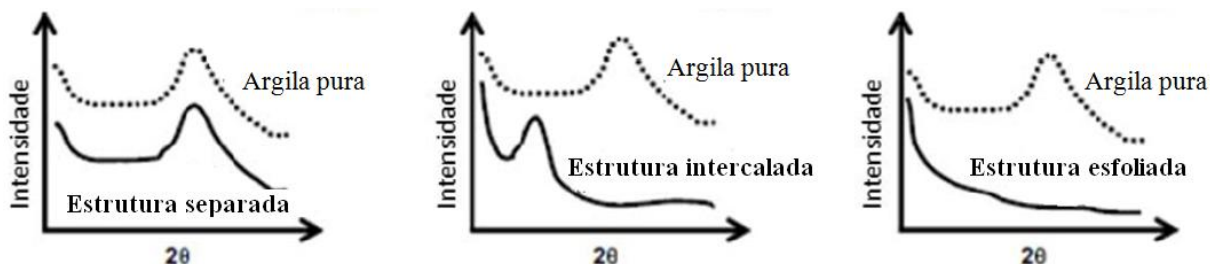


Figura 10. Resultados de difração de raio X para determinação do grau de esfoliação de argilas
Fonte: PAUL; ROBESON, 2008

Através de um processo adequado, quando a montmorilonita se dispersa bem na matriz observa-se uma melhora considerável nas propriedades de permeabilidade. Esta propriedade é explicada pelo modelo de Nielsen (Figura 11), o qual revela que a concentração de argila produz um caminho tortuoso para passagem do gás, forçando este se difundir com maior dificuldade através da película formada (NIELSEN, 1967 apud SILVESTRE; DURACCIO; CIMMINO, 2011).

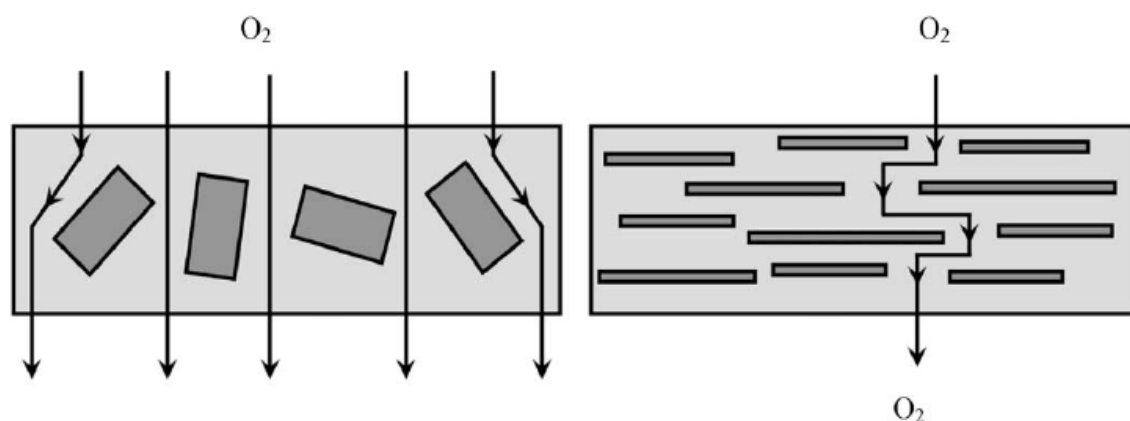


Figura 11. Trajeto tortuoso em torno das plaquetas de argila
 Fonte: SILVESTRE; DURACCIO; CIMMINO, 2011

Para melhorar a dispersão da argila ao longo das cadeias poliméricas é importante atentar para o tempo de residência da mistura na extrusora e para a velocidade e tipo da rosca. Sendo que, quanto maior o tempo de permanência, maior é o grau de delaminação (DENNIS, 2001).

O processo de formação dos nanocompostos poliméricos são geralmente por três vias: (a) mistura por dissolução: caracteriza-se pela mistura das partículas e da matriz polimérica em solventes distintos. Em seguida, ocorre mistura dessas soluções e a interação entre as cadeias. Posteriormente, tem-se a evaporação da solução e obtenção do nanocomposto polimérico; (b) polimerização *in situ*: baseia-se na polimerização intercalada do monômero entre as camadas do argilomineral, desta forma, à medida que as cadeias poliméricas vão sendo formadas, as cadeias de argilomineral interagem com o polímero e (c) mistura por fusão: neste processo, o nanocomposto é mecanicamente misturado à matriz polimérica fundida em uma extrusora (RAY; OKAMOTO, 2003).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver filmes de polietileno de baixa densidade incorporados com diferentes concentrações de óleo essencial de orégano e montmorilonita.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar as propriedades mecânicas;
- Avaliar as propriedades de barreira;
- Avaliar as propriedades ópticas e
- Avaliar a propriedade antimicrobiana do filme incorporado com óleo essencial de orégano.

REFERÊNCIAS

- APPENDINI, P.; HOTCHKISS, J. H. Review of antimicrobial food packaging. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, Amsterdam. v. 3, n. 2, p. 113-126, 2002.
- ASTM – American Society for Testing and Materials. **Standard practice for conditioning plastics for testing – D618-08**. Pennsylvania, 2008.
- AZEREDO, H.M.C.; FARIA, J.A.F.; AZEREDO, A.M.C. Embalagens ativas para alimentos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas. v. 20, n. 3, 2000.
- BERGAYA, F.; LAGALY G. Surface modification of Clay minerals. **Applied Clay Science**, Amsterdam. v.19, n.1 , 2001.
- BOSCHETTO, D.L. **Filmes de polietileno impregnados com zeólita contendo prata para aplicação em embalagens com propriedades antimicrobianas**. 2009. 74f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2009.
- BRAGA, L. R.; PERES, L. Novas tendências em embalagens para alimentos: Revisão. **Boletim CEPPA**, Curitiba, v. 28, n. 1, 2010.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 17, de 17 de março de 2008. Lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos. Brasília, DF: ANVISA, 2007. Disponível em: < <http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B19415-1-0%5D.PDF>>. Acesso em: 10 jun. 2011.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Doenças Transmitidas por Alimentos**. Disponível em: <<[http: http://portal.saude.gov.br/portal/saude/profissional/area.cfm?id_area=1550](http://portal.saude.gov.br/portal/saude/profissional/area.cfm?id_area=1550)>>. Acesso em: 13 jun. 2012.
- BURT, S. Essential oils: their antimicrobial properties and potential applications in foods – a review. **International Journal of Food Microbiology**, Amsterdam. v.94, n.3, p. 223-253, 2004.
- CHALFOUN, S. M.; BATISTA, L. R. **Fungos associados a frutos de café *Aspergillus* & *Penicillium***. Brasília: EMBRAPA, 2003.
- CHAMMANEE, P.; SOMBATSOMPOP, K.; KOSITCHAIYONG, A.; SOMBATSOMPOP, N. Effects of Anti-Bacterial Agents, Sample Preparation and Contact Time on Anti-Bacterial Efficacy in MDPE Film. **Journal of Macromolecular Science, Part B physics**, Nova Iorque. v.48, n.4, 2009.
- CHIU, C.H.; SU, L.H.; CHU, C., 2004. Salmonella enterica serotype Choleraesuis: epidemiology, pathogenesis, clinical disease, and treatment. **Clinical Microbiolgy Reviews**, Washington. v.17, n. 2, p. 311–322, 2004.

COUTINHO, F.M.B.; MELLO, I.L.; SANTA MARIA, L.C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos. v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

COSENTINO, S.; TUBEROSO, C. I.; PISANO, B.; SATTA, M.; MASCIA, V.; ARZEDI, E.; PALMAS, F. In vitro antimicrobial activity and chemical composition of Sardinian Thymus essential oils. **Letters in Applied Microbiology**, Oxford. v. 29, n. 2, p. 130-135, 1999.

DENNIS, H.R.; HUNTER, D.L.; CHANG, D.; KIM, S.; WHITE, J.L.; CHO, J.W.; PAUL, D.R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. **Polymer**. v. 42, n. 23, p. 9513-9522, 2001.

FOREY, P. ; LINDSAY, R. **Plantas Medicinais**. Guia pratico para identificar facilmente 150 plantas medicinais. Platano Edições Técnicas : Lisboa 1996. 129p.

GARCIA, E. E. C. **Nanocompósitos : Novas opções em materiais de embalagem**. Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens CETEA/ITAL, Campinas. v. 15, n. 1, 2003.

GRIMONT, H.F.; WEILL, F.X. Antigenic formulae of the Salmonella serovars, 9 ed. Institut Pasteur, 2007. Disponível em: <<http://www.pasteur.fr/ip/portal/action/WebdriveActionEvent/oid/01s-000036-089>> Acesso em: 13 set. 2012.

GONZALEZ-SALGADO, A.; PATINO, B.; VAZQUEZ, C.; GONZALEZ-JAEN, M. T. Discrimination of Aspergillus niger and other Aspergillus species belonging to section Nigri by PCR assays. **FEMS Microbiology Letters**, Amsterdam. v. 245, n. 2 , p.353–361, 2010.

HOLT, J.G; SNEATH, N.R.; STALEY, J.T.; WILLIAM, S.S.T. **Bergey's manual of determinative bacteriology**. Estados Unidos: Baltimore, 1994. 787p.

HOTCHKISS, J.H.. Food-packaging interactions influencing quality and safety. **Food Additives and Contaminants**, Londres. v. 14, p. 601-607, 1997.

JORDAN, J.; JACOB, K. I.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M. A.; JASIUK, I. Experimental trends in polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering: A**, Lausanne. v. 393, n. 1-2, p. 1-11, 2005.

LEE, C.H.; AN, D.S.; PARK, H.J. and LEE, D.S. Wide-spectrum antimicrobial packaging materials incorporating nisin and chitosan in the coating. **Packaging Technology and Science**, Estados Unidos. v. 16, p. 99–106, 2003.

LIM, G.O.; HONG, Y.H.; SONG K.B. Application of Gelidium corneum Edible Films Containing Carvacrol for Ham Packages. **Journal of Food Science**, Chicago. v. 75, n. 1, 2010.

LOPEZ, P.; SANCHEZ, C.; BATLLE, R.; NERÍN, C. Development of flexible antimicrobial films using essential oils as active agents. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton. v. 55, n. 21, p. 8814-8824, 2007.

MASTROMATTEO, M.; MASTROMATTEO, M.; CONTE, A.; NOBILE, M.A. Advances in controlled release devices for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge. v.21, n.12, p. 591-598, 2010.

MORAES, A. R. F. ; GOUVEIA, L. E. R.; SOARES, N. F. F.; SANTOS, M. M. de S.; GONÇALVES, M. P. J. C. Desenvolvimento e avaliação de filme antimicrobiano na conservação de manteiga. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 1, p. 33-36, 2007.

MURIEL-GALET, V.; CERISUELO, J. P.; LÓPEZ-CARBALLO, G.; LARA, M.; GAVARA, R.; HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P. Development of antimicrobial films for microbiological control of packaged salad. **International journal of food microbiology**, Amsterdam. v. 157, n. 2, p. 195-201, 2012.

NAGHIBI, F.; MOSADDEGH, M.; MOTAMED, M. S.; GHORBANI, A.; Labiatae family in folk medicine in Iran from Ethnobotany to Pharmacology. **International Journal of Production Research**, Londres. v. 2, n. 1, p. 63-79, 2005.

NIALL, A. Antimicrobials in plastics: a global review. **Plastics Additives & Compounding**. v. 3, n. 12, p. 12-15, 2001.

NOBILE, M.A.; CONTE, A.; BUONOCORE, G.G.; INCORONATO, A.L.; MASSARO, A.; PANZA, O. Active packaging by extrusion processing of recyclable and biodegradable polymers. **Journal of Food Engineering**, Essex. v. 93, n.1, p. 1–6, 2009.

OLIVEIRA, L.M.; OLIVEIRA, P.Q.P.L.V. Revisão: Principais agentes antimicrobianos utilizados em embalagens plásticas. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas. v. 7, n. 2, p. 161-165, 2004.

OLIVEIRA, J. L. T. M. de; DINIZ, M. de F. M; LIMA, E. T. de O.; SOUZA, E. L.; TRAJANO, V. N.; SANTOS, B. H. C. Effectiveness of *Origanum vulgare* L. and *Origanum majorana* L. Essential oils in Inhibiting the Growth of Bacterial Strains Isolated from the Patients with Conjunctivitis. **Brazilian archives of biology and technology**, Curitiba, v. 52, n. 1, p. 45-50, 2009.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, São Paulo. v. 54, n. 330, p. 213-226, 2008.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos. v.16, n.2, p.136-140, 2006.

PARK, E. S.; MOON, W. S.; SONG, M. J.; KIM, M. N.; CHUNG, K. H.; YOON, J. S. Antimicrobial activity of phenol and benzoic acid derivatives. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Barking. v. 47, n. 4, p.209–214, 2001.

PAUL, D.R.; ROBESON, L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, Londres. v. 49 n.15, p. 3187–3204, 2008.

