



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO TECNOLÓGICO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDS DE ACETATO DE CELULOSE E
QUITOSANA INCORPORADAS COM ÓLEO ESSENCIAL DE CRAVO DA ÍNDIA
(*Eugenia caryophyllus*)**

Carolina Guimarães

Florianópolis
2019

CAROLINA GUIMARÃES

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDS DE ACETATO DE CELULOSE E
QUITOSANA INCORPORADAS COM ÓLEO ESSENCIAL DE CRAVO DA ÍNDIA
(*Eugenia caryophyllus*)**

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia Química e de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Bruno A. M. Carfiofi

Co-orientadora: Dra. Gláucia R. Medeiros

Co-orientadora: Dra. Denise Adamoli Laroque

Florianópolis

2019

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde, força e por permitir que tudo isso acontecesse.

Aos meu orientador, prof. Dr. Bruno Carciofi, e minhas coorientadoras Dra. Gláucia R. Medeiros, e Dra. Denise Laroque pela oportunidade, suporte e confiança, pelo auxílio nas tomadas de decisão, por não terem somente me ensinado, mas me feito aprender e por todo carinho;

Aos membros da banca, prof. Dra. Sandra Regina Salvador Ferreira, que me acompanhou no período de iniciação científica, e a Dra. Jaqueline de Moraes, pela contribuição, disponibilidade e conhecimentos transmitidos;

À Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade de fazer esse curso;

Aos professores do departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos por contribuírem e fazerem parte da minha formação;

As empresas Êxodo Científica e Rhodia Solvay pela oportunidade e financiamento de parte deste projeto;

Ao Leandro, técnico da Central de Análises, pela ajuda na realização de algumas análises;

Ao PROFI, por ter disponibilizado suas dependências para a realização desse trabalho;

Aos meus amigos do LATESC, por terem contribuído desde 2015 para meu desenvolvimento na área da pesquisa;

À minha família, por todo amor, carinho e compreensão nos momentos que precisei estar ausente e por me fazerem entender que o futuro é feito a partir da dedicação no presente;

Ao Pedro, meu amor, amigo e companheiro, por todo amor, carinho e dedicação, por estar sempre presente em todos os momentos e me auxiliar na análise de alguns resultados desse trabalho;

Aos meus amigos, que tornaram todos esses anos mais divertidos e agradáveis.

E a todos que fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigada.

RESUMO

O interesse mundial por produtos mais sustentáveis contribui para o desenvolvimento de novas tecnologias que utilizam materiais que sejam de origem natural e biodegradáveis, como o acetato de celulose (AC), que é um derivado da celulose, e a quitosana (Q), que tem atividade antimicrobiana e é derivada da quitina, um resíduo pesqueiro. Por isso, esse estudo visou a produção de uma blenda ativa de AC-Q com óleo essencial de cravo da Índia (OEC), composto natural, aromático, com atividade antioxidante e antimicrobiana. Foram preparadas soluções de 5% (m/v) de AC em acetona e até 10% (m/v) de Q em ácido acético. As blends foram obtidas pela técnica de *casting* com adição de até 10% (m/m) de Q em relação ao AC. Aos filmes com 1 e 10% de quitosana foram adicionados até 20% (m/m) de OEC em relação a massa total de AC-Q. Os filmes foram caracterizados quanto às propriedades físicas, mecânicas, térmicas, morfológicas e de superfície. Os filmes obtidos foram transparentes e homogêneos. Em geral, as propriedades dos filmes foram alteradas quando incorporado até 2% de Q, acima dessa concentração as propriedades permaneceram sem alterações significativas. A Q tornou os filmes mais hidrofílicos, flexíveis e rugosos, com menor rigidez e cristalinidade. Enquanto que, com a incorporação de OEC, as propriedades dos filmes foram alteradas com até 10% de OEC, não havendo diferença quando 20% de OEC foi adicionado, exceto para a morfologia, que apresentou aumento do número de poros na matriz. Visualmente, os filmes permaneceram com as mesmas características. Os filmes de AC tiveram a tensão, rigidez, temperatura de transição vítrea e cristalinidade reduzidas após a adição da Q e a incorporação do OEC. A blenda ativa de AC-Q obtida neste estudo apresenta potencial para utilização como embalagem ativa, podendo contribuir com o uso de menores quantidades de conservantes químicos em alimentos e diminuir o impacto ambiental causado por embalagens não biodegradáveis.

Palavras-chave: blenda biodegradável, caracterização polimérica, embalagem ativa, filme antioxidante, filme antimicrobiano.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVOS.....	19
2.1	Objetivos gerais	19
2.2	Objetivos específicos	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1	Embalagens ativas	21
3.2	Quitosana.....	22
3.3	Acetato de celulose	24
3.4	Óleo essencial de cravo da Índia	25
3.5	Blendas poliméricas	28
3.6	Preparação dos filmes pelo método <i>casting</i>	28
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	31
4.1	Produção das soluções filmogênicas	31
4.1.1	Solução filmogênica de acetato de celulose	31
4.1.2	Solução filmogênica de quitosana	31
4.2	Produção dos filmes.....	32
4.3	A adição de óleo essencial de cravo	33
4.4	Caracterização dos filmes	34
4.4.1	Análise qualitativa	34
4.4.2	Espessura.....	34
4.4.3	Opacidade	34
4.4.4	Ângulo de contato.....	35
4.5	Propriedades mecânicas.....	35
4.6	Propriedades morfológicas e estruturais	35
4.6.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	35

4.6.2	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .	36
4.7	Calorimetria diferencial de varredura.....	36
4.8	Análise estatística.....	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
5.1	Análise qualitativa dos filmes.....	39
5.2	Características físicas.....	40
5.2.1	Espessura	40
5.3	Opacidade	41
5.4	Interação com a água – Ângulo de contato	43
5.5	Propriedades Mecânicas	44
5.6	Propriedades morfológicas e estruturais	47
5.6.1	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .	47
5.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
5.7	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	52
6	CONCLUSÃO.....	59
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61
	APÊNDICE A – ELABORAÇÃO DA SOLUÇÃO FILMOGÊNICA.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 –Estrutura química da molécula de quitosana.....	22
Figura 3.2 – Possíveis aplicações da quitosana na indústria de alimentos.	23
Figura 3.3 – Estrutura do acetato de celulose	25
Figura 3.4 – Estrutura química do eugenol.....	26
Figura 3.5 – Mecanismo da oxidação lipídica.....	27
Figura 4.1 - Cuba de vidro para secagem dos filmes	33
Figura 5.1 - Filmes de acetato de celulose incorporados com 1% (a), 2% (b), 3% (c), 5% (d) e 10% (e) de quitosana e AC-Q0 (f).....	39
Figura 5.2 - FTIR dos filmes de acetato de celulose puro (AC-Q0), do pó de quitosana (Q), dos filmes de acetato de celulose com 1% (AC-Q1), 2% (AC-Q2), 3% (AC-Q3), 5% (AC-Q5) e 10% (AC-Q10) de quitosana.	47
Figura 5.3 - FTIR do óleo essencial de cravo (OEC) e dos filmes contendo 1% de quitosana com 2,5% (Q1/2,5), 10% (Q1/10) e 20% (Q1/20) de óleo.....	48
Figura 5.4 - Imagens por MEV da superfície (1) e fratura (2) dos filmes AC-Q1 (a), AC-Q3 (b), AC-Q5 (c) e AC-Q10 (d).....	49
Figura 5.5 - Imagens MEV da superfície (1) e fratura (2) dos filmes AC-Q1 sem óleo essencial de cravo (a) e incorporados com 2,5% (b), 10% (c) e 20% (d) de óleo essencial de cravo.....	50
Figura 5.6 - Imagens MEV da superfície (1) e fratura (2) dos filmes AC-Q10 sem óleo essencial de cravo (a) e incorporados com 2,5% (b), 10% (c) e 20% (d) de óleo essencial de cravo.....	52
Figura 5.7 - Termogramas de DSC da 1ª varredura do filme de acetato de celulose (AC-Q0), da quitosana (Q) e dos filmes AC-Q1, AC-Q5 e AC-Q10.....	53
Figura 5.8 - Termogramas de DSC da 2ª varredura do filme de acetato de celulose (AC-Q0), da quitosana (Q) e dos filmes AC-Q1, AC-Q5 e AC-Q10.....	53
Figura 5.9 - Termogramas do DSC da 1ª varredura dos filmes AC-Q1 e AC-Q10 incorporados com 10 e 20 % de óleo essencial de cravo	56
Figura 5.10 - Termogramas do DSC da 2ª varredura dos filmes AC-Q1 e AC-Q10 incorporados com 10 e 20 % de óleo essencial de cravo	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Proporções volumétricas das soluções filmogênicas de quitosana para a produção dos filmes com diferentes percentuais do polímero.	32
Tabela 5.1 - Espessura média e desvio padrão dos filmes de acetato de celulose com 1% (AC-Q1), 2% (AC-Q2), 3% (AC-Q3), 5% (AC-Q5) e 10% (AC-Q10) de quitosana.	40
Tabela 5.2 – Espessura média e desvio padrão para os filmes com 1% (AC-Q1) e 10% (AC-Q10) de quitosana incorporados com diferentes percentuais de óleo essencial de cravo (OEC)	41
Tabela 5.3 - Opacidade média e desvio dos filmes de acetato de celulose com 1% (AC-Q1), 2% (AC-Q2), 3% (AC-Q3), 5% (AC-Q5) e 10% (AC-Q10) de quitosana....	42
Tabela 5.4 - Opacidade média e desvio dos filmes com 1% (AC-Q1) e 10% (AC-Q10) de quitosana incorporados com diferentes percentuais de óleo essencial de cravo (OEC)	43
Tabela 5.5 - Ângulo de contato médio e desvio dos filmes de acetato de celulose com 1% (AC-Q1), 2% (AC-Q2), 3% (AC-Q3), 5% (AC-Q5) e 10% (AC-Q10) de quitosana.	43
Tabela 5.6 - Ângulo de contato médio e desvio dos filmes com 1% (AC-Q1) e 10% (AC-Q10) de quitosana incorporados com diferentes percentuais de óleo essencial de cravo (OEC)	44
Tabela 5.7 - Propriedades mecânicas média e desvio padrão dos filmes de acetato de celulose com 1% (AC-Q1), 2% (AC-Q2), 3% (AC-Q3), 5% (AC-Q5) e 10% (AC-Q10) de quitosana.....	45
Tabela 5.8 - Propriedades mecânicas média e desvio padrão dos filmes com 1% (AC-Q1) e 10% (AC-Q10) de quitosana incorporados com diferentes percentuais de óleo essencial de cravo (OEC).....	46
Tabela 5.9 - Propriedades térmicas do filme de acetato de celulose (AC), pó de quitosana (Q) e dos filmes com 1% (AC-Q1), 5% (AC-Q5) e 10% (AC-Q10) de quitosana.....	54
Tabela 5.10 - Propriedades térmicas dos filmes AC-Q1 e AC-Q10 incorporados com 10 e 20% de óleo essencial de cravo.....	57
Tabela 0.1 - Avaliação qualitativa dos filmes de acetato de celulose obtidos com diferentes percentuais de quitosana (Q).	68

LISTA DE ABREVIATURAS

AC	Acetato de celulose
ANOVA	Análise de variância
BHA	Butil hidroxianisol
BHT	Butil hidroxitolueno
DPPH	2,2-difenil-1-picrilhidrazil
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> (Calorimetria exploratória diferencial)
FTIR	<i>Fourier transform infrared</i> (Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier)
GRAS	<i>Generally Recognized As Safe</i> (Geralmente reconhecido como seguro)
GS	Grau de substituição
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OEC	Óleo essencial de cravo da Índia
PG	Propil galato
Q	Quitosana
SF	Solução filmogênica
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona

1 INTRODUÇÃO

As tecnologias de embalagens das indústrias alimentícias têm se desenvolvido gradativamente. As embalagens têm como função proteger o produto contra impactos, inibir reações químicas e auxiliar impedindo a contaminação microbiana. Nos últimos anos, desenvolve-se conceito no ramo das embalagens de alimentos: embalagens ativas, projetadas para interagir com os alimentos, aumentando assim sua vida útil (VILLADIEGO et al., 2012).

A preocupação ecológica com a redução do impacto ambiental gerado pelos plásticos está promovendo o crescimento da indústria de polímeros biodegradáveis (ARRIETA, 2014). O acetato de celulose, polímero obtido a partir da acetilação da celulose, polímero natural mais abundante na Terra e; a quitosana, polissacarídeo derivado da quitina, obtida a partir de refugo da indústria pesqueira, são exemplos de polímeros biodegradáveis, que podem ser utilizados como alternativa na fabricação de embalagens e revestimentos para alimentos (FRANCHETTI, MARCONATO, 2006).

O acetato de celulose é um polímero promissor na área de embalagens ativas (OLIVEIRA, 2002; LAROQUE, 2018). É um polímero termoplástico rígido com pouca flexibilidade (LIMA, 2017), o que muitas vezes, limita seu uso como embalagem de alimentos. No entanto, o acetato de celulose apresenta diversas vantagens para uso como embalagem de alimentos, sendo de grande interesse para a indústria devido à sua estabilidade química, propriedades de permeação, por ser atóxico, inodoro, insípido, dentre outras (MORGADO et al., 2009).

A quitosana é um polissacarídeo biodegradável, que apresenta propriedades de formação de gel, possibilitando o uso como revestimentos comestíveis de frutos e hortaliças. Os filmes formados por quitosana são frágeis e permeáveis ao vapor de água; no entanto, apresentam propriedades de barreira ao oxigênio e dióxido de carbono (BRITTO, CAMPANA-FILHO, DE ASSIS, 2005; PELISSARI, 2009; ASSIS, 2010), além de apresentarem atividade antimicrobiana (UGALDE, 2014).