PEACOCK, A. J. **Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications**. V. 1. ed. Marcel Dekker, New York, 2000. Disponível em : <<http://www.scribd.com/doc/31027874/Handbook-of-Polyethylene-Structures-Properties-and-Applications-2000-Peacock>>. Acesso em : 10 jul. 2011.

PEI, A. H.; SHEN, Z. W.; YANG, G. S. Preparation of TiO₂ nanocapsules for loading and release of antimicrobial triclosan molecules. **Materials Letters**, Amsterdam. v. 61, n. 13 p. 2757–2760, 2007.

PELISSARI, F. M.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; PINEDA, E. A. G. Antimicrobial, Mechanical, and Barrier Properties of Cassava Starch-Chitosan Films Incorporated with Oregano Essential Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Easton . v. 57, n.16, p. 7499–7504, 2009.

PRANOTO, Y.; RAKSHIT, S.K.; SALOKHE, V.M. Physical and antibacterial properties of alginate-based edible film incorporated with garlic oil. **Food Research International**, Barking. v.38, n.3, p. 267–72, 2005.

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

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, Elmsford. v.28, n.11, p.1539–1641, 2003.

ROLF, D. J. Antimicrobial Films for Food Applications: A Quantitative Analysis of Their Effectiveness. **Packaging Technology and Science**, Estados Unidos. v. 20, p. 231–273, 2007.

SAEED, S.; TARIQ, P. Antibacterial activity of oregano (*Origanum vulgare* linn.) against gram positive bacteria. **Pakistan Journal Pharmacy Science**, Karachi. v.22, n.4, p.421-42, 2009.

SAMSON, R.A. **Taxonomy—current concepts of *Aspergillus* systematics**. J.E. Smith (Ed.), *Aspergillus*, Plenum Press, New York (1994), pp. 1–22.

SARANTOPÓULOS, C.I.G.L.; OLIVEIRA, L.M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M.V.; GARCIA, E.E.C. **Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL. p. 08-10, 2002.

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; ALVES, R.V.; OLIVEIRA, L.M.; GOMES, T.C. **Embalagens com atmosfera modificada**. Campinas: CETEA/ITAL. p. 99-114, 1996.

SENATORE, F., Influence of harvesting time on yield and composition of the essential oil of a thyme (*Thymus pulegioides* L.) growing wild in Campania (Southern Italy). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton. v.44, n.5, p.1327– 1332, 1996.

SIEGRIST, M.; STAMPFLI, N.; KASTENHOLZ, H.; KELLER, C. Perceived risks and perceived benefits of different nanotechnology foods and nanotechnology food packaging. **Appetite**, Londres. v. 51, n. 2, p. 283–290, 2008.

SILVEIRA, M. F. A. **Filme antimicrobiano incorporado com ácido sórbico na conservação de massa de pastel**. 2005. 64 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

SILVESTRE, C.; DURACCIO, D.; CIMMINO, S. Food packaging based on polymer nanomaterials. **Progress in Polymer Science**, Elmsford. v. 36, n. 12, p. 1766–1782, 2011.

SOUZA, E. L.; STAMFORD, T. L. M.; LIMA, E. O.; BARBOSA FILHO, J.M.; MARQUES, M. O. M. Interference of heating on the antimicrobial activity and chemical composition of *Origanum vulgare* L. (Lamiaceae) essential oil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas. v. 28, n.2, p. 418-422, 2008.

SOUTHERN CLAY PRODUCTS/ ROCKWOOD ADDITIVES. **Cloisite® 10A Typical Physical Properties Bulletin**. Disponível em: <http://www.scprod.com/product_bulletins/PB%20Cloisite%2010A.pdf>. Acesso em: 18 set. 2012.

SUPPAKUL, P.; MILTZ, J.; SONNEVELD, K.; BIGGER, S.W. Active Packaging Technologies with an Emphasis on Antimicrobial Packaging and its Applications. **Journal of Food Science**, Chicago. v. 68, n. 2, 2003.

TEDESCO, A. Dossiê Técnico: Nanotecnologia em Compostos Poliméricos. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, SENAI-CETEP, 2007. Disponível em: <<http://www.sbrt.ibict.br/dossie-tecnico/downloadsDT/MjY3>>. Acesso em : 11 out. 2011.

TOMAINO, A.; CIMINO, F.; ZIMBALATTI, V.; VENUTI, V.; SULFARO, V.; DE PASQUALE, A.; SAIJA, A. Influence of heating on antioxidant activity and the chemical composition of some spice essential oils. **Food Chemistry**, Londres. v. 89, n.4, p. 549–554, 2005.

TRABULSI, L.R.; ALTERTHUM, F. **Microbiologia**. São Paulo, Atheneu, 2008. 760p.

VARNAM, A.H.; EVANS, M.G. **Foodborne Pathogens**. Mosby Year Book, USA, 1991. 557p.

VERMEIREN, I.; DEVLIEGHERE, F.; DEBEVERE, J. Effectiveness of some recent antimicrobial packaging concepts. **Food Additives and Contaminants**, Londres, v. 19, n.2, p. 163-171, 2002.

VIGO, T. L. Advances in antimicrobial polymers and materials. In C. Gebelein, & C. Carraher (Eds.), *Biotechnology and bioactive polymers*. **Plenum Press**, Nova Iorque. p. 225–237, 1994.

YAM, K.L.; TAKHISTOV, P.T.; MILTZ, J. Intelligent packaging: concepts and applications. **Journal of Food Science**, Chicago. v. 70, n. 1, p. 1-10, 2005.

YAMASHITA, F.; NAKAGAWA, A. ; VEIGA, G. F. ; MALI, S. ; GROSSMANN, M. V. E. Embalagem ativa para furos de acerola. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas. v. 9, n. 2, p. 95-100, 2006.

ZAHRA, S.; ABBAS, S. S.; MAHSA, M. T.; MOHSEN, N. Biodegradation of low-density polyethylene (LDPE) by isolated fungi in solid waste medium. **Waste Management**, Oxford. v. 30, n. 3, p. 396–401, 2010.

PARTE 2

ARTIGO 1. CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD) INCORPORADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MONTMORILONITA (MMT)

RESUMO

A incorporação do nanocomposto Cloisite[®] 10A em filmes de polietileno de baixa densidade foi realizada utilizando-se uma extrusora modular mono rosca. Foram adicionadas seis diferentes concentrações da argila organofílica (0,5; 1,0; 1,5; 2,0, 2,5 e 3,0%, p/p) e os filmes caracterizados pelas propriedades ópticas, mecânicas (Tensão, elongação e módulo Young), de barreira (gás CO₂) e grau de esfoliação, através da análise de difração de raios-X. A incorporação de nanopartículas de montmorilonita aumentou a opacidade dos filmes. Para as propriedades mecânicas, houve redução nos valores de tensão e elongação, enquanto o módulo de elasticidade não sofreu diferença significativa ($p < 0,05$). Já a propriedade de permeabilidade a CO₂ sofreu aumento. A análise de difração de raios-X constatou a não formação de nanocompósitos.

Palavras-chave: montmorilonita, nanocomposto, polietileno de baixa densidade

ARTICLE 1. CHARACTERIZATION OF FILMS OF LOW DENSITY POLYETHYLENE (LDPE) INCORPORATED WITH DIFFERENT CONCENTRATIONS OF MONTMORILLONITE (MMT)

ABSTRACT

The incorporation of nanocomposite Cloisite[®] 10A in films of low density polyethylene was performed using a single screw extruder modular. There were added six different concentrations of organoclay (0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 and 3.0%, w/w) and films were characterized by their optical properties , mechanical (tensile, elongation and Young modulus), gas barrier (CO₂) and degree of exfoliation, by analysis of X-ray diffraction. The incorporation of nanoparticles of montmorillonite increased the opacity. For the mechanical properties, there were reductions in tensile and elongation values, while the modulus of elasticity didn't suffer significant difference ($p < 0.05$). The permeability of CO₂ increased. The analysis of X-ray diffraction showed no formation of nanocomposites.

Keywords: montmorillonite, nanocomposite, low density polyethylene

1 INTRODUÇÃO

Desde o século XIX o setor de embalagens de alimentos tem passado por muitas mudanças em função das tendências e exigências dos consumidores por embalagens que ofereçam maior qualidade e segurança. Neste contexto, observa-se o aumento do uso de polímeros devido às suas vantagens em relação a outros materiais tradicionais, bem como o desenvolvimento de polímeros incorporados com nanopartículas (SILVESTRE; DURACCIO; CIMMINO, 2011).

A incorporação de nanocompostos de fato amplia e melhora as funções das embalagens de contenção, proteção, preservação e marketing (CHAUDHRY et al., 2008; SANGUANSRI; AUGUSTIN, 2006). O desenvolvimento para aplicação de nanopartículas em polímeros visa assim, reforçar suas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira. Entretanto, estudos revelam que esta incorporação geralmente apresenta uma fraca interação entre as interfaces dos componentes (LUDUENA; ALVAREZ; VASQUEZ, 2007). Para viabilizar tal interação, a organofilização dos compostos garante uma melhor compatibilidade entre a matriz polimérica e argilas (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

Dentre os nanocompostos, destaca-se a montmorilonita (MMT), um argilomineral que possui fórmula $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008) e sofre processos de troca de cátions inorgânicos por íons de amônio para melhorar a compatibilidade com polímeros (OSMAN; PLOETZE; SUTER, 2003; PAUL et al., 2003).

As melhorias observadas pela incorporação de nanoargila em polímero têm elevado o potencial de uso para embalagens de alimentos, destacando-se aplicações para carnes processadas, queijos, produtos de confeitaria, cereais, bem como para uso em processos de extrusão para formação de revestimento em frutas, sucos, produtos lácteos e fabricação de garrafas de cerveja e bebidas gaseificadas (AKBARI; GHOMASHCHI; AROUJALIAN, 2006).

Como matrizes poliméricas para incorporação de nanocompostos, tem-se como destaque as poliamidas, *nylons*, poliolefinas, poliestireno, etileno-acetato de vinila e polietileno (CHAUDHRY et al., 2008).

Diante do exposto, objetivou-se neste trabalho avaliar as propriedades mecânicas, de barreira e ópticas dos filmes produzidos com diferentes concentrações de montmorilonita (0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 p/p).

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os filmes foram produzidos utilizando-se resina de polietileno de baixa densidade (PEBD) cedida pela empresa Braskem S.A. e o nanocomposto Cloisite[®] 10A doado pela empresa Buntech Tecnologia de Insumos. Os ensaios foram realizados nos laboratórios do Setor de Engenharia de Alimentos da Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Goiás.

Os filmes, com espessura entre 95 e 105 µm foram produzidos com auxílio de extrusora modular mono rosca, modelo AX 16 :26 AX Plásticos. A rotação da rosca foi de 25 rpm e o perfil de temperatura nas zonas de aquecimento foi de 170, 180 e 190 °C. Foram produzidos sete tratamentos, sendo, filme de PEBD controle (sem adição de MMT) e filmes com seis concentrações de MMT (0,5; 1,0; 1,5; 2,0, 2,5 e 3,0%), (p/p).

2.1 OPACIDADE

A opacidade foi analisada em colorímetro (Hunterlab CollorQUEST) utilizando-se o *Universal Software Version 3,6* aplicando-se a Equação 1.

$$Op = \frac{Opn}{Opb} \times 100\% \quad (\text{Equação 1})$$

onde:

Op = opacidade do filme (%),

Opn = opacidade do filme sobreposto a um fundo negro,

Opb = opacidade do filme sobreposto a um fundo branco.

2.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os corpos de prova foram cortados em formato retangular (5cmx2cm), com auxílio de lâmina de bisturi, e acondicionados em temperatura de 23°C ± 2°C e umidade relativa de 50%

$\pm 5\%$ por 48 horas, segundo a norma ASTM D618-08 (2008). Posteriormente, as amostras foram submetidas à tração, com auxílio da máquina universal de testes mecânicos (INSTRON Série 3367, Grove City, EUA), a velocidade de 500 mm/min, sendo obtidos os valores para tensão (MPa), elongação (%) e módulo de elasticidade (MPa), conforme ASTM D882-10 (2010).

2.3 BARREIRA A GASES

Os corpos de prova foram cortados em formato circular com 7 cm de diâmetro e condicionados em temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ em dessecador com sílica por 48 horas, segundo a norma ASTM D1434 – 82 (2009). Posteriormente, foram submetidos à análise de permeabilidade a gás carbônico (CO_2) em equipamento Perme Vac 1 (Labthink).

2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os ensaios de difração de raios X nos filmes foram realizados em difratômetro Lab X XRD 6000, marca Shimadzu. Neste estudo, foi impregnada radiação $\text{Cu K}\alpha$, com intervalos angulares de $2\Theta = 2^{\circ}$ e $2\Theta = 10^{\circ}$ e velocidade de $1^{\circ}/\text{min}$, com voltagem de 40kV e intensidade de 20mA. O espaçamento basal entre as camadas de MMT foi derivado a partir da posição de pico (d_{001}) observados nos difratogramas, de acordo com a equação de Bragg (Equação 2).

$$2d \sin\Theta = n\lambda \quad (\text{Equação 2})$$

onde:

n = ordem da difração

λ = comprimento de onda da radiação incidente

d = distância entre planos atômicos

Θ = ângulo de difração

2.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com dez repetições para propriedades mecânicas, ópticas e permeabilidade. Os dados referentes aos tratamentos foram submetidos à análise de regressão utilizando-se o programa Statistica 7.0 (STATSOFT, 2004) e para propriedade mecânica, realizada ANOVA e a comparação das médias dos tratamentos foi realizado o teste de Tukey (5% de probabilidade).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 OPACIDADE

Os valores de opacidade estão apresentados na Figura 1. Com a incorporação de argila, a opacidade dos filmes variou de 11,86 à 12,82, respectivamente nas concentrações de 0 e 3% MMT. Essa variação corresponde a um aumento significativo de 8,09% na opacidade.

De modo geral, os filmes ativos incorporados com argila obtiveram um aumento linear nos valores de opacidade, sendo que, com o aumento da concentração do nanocomposto, os filmes tornaram-se menos transparentes.

A utilização de embalagens em materiais mais transparentes possibilita uma visão mais clara da mercadoria exposta, ou seja, as características dos produtos são mostradas claramente ao consumidor. Entretanto, existem alguns produtos que necessitam de proteção contra incidência de luz. No acondicionamento de produtos sensíveis à luz, recomenda-se o uso de embalagens mais opacas (OLIVEIRA et al., 1996), possibilitando o uso de embalagens com incorporação de nanocompostos.

Estudos realizados corroboram com os resultados obtidos, já que observaram aumento na opacidade de filmes com o acréscimo de argila (MORALES; CRUZ; PERES, 2010; GHASEMI et. al, 2012).

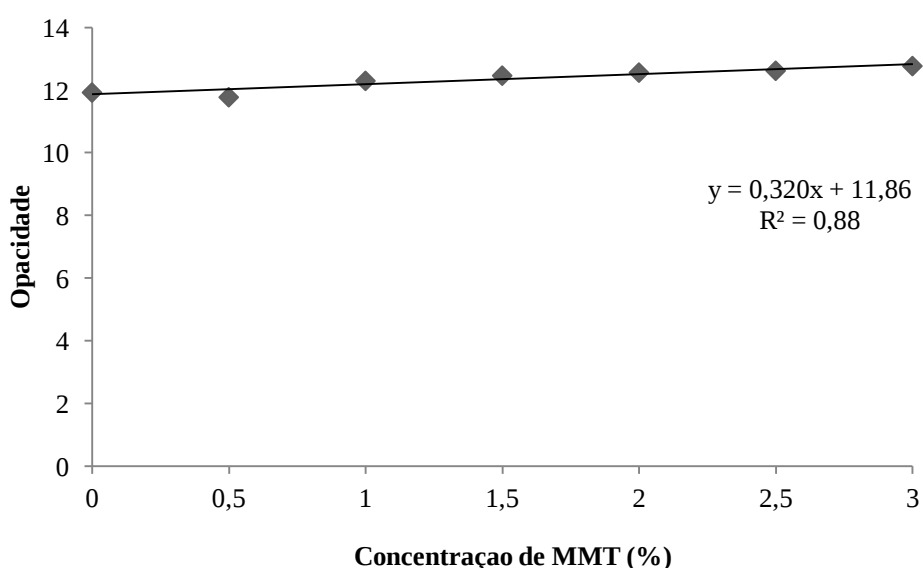


Figura 1. Opacidade dos filmes de polietileno de baixa densidade com incorporação de 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0% do nanocomposto Cloisite[®] 10A

3.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os parâmetros de Tensão, Módulo de Young e Elongação estão apresentados nas Figuras 2, 3 e 4, respectivamente.

A incorporação de 3% de argila em filmes de polietileno de baixa densidade provocou um decréscimo de aproximadamente 18% nos valores de tensão quando comparados com o controle. A tensão variou de 14,97 a 12,296 MPa, para os filmes com 0 e 3% de MMT, respectivamente. De modo geral, observa-se que a resistência oferecida pelos filmes quando submetidos à tração obedece a uma tendência linear decrescente com o aumento de concentração de argila.

Conforme exposto por estudos, a tendência de variações nos valores de tensão pode estar atribuída à quebra de partículas ou mesmo a um empacotamento gerado pelas camadas de argila (PAIVA; MORALES; GUIMARÃES, 2006). A resistência à tração diminuiu, provavelmente, pelo carregamento excessivo de MMT na preparação dos nanocompósitos, resultando em agregação de MMTs na cadeia formada (LIU; TU, 2011). A melhoria das propriedades mecânicas é reflexo da interação polímero-argila, sendo que, muitas vezes os efeitos sobre o módulo de elasticidade é muito maior do que os efeitos na resistência do material (ZHONG et al. 2007). Em alguns casos, pode-se observar flutuação em relação aos valores de resistência à tração (ZEHEMMEYER et al., 2012).

É discutido que, devido à baixa polaridade do polietileno e à dificuldade de inserção de suas longas cadeias nas galerias das argilas, estruturas intercaladas são mais facilmente encontradas em sistemas de produção de nanocompósitos por fusão. Deste modo, melhorias nas propriedades de tração são minimizadas (NIKKAAH et al., 2009).

Os resultados obtidos não corroboram com alguns estudos realizados, que afirmam melhorias nas propriedades mecânicas em filmes com baixos teores argila (inferiores a 3% p/p) (ARAÚJO et al., 2006; PEGORETTI; DORIGATO; PENATI, 2007).

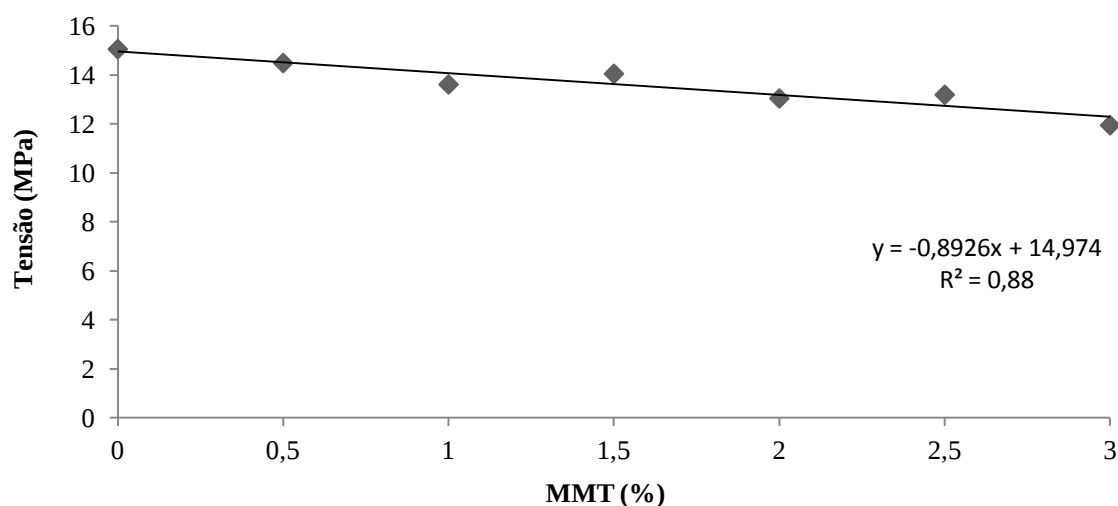


Figura 2. Valores de Tensão (MPa) dos filmes de polietileno de baixa densidade com incorporação de 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0% do nanocomposto Cloisite[®] 10A

Os valores de elongação dos tratamentos que sofreram incorporação de argila foram menores quando comparados com a matriz polimérica pura. A propriedade de elongação diminuiu linearmente com a incorporação de argila, sendo que, a adição de 3% de MMT resultou em diminuição de aproximadamente 21% na elongação dos filmes quando comparado ao filme controle.

De modo geral, à medida que a argila foi incorporada, a propriedade de extensão foi reduzida. Estudos afirmam que a adição de argila contribui para formação de fases poliméricas imobilizadas ou parcialmente imobilizadas, interferindo assim na movimentação das mesmas (PAIVA; MORALES; GUIMARÃES, 2006).

Os resultados obtidos corroboram com estudos realizados em que se revela uma redução na propriedade de alongamento em detrimento da adição de argila (HONG; RHIM, 2012; LIU; TU, 2011).

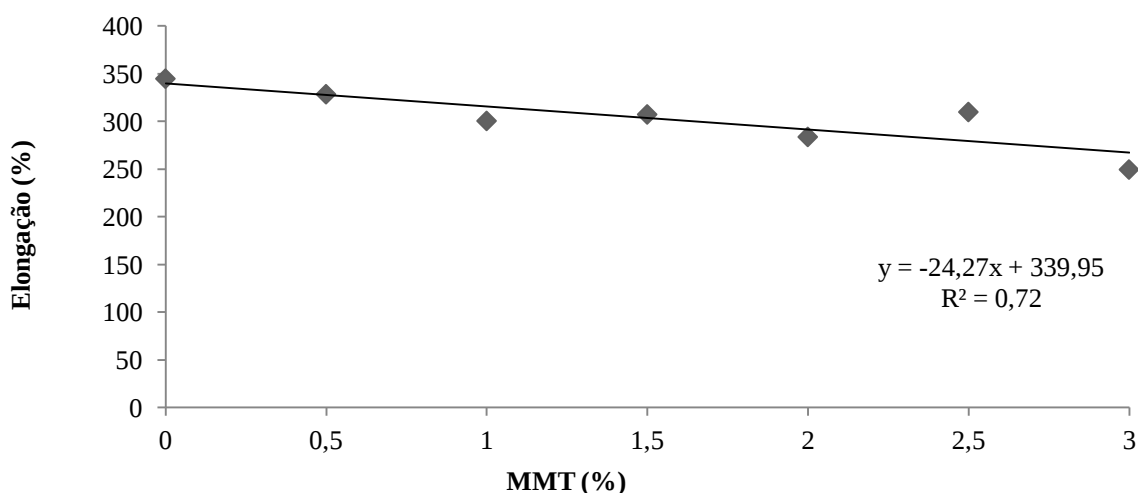


Figura 3. Valores de Elongação (%) dos filmes de polietileno de baixa densidade com incorporação de 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0% do nanocomposto Cloisite[®] 10A

Os valores de módulo de Young não apresentaram diferença estatística significativa ($p > 0,05$) entre os tratamentos. Portanto, a rigidez dos filmes não foi alterada após adição de argila. Estes resultados estão relacionados com as ligações fracas entre as moléculas, sendo que nesta região as reações de elongação e força máxima são reversíveis (MELITO e DAUBERT, 2010).

Com a adição de argila, esperava-se que os valores para módulo de elasticidade aumentassem (DESHMANEA; YUANA; MISRA, 2007; GHASEMI et al.; 2012; ZHONG, 2007), entretanto, a não interferência no aumento da rigidez dos filmes com adição de nanocomposto corroboram com estudos em que o módulo de Young permanece inalterado (MORALES; CRUZ; PERES, 2010; ZEHETMEYER et al.; 2012).

3.3 BARREIRA A GASES

A análise de barreira à CO_2 dos filmes incorporados com Cloisite[®] 10A é apresentada na Figura 4. A taxa de permeabilidade aumentou com o aumento da concentração do nano composto, mostrando que a nano partícula não funcionou como barreira à passagem do gás.

O aumento na permeabilidade de dióxido de carbono no filme incorporado com 3% de argila, em comparação ao PEBD controle, foi em torno de 15%, indicando que as nano partículas de argila proporcionaram permeação do gás através da matriz polimérica.

A propriedade de barreira relaciona-se diretamente com o grau de esfoliação da argila na matriz polimérica. Quanto maior a extensão da intercalação da argila organofílica, menor é a permeabilidade e maior é o impedimento da passagem dos gases (FROUNCHI et al., 2006). Quando a esfoliação não é adequada, formam-se estruturas aglomeradas que possibilitam uma maior facilidade de permeação de moléculas gasosas e vapores.

As propriedades de barreira tendem a não serem eficientes quando a carga da argila é superior a 5% em peso (ZHONG et al.; 2007).

Estudos revelam que um dos principais fatores que se relaciona com o fluxo de vapor e gases através da membrana polimérica, em que não se obtém fissuras, é a difusão molecular. Neste caso, devido às oscilações entre os segmentos do polímero, existe um espaço vazio que permite a permeação das moléculas (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Desta forma, os resultados obtidos no presente estudo divergem dos apresentados em estudos onde a adição de argila funcionou como um obstáculo físico para retardar ou diminuir o fluxo de difusão de gás através do filme formado (GOLEBIEWSKI et al., 2008; MORALES et al., 2010; ZEHETMEYER et al., 2012; ZHONG et al., 2007).