Uma solução para melhorar as características de filmes poliméricos biodegradáveis é a produção de blendas. Tongdeesoontorn et al. (2011) produziram blendas de quitosana e carboximetilcelulose, os filmes formados eram transparentes, com melhoramento das propriedades mecânicas e de barreira. Outra alternativa é a adição de compostos hidrofóbicos, como ácidos graxos, óleos essenciais, que, além de alterar as propriedades, podem conferir propriedades antimicrobianas e antioxidantes aos filmes (NOSHIRVANI et al., 2017).

Compostos ativos provenientes de fontes naturais, como os óleos essenciais, são Geralmente Reconhecido como Seguro (GRAS, do inglês *Generally Recognized As Safe*) (BURT, 2004). Essas substâncias podem ser adicionadas diretamente aos alimentos, podendo retardar os processos oxidativos e o crescimento microbiano, assim prolongando a vida de útil destes (PARK et al., 2012). Porém, podem alterar negativamente as características sensoriais dos alimentos, podendo conferir odor e sabor a eles (WENG, HOTCHKISS, 1993). Uma alternativa é incorporar esses compostos na matriz polimérica, podendo ser liberado lentamente para a superfície do alimento (SUPPAKUL et al., 2011).

Assim sendo, esse trabalho teve como objetivo a produção de uma blenda ativa utilizando dois polímeros biodegradáveis, o acetato de celulose e a quitosana, incorporados com óleo essencial de cravo da Índia, para futura aplicação como embalagem ativa de alimentos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Produzir blendas de acetato de celulose e quitosana incorporados com óleo essencial de cravo da Índia para o desenvolvimento de embalagens ativas para alimentos.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Produzir filmes a partir de blendas acetato de celulose com quitosana pelo método *casting*;
- Investigar a morfologia, propriedades térmicas e mecânicas dos filmes com diferentes proporções de quitosana;
- Avaliar a incorporação do óleo essencial de cravo em diferentes concentrações mássicas no filme AC-Q e analisar sua morfologia, propriedades térmicas e mecânicas;
- Realizar a comparação de resultados da morfologia por MEV; propriedades mecânicas pela tensão na ruptura, alongação na ruptura e Módulo de Young; e propriedades térmicas pela entalpia e temperatura de vaporização, entalpia e temperatura de fusão e temperatura de transição vítrea; bem como uma análise qualitativa e análise da espessura, opacidade, ângulo de contato dos filmes produzidos com e sem a incorporação de óleo essencial de cravo da Índia.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Embalagens ativas

De acordo com Oliveira e Oliveira (2004), embalagens ativas são aquelas que, de alguma forma, interagem com o produto, preservando sua qualidade e aumentando sua segurança, e buscam melhorar as funções das embalagens convencionais. Além disso, as embalagens ativas podem apresentar diversas funções como, por exemplo, adsorver compostos voláteis produzidos pelo alimento (como o etileno), e/ou promover ação antioxidante e antimicrobiana prolongando a vida de útil do alimento (AZEREDO, FARIA, AZEREDO, 2000).

Embalagens com propriedades ativas podem retardar diversas reações químicas e crescimento microbiano a partir da interação com a superfície do alimento que, segundo Oliveira e Oliveira (2004), é onde ocorre a maior parte dessas reações.

As embalagens ativas têm se mostrado uma tecnologia promissora já que, a partir de seus princípios, também auxiliam na redução de conservantes adicionados no alimento. Polímeros produzidos a partir de fontes naturais, como a quitosana e o acetato de celulose, também têm sido alvo de vários estudos por serem biodegradáveis e, no caso da quitosana, possuírem atividade antimicrobiana, (SUPPAKUL et al., 2003; OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2004; VAN DEN BROEK et al., 2015).

Os compostos antimicrobianos presentes nas embalagens ativas atuam de três modos para impedir ou controlar o desenvolvimento de microrganismos: pela redução da taxa de crescimento; prolongamento da fase *lag* (latência); ou, eliminação dos microrganismos (QUINTAVALLA, VICINI, 2002).

De acordo com Villadiego et al. (2012), os compostos ativos podem estar dispostos de inúmeras formas nas embalagens: em sachês no interior das embalagens, adsorvidos na superfície do polímero, na forma de polímeros naturais que possuem atividade antimicrobiana, imobilizados no polímero por ligações químicas ou incorporados à matriz polimérica. Porém, esses compostos podem sofrer degradação a temperaturas elevadas, métodos que utilizam temperaturas baixas ou moderadas são preferíveis, tais como a solubilização do composto ativo na matriz polimérica e evaporação do solvente pela técnica de *casting* (APPENDINI,

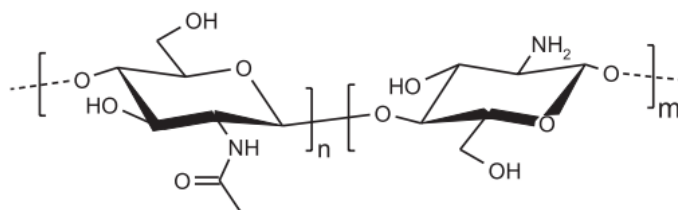
HOTCHKISS, 2002; SIRIPATRAWAN, HARTE 2010; LAROQUE, 2018), a impregnação do composto ativo na matriz polimérica utilizando dióxido de carbono (CO_2) supercrítico (MEDEIROS, FERREIRA, CARCIOFI, 2017).

3.2 Quitosana

A quitosana é um copolímero de origem natural e biodegradável. Possui seu valor econômico e ambiental, por ser facilmente encontrada em carapaças de crustáceos, a utilização da quitosana agrega valor aos resíduos das indústrias pesqueiras e ajuda a reduzir o impacto ambiental (GOOSEN, 1997).

A quitosana é um copolímero, derivado da quitina, formado por unidades de N-acetil-D-glicosamina e D-glicosamina, sendo o último composto predominante (KUBOTA et al, 2000), cuja a estrutura química é apresentada na Figura 3.1.

Figura 3.1–Estrutura química da molécula de quitosana.



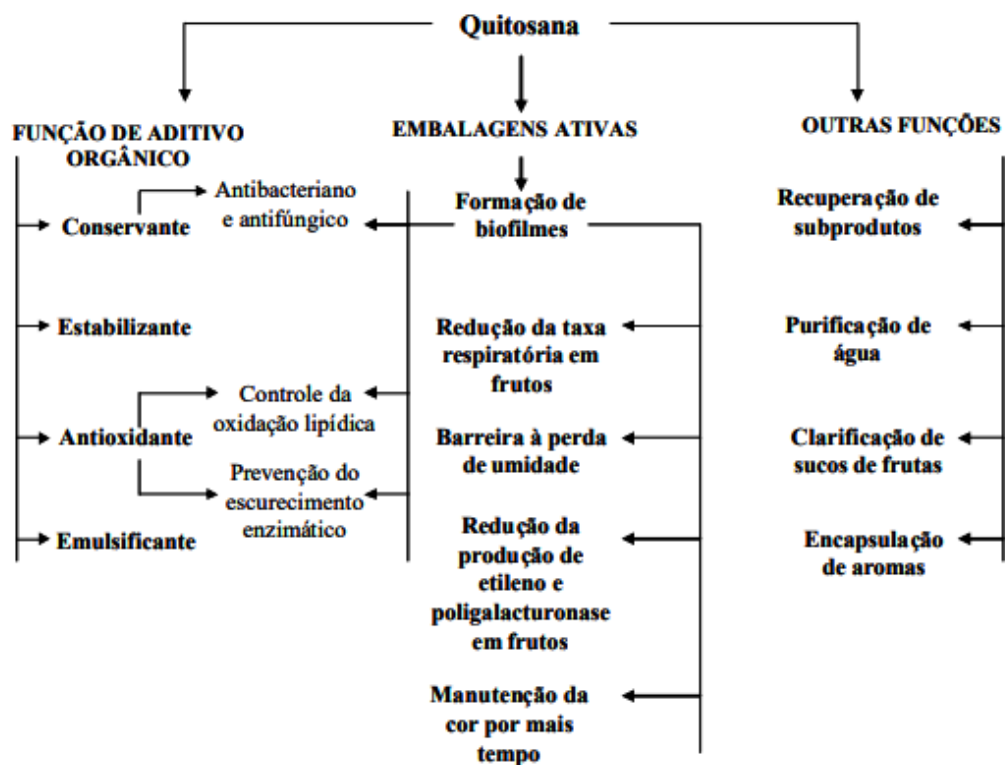
Fonte: SILVA, SANTOS, FERREIRA, 2006.

Segundo Zhong e Song (2011), a obtenção da quitosana se dá a partir da desacetilação da quitina, ou seja, há a transferência de grupos acetilas (COCH_3) por grupos aminos livres ($-\text{NH}_2$) que em meio ácido podem ser protonados, o que torna a quitosana solúvel em meios ácidos.

O grau médio de desacetilação é uma medida do conteúdo médio de N-acetil-D-glicosamina de quitosana. A depender do grau de desacetilação, a quitosana sofre mudanças em suas propriedades físico-químicas. Além disso, essas propriedades são influenciadas pela massa molecular e distribuição média dos grupos acetil na molécula. Conforme o grau de acetilação aumenta, mais rápida a degradação do polímero (RINAUDO 1989; AIBA, 1991; MUZZARELLI et al, 1993; KUBOTA, EGUCHI, 1997; SINGLA, CHAWLA, 2001).

Devido a biodegradabilidade, não toxicidade, capacidade antimicrobiana, capacidade de formação de filme e de barreira aos compostos voláteis, a quitosana possui grande potencial na área de embalagens de alimentos, destacando a área de embalagens ativas (KUMAR, 2000; TRIPATHI, MEHROTRA, DUTTA, 2009). A Figura 3.2 apresenta as diversas aplicações da utilização da quitosana na indústria de alimentos.

Figura 3.2 – Possíveis aplicações da quitosana na indústria de alimentos.



Fonte: FAI, STAMFORD, STAMFORD (2008).

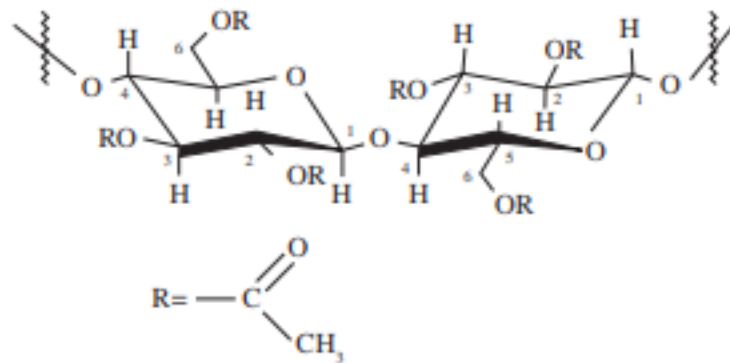
O potencial antimicrobiano da quitosana vem sendo estudado e apresentado em diversos estudos. Chi et al. (2006) observaram a redução do crescimento de células de *Listeria monocytogenes* e *Escherichia coli* O157:H7 após análises com filmes de quitosana. Já Fernandez-Saiz et al. (2010) em seu estudo da atividade antimicrobiana de filmes de quitosana, demonstrou a partir de testes in vitro e em sopa de peixe que esse polímero pode diminuir a taxa de crescimento de *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus* e *Salmonella spp.*

Embora a quitosana se apresente como um material promissor na indústria, esse polímero possui algumas propriedades que limitam seu uso. O elevado caráter hidrofílico da quitosana traz como consequência a redução das propriedades morfológicas do material, que provoca o intumescimento da matriz, possibilitando o ataque microbiano (ASSIS, 2010). Além disso, a maioria dos filmes de quitosana obtidos por *casting* possuem irregularidades na espessura e nas propriedades morfológicas, apresentando uma estrutura heterogênea (ASSIS, 2003).

3.3 Acetato de celulose

O acetato de celulose é um polímero de origem natural, derivado da celulose, biodegradável e que possui uma vasta importância no meio comercial, por ser um material não tóxico e não inflamável, transparente, inodoro, insípido e classificado como GRAS (CERQUEIRA et al., 2010; SENNA, MENEZES, BOTARO, 2011).

Segundo Carvalho et al (2017), reações de acetilação utilizando um agente acetilante e um catalisador são realizadas para produzir compostos acetilados derivados da celulose. Para o acetato de celulose, esse processo funciona com troca de grupos hidroxila por grupos acetila na molécula de celulose (CERQUEIRA, 2010). A quantidade de grupos hidroxila a serem substituídos (grau de substituição) varia conforme as condições da reação, podendo variar de 0 a 3, já que as unidades formadoras da molécula de celulose possuem três grupos hidroxila. A molécula de acetato de celulose é apresentada na Figura 3.3. O grau de substituição pode influenciar a solubilidade em determinados solventes, além de interferir na biodegradabilidade e na cristalinidade do produto (GHAREEB, 2013).

Figura 3.3– Estrutura do acetato de celulose

Fonte: CERQUEIRA et al, 2010.

Ghareeb (2013) demonstrou a influenciam dos diferentes graus de substituição na solubilidade do acetato de celulose em diferentes solventes e temperaturas. O autor observou que o acetato de celulose com grau de substituição igual a 2,6 é solúvel em solventes orgânicos, como o ácido acético, nas temperaturas de 25, 55 e 90 °C.