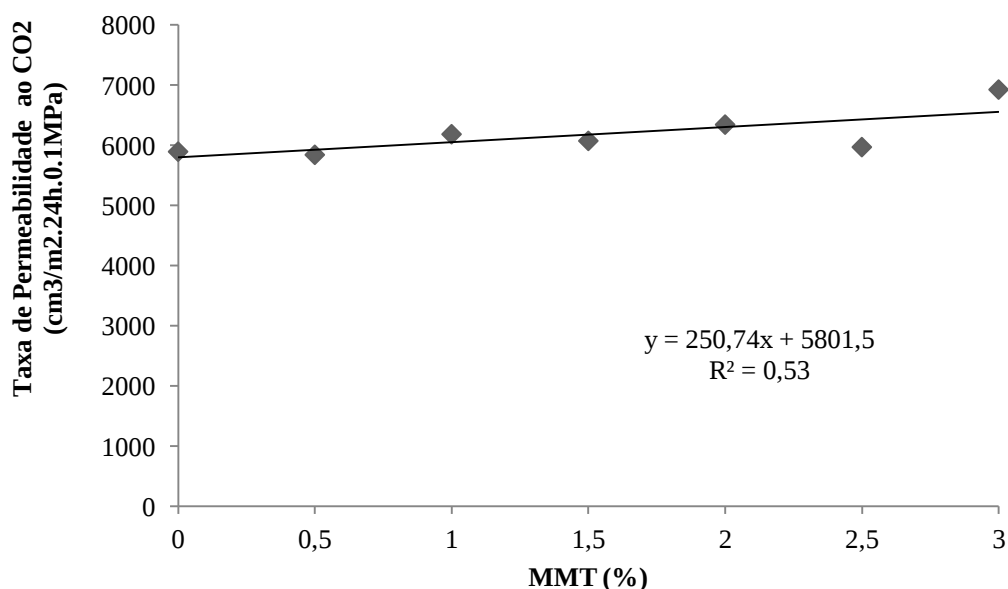


Figura 4. Valores de permeabilidade a CO₂ dos filmes de polietileno de baixa densidade com incorporação de 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0% do nanocomposto Cloisite[®] 10A

3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 5 mostra os valores de picos de ângulos obtidos para difração de raios-X dos tratamentos utilizados, bem como para argila Cloisite[®] 10A. Os picos concentram-se na região de 4 à 5°. Os valores de 2θ e do espaçamento basal são também resumidos na Tabela 1.

A montmorilonita Cloisite[®] 10A apresentou um pico a 4,6599° que corresponde ao espaçamento basal de 17,811Å do plano difratográfico 001. Com a extrusão da mistura de argila e polietileno, o pico não sofreu um deslocamento para valores significativamente inferiores ao da argila e o espaçamento basal também se manteve próximo à 17Å. Com o aumento das concentrações de argila houve um aumento das intensidades dos picos. Já com filme controle não foram observados picos e curvas, ressaltando assim a ausência de nano compostos.

A redução da intensidade do pico, bem como do ângulo, implica na apresentação de uma melhor dispersão de nanopartículas na matriz. Sendo que, quanto mais larga é a abertura do pico, maior é o grau de esfoliação (KHALILI, S.; MASOOMI, M.; BAGHERI, 2013).

Os resultados revelam que não foi observado um processo de intercalação satisfatório entre PEBD e a argila Cloisite[®] 10A. Pode-se constatar também que, com o aumento de argila, o processo de intercalação manteve-se praticamente constante em todas as concentrações desenvolvidas, havendo assim, formação de microcompósitos similares. Deste modo, durante o processo de extrusão, formaram-se tactóides e aglomerados de argila que contribuíram para minimização das propriedades mecânicas dos filmes, conforme também observado pela análise de tensão.

Os espectros de raios X nem sempre apresentam uma mudança considerável quando se aumenta o teor de argila em até 10% em peso. Observa-se um pequeno efeito sobre a intercalação e independência do espaçamento basal das argilas quando se trabalha nesta faixa de incorporação de nanocompostos (ZHONG, 2007; FORNES, 2001).

O aumento do espaçamento basal (d_{001}) de filmes adicionados de argila e a diminuição dos valores de picos d_{001} indicam penetração das cadeias do PE entre as camadas de argila e sugerindo formação de nanocompósitos (MORELLI; FILHO, 2010; ZHOU et al., 2012, ZHONG, 2007). De modo geral, o desaparecimento de picos de difração indica esfoliação possível das plaquetas de argila, sendo que, um alargamento do pico é considerado o resultado de uma esfoliação parcial (ZHONG, 2007).

Alguns estudos revelam que não houve formação de nanocompósitos, ao passo que os valores do plano d_{001} de argilas organofilizadas permaneceram praticamente inalterados, quando comparados com os picos obtidos das argilas inseridas em matrizes poliméricas (SILVA, 2011). Para que se obtenha uma dispersão nanométrica de silicatos em matrizes poliméricas, é necessário que haja presença de fortes interações entre a argila e as cadeias poliméricas (SÁNCHEZ-SOLÍS, 2004). A elevada hidrofobicidade dos polietilenos reduz a compatibilidade da argila com as cadeias poliméricas, deste modo, para que haja mais compatibilidade entre ambos é necessário que se utilize uma argila hidrofóbica (HONG; RHIM, 2012).

Tabela 1. Valores de 2θ e espaçamento basal para a amostra de Cloisite® 10A e filmes de polietileno de baixa densidade com incorporação de 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0% do nanocomposto Cloisite® 10A

Amostra	2θ (graus)	Espaçamento basal (Å)
Argila Cloisite® 10A	4,6599	17,811
PE 0	0	0
PE 0,5	4,8129	17,245
PE 1	4,8501	17,113
PE 1,5	4,798	17,299
PE 2	4,7181	17,592
PE 2,5	4,8166	17,232
PE 3	4,7224	17,56

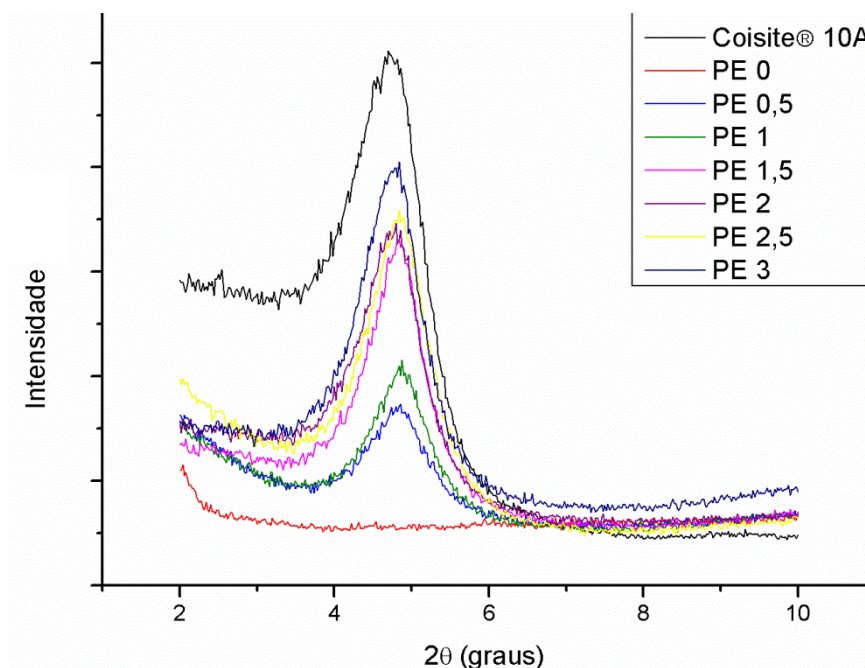


Figura 5. Difração de raio X para a amostra de Cloisite® 10A e filmes de polietileno de baixa densidade com incorporação de 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0% do nanocomposto Cloisite® 10A

4 CONCLUSÃO

Diante do exposto, conclui-se que a incorporação de argila em filmes de polietileno de baixa densidade aumenta a opacidade, reduz a resistência à tração e à elongação. A rigidez do filme não se altera com a adição de MMT nas concentrações avaliadas. A permeabilidade a CO₂ aumentou e a intercalação entre PEBD e argila Cloisite[®] 10A não foi satisfatória.

REFERÊNCIAS

- AKBARI Z, GHOMASHCHI T, AROUJALIAN A. Nano Micro Technologies in the Food Health Food Industries. In: Potential of nanotechnology for food packaging industry. 2006, Amsterdam. **Anais**. Amsterdam: Institute of Nanotechnology, 2006.
- ARAÚJO, E.M.; MELO, T. J. A.; OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, H. L. D.; ARAÚJO, K. D. R.; BARBOSA, R. Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matrizes Poliméricas de Polietileno e Nylon6. Parte 1: Comportamento Mecânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos. v. 16, n. 1, p. 38-45, 2006.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D1434-82**: Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting. Philadelphia, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D618-08**: Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing. Philadelphia, 2008.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 882 – 10**: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Philadelphia, 2009.
- CHAUDHRY, Q.; SCOTTER, M.; BLACKBURN, J.; ROSS, B.; BOXALL, A.; CASTLE, L.; AITKEN, R.; WATKINS, R. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. **Food Additives and Contaminants**, Abingdon. v.25, n. 3, p. 241-258, 2008.
- DESHMANEA, C.; YUANA, Q.; MISRA, R.D.K. High strength–toughness combination of melt intercalated nanoclay-reinforced thermoplastic olefins. **Materials Science and Engineering A**, Lausanne. v. 460–461, p. 277–287, 2007.
- FORNES, T.D.; YOON, P.J.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, London. v. 42, n. 25, p. 9929-9940, 2001.
- FROUNCHI, M.; DADBIN, S.; SALEHPOUR, Z.; NOFERESTI, M. Gas barrier properties of PP/EPDM blend nanocomposites. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam. v. 282, n. 1-2, p.142-148, 2006.
- GHASEMI, H.; CARREAU, P.J.; KAMAL, M.R.; TABATABAEI, S.H. Properties of PET/Clay Nanocomposite Films. **Polymer Engineering and Science**, Stanford. v. 52, n. 2, p. 420–430, 2012.
- GOLEBIEWSKI, J.; ROZANSKI, A.; DZWONKOWSKI, J.; GALESKI, A. Low density polyethylene–montmorillonite nanocomposites for film blowing. **European Polymer Journal**, v.44, n. , p. 270–286, 2008.
- HONG, S. I.; RHIM, J.W. Preparation and properties of melt-intercalated linear low density polyethylene/clay nanocomposite films prepared by blow extrusion. **LWT - Food Science and Technology**, London. v. 48, n. 1, p. 43–51, 2012.

KHALILI, S.; MASOOMI, M.; BAGHERI, R. The effect of organo-modified montmorillonite on mechanical and barrier properties of linear low-density polyethylene/low-density polyethylene blend films. **Journal of plastic film & sheeting**, Londres. v. 29, n. 1, p. 39-55, 2013.

LIU, S.P.; TU, L.C. Studies on mechanical properties of dispersing intercalated silane montmorillonite in low density polyethylene matrix. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, Nova Iorque. v. 38, n.7, p.879–886, 2011.

LUDUENA, L. N.; ALVAREZ, V. A.; VASQUEZ, A. Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites. **Materials Science and Engineering: A**, Lausanne. v. 460-461, p. 121-129, 2007.

MALI, S; GROSSMANN; M. V.E.; YAMASHITA, F. Starch films: production, properties and potential of utilization. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina. v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010.

MELITO, H. S.; DAUBERT, C. R. Rheological innovations for characterizing food material properties, **Annual Reviews of Food Science and Technology**, Palo Alto, v. 2, p. 79-153, 2011.

MORALES, A.R.; CRUZ, C.V. M.; PERES, L. Nanocompósitos de PEAD/PEBDL - Avaliação da Esfoliação da Argila Organofílica Pela Aplicação do Modelo de Nielsen e das Propriedades Mecânicas, Ópticas e Permeabilidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos. v. 20, n. 1, p. 39-45, 2010.

MORELLI, F. C.; FILHO, A. R. Nanocompósitos de Polipropileno e Argila Organofílica: Difração de Raio X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Permeação ao Vapor D'água. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos. v. 20, n. 2, p. 121-125, 2010.

NIKKAAH, S. J.; RAMAZANI, S. A. A.; BANIASADI, H.; TAVAKOLZADEH, F. Investigation of properties of polyethylene/clay nanocomposites prepared by new in situ Ziegler-Natta catalyst. **Materials & Design**, Surrey. v. 30, n. 7, p. 2309–2315, 2009.

OLIVEIRA, L.M.; ALVES, R.M.V.; SARANTOPOULOS, C.I.G.L.; PADULA, M.; GARCIA, E. E. C.; COLTRO, L. Ensaios para avaliação de embalagens plásticas flexíveis. Campinas: **Centro de Tecnologia de embalagens – CETEA**. 219p. 1996.

OSMAN, M. A.; PLOETZE, M.; SUTER, U. W. Surface treatment of clay minerals - thermal stability, basal-plane spacing and surface coverage. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge. v. 13, p. 2359-2366, 2003.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos. v. 16, n.2, p.136-140, 2006.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, São Paulo. v. 54, n. 330, p. 213-226, 2008.

PEGORETTI, A.; DORIGATO, A.; PENATI, A. Tensile mechanical response of polyethylene – clay nanocomposites. **Express Polymer Letters**, Budapest. v.1, n.3, p. 123–131, 2007.