Apesar do acetato de celulose possuir características importantes para aplicações como embalagem na indústria de alimentos, como a capacidade de formar filmes e a estabilidade química (CERQUEIRA et al., 2010), esse polímero possui uma aplicabilidade restrita por possuir propriedades mecânicas limitadas, tornando um dos principais problemas a baixa estabilidade dimensional (SILVA, 2005).

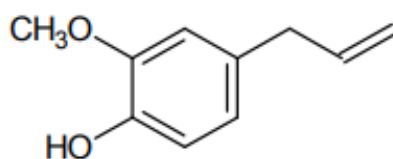
3.4 Óleo essencial de cravo da índia

Para redução da carga microbiana, conservantes são utilizados em alimentos. Porém, alguns desses conservantes passaram a ser considerados como potencial risco à saúde dos consumidores (NASCIMENTO et al., 2000; MOREIRA et al., 2005). Um exemplo é o nitrito presente nos embutidos que, a partir de interações com alguns substratos como amidas e aminas, que no trato gastrointestinal podem gerar a nitrosamina, um composto cancerígeno (KRAUSE, 2016). Por esse motivo, óleos essenciais de plantas têm sido estudados como uma alternativa na conservação de alimentos (SILVESTRI et al., 2015).

Os óleos essenciais são misturas complexas de substâncias voláteis e lipofílicas que possuem sabor e aroma. Esses óleos são metabolizados por plantas aromáticas e vários deles possuem ação antimicrobiana e/ou antioxidante. Os óleos essenciais podem ser encontrados nas folhas, na casca ou nos frutos, possuindo composições diferentes, dependendo da matéria-prima, das condições de extração, dentre outros fatores (CONNER, 1993; SIMÕES et al., 2007; AFFONSO, 2012; SILVESTRI et al, 2015).

O cravo da Índia (*Syzygium aromaticum* ou *Caryophyllus aromaticus* L ou *Eugenia caryophyllata*) é uma planta arbórea com origem na Indonésia. A partir dessa especiaria, é possível obter o óleo essencial de cravo da Índia, um composto ativo e incolor com sabor picante, tendo o eugenol como composto majoritário (OLIVEIRA et al., 2009). Na Figura 3.4 é possível observar a estrutura química do eugenol.

Figura 3.4 – Estrutura química do eugenol



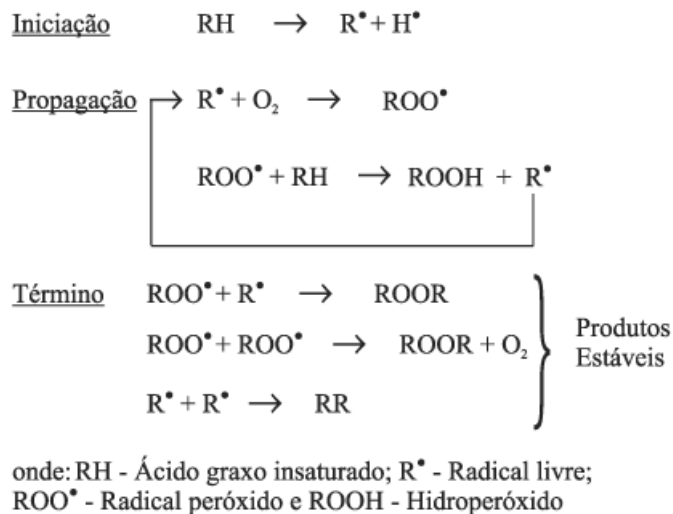
Fonte: KAMATOU, 2012.

O eugenol apresenta características antimicrobianas (NASCIMENTO et al., 2000) e segundo Kamatou, Vermaak e Viljoen (2012), é possível encontrar na literatura diversos estudos comprovando a atividade antimicrobiana do eugenol em diversos microrganismos como *Escherichia coli*, *Bacillus cereus*, *Helicobacter pylori*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Streptococcus pneumoniae* e *Streptococcus pyogenes*. Singh et al. (2007) avaliaram o crescimento e/ou inativação de bactérias Gram-negativas e Gram-positivas pelo método de difusão em ágar e verificaram que o eugenol inibiu o crescimento de *Aspergillus niger* e *Aspergillus flavus* e reduziu do número de colônias de *Aspergillus ochraceus*, *Fusarium graminearum*, *Fusarium moniliforme*, *Penicillium citrinum*, *Penicillium viridicatum* e *Aspergillus terreus*. Oyedemi et al. (2009) demonstraram que a exposição de *Staphylococcus*

aureus ao eugenol reduziu o crescimento do microrganismo e inibiu a produção da toxina enterotixina estafilocócica.

Segundo Ogata et al. (2000), a ação antioxidante do eugenol vem da sua capacidade de agir na fase de iniciação e propagação da reação de oxidação, impedindo a peroxidação lipídica. Na Figura 3.5 são apresentadas as reações que levam à oxidação lipídica.

Figura 3.5– Mecanismo da oxidação lipídica.



Fonte: RAMALHO, 2006.

Chaieb et al. (2007) afirmam que a aplicabilidade desse composto ativo pode ser estratégica para as indústrias, já que a atividade antioxidante do eugenol também pode ser proveniente a partir do sequestro de íons metálicos (ex: Fe⁺³), da eliminação de radicais livres e de reações fotoquímicas. Leem et al. (2011) e Singh et al. (2007) demonstraram que o eugenol possui capacidade de oxidar o DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) evitando a formação de seus radicais livres.

A oxidação lipídica em alimentos é um dos principais motivos de deterioração dos alimentos, pois gera sabores e odores desagradáveis. Para diminuir esse problema, antioxidantes sintéticos são utilizados, como o BHA (butil hidroxianisol), BHT (butil hidroxitolueno), PG (propil galato) e TBHQ (*terc*-butil hidroquinoma). Porém, muitos estudos questionam a segurança e toxicidade desses compostos: o TBHQ, por exemplo, é proibido na Europa e no Japão em aplicações

alimentares. Por esse motivo, vários estudos abordam a utilização de compostos antioxidantes naturais, a partir de plantas, para o uso na indústria de alimentos (SILVESTRI et al, 2015).

3.5 Blendas poliméricas

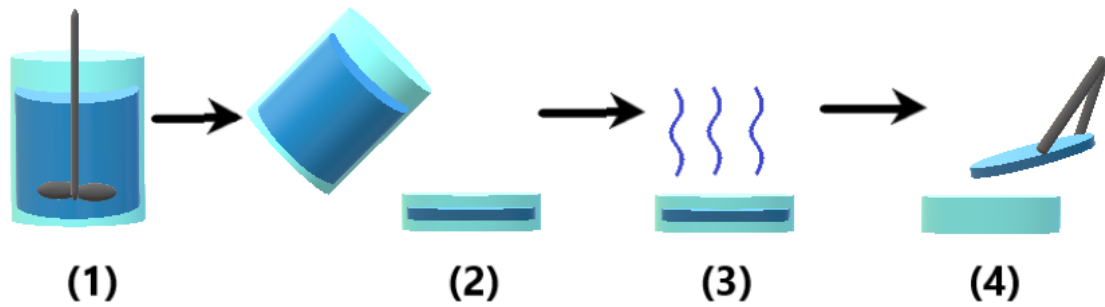
Segundo Work et al. (2004), as blendas poliméricas são determinadas como a combinação entre dois ou mais polímeros, sem a presença de reações químicas entre os componentes. A obtenção desses materiais é de grande importância para a indústria pois é possível obter novos materiais com características e propriedades desejadas. O desenvolvimento de blendas a partir da mistura de biopolímeros tem como objetivo melhorar as propriedades morfológicas e mecânicas, de modo que um polímero supra a deficiência do outro (HORN, 2012).

A classificação das blendas pode ser realizada a partir do modo de preparo e obtenção do material. Existem três tipos de blendas: obtidas a partir do método de solução, por reticulados poliméricos interpenetrantes e por mistura mecânica no estado fundido (UTRACKI, 1989).

3.6 Preparação dos filmes pelo método *casting*

O método de *casting* baseia-se na solubilização do polímero em solvente para a formação da solução filmogênica, adição desta solução no molde seguida pela evaporação do solvente. Na Figura 3.6 é apresentado o esquema da preparação dos filmes por *casting*: (1) solubilização do polímero; (2) adição da solução filmogênica no molde; (3) evaporação do solvente e; (4) retirada do filme seco do molde.

Figura 3.6– Esquema da preparação do filme por casting



Fonte: a autora

A espessura do filme obtido é um parâmetro importante no processo de produção do filme por apresentar influência nas propriedades mecânicas, resistência à perfuração do material e na permeabilidade ao vapor de água e gases (CARVALHO,1997; SOBRAL, 2000; MALI et al. 2004; GALDEANO, 2007).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Para esse estudo foram utilizados os seguintes materiais: quitosana (pureza: 93%, CAS 9012-76-4), doada pela empresa Êxodo Científica (São Paulo, Brasil); acetato de celulose com grau de substituição de 2,5 doada pela empresa Rhodia (São Paulo, Brasil); óleo essencial de cravo (folhas de *Eugenia caryophyllus*, 99%, CAS 8015-97-2), obtido por destilação a vapor e adquirido da Ferquima (Brasil); ácido acético (pureza: 99%, Sigma Aldrich, Brasil) e acetona (pureza: 99%, Neon, Brasil).

4.1 Produção das soluções filmogênicas

4.1.1 Solução filmogênica de acetato de celulose

O método utilizado para o preparo da solução filmogênica (SF) foi baseado na metodologia apresentada por Laroque (2018). A SF foi preparada na concentração de 5% (m/v), utilizando acetona como solvente. O acetato de celulose e a acetona foram adicionados em um béquer que foi mantido sob agitação mecânica para a solubilização do polímero em temperatura ambiente, 25 °C, durante 24 h.

4.1.2 Solução filmogênica de quitosana

A SF de quitosana foi preparada segundo a metodologia de Siripatrawan e Harte (2010), com modificações. A quitosana e o ácido acético, usado como solvente, foram adicionados em um béquer na proporção de 2, 4, 6 e 10 g de polímero para 100 mL de solvente, resultando em concentrações de 2, 4, 6 e 10% (m/v), respectivamente. A SF foi mantida sob agitação mecânica para a solubilização do polímero à temperatura ambiente, 25 °C, durante 24 h. Após esse período, foi realizada uma filtração a vácuo para retirar o precipitado formado.

4.2 Produção dos filmes

As blendas foram obtidas por solução, que tem como objetivo o preparo das soluções filmogênicas individuais de cada polímero e, posteriormente, a mistura dessas soluções nas quantidades desejadas. Para a produção dos filmes com diferentes percentuais de quitosana em relação à massa de acetato de celulose, foi adicionado em um béquer 10 mL da solução filmogênica de acetato de celulose 5% e diferentes volumes de solução filmogênica de quitosana, como mostrado na Tabela 4.1 – que foram pré-definidos a partir de ensaios preliminares descritos no Apêndice A. A solução filmogênica final foi mantida sob agitação por 1 min.

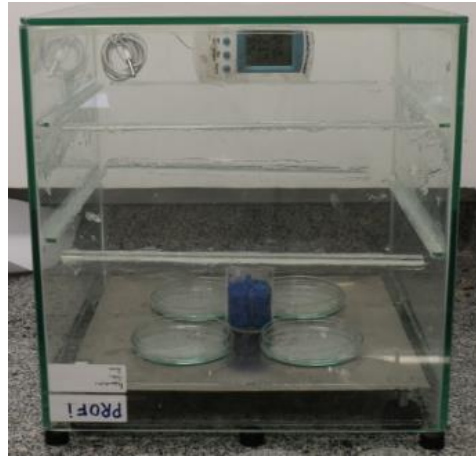
Tabela 4.1 - Proporções volumétricas das soluções filmogênicas de quitosana para a produção dos filmes com diferentes percentuais do polímero.

% de Q na SF final (m/m)	SF de Q (m/v)	Volume de SF Q (mL)
1	2	0,25
2	4	0,25
3	6	0,25
5	10	0,25
10	10	0,5

O volume da SF da mistura de AC e Q, 10,25 para os filmes com 1, 2, 3 e 5% de quitosana e 10,5 mL para os filmes com 10% de quitosana, foi adicionado em uma placa de Petri (9 cm de diâmetro), que foi mantida fechada para garantir a uniformidade da secagem (LAROQUE, 2018). Para a secagem dos filmes, foi utilizada uma cuba de vidro (Figura 4.1), contendo sílica na parte inferior e superior do prumo, usado para manter a superfície de secagem dos filmes nivelada. A secagem foi realizada à temperatura de 22 ± 1 °C e a umidade relativa em 64 ± 4 %. Os filmes com 1, 2, 3, 5 e 10% (m/m) de quitosana em relação ao acetato de celulose (AC) foram denominados de AC-Q1, AC-Q2, AC-Q3, AC-Q5 e AC-Q10, respectivamente, e AC-Q0 para o filme controle, ou seja, o filme de acetato de celulose.

Os filmes foram envoltos em papel alumínio e mantidos em um recipiente até o momento das análises.

Figura 4.1 - Cuba de vidro para secagem dos filmes



Fonte: a autora

4.3 A adição de óleo essencial de cravo

As concentrações de óleo essencial de cravo (OEC) de 2,5, 10 e 20% (m/m), definida como a massa de OEC por massa total de polímero, foram definidas baseando-se nos trabalhos de Ugalde (2014), Laroque (2018) e Medeiros, Ferreira e Carciofi (2017).

Para a incorporação do OEC, foram escolhidos os filmes AC-Q1 e AC-Q10, por serem aqueles com a menor e a maior porcentagem de quitosana, respectivamente. Após a produção da SF final, descrita no item 4.2, o OEC foi incorporado na SF e mantido por agitação mecânica durante 10 min. Em seguida, a solução foi adicionada em placa de Petri e o processo de secagem foi realizado conforme o processo de produção dos filmes descrito no item 4.2. Os filmes com AC-Q1 e AC-Q10 incorporados com 2,5, 10 e 20% de OEC foram denominados de AC-Q1/2,5, AC-Q1/10, AC-Q1/20 e AC-Q10/2,5, AC-Q10/10 e AC-Q10/20, respectivamente.

Os filmes com OEC foram envoltos em papel alumínio e mantidos sob refrigeração até o momento das análises.

4.4 Caracterização dos filmes

4.4.1 Análise qualitativa

A análise qualitativa dos filmes foi baseada na metodologia de Gontard (1991), com modificações de acordo com Laroque (2018), e realizada após a secagem dos filmes (evaporação do solvente). As seguintes características foram analisadas:

- i. A continuidade, observou-se a ausência de ruptura;
- ii. A manuseabilidade, facilidade de manusear o filme sem que ocorra riscos de ruptura;
- iii. A uniformidade, observou-se a ausência de bolhas de ar, partículas insolúveis e zonas opacas;
- iv. A transparência, ausência de manchas ou regiões opacas;
- v. A superfície, avaliou-se a ausência de ondulações e rugosidade.

Os filmes foram aprovados (SIM) ou reprovados (NÃO) em função das características visuais descritas acima. Nessa etapa, as SF que apresentaram as características qualitativas elevadas foram selecionadas para a realização das demais análises desse estudo, como mostrado no Apêndice A e no item 4.2

4.4.2 Espessura

A espessura dos filmes foram medidas com um micrômetro digital com exatidão de 0,001 mm (Mitutoyo Co., Japão). As medições foram realizadas em quatro regiões do filme, sendo três nas extremidades e uma central.

4.4.3 Opacidade

A opacidade dos filmes foi determinada utilizando o método de Tunç e Duman (2011) utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (FEMTO, 800 XI, São Paulo, SP). Os filmes foram adicionados no compartimento do espectrofotômetro e realizada a leitura da absorvância, no qual a amostra de filme foi colocada e a absorvância foi lida no comprimento de onda de 600 nm. O compartimento vazio foi utilizado como

branco. A análise foi realizada em triplicata . A opacidade (Op) foi calculada pela Equação 1.

$$Op = Abs_{600} / E \quad (1)$$

na qual, Abs_{600} é a absorvância lida (nm) e E é a espessura do filme (mm).

4.4.4 Ângulo de contato

Para determinar o ângulo de contato foi utilizada a metodologia da gota sésil usando um goniômetro Ramé-Hart (modelo 250, Succasunna, EUA). Uma gota de água destilada com volume de 2,5 μ L foi colocada na superfície de uma amostra de cada filme com o auxílio de uma micropipeta. A imagem da gota foi capturada por uma câmera e os ângulos direto e esquerdo foram medidos pelo programa Ramé-Hart DROPimage Avançado (Succasunna, EUA) (MORAES et al., 2013). A análise foi realizada em triplicata.

4.5 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes foram analisadas com base na norma D882-12 (ASTM, 2012a). A análise foi realizada em um texturômetro (TA-XT2i, Stable Micro Systems, Godalming, Inglaterra) com o auxílio do programa Texture Expert Exceed 2.61 (Stable Micro Systems, Godalming, Inglaterra).

As amostras foram cortadas nas dimensões de 60 x 25 mm e foram fixadas por garras com uma distância inicial de 40 mm e tracionadas numa velocidade de 0,8 mm/s até a ruptura. Os parâmetros tensão de ruptura, alongação na ruptura e módulo de Young foram determinados para 10 amostras de cada filme.

4.6 Propriedades morfológicas e estruturais

4.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As propriedades morfológicas e estruturais dos filmes AC-Q1, AC-Q3, AC-Q5, AC-Q10, AC-Q1/2,5, AC-Q1/10, AC-Q1/20, AC-Q10/2,5, AC-Q10/10 e AC-Q10/20 foram avaliadas por microscópio eletrônico de varredura (modelo JSM-6390LV, Jeol, USA) com fonte de elétrons de tungstênio, detector de elétrons secundários e retro-espalhados (LAROQUE, 2018; MEDEIROS et al., 2018).

Foram analisadas a superfície do filme que ficou em contato com o ar no momento da secagem e a fratura criogênica.

As amostras foram fixadas em um *stub* (suporte metálico) por uma fita adesiva dupla face de carbono e recobertas com uma camada de ouro, sob vácuo, utilizando um metalizador (Baltec SCD 0005). As micrografias foram feitas com ampliação de 100 e 2000 vezes para as superfícies e de 2000 vezes para as fraturas, com tensão de 10 kV.

4.6.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier transform infrared* - FTIR) foi utilizada para analisar as interações estruturais nas ligações químicas dos filmes de AC com Q com e sem OEC.

Para a análise foi utilizado um espectrômetro de FTIR (Cary 600 Series, Agilent Technologies, USA) com um acessório de refletância total atenuada (do inglês *Attenuated Total Reflectance* - ATR) e um dispositivo para pressionar as amostras com a finalidade de facilitar o contato delas com o cristal de selenato de zinco (ZnSe) do equipamento, onde as amostras foram colocadas.

O espectro foi obtido na região de 400-4000 cm^{-1} com 30 varreduras (*scans*) e resolução de 4 cm^{-1} , segundo Medeiros, Ferreira, Carciofi (2017). O resultado foi expresso em termos de transmitância.

4.7 Calorimetria diferencial de varredura

Os filmes de AC-Q0, AC-Q1, AC-Q5, AC-Q10, AC-Q1/10, AC-Q1/20, AC-Q10/10 e AC-Q10/20 e o pó de quitosana foram analisados por calorimetria diferencial de varredura (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) em um calorímetro (Jade, Perkin-Elmer, Massachusetts, USA) calibrado previamente com índio e zinco,

conforme o método ASTM da D3418-12e1 (ASTM, 2012b). Aproximadamente 6 mg das amostras foram fechadas em cápsulas de alumínio.

Como a degradação do acetato de celulose ocorre logo após a fusão do material, aproximadamente 250 °C (LAROQUE, 2018), para não prejudicar outros fenômenos calorimétricos dos filmes, optou-se por não atingir a fusão do AC na 1ª corrida. Dessa forma, os termogramas dos filmes AC-Q foram obtidos na faixa de temperatura de -30 a 250°C e de -30 a 270 °C, para a 1ª e 2ª corrida, respectivamente; e para os filmes com OEC de -30 a 200°C e de -30 a 250 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Os fenômenos observados nos termogramas foram analisados com auxílio do programa Pyris DSC (Florianópolis, Brasil). As mudanças de primeira ordem, ou seja, as entalpias de vaporização (ΔH_v) e de fusão (ΔH_f) foram calculadas pela variação de entalpia utilizando a integração da área do pico abaixo do evento térmico. A mudança de segunda ordem, ou seja, a temperatura de transição vítrea (T_g), foi detectada no termograma da segunda corrida a partir da descontinuidade da linha base, determinada pela intersecção entre a reta que extrapola a linha base e a linha tangente ao ponto de inflexão da curva.

4.8 Análise estatística

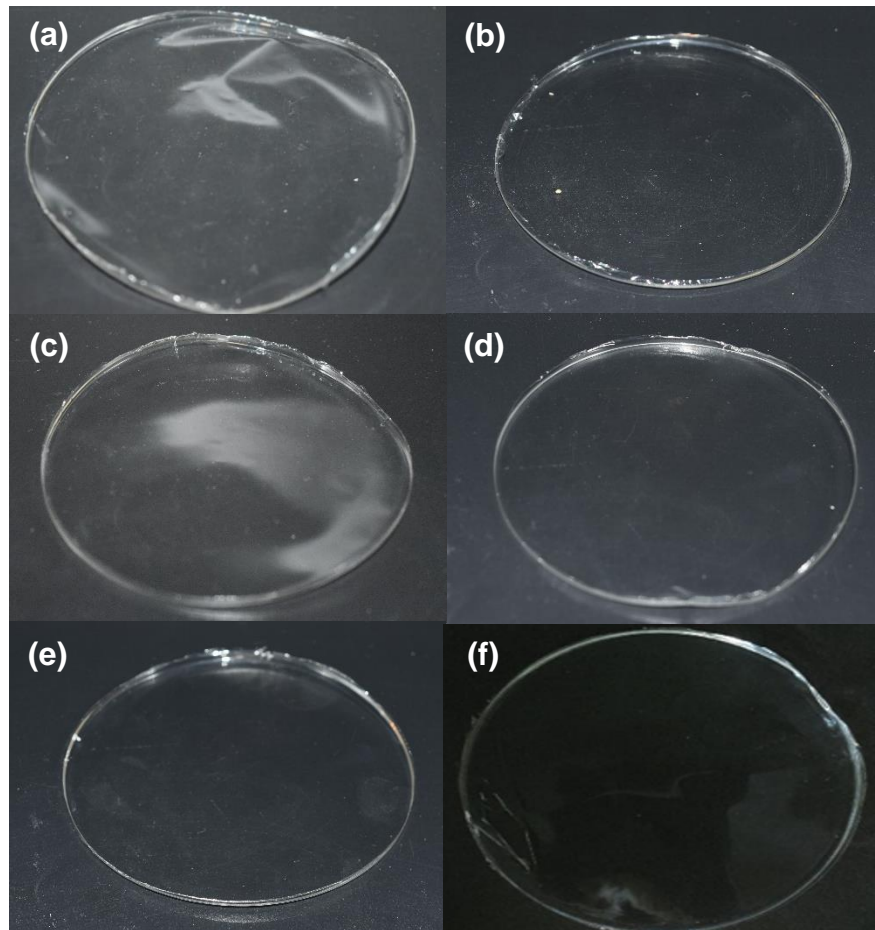
Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente no programa *Statistica* 12 (Dell, USA). As médias foram comparadas utilizando a análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey com 95% de confiança foi utilizado quando houve diferença significativa entre as médias.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise qualitativa dos filmes

Após a análise qualitativa apresentada no Apêndice A, os filmes obtidos com diferentes percentuais de quitosana apresentaram aspecto uniforme, transparente e superfície lisa, conforme mostrado na Figura 5.1.

Figura 5.1 - Filmes de acetato de celulose incorporados com 1% (a), 2% (b), 3% (c), 5% (d) e 10% (e) de quitosana e AC-Q0 (f)



O tempo de secagem foi de aproximadamente 72 h e umidade relativa em $65 \pm 3 \%$ para os filmes AC-Q1, AC-Q2, AC-Q3, AC-Q5 e AC-Q10.

Os filmes AC-Q1 e AC-Q10 com diferentes percentuais de OEC também foram uniformes, transparentes com superfície lisa, porém o tempo de secagem aumentou para 120 h e umidade relativa em $62 \pm 3 \%$, para os filmes com 2,5 e 10%

de OEC, e 144 h e umidade relativa em 65 ± 4 %, para os filmes com 20% de OEC. Provavelmente, o OEC pode ter agido como uma barreira à passagem dos solventes. A formação de uma película na camada mais superficial dos filmes foi observada por Laroque (2018).

Não foi possível obter filmes com maiores concentrações de quitosana. Pois para isso, era necessário soluções filmogênicas de quitosana com concentração maior que 10% (m/v) em ácido acético para manter as mesmas proporções dos demais filmes de AC-Q, 10:0,25 e 10:0,5 mL. Estas não foram possíveis obter, devido a alta viscosidade da SF que não foi possível filtrar.

5.2 Características físicas

5.2.1 Espessura

Na Tabela 5.1 são apresentados os resultados da espessura dos filmes AC-Q. Os filmes com quitosana não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) na espessura do filme. Por outro lado, quando comparados com AC-Q0, apresentaram aumento significativo.

Tabela 5.1 - Espessura média e desvio padrão dos filmes de acetato de celulose com 1% (AC-Q1), 2% (AC-Q2), 3% (AC-Q3), 5% (AC-Q5) e 10% (AC-Q10) de quitosana.

Filme	Espessura média (mm) ¹
AC-Q0 *	$0,038 \pm 0,003^a$
AC-Q1	$0,054 \pm 0,010^b$
AC-Q2	$0,057 \pm 0,010^b$
AC-Q3	$0,058 \pm 0,005^b$
AC-Q5	$0,061 \pm 0,009^b$
AC-Q10	$0,061 \pm 0,005^b$

Letras iguais representam que não há diferença significativa ($p \leq 0,05$) no teste de Tukey.

*Fonte: LAROQUE (2018)

A adição de óleo essencial de cravo nas diferentes proporções não causou aumento significativo na espessura dos filmes, como é possível observar na Tabela

5.2. Laroque (2018) também não observou alteração da espessura dos filmes de acetato de celulose ao incorporar carvacrol.

Tabela 5.2 – Espessura média e desvio padrão para os filmes com 1% (AC-Q1) e 10% (AC-Q10) de quitosana incorporados com diferentes percentuais de óleo essencial de cravo (OEC)

AC-Q1 com OEC		AC-Q10 com OEC	
%OEC (m/m)	Espessura (mm)	%OEC (m/m)	Espessura (mm)
0	0,054 ± 0,010 ^a	0	0,062 ± 0,005 ^a
2,5	0,056 ± 0,004 ^a	2,5	0,062 ± 0,005 ^a
10	0,058 ± 0,006 ^a	10	0,061 ± 0,007 ^a
20	0,059 ± 0,007 ^a	20	0,064 ± 0,006 ^a

Letras iguais na mesma coluna representam que não há diferença significativa ($p \leq 0,05$) no teste de Tukey.