PAUL, M. A.; ALEXANDRE, M.; DEGEE, P.; HENRIST, C.; RULMONT, A.; DUBOIS, P. New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) and organomodified montmorillonites: thermal and morphological study. **Polymer**, v. 44, n. 2, p. 443–450, 2003.

SANGUANSRI, P.; AUGUSTIN, M.A. Nanoscale materials developments - a food industry perspective. **Trends Food Science and Technology**, Cambridge. v. 17, n.10, p. 547–556, 2006.

SÁNCHEZ-SOLÍS, A.; ROMERO-IBARRA, I.; ESTRADA, M. R.; CELDERAS, F.; MANERO, O. Mechanical and rheological studies on polyethylene terephthalate-montmorillonite nanocomposites. **Polymer Engineering Science**, Stanford. v. 44, n. 6, p.1094, 2004.

SILVA, S.M. L.; LEITE, I. F.; MALTA, O. L.; RAPOSO, C. M. O.; CANEDO, L. E.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M.L. Efeito de Diferentes Tipos de Argilas e Modificadores Orgânicos na Morfologia e Propriedades Térmicas dos Nanocompósitos de PET. **Polímeros, São Carlos**. v. 21, n. 3, p. 195-203, 2011.

SILVESTRE, C.; DURACCIO, D.; CIMMINO, S. Food packaging based on polymer nanomaterials. **Progress in Polymer Science**, Elmsford. v. 36, n. 12, p. 1766–1782, 2011.

ZEHETMEYER, G.; SOARES, R. M. D.; BRANDELLI, A.; MAULER, R. S.; OLIVEIRA, R. V. B. Evaluation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites as food packaging material. **Polymer Bulletin**, Berlin. v. 68, n.8 , p. 2199–2217, 2012.

ZHONG,Y.; JANES, D.; ZHENG, Y.; HETZER, M.; KEE, D. Mechanical and Oxygen Barrier Properties of Organoclay-Polyethylene Nanocomposite Films. **Polymer Engineering and Science**, Stanford. v. 47, n. 7, p. 1101–1107, 2007.

ZHOU, B.; LIU, Y. L.; XU, J.T.; FAN, Z. Q. Effect of Montmorillonite on Orientation of Drawn Polypropylene Films. *Journal of Applied Polymer Science*, **Nova Iorque**. v. 123, p. 3321–3330, 2012.

ARTIGO 2. CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD) INCORPORADOS COM ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO

RESUMO

Os filmes de polietileno de baixa densidade incorporados com óleo essencial de orégano foram produzidos com o auxílio de uma extrusora modular mono rosca. Foram adicionadas seis concentrações distintas de agente antimicrobiano (1, 2, 3, 4, 5 e 6% p/p) e os filmes caracterizados quanto sua atividade antimicrobiana através do teste de difusão em ágar. Foram avaliadas as propriedades ópticas (L^* , a^* , b^* , opacidade, hue e croma), mecânicas (Tensão, alongação e módulo Young) e de barreira (gás CO_2). Como resultado, constatou-se que o filme controle apresentou-se com maiores valores de luminosidade, comparado aos demais. Entretanto, a opacidade dos filmes não diferiu estatisticamente (5% de probabilidade). Já a saturação teve uma tendência a transformação em cores mais vívidas, enquanto a tonalidade tendeu a decrescer, em sentido a cor amarela. Para as propriedades mecânicas, a alongação não diferiu significativamente ($p < 0,05$), o módulo de Young decresceu e a tensão aumentou. A permeabilidade a CO_2 decresceu e não houve formação de halo de inibição ao redor dos filmes.

Palavras-chave: antimicrobiano, óleo essencial, polietileno de baixa densidade

ARTICLE 2. CHARACTERIZATION OF FILMS OF LOW DENSITY POLYETHYLENE (LDPE) INCORPORATED WITH OREGANO ESSENTIAL OIL

ABSTRACT

Low density polyethylene's film incorporated with the essential oil of oregano were produced with a modular mono screw extruder. There were added six different concentrations of antimicrobial agent (1, 2, 3, 4, 5 and 6% w/w) and films were characterized as their antimicrobial activity through the agar diffusion test. We evaluated the optical properties (L^* , a^* , b^* , opacity, hue and chroma), mechanical (tension, elongation and modulus Young) and gas barrier (CO_2). As a result, it was found that the control film had higher luminosity, compared to the others. However, the opacity of the films did not differ statistically (5% probability). Already saturation had a tendency to be more vivid colors, while the tone tended to decrease in the yellow color sense. For the mechanical properties, elongation did not differ significantly ($p < 0.05$), Young's modulus decreased and tension increased. The CO_2 permeability decreased and there was no formation of inhibition halos around the films.

Keywords: antimicrobial essential oil, low density polyethylene

1 INTRODUÇÃO

Estudos sobre as atividades antimicrobianas de óleos essenciais têm sido relatados com intuito de minimizar os estragos provocados pelo crescimento indesejado de micro-organismos (BOUZIDI et al., 2013; MURIEL-GALET et al., 2013; SAEED; TARIQ, 2009; TURGIS; VU; PIRES et al., 2013).

Dentre tantos óleos essenciais, destaca-se o óleo de orégano, em que o carvacrol, seu componente majoritário, é de extrema importância pois possui potencial antimicrobiano e pode atuar como conservante de alimentos (VELDHUIZEN; CREUTZBERG; BURT; HAAGSMAN, 2007).

A ação das substâncias antimicrobianas do óleo essencial de orégano é geralmente atribuída a danos causados na estrutura e funções das propriedades da membrana citoplasmáticas dos micro-organismos. O carvacrol atua diretamente na degradação da camada fosfolipídica, gerando uma perda de sua estrutura e consequente extravasamento de material celular, causando lise e morte da célula (LAMBERT; SKANDAMIS; COOTE; NYCHAS, 2001; ULTEE; BENNIK; MOEZELAAR, 2002). O uso de antimicrobianos é capaz de estender a fase lag, sendo que a relação entre eles é diretamente proporcional, quanto maior a concentração do antimicrobiano maior será o período de latência (NOBILE et al., 2009).

O uso de agentes antimicrobianos empregados diretamente em embalagens diminui o uso de aditivos químicos adicionados diretamente nos produtos. Assim, consequentemente, atende às exigências dos consumidores que preferem produtos mais saudáveis, isentos de adição de conservantes e demais produtos usados para este fim (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2004).

Filmes ativos de polietileno de baixa densidade incorporados com óleo essencial são geralmente produzidos por dois diferentes métodos de processamento, sem que haja comprometimento da atividade antimicrobiana. O método ionizante é caracterizado pela incorporação do óleo após uma ionização elétrica provocada no filme. Já no método de extrusão, a mistura da resina e do óleo é realizada diretamente na extrusora. Dentre os dois tratamentos, o método de extrusão apresenta uma melhor atividade antimicrobiana, devido uma melhor incorporação dos compostos ativos na matriz polimérica (SOLANO; GANTE, 2012).

Com a incorporação de agentes em embalagens plásticas, muitas vezes suas características são alteradas, o que gera necessidade de estudo do novo material desenvolvido (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2004). No caso de óleos essenciais, eles agem como plastificantes, aumentando o alongamento (HOSSEINI; RAZAVI; MOUSAVI, 2009) e a permeabilidade a gases e diminuindo a resistência e o módulo de elasticidade (RAMOS; JIMENEZ; PELTZER; GARRIGÓS, 2012; PERSICO et al., 2009).

Logo, neste trabalho objetivou-se avaliar o potencial antimicrobiano de filmes de polietileno de baixa densidade, incorporados com óleo essencial de orégano, bem como suas propriedades ópticas, mecânicas e de barreira.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A resina para a produção dos filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) foi cedida pela empresa Braskem S.A. e o óleo essencial de orégano (Anexo 1) foi adquirido através da empresa Ferquima Ind. e Com. Ltda. Os ensaios foram realizados nos laboratórios do Setor de Engenharia de Alimentos da Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Goiás, na cidade de Goiânia.

Os filmes foram padronizados com espessura entre 95 e 105 μm . A produção foi realizada com a extrusora modular mono rosca, modelo AX 16 :26 AX Plásticos. A rotação da rosca foi de 25rpm e o perfil de temperatura nas zonas de aquecimento foi de 170, 180 e 180 °C. Foram produzidos sete tratamentos, sendo filme de PEBD controle (sem adição de óleo) e filmes com seis concentrações de óleo essencial (1, 2, 3, 4, 5 e 6%), (p/p).

2.1 COR E OPACIDADE

Com o auxílio do colorímetro (Hunterlab CollorQUEST) e do programa Universal Software Version 3,6, determinou-se a cor e a opacidade dos filmes. Foram coletados os parâmetros L^* (luminosidade), a^* (variação de cor do verde ao vermelho), b^* (variação de cor do azul ao amarelo) e, para determinação de Croma (intensidade de cor - C) e ângulo Hue (tonalidade de cor - H) foram utilizadas as Equações 1 e 2, respectivamente.

$$C = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (\text{Equação 1})$$

$$H = \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \quad (\text{Equação 2})$$

A opacidade foi calculada aplicando-se a Equação 3.

$$Op = \frac{Opn}{Opb} \times 100\% \quad (\text{Equação 3})$$

onde:

Op = opacidade do filme (%),

Opn = opacidade do filme sobreposto a um fundo negro,

Opb = opacidade do filme sobreposto a um fundo branco.

2.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Para as propriedades mecânicas, os corpos de prova foram previamente cortados em dimensões de 5cmx2cm, com auxílio de lâmina de bisturi. Posteriormente foram condicionados em umidade relativa de $50\% \pm 5\%$ e temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 48 horas, conforme a norma ASTM D618-08 (2008). Com auxílio da máquina universal de testes mecânicos (INSTRON Série 3367, Grove City, EUA), os filmes foram submetidos à tração, com velocidade de 500mm/min e obtidos os valores para tensão (MPa), elongação (%) e módulo de elasticidade (MPa), conforme ASTM D882-10 (2010).

2.3 BARREIRA A GASES

O teste de barreira a gases foi realizado segundo a norma ASTM D1434 – 82 (2009). Os corpos de prova foram cortados e condicionados em temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ em dessecador com substância desidratante por no mínimo 48 horas. Em seguida, foram submetidos à análise de permeabilidade a gás carbônico (CO_2) em equipamento Perme Vac 1 (Labthink).

2.4 ANÁLISE MICROBIOLÓGICA

A atividade antimicrobiana sobre *Salmonella choleraesuis* (ATCC 10708) foi testada baseando-se no método de disco-difusão em ágar, segundo o *National Commitee for Clinical Laboratory Standards* (NCCLS, 2003). Os filmes foram cortados em formato circular de 1cm de diâmetro e colocados sob luz ultra-violeta por 15 minutos. Posteriormente, foram dispostos em placas contendo ágar Mueller-Hinton (Merk), previamente inoculado com 0,1 mL de culturas bacterianas padronizadas (10^6 UFC/mL) com escala McFarland. Em seguida, as placas foram incubadas a 35°C durante 48 horas. Para avaliar a atividade sobre *Aspergillus niger* (ATCC 16404), o micro-organismo foi inoculado em placas com ágar batata dextrose

(Acumedia) acidificado, incubadas por 5 dias a 25°C (BOTRE et al., 2010). O crescimento dos micro-organismos sob a área de contato com a superfície do filme foi examinado visualmente.

2.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com dez repetições e dez replicatas. Os dados referentes aos tratamentos foram submetidos à análise de regressão utilizando-se o programa Statistica 7.0 (STATSOFT, 2004).

Para a análise de cor, foi realizada a Análise de Variância (ANOVA) e as diferenças entre os tratamentos avaliadas pelo teste de médias de Tukey, a 5% de probabilidade.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 COR E OPACIDADE

Os valores de L*, a*, b* e opacidade estão apresentados na Tabela 1.

A coordenada L* expressa a quantidade de luz oriunda da reflexão de uma determinada cor, ou seja, o brilho de um objeto, tendo como parâmetros extremos o preto e o branco, em valores que variam de 0 a 100, respectivamente (KONICA MINOLTA, 1998). O filme controle apresentou valor de luminosidade maior que os demais tratamentos em que houve incorporação de óleo essencial de orégano, apresentando-se com maior brilho. A incorporação de óleo essencial provocou redução do brilho nos filmes até a concentração de 2% , a partir daí, a adição do óleo essencial ao filme não foi observada diferença estatística da variável L*, nas concentrações avaliadas.

Os valores de a*, que indicam cromaticidade verde-vermelha, não sofreram alterações significativas pela adição de óleo essencial. Por serem observados valores negativos, sugerem tendência ao verde. Entretanto, os valores de b*, que indicam cromaticidade azul-amarela distinguiram-se significativamente entre a maioria dos tratamentos, tendendo ao amarelo com o acréscimo da concentração de óleo essencial no filme.

Tabela 1. Parâmetros de cor (L*, a* e b*) e opacidade dos filmes de polietileno de baixa densidade incorporados com óleo essencial de orégano

Filme	L*	a*	b*	Opacidade
Controle	91,18 ± 0,10 ^a	-0,87 ± 0,01 ^a	0,46 ± 0,02 ^d	12,33 ± 0,45 ^a
Filme 1	90,89 ± 0,13 ^b	-0,87 ± 0,01 ^a	0,59 ± 0,04 ^c	12,08 ± 0,47 ^a
Filme 2	90,65 ± 0,31 ^{bc}	-0,88 ± 0,01 ^a	0,69 ± 0,03 ^b	12,17 ± 0,40 ^a
Filme 3	90,13 ± 0,26 ^c	-0,88 ± 0,08 ^a	0,79 ± 0,10 ^b	12,48 ± 0,30 ^a
Filme 4	90,28 ± 0,22 ^c	-0,88 ± 0,03 ^a	0,92 ± 0,10 ^a	12,36 ± 0,45 ^a
Filme 5	89,72 ± 0,49 ^c	-0,89 ± 0,05 ^a	1,08 ± 0,14 ^a	11,18 ± 1,01 ^a
Filme 6	90,13 ± 0,35 ^c	-0,87 ± 0,04 ^a	1,07 ± 0,10 ^a	12,46 ± 0,60 ^a

Letras minúsculas diferentes são determinadas por diferenças entre as concentrações de óleo essencial de orégano (p<0,05)

Observou-se que com o aumento da concentração de óleo essencial de orégano não houve diferença estatística entre os tratamentos (p<0,05) para os valores de opacidade, mesmo

quando comparados ao filme controle. Portanto, o aumento da concentração de óleo essencial não alterou a transparência dos filmes.

A opacidade dos filmes está associada a diversos fatores, dentre eles, a concentração de lipídios (LIPORACCI, 2005). Taqi et al. (2011) incorporaram óleo de azeitona e ácido oleico em filmes de albumina e observaram que a opacidade dos filmes tinha uma relação proporcional a quantidade lipídeos. Em contrapartida, a incorporação de óleos de citronela, coentro, estragão e tomilho não afetou significativamente a opacidade de filmes a base de proteína de pescado (PIRES, 2013).

As variáveis L^* , a^* , b^* são geralmente de difícil entendimento ao serem avaliadas de forma segregada porque são independentes entre si. Por isso, as coordenadas Croma e Hue são rotineiramente utilizadas para facilitar o entendimento dos resultados, visto que são medidas que derivam das variáveis a^* e b^* (GONNET, 1998; HUTCHINGS, 2002 apud PINHEIRO, 2009).

Ângulo de tonalidade ou matiz (H) é tem início no eixo $+a^*$, e é expressa em graus. Sendo que, 0° seria $+a^*$ (vermelho), 90° seria $+b^*$ (amarelo), 180° seria $-a^*$ (verde) e 270° seria $-b^*$ (azul). Já o croma, ou saturação (C^*) define a intensidade de cor, sendo que os valores próximos a zero são indicativos de cores neutras (cinza) e valores ao redor de 60 indicam cores vívidas e intensas (KONICA MINOLTA, 1998).

A tonalidade decresceu com a incorporação de óleo essencial de orégano nos filmes. Os valores variaram de 150,5 à 126,6 para o filme controle e com 6% de óleo essencial, respectivamente. Essa variação total corresponde a uma diminuição de aproximadamente 16%. Assim, o filme de polietileno de baixa densidade apresenta uma tonalidade entre o verde e o amarelo, tendendo ao amarelo com acréscimo de óleo essencial.

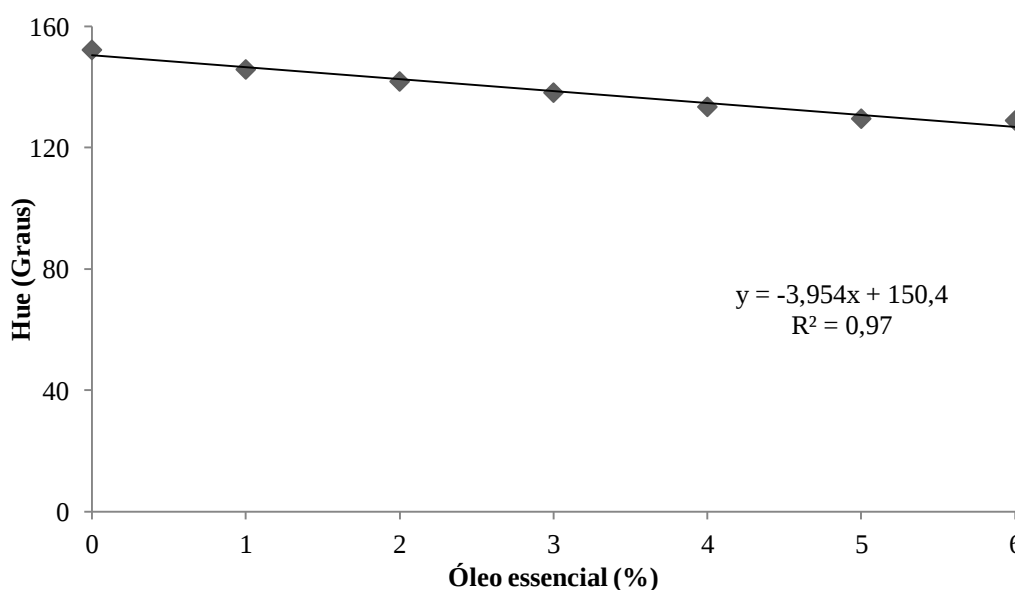


Figura 1. Efeito da incorporação de óleo essencial de orégano em filmes de polietileno de baixa densidade sobre a tonalidade

O aumento da concentração de óleo essencial nos filmes provocou acréscimo nos valores de saturação de cor, mostrando crescente tendência ao surgimento de cores mais nítidas e vívidas. Os valores variaram de 0,980 à 1,412 para o filme controle e com 6% de óleo essencial, respectivamente, havendo uma variação considerável de 44,08%. Entretanto, os valores de C* permanecem próximos de zero, o que indica uma saturação baixa, ou seja, pouco perceptível (MENDONÇA; JACOMINO; MELHEM; KLUGE, 2003).

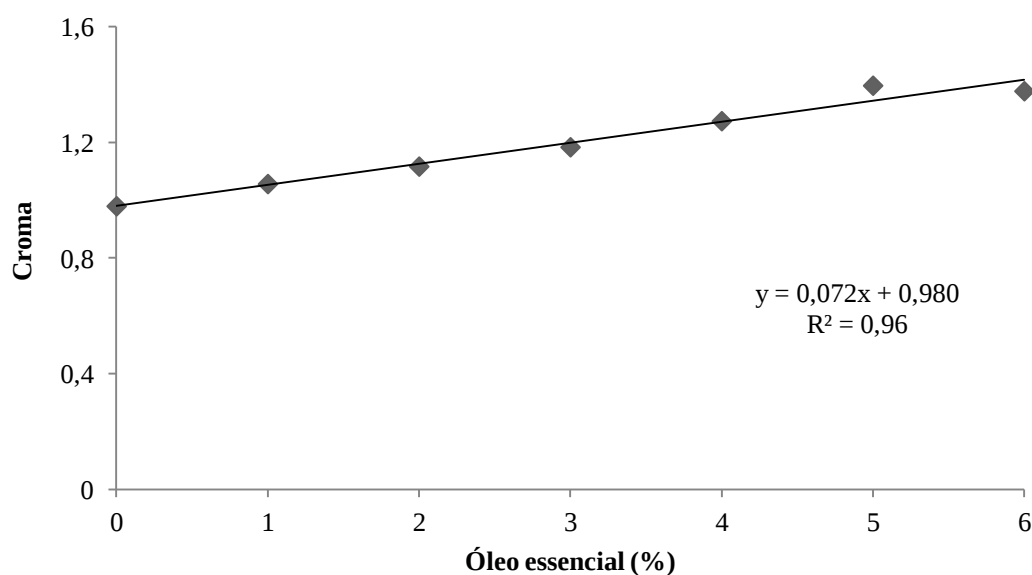


Figura 2. Efeito da incorporação de óleo essencial de orégano em filmes de polietileno de baixa densidade sobre a saturação

3.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Para a propriedade de alongação não observou-se diferença significativa entre os tratamentos ($p < 0,05$), com valores médios que variaram de 311,4 a 348,2%. Portanto, os tratamentos utilizados apresentaram o mesmo padrão de alongação.

No entanto, alguns estudos indicam que a adição de óleo essencial provoca uma ação plastificante na matriz polimérica o que resulta na modificação de algumas propriedades mecânicas dos filmes. Nesse sentido, nota-se o aumento da alongação, bem como aumento da ductilidade (PELISSARI; GROSSMANN; YAMASHITA; PINEDA, 2009; PERSICO et al., 2009; RAMOS; JIMENEZ; PELTZER; GARRIGÓS, 2012) pois permite que o material estire-se mais e seja passível de ser submetido a grande deformação antes de romper.

Entretanto, entende-se que a incorporação de óleo essencial nem sempre age com efeito plastificante, ao passo que pode provocar um aumento de forças intermoleculares e reduzir a mobilidade das cadeias diminuindo a propriedade de alongação. Neste sentido, a adição de óleo de limão e flavorizante reduziu o alongamento de filmes de polietileno no tempo zero, demonstrando o efeito não plastificante (DIAS et al., 2013).

Já o Módulo de Young sofreu uma tendência linear decrescente, variando de 118,2 a 93,816 para o filme controle e com 6% de óleo essencial, respectivamente. Essa diferença corresponde à redução de aproximadamente 20% na deformação elástica, resultante da aplicação da tensão. Ou seja, à medida que o óleo essencial de orégano foi incorporado, os filmes tornaram-se menos rígidos.

A incorporação de óleo essencial de orégano em isolato protéico de soro e sorbitol causou decréscimo nos valores de módulo de elasticidade (ZINOVIADOU; KOUTSOUMANIS; BILIADERIS, 2009). Do mesmo modo, a incorporação de carvacrol e timol em filmes de polipropileno também diminuiu o módulo de Young (RAMOS; JIMENEZ; PELTZER; GARRIGÓS, 2012), bem como a adição de óleo de orégano em filmes de amido de mandioca (PELISSARI; GROSSMANN; YAMASHITA; PINEDA, 2009).

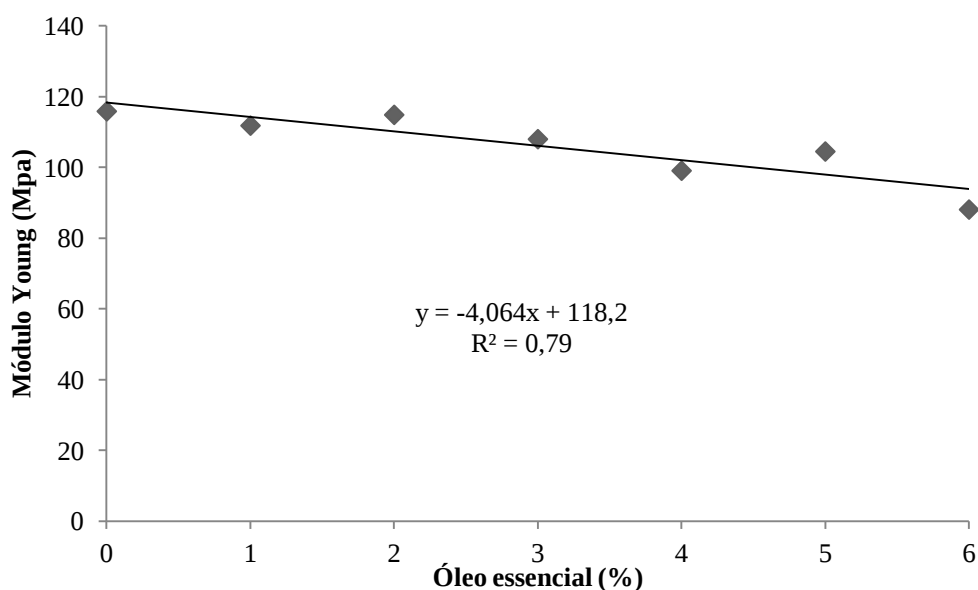


Figura 3. Valores de Módulo de Young (MPa) dos filmes de polietileno de baixa densidade incorporados com 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6% de óleo essencial de orégano

Os valores de tensão máxima tiveram uma variação crescente de 16,28% com o aumento do óleo essencial ao PEBD, apresentando maior resistência à tração. Alguns estudos revelam que essa incorporação tende a aumentar os valores de tensão máxima, quando ocorre uma interação entre as cadeias poliméricas e os componentes presentes no óleo, transformando o filme em uma estrutura com maior capacidade de acomodar a tensão ao reduzir a mobilidade da matriz (OJAGH, 2010; KECHICHIAN, 2010).