5.3 Opacidade

A opacidade dos filmes AC-Q com quitosana não apresentou diferença significativa ($p > 0,05$), Tabela 5.3. Porém, quando comparados aos filmes AC-Q0 de Laroque (2018), os filmes com quitosana são significativamente menos opacos. Esta diferença pode estar relacionada com a diminuição da cristalinidade dos filmes quando maiores percentuais de quitosana são incorporados nos filmes.

Tabela 5.3 - Opacidade média e desvio dos filmes de acetato de celulose com 1% (AC-Q1), 2% (AC-Q2), 3% (AC-Q3), 5% (AC-Q5) e 10% (AC-Q10) de quitosana.

Filme	Opacidade
AC-Q0 *	1,10 ± 0,03 ^a
AC-Q1	0,73 ± 0,04 ^b
AC-Q2	0,73 ± 0,02 ^b
AC-Q3	0,73 ± 0,02 ^b
AC-Q5	0,73 ± 0,04 ^b
AC-Q10	0,73 ± 0,02 ^b

Letras iguais representam que não há diferença significativa ($p \leq 0,05$) no teste de Tukey.

*Fonte: LAROQUE (2018)

No entanto, para os filmes AC-Q1 e AC-Q10 incorporados com óleo essencial de cravo observou-se um aumento significativo, como apresentado na Tabela 5.4.

Os filmes AC-Q1/10, AC-Q1/20, AC-Q10/10 e AC-Q10/20 tiveram sua opacidade aumentada significativamente, como mostra a Tabela 5.4. Laroque (2018), quando estudou filmes de acetato de celulose incorporados com carvacrol, Siripatrawan, Harte (2010), em seus filmes de quitosana incorporados com extrato de chá verde, e Noshirvani et al. (2017), estudaram filmes de quitosana-carboximetilcelulose com óleo essencial de canela e óleo essencial de gengibre e relataram o aumento da opacidade dos filmes após a adição dos compostos ativos. Segundo Wang et al. (2014), o aumento da opacidade de um filme devido à adição de óleo essencial pode estar relacionado à dispersão de gotículas do óleo essencial aprisionadas na rede polimérica. Ou ainda devido a coloração do óleo essencial que é amarelado.

Tabela 5.4 - Opacidade média e desvio dos filmes com 1% (AC-Q1) e 10% (AC-Q10) de quitosana incorporados com diferentes percentuais de óleo essencial de cravo (OEC)

AC-Q1 com OEC		AC-Q10 com OEC	
%OEC (m/m)	Opacidade (%)	%OEC (m/m)	Opacidade (%)
0	0,73 ± 0,04 ^b	0	0,73 ± 0,02 ^b
2,5	0,74 ± 0,03 ^b	2,5	0,75 ± 0,04 ^b
10	0,92 ± 0,03 ^a	10	0,84 ± 0,04 ^b
20	1,02 ± 0,02 ^a	20	1,01 ± 0,04 ^a

Letras iguais na mesma coluna representam que não há diferença significativa ($p \leq 0,05$) no teste de Tukey.

5.4 Interação com a água – Ângulo de contato

É possível observar na Tabela 5.5 que houve uma diminuição significativa no ângulo de contato dos filmes de acetato de celulose após a incorporação da quitosana. No geral, quanto maior a concentração de quitosana, menor o ângulo de contato e maior a característica hidrofílica desses filmes. Este resultado pode ser atribuído à hidrofiliabilidade da quitosana devido à presença dos grupamentos desacetilados associados aos grupamentos hidroxilas e amino, caracterizando uma forte afinidade por moléculas polares (ASSIS, SILVA, 2013). Assis (2010) e Mingyu et al. (2004) fizeram filmes com 1% de quitosana por *casting* e encontraram o ângulo em aproximadamente 64 °, valor muito próximo ao encontrado nesse estudo para o filme AC-Q1.

Tabela 5.5 - Ângulo de contato médio e desvio dos filmes de acetato de celulose com 1% (AC-Q1), 2% (AC-Q2), 3% (AC-Q3), 5% (AC-Q5) e 10% (AC-Q10) de quitosana.

Filme	Ângulo de contato (°)
AC-Q0 *	66,8 ± 1,6 ^a
AC-Q1	61,4 ± 0,1 ^b
AC-Q2	61,3 ± 0,1 ^b
AC-Q3	59,4 ± 0,4 ^{bc}
AC-Q5	59,5 ± 0,5 ^{bc}
AC-Q10	57,8 ± 0,3 ^c

Letras iguais representam que não há diferença significativa ($p \leq 0,05$) no teste de Tukey.

*Fonte: LAROQUE (2018)

Ao incorporar o óleo essencial de cravo, o ângulo de contato dos filmes aumentou significativamente ($p < 0,05$) quando 20% (m/m) do OEC foi incorporado nos filmes AC-Q1 e AC-Q10, como é possível observar na Tabela 5.6, aumentando a característica hidrofóbica dos filmes. Noshirvani et al. (2017) ao estudarem filmes à base de quitosana e carboximetilcelulose incorporados com óleo essencial de canela e óleo essencial de gengibre observaram que quanto maior a quantidade de óleo essencial adicionado, maior era o ângulo de contato dos filmes. Este resultado está relacionado a um aumento da característica hidrofóbica dos filmes como consequência da adição de compostos hidrofóbicos na solução filmogênica (NOSHIRVANI et al., 2017).

Tabela 5.6 - Ângulo de contato médio e desvio dos filmes com 1% (AC-Q1) e 10% (AC-Q10) de quitosana incorporados com diferentes percentuais de óleo essencial de cravo (OEC)

AC-Q1		AC-Q10	
% OEC (m/m)	Ângulo de contato (°)	% OEC (m/m)	Ângulo de contato (°)
0	60,6 ± 0,7 ^b	0	57,7 ± 0,3 ^b
2,5	60,9 ± 0,7 ^{ab}	2,5	58,8 ± 0,7 ^b
10	61,3 ± 0,5 ^b	10	59,5 ± 0,5 ^{ab}
20	63,1 ± 0,6 ^a	20	61,2 ± 0,4 ^a

Letras iguais na mesma coluna representam que não há diferença significativa ($p \leq 0,05$) no teste de Tukey.

5.5 Propriedades Mecânicas

Os resultados das propriedades mecânicas dos filmes AC-Q estão apresentados na Tabela 5.7. A tensão na ruptura, que corresponde a resistência do material quando sujeito à tração, diminui com até 2% de quitosana, acima dessa concentração, os filmes não apresentam diferença significativa da tensão na ruptura. A tensão na ruptura dos filmes com quitosana foi de aproximadamente um terço menor do valor encontrado para os filmes AC-Q0.

Em geral, materiais mais rígidos apresentam menor alongação (SARANTÓPOULOS et al., 2002). Apesar do filme AC-Q0 ser mais rígido, não foi observado diferença significativa na capacidade de alongação dos filmes AC-Q.

Os AC-Q apresentaram diferença significativa quanto ao módulo de Young. Similarmente ao que se observou com a tensão na ruptura, o módulo Young também diminuiu até AC-Q2. Nas amostras de AC-Q2 à AC-Q10 o módulo de Young diminuiu pela metade, em comparação ao filme AC-Q0. O módulo de Young, também chamado de módulo de elasticidade, define a rigidez do material: quanto menor seu valor, menos rígido é o material (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Tabela 5.7 - Propriedades mecânicas média e desvio padrão dos filmes de acetato de celulose com 1% (AC-Q1), 2% (AC-Q2), 3% (AC-Q3), 5% (AC-Q5) e 10% (AC-Q10) de quitosana.

Filme	Tensão na ruptura (MPa)	Elongação na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa/%)
AC-Q0*	59,9 ± 2,9 ^a	3,3 ± 0,7 ^a	21,7 ± 1,4 ^a
AC-Q1	44,6 ± 0,4 ^b	3,7 ± 0,3 ^a	14,4 ± 0,6 ^b
AC-Q2	40,9 ± 0,7 ^c	4,8 ± 0,8 ^a	11,6 ± 0,1 ^c
AC-Q3	40,8 ± 1,1 ^c	4,1 ± 0,7 ^a	13,4 ± 0,5 ^{bc}
AC-Q5	41,7 ± 0,7 ^{bc}	3,3 ± 0,3 ^a	12,9 ± 0,5 ^{bc}
AC-Q10	41,0 ± 0,3 ^c	3,3 ± 0,2 ^a	12,4 ± 0,6 ^{bc}

Letras iguais na mesma coluna representam que não há diferença significativa ($p \leq 0,05$) no teste de Tukey.

*Fonte: LAROQUE (2018)

Os óleos essenciais, quando incorporados à polímeros, podem diminuir as forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas, agindo como plastificantes e tornando o material mais flexível (LAROQUE, 2018; NOSTRO et al., 2012).

Na Tabela 5.8 estão apresentadas as propriedades mecânicas para os filmes AC-Q1 e AC-Q10 incorporados com OEC. A incorporação de OEC nos filmes AC-Q1 diminuiu significativamente ($p < 0,05$) a tensão na ruptura e o Módulo de Young dos filmes. Enquanto que os filmes AC-Q10 não apresentaram diferença significativa após a incorporação do OEC.

É possível observar que a tensão na ruptura dos filmes AC-Q1 com OEC diminuiu conforme o percentual de OEC aumentou. Laroque (2018) também observou

comportamento similar em filmes de acetato de celulose incorporados com carvacrol. Segundo Nostro et al. (2012), a diminuição da tensão na ruptura é causada devido à uma estrutura heterogênea, formada a partir da adição de óleos essenciais nas matrizes poliméricas e a diminuição de forças intermoleculares nas cadeias do polímero, o que leva ao aumento da flexibilidade desses materiais, já que os óleos essenciais podem exercer uma função como plastificantes.

Tabela 5.8 - Propriedades mecânicas média e desvio padrão dos filmes com 1% (AC-Q1) e 10% (AC-Q10) de quitosana incorporados com diferentes percentuais de óleo essencial de cravo (OEC)

Filmes AC-Q1 com OEC			
% OEC (m/m)	Tensão na ruptura (MPa)	Elongação na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa/%)
0	44,6 ± 0,4 ^a	3,7 ± 0,3 ^b	14,4 ± 0,6 ^a
2,5	38,9 ± 2,8 ^{ab}	6,9 ± 0,5 ^a	12,9 ± 0,8 ^a
10	32,8 ± 1,7 ^{bc}	7,3 ± 0,5 ^a	10,4 ± 0,3 ^b
20	26,6 ± 1,8 ^c	5,3 ± 0,9 ^{ab}	9,0 ± 0,8 ^b
Filmes AC-Q10 com OEC			
% OEC (m/m)	Tensão na ruptura (MPa)	Elongação na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa/%)
0	41,0 ± 0,3 ^a	3,3 ± 0,2 ^c	12,4 ± 0,6 ^{ab}
2,5	39,5 ± 0,3 ^a	3,1 ± 0,3 ^c	13,2 ± 0,9 ^a
10	38,1 ± 3,8 ^a	11,1 ± 0,5 ^a	10,1 ± 0,3 ^{bc}
20	35,7 ± 1,2 ^a	7,4 ± 0,5 ^b	9,7 ± 0,4 ^c

Letras iguais na mesma coluna representam que não há diferença significativa ($p \leq 0,05$) no teste de Tukey.

A elongação na ruptura dos filmes também foi alterada após a incorporação do OEC. Para AC-Q1, os maiores valores para o alongamento foram obtidos para os filmes com 2,5 e 10% de OEC, mas diminuiu com 20% de OEC. Segundo Shen e Kamdem (2015), que estudaram as propriedades mecânicas de filmes de quitosana incorporados com óleo essencial de citronela e óleo essencial de cedro, a redução da elongação nos filmes que possuem maior percentual de OEC pode estar relacionada à diminuição das interações polímero-polímero e do aumento das interações polímero-óleo. Siripatrawan e Vitchayakitti (2016) também relataram que em filmes de quitosana

incorporados com própolis a elongação diminuía quando o maior percentual de óleo era essencial incorporado.

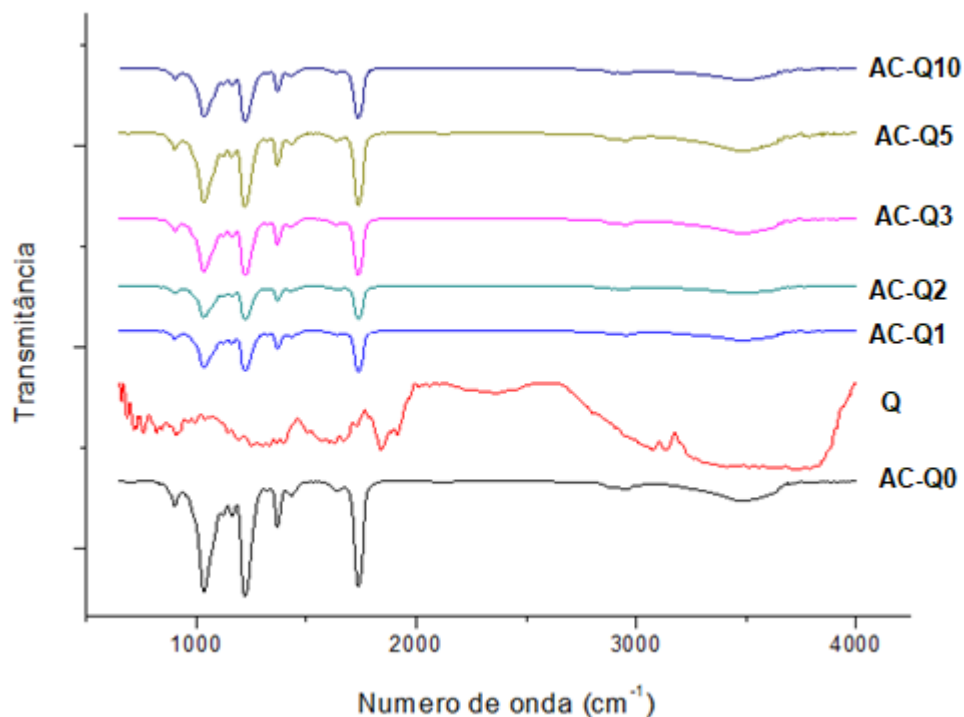
Em relação ao módulo de Young, os filmes AC-Q1/10 e AC-Q1/20 diminuiu significativamente ($p < 0,05$) e para os filmes AC-Q10 apenas com 20% de OEC foi observada uma diminuição significativa ($p < 0,05$), ou seja, o aumento do percentual de OEC nos filmes, aumentou sua elasticidade, deixando os filmes menos rígidos.

5.6 Propriedades morfológicas e estruturais

5.6.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A partir da análise de FTIR, foi possível observar bandas em comprimentos de onda característicos do acetato de celulose e da quitosana nos filmes AC-Q, conforme apresentado na Figura 5.2.

Figura 5.2 - FTIR dos filmes de acetato de celulose puro (AC-Q0), do pó de quitosana (Q), dos filmes de acetato de celulose com 1% (AC-Q1), 2% (AC-Q2), 3% (AC-Q3), 5% (AC-Q5) e 10% (AC-Q10) de quitosana.

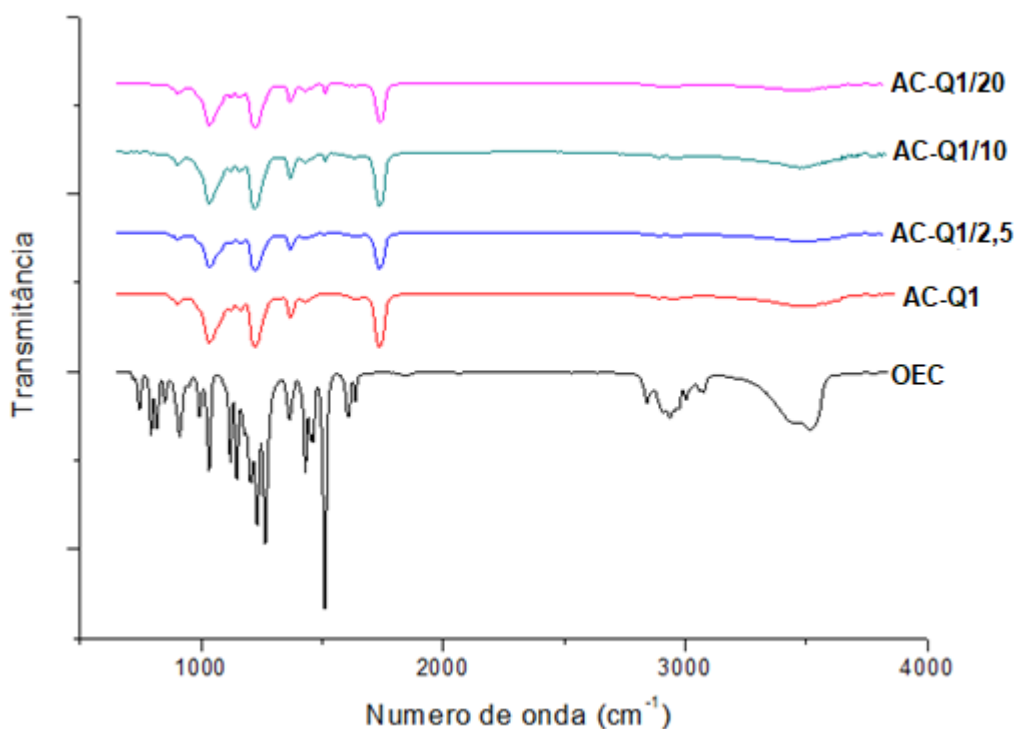


O espectro dos filmes de AC-Q foi muito semelhante ao do filme de AC-Q0 (filme controle), com as mesmas bandas características.

As bandas nos comprimentos de onda iguais a 902, 1033, 1218, 1735, 2948 e 3478 cm^{-1} , que representam, respectivamente, o estiramento do grupo C-O, o agrupamento químico C-O-C do anel pirano, o estiramento do agrupamento C-O do grupo acetil, o estiramento do grupo C=O, o estiramento do grupo C-H e o grupo OH do fenólico e ligação de hidrogênio, respectivamente, também foram observadas por Laroque (2018) nos filmes de AC.

Os filmes AC-Q1 incorporados com 2,5, 10 e 20% (m/m) de OEC apresentaram o aumento da banda no comprimento de onda de 1365 cm^{-1} . Esta banda está presente apenas no OEC puro e nos filmes com o óleo incorporado, sendo referente ao grupamento OH (hidroxila fenólica) do anel aromático (WANG et al., 2011). Os picos característicos do filme Q1 e do OEC não desapareceram e não foram alterados, sugerindo que não houve formação de novas ligações químicas e nem modificações estruturais entre o OEC e a matriz polimérica devido à incorporação do composto ativo no filme.

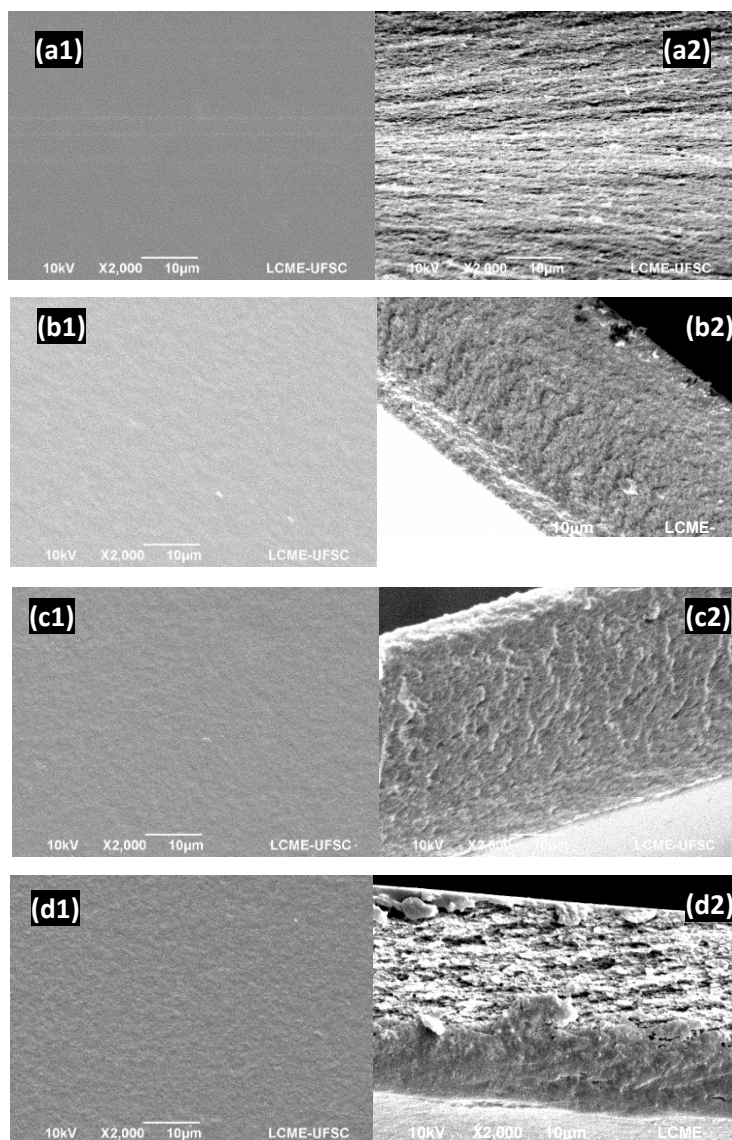
Figura 5.3 - FTIR do óleo essencial de cravo (OEC) e dos filmes contendo 1% de quitosana com 2,5% (Q1/2,5), 10% (Q1/10) e 20% (Q1/20) de óleo.



5.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 5.4 estão apresentadas as micrografias das superfícies e das fraturas dos filmes AC-Q1, AC-Q3, AC-Q5 e AC-Q10. É possível observar que a superfície do filme AC-Q1, Figura 5.4-a1, apresentou uma estrutura contínua e homogênea, também observada por Noshirvani et al. (2017) em filmes de quitosana-carboximetil celulose produzidos por *casting*. Os filmes Q3, Q5 e Q10, Figura 5.4-b1, 5.4-c1 e 5.4-d1, apresentaram uma superfície mais rugosa provavelmente em função do aumento da concentração de quitosana.

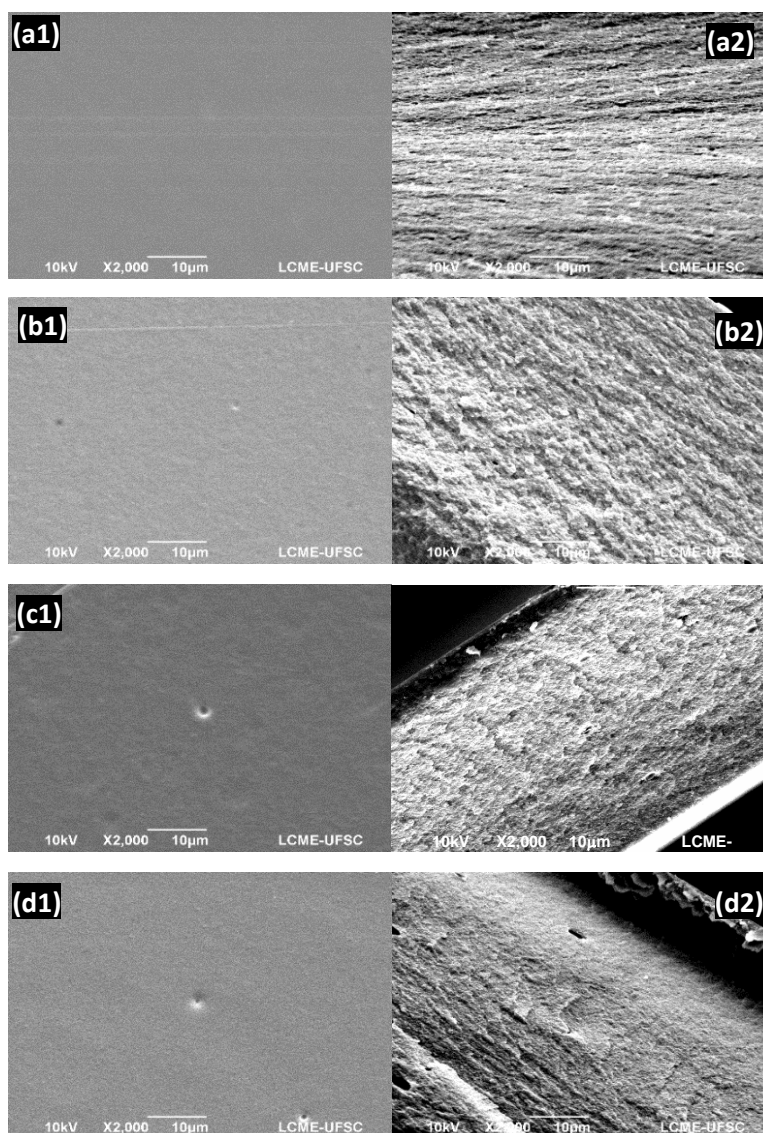
Figura 5.4 - Imagens por MEV da superfície (1) e fratura (2) dos filmes AC-Q1 (a), AC-Q3 (b), AC-Q5 (c) e AC-Q10 (d)



As superfícies das fraturas, Figura 5.4-a2, 5.4-b2, 5.4-c2 e 5.4-d2, são características de polímeros densos como observado por Laroque (2018), em filmes de acetato de celulose produzidos por *casting* e segundo Ferrarezi et al. (2013) quando acetona e ácido acético são utilizados como solventes. Porém, com 10% de quitosana é possível notar menor compactação da matriz polimérica.

Na Figura 5.5 são apresenta das as imagens de MEV das superfícies e fraturas para os filmes Q1 incorporados com 2,5 10 e 20% de OEC.