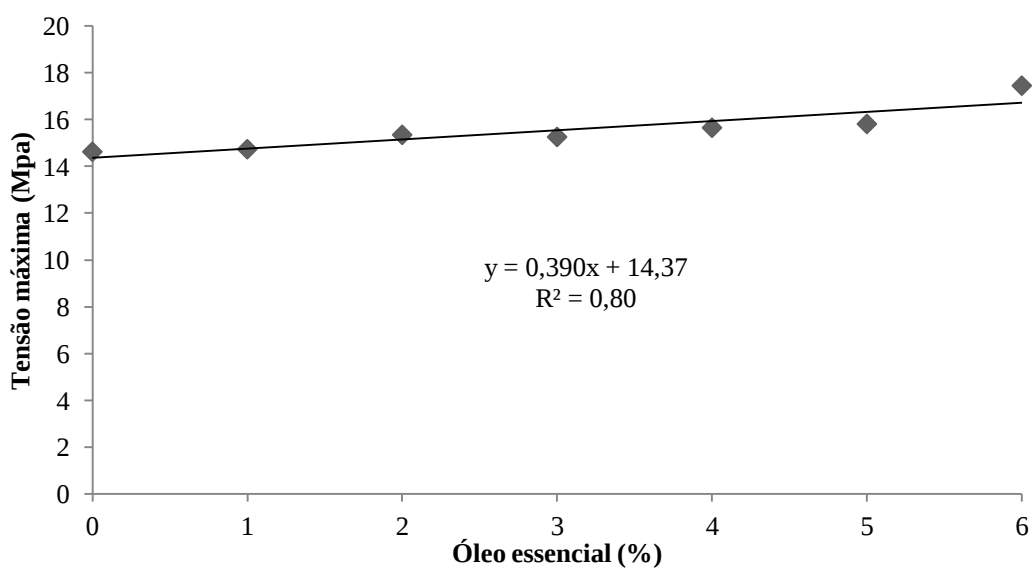


Figura 4. Valores Tensão Máxima (MPa) dos filmes de polietileno de baixa densidade incorporados com 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6% de óleo essencial de orégano

Apesar do conhecido efeito plastificante gerado pela presença dos óleos, pode-se não obter as mesmas alterações nas propriedades mecânicas. A incorporação de óleo essencial de tomilho, cravo e canela em filmes de quitosana obteve resultados distintos. Nesse sentido, para os filmes incorporados com cravo e tomilho, a tensão de tração diminuiu devido à dissolução da película da rede e o alongamento aumentou com o acréscimo do teor de umidade dos referidos filmes. Para filmes com canela, o efeito foi oposto devido ao arranjo mais compacto entre as camadas de óleo de canela e a quitosana. Assim, as propriedades são reflexo das interações entre o antimicrobiano e a matriz polimérica (HOSSEINI; RAZAVI; MOUSAVI, 2009).

3.3 BARREIRA A GASES

Os resultados da análise de permeabilidade a dióxido de carbono (CO_2) estão apresentados na Figura 5. Com o acréscimo de óleo essencial nos filmes de polietileno, observou-se tendência de decréscimo da permeabilidade ao CO_2 . Foram obtidos valores de 7172,9 à 5904,9 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot 0,1\text{MPa}$ respectivamente para o filme controle e 6% de óleo essencial, correspondendo a uma redução de 17,68%.

A permeabilidade de um filme está geralmente associada a inúmeros fatores. Dentre eles, pode-se citar o tipo de polímero base empregado para produção do filme, bem como os demais elementos incorporados na mistura (PINHEIRO et al., 2010). A estrutura morfológica dos filmes e sua porosidade também são elementos que determinam a permeação através da membrana (MOUSAVI, et al., 2010; SOTHORNVIT; KROCHTA, 2000).

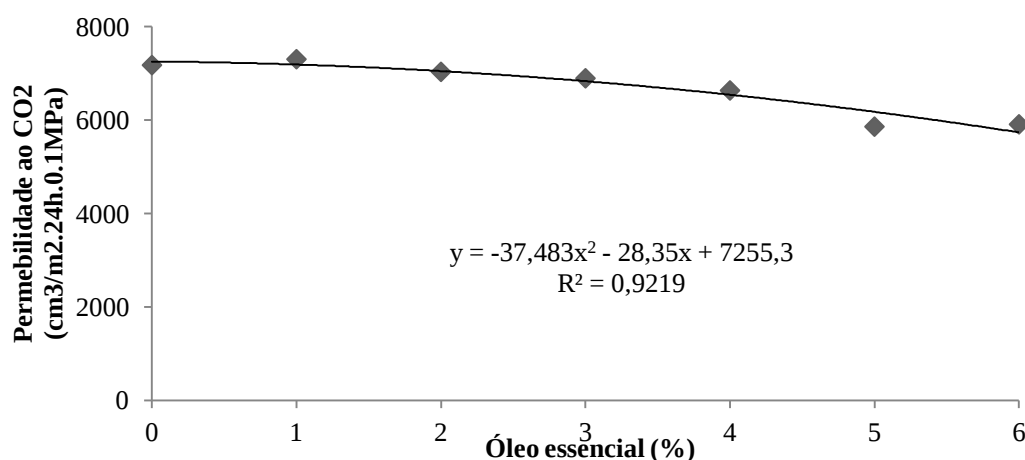


Figura 5. Valores permeabilidade a CO_2 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot 0,1\text{MPa}$) dos filmes de polietileno de baixa densidade incorporados com 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6% de óleo essencial de orégano

3.4 ANÁLISE MICROBIOLÓGICA

A Figura 6 mostra a atividade antimicrobiana *in vitro* dos filmes contra *Salmonella choleraesuis* e *Aspergillus niger*. Por constituir uma metodologia mais simples e rápida comparada à análise *in vivo* tem-se o teste do halo como estudo preliminar do que pode ser encontrado em estudos mais detalhados (APPENDINI; HOTCHKISS, 2002; HAMMER; CARSON; RILEY, 1999) com aplicações em alimentos, por exemplo.

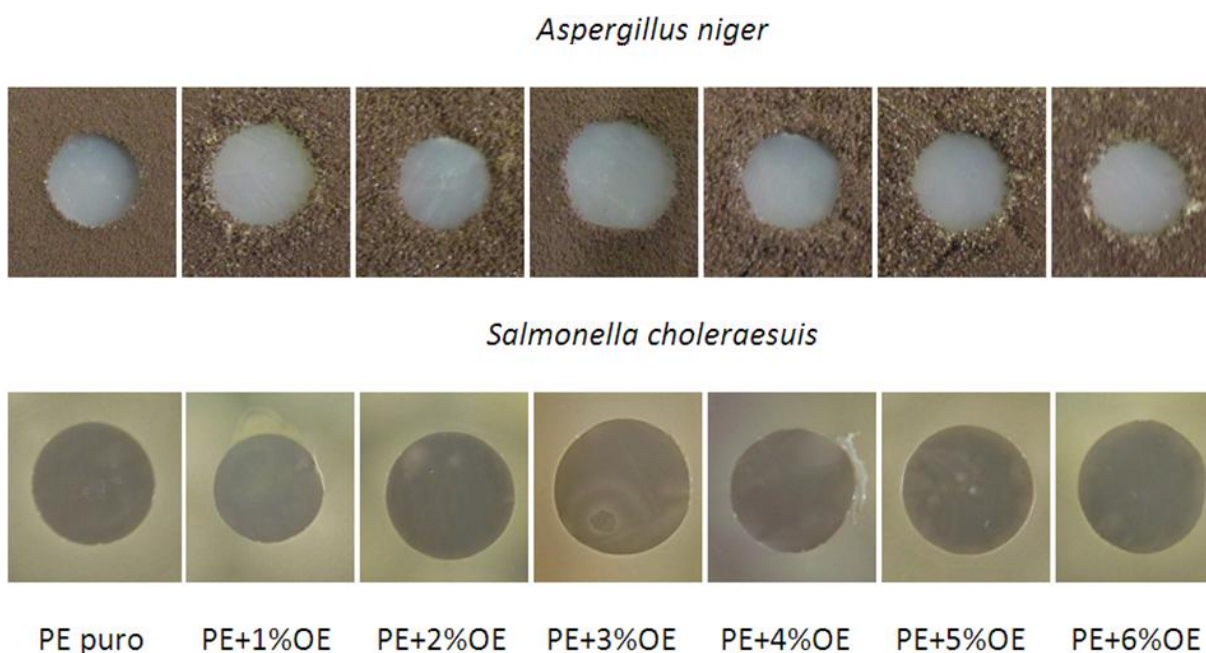


Figura 6. Imagem do teste do halo de inibição dos filmes de PEBD incorporados com 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6% de óleo essencial de orégano (p/p) para inibição de *Aspergillus niger* e *Salmonella choleraesuis*

Conforme esperado, em ambos os micro-organismos, os filmes controle não apresentaram atividade inibitória ao crescimento dos patogênicos. Independente dos micro-organismos e da concentração de óleo utilizada, não houve formação de halos de inibição. Era esperado que com a inserção dos discos no meio de cultura o antimicrobiano difundisse de forma radial a partir da matriz polimérica, criando circularmente uma zona de inibição dos micro-organismos. Entretanto, houve inibição do crescimento dos micro-organismos em contato direto com a superfície do filme, em que foi possível observar visualmente uma menor concentração de colônias.

De maneira resumida, os filmes antimicrobianos são divididos em duas classes: primeiro os quais em que há migração do composto para a superfície do produto, e segundo

aqueles em que há inibição dos micro-organismos devido ao contato direto entre o filme e a superfície do produto (VERMEIREN; DEVLIEGHERE; DEBEVERE, 2002). Desta forma, a mistura para extrusão de filmes com até 6% (p/p) de óleo essencial de orégano classificam-se no segundo grupo.

Com o processo de formação de filmes é natural que se perca parte do óleo essencial durante o processo devido as elevadas temperaturas utilizadas e, principalmente, devido à volatilidade dos óleos. Estima-se uma perda de aproximadamente 35% do valor inicial (MURIEL-GALET et al., 2013; SUPPAKUL; SONNEVELD; BIGGER; MILTZ, 2008). Assim sendo, dependendo das concentrações iniciais da mistura, o filme exerce atividade antimicrobiana satisfatória. Em discordância, estudos revelam processos que envolvem elevadas temperaturas (60, 80, 100 e 120 °C/1 hora) nas propriedades antimicrobianas e a composição do óleo essencial de orégano não são afetadas, o que garante a utilização do mesmo com manutenção de suas características (SOUZA et al., 2008).

Corroborando com os resultados obtidos, a incorporação de óleo essencial de limão e flavorizante (10 ml de OE e 5 mL de aroma/100 g de polímero ou 5 ml de OE e 5 mL de aroma/100 g de polímero) não provocou inibição de *Staphylococcus aureus*, *Listeria innocua*, *Escherichia coli*, *Salmonella choleraesuis* e *Pseudomonas aeruginosa* (DIAS et al., 2013). Estudo com os compostos carvacrol e timol para utilização em filmes de polipropileno apresentam efeito positivo de formação de halos apenas a partir de uma concentração de 8% (p/p) contra *S. aureus* e *E. coli* (RAMOS; JIMENEZ; PELTZER; GARRIGÓS, 2012).

Independente da forma a ser apresentado o antimicrobiano, estando ele microencapsulado ou não, a incorporação de timol e carvacrol em filmes de polipropileno bio-orientado só foi microbiologicamente eficiente, com formação de halos de inibição, a partir da concentração de 10%. Para as bactérias *S. aureus*, *L. innocua*, *E. coli* and *S. cerevisiae* houve formação de halos de inibição, enquanto para o fungo *A. niger*, notou-se apenas inibição do crescimento do micélio, sem formação de zonas de inibição (GUARDA; RUBILAR; MILTZ; GALOTTO, 2011).

Desta maneira, os resultados obtidos corroboram com estudos já realizados ao demonstrar que para aparição de halos é necessária uma concentração mais elevada de antimicrobiano na matriz polimérica.

Entretanto, em outro estudo foi determinado halo de inibição em blendas filmes de polietileno linear de baixa densidade e etileno vinil acetato incorporadas com os principais compostos ativos do manjeriço (linalol e metil cavicol). Os filmes tinham retenção de

0,34g/100g de agentes ativos e apresentaram halo de inibição contra *E. coli*. Mas, nenhuma ação inibitória contra *L. innocua*, *S. aureus* e *S. cerevisiae* (SUPPAKUL; SONNEVELD; BIGGER; MILTZ, 2008). Assim, os dados revelam que a ação inibitória está diretamente relacionada à concentração dos antimicrobianos, bem como ao tipo de micro-organismo empregado.

Em alguns casos, mesmo após armazenamento prolongado, filmes ativos podem continuar inibindo o crescimento de micro-organismos dependendo da temperatura de estocagem. Assim, a incorporação de compostos altamente voláteis, como óleos essenciais, em filmes poliméricos é vantajosa e deve ser estudada (SUPPAKUL; SONNEVELD; BIGGER; MILTZ, 2011).