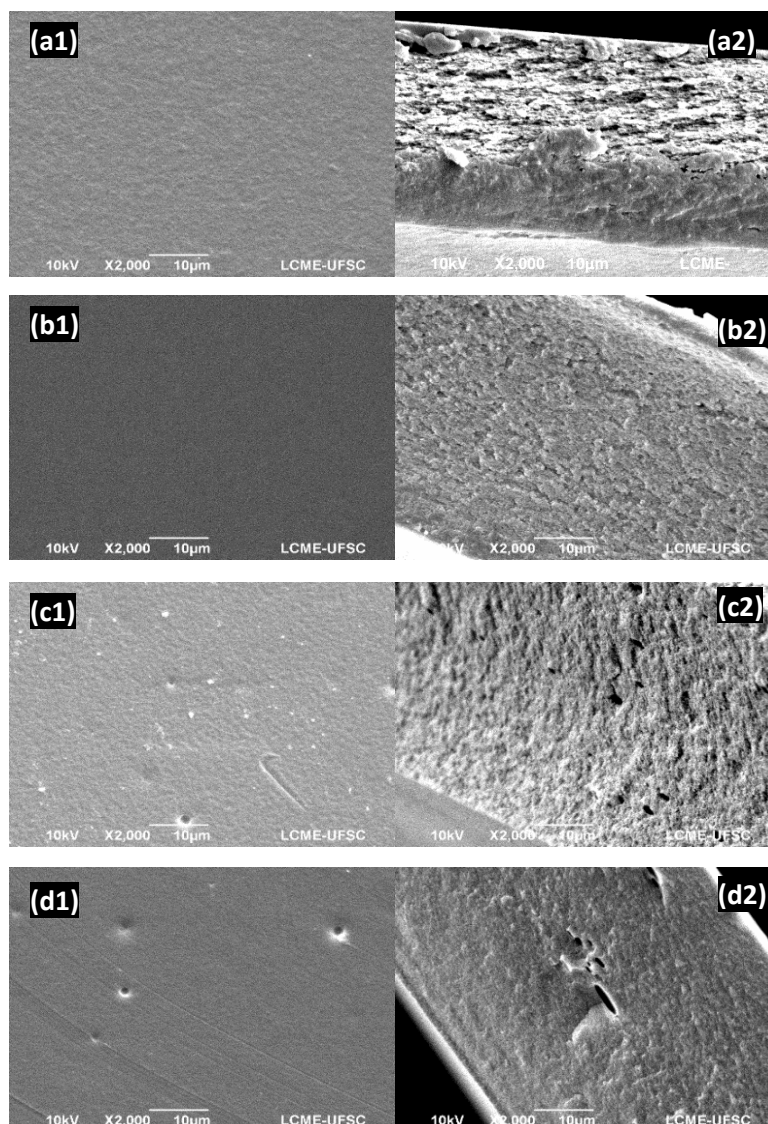
Figura 5.5 - Imagens MEV da superfície (1) e fratura (2) dos filmes AC-Q1 sem óleo essencial de cravo (a) e incorporados com 2,5% (b), 10% (c) e 20% (d) de óleo essencial de cravo.



A adição de OEC alterou a superfície dos filmes, Figura 5.5-b1, 5.5-c1, 5.5-d1, quando comparada com o filme AC-Q1 (Figura 5.5-a1). Todos os filmes incorporados com OEC apresentaram uma superfície lisa com a presença de alguns poros. Noshirvani et al. (2017) também observaram a presença de poros nos filmes de quitosana-carboximetil celulose incorporados com ácido oleico e óleo essencial de canela e gengibre. A fratura dos filmes AC-Q1 incorporados com OEC, Figura 5.5-b1, 5.5-c1 e 5.5-d1, assim como os filmes sem OEC, também apresentaram uma estrutura densa, porém com a presença de alguns poros.

A superfície dos filmes AC-Q10/2,5, AC-Q10/10 e AC-Q10/20 (Figura 5.6-b1) foi muito semelhante ao filme puro (Figura 14-a1). No entanto, nos filmes contendo 10 e 20% de OEC (Figura 5.6-c1 e 5.6-d1) foi possível observar uma maior quantidade de poros. Ainda, as fraturas dos filmes AC-Q10/2,5, AC-Q10/10 e AC-Q10/20 (Figura 5.6-b2, 5.6-c2 e 5.6-d2) também apresentaram esses poros, sendo melhor observados nos filmes com maior percentual de OEC. Perdones et al. (2014) visualizaram a presença de poros nas fraturas dos filmes de quitosana 1% (m/v) incorporados com óleo essencial de canela e ácido oleico. Além disso, Shen e Kamdem (2015), ao produzirem filmes de quitosana 1% (m/v) com óleo essencial de citronela e óleo essencial de cedro, observaram que a incorporação destes óleos produziu uma estrutura heterogênea, caracterizada pela grande presença de poros, principalmente nos filmes com maior percentual dos óleos essenciais, 20 e 30% (m/m). Segundo estes autores, esses poros são resultantes da presença de gotículas de óleo dispersas na rede de carboidratos, sendo mais visível nas maiores concentrações de óleo essencial devido à agregação das partículas lipídicas.

Figura 5.6 - Imagens MEV da superfície (1) e fratura (2) dos filmes AC-Q10 sem óleo essencial de cravo (a) e incorporados com 2,5% (b), 10% (c) e 20% (d) de óleo essencial de cravo.



5.7 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Os termogramas de filme controle, AC-Q0, do pó da quitosana (Q), e dos filmes AC-Q1, AC-Q5 e AC-Q10 obtidos na primeira e segunda varredura, estão apresentados na Figura 5.7 e Figura 5.8, respectivamente. Os resultados das propriedades térmicas, entalpia de vaporização (ΔH_v), temperatura de vaporização (T_v), entalpia de fusão (ΔH_f), temperatura de fusão (T_f) e temperatura de transição vítrea (T_g), estão listados na Tabela 5.9.

Figura 5.7 - Termogramas de DSC da 1ª varredura do filme de acetato de celulose (AC-Q0), da quitosana (Q) e dos filmes AC-Q1, AC-Q5 e AC-Q10.

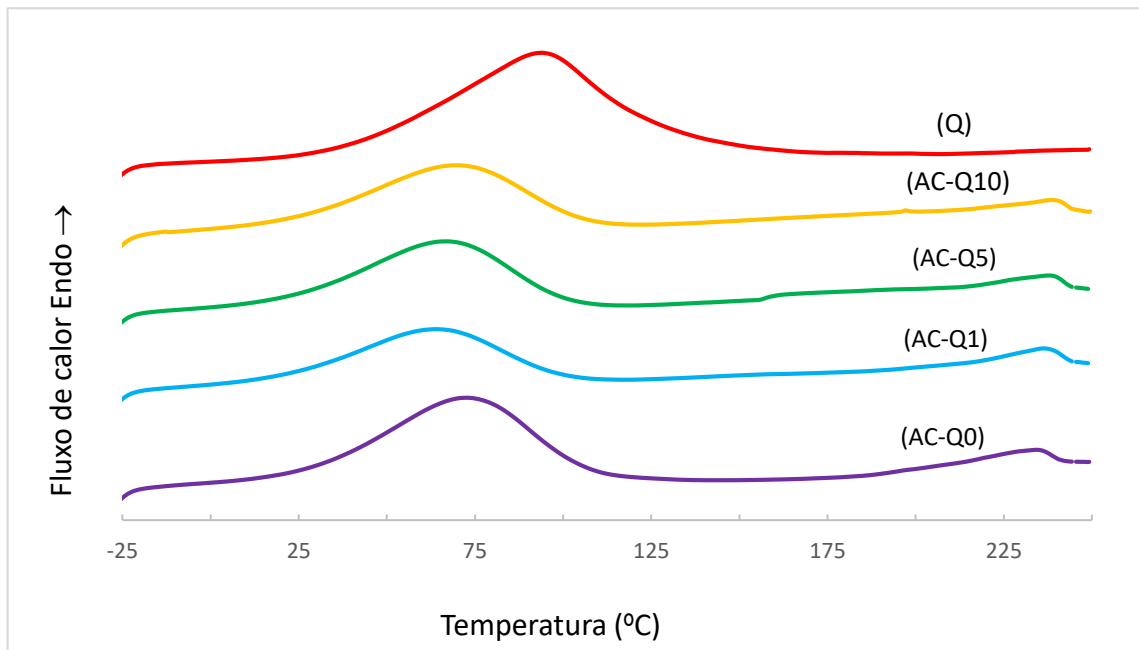


Figura 5.8 - Termogramas de DSC da 2ª varredura do filme de acetato de celulose (AC-Q0), da quitosana (Q) e dos filmes AC-Q1, AC-Q5 e AC-Q10.

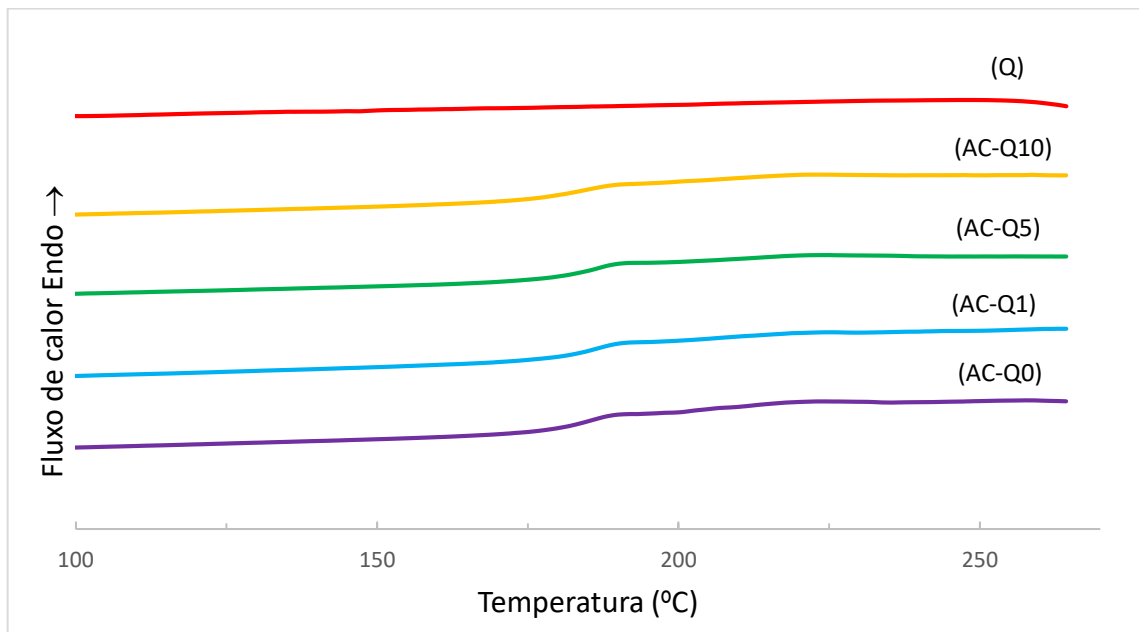


Tabela 5.9 - Propriedades térmicas do filme de acetato de celulose (AC), pó de quitosana (Q) e dos filmes com 1% (AC-Q1), 5% (AC-Q5) e 10% (AC-Q10) de quitosana.

Filme	ΔH_v (J/g)	T_v (°C)	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	T_g (°C)
AC-Q0	95,6	72,9	6,5	234,3	185,3
Q	130,1	93,9	-	-	-
AC-Q1	63,8	64,3	4,5	236,3	186,7
AC-Q5	67,3	67,9	5,2	237,9	187,0
AC-Q10	76,7	69,3	3,9	238,6	184,3

ΔH_v , entalpia de vaporização; T_v , temperatura de vaporização; ΔH_f , entalpia de fusão; T_f , temperatura de fusão e; T_g , temperatura de transição vítrea.

Para os filmes AC-Q e AC-Q0 foi possível observar dois eventos de primeira ordem relacionados à variação da entalpia dos filmes (CANAVAROLO, 2007). O primeiro evento é o pico endotérmico, correspondente a evaporação de compostos voláteis, como, água, a acetona e o ácido acético residuais nos filmes, e o segundo evento é o pico endotérmico relacionado à fusão do material. Para a quitosana pura, apenas o primeiro evento térmico foi observado na temperatura de 93 °C. Sreenivasan (1996) e Park e Zhao (2004) reportaram que para quitosana, o pico endotérmico se encontrava em temperaturas próximas a 100 °C.

A temperatura de vaporização dos filmes AC-Q1, AC-Q5 e AC-Q10 encontra-se entre 64,29 e 69,28 °C, sendo estes valores mais próximos das temperaturas encontradas para filme AC-Q0, 72,90 °C do que da quitosana. A temperatura de vaporização obtida por Laroque (2018) foi de 65 °C, para filmes de AC. Noshirvani et al. (2017), ao analisarem filmes de quitosana-carboximetilcelulose, reportaram picos endotérmicos entre 52 e 60 °C que foram relacionados à evaporação do ácido acético, água residual e outros compostos voláteis presentes nos filmes.

Os filmes de AC-Q apresentaram entalpia de fusão de 6,5 J/g e AC-Q1, AC-Q5 e AC-Q10 apresentaram entalpias de fusão de 4,5, 5,2 e 3,9 J/g, respectivamente. Esta diferença pode estar relacionada à diminuição da cristalinidade quando maiores percentuais de quitosana são incorporados nos filmes.

Segundo Canevarolo (2007), a fusão é um evento de primeira ordem atribuído à cristalinidade do polímero. Essa transição ocorre na região cristalina do polímero por causa do arranjo das moléculas dessa região. Logo, quanto mais

cristalino é o polímero, mais energia é necessária para esse processo. Os filmes AC-Q e o AC-Q0 (filme controle) apresentaram temperaturas de fusão na faixa de 234 – 238 °C, próxima a encontrada por Laroque (2018) para filmes de acetato de celulose.

A temperatura de transição vítrea (T_g) foi obtida através do segundo *scanner* (Figura 5.8). Trata-se de um evento térmico de segunda ordem que, diferente dos eventos de primeira ordem, não gera variações de entalpia e, por isso, não geram picos nos termogramas. Esse evento tem como característica as mudanças da capacidade calorífica do material e podem ser observadas a partir do deslocamento da linha de base das curvas de DSC. Com base neste parâmetro, é possível determinar a temperatura em que o polímero passa do estado vítreo (cadeia polimérica ordenada) para o estado no qual as cadeias poliméricas encontram-se menos ordenadas, tornando o polímero mais flexível (CANEVAROLO, 2007). Os filmes incorporados com quitosana apresentaram valor de T_g muito próximo ao do filme de acetato de celulose puro e dos filmes produzidos por Laroque (2018). Para a quitosana não foi possível encontrar a T_g . Santos (2003) caracterizou três tipos diferentes de quitosana comerciais, encontrando valores de T_g entre 10 e 30 °C.