4 CONCLUSÃO

Diante do exposto, conclui-se que a incorporação de óleo essencial de orégano em filmes de polietileno de baixa densidade altera suas propriedades pela redução dos valores de tonalidade e aumento dos valores de luminosidade e saturação. A opacidade e a propriedade de elongação não se alteram com adição de óleo essencial. Já o Módulo de Young e a permeabilidade decrescem e a tensão aumenta. A inserção do óleo essencial não forma halo na inibição a micro-organismos *A. niger* e *S. choleraesuis* nas concentrações avaliadas.

REFERÊNCIAS

- APPENDINI, P.; HOTCHKISS, J. H. Review of antimicrobial food packaging. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, Amsterdam. v. 3, n. 2, p. 113-126, 2002.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D1434-82**: Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting. Philadelphia, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D618-08**: Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing. Philadelphia, 2008.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 882 – 10**: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Philadelphia, 2009.
- BOTRE, D. A.; SOARES, N. F. F.; ESPITIA, P. J. P.; SOUSA, S.; RENHE, I. R. T. Avaliação de filme incorporado com óleo essencial de orégano para conservação de pizza pronta. **Revista Ceres**, Viçosa. v. 57, n.3, p. 283-291, 2010.
- BOUZIDI, L.; JAMALI, C. A.; BEKKOUCHE, K.; HASSANI, L.; WOHLMUTH, H.; LEACH, D.; ABDELAZIZ, A. Chemical composition, antioxidant and antimicrobial activities of essential oils obtained from wild and cultivated Moroccan *Thymus* species. **Industrial Crops and Products**, v. 43, n. , p. 450–456, 2013.
- DIAS, M. V.; MEDEIROS, H. S.; SOARES, N. F. F.; MELO, N. R.; BORGES, S.V.; CARNEIRO, J. D. S.; PEREIRA, J. M. T. A. K. Development of low-density polyethylene films with lemon aroma. **LWT - Food Science and Technology**, Zurich. v. 50, n. 1, p. 167-171, 2013.
- GONNET, J. F. Colour effects of co-pigmentation of anthocyanins revisited-1. A colorimetric definition using the CIELAB scale. **Food Chemistry**, Barking, v.63, n.3, p.409-415. 1998.
- GUARDA, A.; RUBILAR, J. F.; MILTZ, J.; GALOTTO, M. J. The antimicrobial activity of microencapsulated thymol and carvacrol. **International Journal of Food Microbiology**, Amsterdam. v. 146, n. 2, p. 144–150, 2011.
- HAMMER, K.A.; CARSON, C.F.; RILEY, T.V. Antimicrobial activity of essential oils and other plant extracts. **Journal of Applied Microbiology**, Oxford. v. 86, n. 6, p. 985–990, 1999.
- HOSSEINI, M.H.; RAZAVI, S.H.; MOUSAVI, M.A. Antimicrobial, physical and mechanical properties of chitosan-based films incorporated with thyme, clove and cinnamon essential oils. **Journal of Food Processing and Preservation**, Westport. v. 33, n.6, p. 727–743, 2009.
- KECHICHIAN, V.; DITCHFIELD, C.; VEIGA-SANTOS, P.; TADINI, C. C. Natural antimicrobial ingredients incorporated in biodegradable films based on cassava starch. **LWT – Food Science and Technology**, Zurich. v. 43, n. 7, p. 1088-1094, 2010.

KONICA MINOLTA SENSING, INC. Precise color communication. Color control from perception to instrumentation. Japão, 1998. 59p. Disponível em: http://www.konicaminolta.com/instruments/knowledge/color/pdf/color_communication.pdf Acesso em: 09 jan. 2013.

LAMBERT, R.J.W.; SKANDAMIS, P.N.; COOTE, P.J.; NYCHAS, G.J.E. A study of the minimum inhibitory concentration and mode of action of oregano essential oil, thymol and carvacrol. **Journal of Applied Microbiology**, Oxford. v. 91, n. 3, p. 453–462, 2001.

LIPORACCI, J. S. N.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeito do método de extração na composição e propriedades de amido de inhame (*Dioscorea alata*). **Semina: Ciências Agrárias**. v. 26, n. 3, p. 345-352, 2005.

NCCL – National Committee for Clinical Laboratory Standards. **M2-A8/Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests**. 8.ed., v. 23, n. 1, 2003.

MENDONÇA, K.; JACOMINO, A. P.; MELHEM, T. X.; KLUGE, R. A. Concentração de etileno e tempo de exposição para desverdecimento de limão “Siciliano”. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas. v. 6, n. 2, p. 179-183, 2003.

MOUSAVI, S. A.; GHOLIZADEHB, M.; SEDGHI, M.; CHENAR, BARMALAD, M.P.; SOLTANI, A. Effects of preparation conditions on the morphology and gas permeation properties of polyethylene (PE) and ethylene vinyl acetate (EVA) films. **Chemical Engineering Research & Design**, Elmsford. v. 88, n.12A, p. 1593-1598, 2010.

MURIEL-GALET, V.; CERISUELO, J. P.; LÓPEZ-CARBALLO, G.; AUCEJO, S.; GAVARA, R.; HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P. Evaluation of EVOH-coated PP films with oregano essential oil and citral to improve the shelf-life of packaged salad. **Food Control**, Guildford. v. 30, n. 1, p. 137-143, 2013.

NOBILE, M.A.; CONTE, A.; BUONOCORE, G.G.; INCORONATO, A.L.; MASSARO, A.; PANZA, O. Active packaging by extrusion processing of recyclable and biodegradable polymers. **Journal of Food Engineering**, Essex. v. 93, n.1, p. 1–6, 2009.

OJAGH, S. M.; REZAEI, M.; RAZAVI, S.H.; HOSSEINI, S. M. H. Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. **Food Chemistry**, London. v. 122, n. 1, p. 161-166, 2010.

OLIVEIRA, L.M.; OLIVEIRA, P.Q.P.L.V. Revisão: Principais agentes antimicrobianos utilizados em embalagens plásticas. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas. v. 7, n. 2, p. 161-165, 2004.

PELISSARI, F. M.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; PINEDA, E. A. G. Antimicrobial, Mechanical, and Barrier Properties of Cassava Starch-Chitosan Films Incorporated with Oregano Essential Oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton. v. 57, n.16, p. 7499–7504, 2009.

PINHEIRO, J. M. S. **Tecnologia pós-colheira para conservação de bananas da cultivar tropical**, Janaúba-MG: Unimontes, 2009. 68 p. Dissertação (Mestrado em produção vegetal no semiárido) – Universidade Estadual de Montes Claros-Unimontes, 2009.

PINHEIRO, A. C.; CERQUEIRA, M. A.; SOUZA, B. W. S.; MARTINS, J. T.; TEIXEIRA, J. A.; VICENTE, A. A. Utilização de revestimentos/filmes edíveis para aplicações alimentares. **Boletim de Biotecnologia**, Braga. p.18-28, 2010.

PERSICO, P.; AMBROGI, V.; CARFAGNA, C.; CERRUTI, P.; FERROCINO, I.; MAURIELLO, G. Nanocomposite Polymer Films Containing Carvacrol for Antimicrobial Active Packaging. **Polymer Engineering and Science**, Stanford. v. 49, n.7, p.1447-1455, 2009.

PIRES, C.; RAMOS, C.; TEIXEIRA, B.; BATISTA, I.; NUNES, M.L.; MARQUES, A. Hake proteins edible films incorporated with essential oils: Physical, mechanical, antioxidant and antibacterial properties. **Food Hydrocolloids**, Oxford. v. 30, n. 1, p. 224-231, 2013.

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

SAEED, S.; TARIQ, P. Antibacterial activity of oregano (*Origanum vulgare* linn.) against gram positive bacteria. **Pakistan Journal Pharmacy Science**, Karachi. v.22, n.4, p.421-42, 2009.

SOLANO, A. C. V.; GANTE, C. de R. Two Different Processes to Obtain Antimicrobial Packaging Containing Natural Oils. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n.6, p. 2522-2528, 2012.

SOUZA, E. L.; STAMFORD, T. L. M.; LIMA, E. O.; BARBOSA FILHO, J.M.; MARQUES, M. O. M. Interference of heating on the antimicrobial activity and chemical composition of *Origanum vulgare* L. (Lamiaceae) essential oil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas. v. 28, n.2, p. 418-422, 2008.

SOTHORNVIT, R., KROCHTA, J.M. Oxygen permeability and mechanical properties of films from hydrolyzed whey protein. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** v. 48, n. 9, p. 3913–3916, 2000.

SUPPAKUL, P.; SONNEVELD, K.; BIGGER, S. W.; MILTZ, J. Efficacy of polyethylene-based antimicrobial films containing principal constituents of basil. **LWT - Food Science and Technology**, Zurich. v. 41, n. 5, p. 779–788, 2008.

SUPPAKUL, P.; SONNEVELD, K.; BIGGER, S. W.; MILTZ, J. Loss of AM additives from antimicrobial films during storage. **Journal of Food Engineering**, Essex. v. 105, n. 2, p. 270–276, 2011.

TAQI, A.; ASKAR, K. A.; NAGY, K.; MUTIHAC, L.; STAMATIN, I. Effect of different concentrations of olive oil and oleic acid on the mechanical properties of albumen (egg white) edible films. **African Journal of Biotechnology** v. 10, n.60, p. 12963-12972, 2011.

TURGIS, M.; VU, K. D.; DUPONT, C.; LACROIX, M. Combined antimicrobial effect of essential oils and bacteriocins against foodborne pathogens and food spoilage bacteria. **Food Research International**, Barking. v. 48, n. 2, p. 696-702, 2012.

ULTEE, A.; BENNIK, M.H.; MOEZELAAR, R. The phenolic hydroxyl group of carvacrol is essential for action against the food-borne pathogen *Bacillus cereus*. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington. v. 68, n.4, p.1561–1568, 2002.

VELDHUIZEN, E.J.; CREUTZBERG, T.O.; BURT, S.A.; HAAGSMAN, H.P. Low temperature and binding to food components inhibit the antibacterial activity of carvacrol against *Listeria monocytogenes* in streak tartare. **Journal of Food Protection**, Des Moines. v. 70, n. 9, p. 2127-2132, 2007.

VERMEIREN, I.; DEVLIEGHERE, F.; DEBEVERE, J. Effectiveness of some recent antimicrobial packaging concepts. **Food Additives and Contaminants**, Londres, v. 19, n.2, p. 163-171, 2002.

ZINOVIADOU, K. G., KOUTSOUMANIS, K. P., BILIADERIS, C. G. Physico-chemical properties of whey protein isolate films containing oregano oil and their antimicrobial action against spoilage flora of fresh beef. **Meat Science**, Barking. v. 82, p.338–345, 2009.

CONCLUSÃO GERAL

A incorporação de montmorilonita e óleo essencial de orégano em filmes de polietileno de baixa densidade alteram as propriedades ópticas, mecânicas, morfológicas e de barreira. Entretanto, a incorporação de até 6% de óleo essencial nos filmes não formam halos de inibição para os micro-organismos *A. niger* e *S. choleraesuis*.

ANEXO 1

Laudo técnico o óleo essencial de orégano (*Origanum vulgare*)



FERQUIMA

LAUDO TÉCNICO
Óleo Essencial de Orégano
(Origanum vulgare)

Lote: 216	CAS Number: 84012-24-8
Fabricação: Julho/2011	Validade: Julho/2013

Ítems Controlados	Resultados	Especificações
Aparência	Líquido Límpido	Líquido Límpido
Cor	Marrom	Amarelo Esverdeado a Marrom Escuro
Impurezas	Isento	Isento
Odor	Característico	Característico
Densidade (20°C)	0,955	0,940 – 0,960
Índice de Refração (20°C)	1,512	1,500 – 1,520
Rotação Ótica		[-2° ; +3°]
Data da Análise	26/10/2011	
Resultado	Aprovado	
Origem	Moldávia	
Principais Componente (aprox.)	Carvacrol = 71% Timol = 3,0% Gama-terpineno = 4,5% Para-cimeno: 3,5% Beta-carfiofileno: 3%	

Recomendações Especiais	
Manuseio	Não ingerir. Evitar contato com a pele, olhos e mucosa. Se isso ocorrer, lavar imediatamente com água límpida em abundância. Em caso de derramamento, absorver o material derramado com material absorvente (areia, terra).
Incêndio	Caso haja fogo, utilizar extintor de pó químico seco e água em forma de neblina, não utilizando jatos de água para não espalhar o produto.
Explosividade	Nenhum perigo em condições normais.
Uso	Este produto destina-se exclusivamente ao uso profissional / industrial e como é elaborado a partir de substâncias naturais pode apresentar pequenas variações de cor e cromatografia sem causar qualquer problema na performance do produto.
Armazenamento	Armazenar em local seco, longe de umidade e do calor, protegido da luz, em recipiente original bem vedado. Não reutilizar a embalagem vazia.
Transporte	Produto não enquadrado na portaria 204/97 em vigor sobre transporte de produtos perigosos.

As informações contidas nesta publicação representam o melhor de nosso conhecimento. Entretanto, nada aqui mencionado deve ser entendido como garantia de uso. Os consumidores devem efetuar seus próprios ensaios para determinar a viabilidade da aplicação.

Engenheira Química Responsável: Alice Lasthaus CRQ: IV 04330754