Na Figura 5.9 estão apresentados os termogramas da primeira varredura dos filmes AC-Q1 e AC-Q10 incorporados, respectivamente, com 10 e 20% de OEC. Na Figura 5.10 estão apresentados os termogramas da segunda varredura para os filmes AC-Q1 e AC-Q10 incorporados com OEC, respectivamente. Nos termogramas da segunda varredura, é possível observar os picos de fusão dos filmes e a temperatura de transição vítrea dos mesmos. Na Tabela 5.10 são reportadas as propriedades térmicas destes filmes.

Figura 5.9 - Termogramas do DSC da 1ª varredura dos filmes AC-Q1 e AC-Q10 incorporados com 10 e 20 % de óleo essencial de cravo

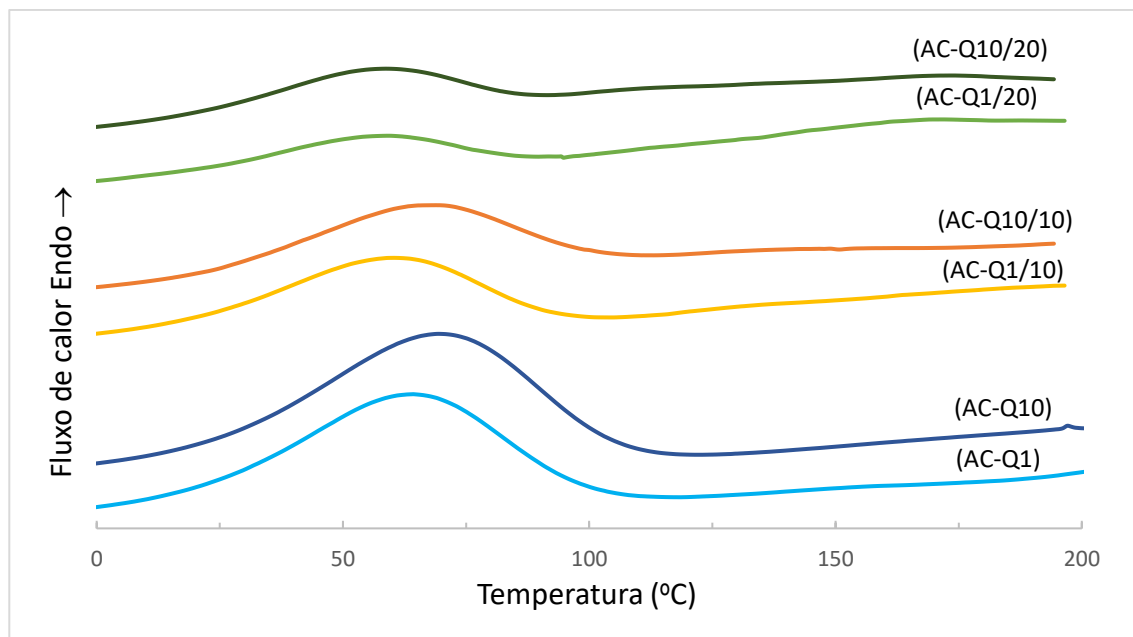


Figura 5.10 - Termogramas do DSC da 2ª varredura dos filmes AC-Q1 e AC-Q10 incorporados com 10 e 20 % de óleo essencial de cravo

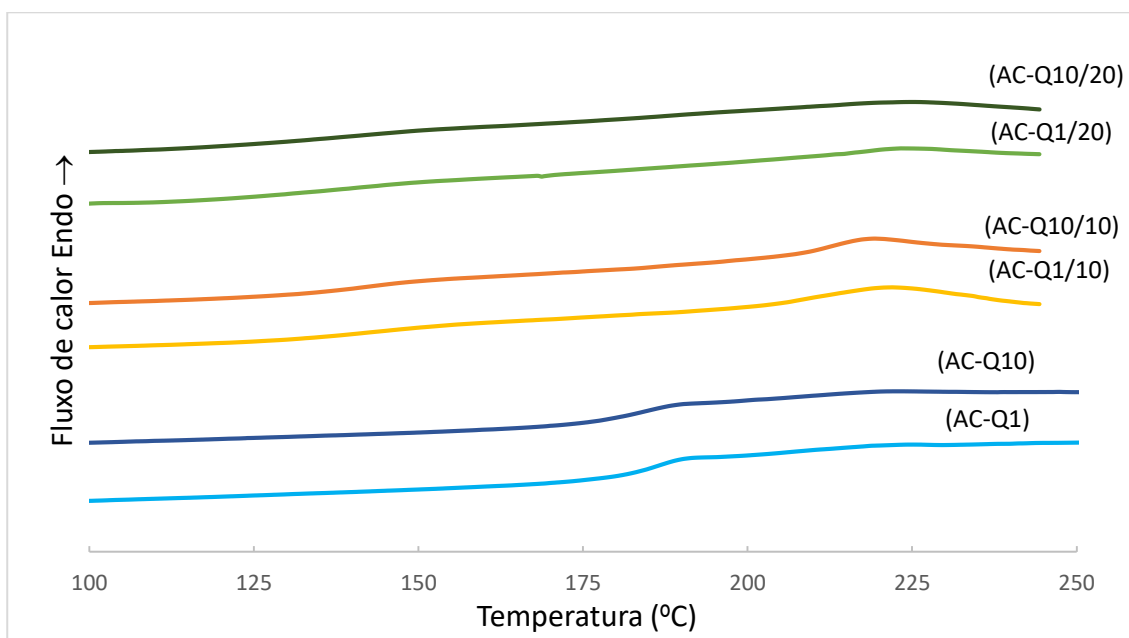


Tabela 5.10 - Propriedades térmicas dos filmes AC-Q1 e AC-Q10 incorporados com 10 e 20% de óleo essencial de cravo.

Filmes AC-Q1 com OEC					
Filme	ΔH_v (J/g)	T_v (°C)	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	T_g (°C)
AC-Q1	63,8	64,3	4,5	236,3	186,7
AC-Q1/10	35,6	59,9	3,2	221,7	141,3
AC-Q1/20	10,0	59,0	1,8	223,3	139,0
Filmes AC-Q10 com OEC					
Filme	ΔH_v (J/g)	T_v (°C)	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	T_g (°C)
AC-Q10	76,7	69,3	3,9	238,6	184,3
AC-Q10/10	32,8	65,3	3,4	219,5	140,4
AC-Q10/20	16,1	57,7	2,9	224,3	136,2

ΔH_v , entalpia de vaporização; T_v , temperatura de vaporização; ΔH_f , entalpia de fusão; T_f , temperatura de fusão e; T_g , temperatura de transição vítrea.

Para os filmes AC-Q1 e AC-Q10 com e sem OEC, é possível observar na primeira varredura apenas o primeiro pico endotérmico que corresponde à evaporação dos compostos voláteis, como solventes residuais e água. O pico endotérmico dos filmes contendo OEC apresentaram menor entalpia, de tal forma que este pico para o filme AC-Q10/20 quase desaparece. Shen e Kamdem (2015), assim como Laroque (2018) também relataram este fenômeno em seus estudos. Segundo estes autores, a adição de óleos essenciais nos filmes tende a afetar a cristalinidade da matriz polimérica, tornando o filme com características menos cristalinas. Os filmes AC-Q1 e AC-Q10 incorporados com OEC apresentaram uma diminuição da entalpia de fusão conforme a quantidade de OEC aumentava.

A T_g dos filmes AC-Q1 e AC-Q10 incorporados com OEC diminui com a incorporação do OEC, mas permanece praticamente igual para ambas as concentrações. Laroque (2018) também observou esse resultado em filmes de acetato de celulose incorporados com carvacrol. Segundo a autora, esse fenômeno indica que o OEC e os polímeros do filme interagiram a nível molecular, ou seja, o OEC foi intercalado nas cadeias poliméricas, reduzindo a interação polímero-polímero e aumentou a interação polímero-óleo, como foi visto no item 5.5.

6 CONCLUSÃO

Blendas de acetato de celulose com até 10% de quitosana são possíveis de serem obtidas pelo método de *casting*, resultando em filmes lisos, homogêneos e transparentes.

As propriedades mecânicas e térmicas e a morfologia dos filmes foram alteradas com a adição de quitosana. Porém, após 2% em massa de quitosana em relação à massa de acetato de celulose, as propriedades permaneceram quase as mesmas independentemente da quantidade de quitosana adicionada. A adição de quitosana tornou os filmes mais hidrofílicos, flexíveis, diminuiu a entalpia de fusão do material (sugerindo menor cristalinidade), não promoveu alterações na temperatura de transição vítrea e alterou microscopicamente a rugosidade da superfície.

A incorporação do óleo essencial de cravo da Índia modificou as propriedades dos filmes, sendo estas alterações mais pronunciadas nos filmes com 1% de quitosana. O óleo essencial reduziu a tensão na ruptura e rigidez, a temperatura de transição vítrea e a entalpia de fusão do material. Com a adição de 20% de óleo foram observadas grandes alterações na morfologia, com maior formação de poros, que podem ser atribuídos às gotículas de óleo aprisionadas na matriz polimérica. Esses resultados sugerem que com até 10% de óleo essencial de cravo da Índia ocorre interação entre os polímeros e o óleo, enquanto que com 20% há presença de óleo livre na matriz.

As blendas de quitosana e acetato de celulose obtidas nesse estudo pode ser uma composição promissora para a indústria alimentícia, por utilizar polímeros biodegradáveis e ainda ser uma embalagem ativa, devido a ação antimicrobiana e antioxidante relatada na literatura do óleo essencial de cravo da Índia e da quitosana. Desta forma, a blenda produzida pode contribuir em diferentes aspectos. Possibilitando a obtenção de uma embalagem viável que seja simultaneamente biodegradável, com atividade antimicrobiana e antioxidante e que dê propósito a resíduos biológicos representaria um grande avanço na indústria de embalagens, com o potencial para substituir os filmes poliméricos à base de petróleo, além de substituir conservantes químicos.

Porém, mais estudos devem ser realizados para determinar a aplicabilidade desses filmes na indústria de alimentos. Para trabalhos futuros, sugere-se a realização da análise de migração do óleo essencial de cravo da Índia e da quitosana em fluidos simuladores de alimentos e em alimentos, análise do potencial antioxidante e antimicrobiano e análise da atividade antimicrobiana dos filmes.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFFONSO, Raphael S. et al. Aspectos químicos e biológicos do óleo essencial de cravo da Índia. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 2, p. 146-161, 2012.
- AIBA, Sei-ichi. Studies on chitosan: 3. Evidence for the presence of random and block copolymer structures in partially N-acetylated chitosans. **International journal of biological macromolecules**, v. 13, n. 1, p. 40-44, 1991.
- APPENDINI, P.; HOTCHKISS, J. H. Review of antimicrobial food packaging. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, Amsterdam, NL, v. 3, p. 113-126, 2002.
- ARRIETA, Marina P. et al. Ternary PLA-PHB-Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications. **European Polymer Journal**, v. 50, p. 255-270, 2014.
- ASSIS, Odílio BG; SILVA, Valmir L. da. Caracterização estrutural e da capacidade de absorção de água em filmes finos de quitosana processados em diversas concentrações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 4, 2003.
- ASTM. ASTM D3418-12e1 - Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry. . 2012 b.
- ASTM. ASTM D882-12 - Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. . 2012 a.
- CANEVAROLO JR, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. 1ª ed. São Paulo: Artliber, 2004.
- CARDOSO, L.G. et al. Development of active films poly (butylene adipate co-terephthalate) – PBAT incorporated with oregano essential oil and application in fish fillet preservation. **Industrial Crops and Products**, v. 108, p.388-397, 2017.
- CARVALHO, Deivis de Moraes et al. Active film of cellulose acetate incorporated with nanosuspension of curcumin. **Polímeros**, v. 27, n. SPE, p. 70-76, 2017.
- CARVALHO, R. A. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes a base de gelatina. Campinas, 1997, 128 p.** Tese de Doutorado. Dissertação (Mestre em Ciência de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).
- Celiktas OY, Kocabas EEH, Bedir E, Sukan FV, Ozek T & Baser KHC (2007) Antimicrobial activity of methanol extracts and essential oils of Rosmarinus officinalis, depending on location and seasonal variations. *Food Chemistry*, 100:553-559.
- CERQUEIRA, D. A.; FILHO, G. R.; CARVALHO, R. A.; VALENTE, A. J. M. Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por HRMN. **Polímeros**, vol. 20, n. 2, p. 85-91, 2010.
- CHAIEB, Kamel et al. The chemical composition and biological activity of clove essential oil, *Eugenia caryophyllata* (Syzygium aromaticum L. Myrtaceae): a short review. **Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives**, v. 21, n. 6, p. 501-506, 2007.
- CONNER, D.E. Naturally occurring compounds. In: DAVIDSON P.; BRANEN A.L. Antimicrobials in foods. New York: Marcel Dekker, Inc. 1993. p.441-68.
- DA CRUZ, A. C. et al. Utilização do acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do caroço de manga como matriz para produção de sistemas microparticulados. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 385–389, 2011.
- DE AZEREDO, Henriette Monteiro Cordeiro; FARIA, José de Assis Fonseca; DE AZEREDO, Alberto Monteiro Cordeiro. Embalagens ativas para alimentos Active packaging for foods. **Food Science and Technology**, v. 20, n. 3, p. 337-341, 2000.
- DOS SANTOS, José E. et al. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 13, n. 4, p. 242-249, 2003.

FAI, Ana Elizabeth Cavalcante; STAMFORD, Thayza Christina Montenegro; STAMFORD, Tânia Lúcia Montenegro. Potencial biotecnológico de quitosana em sistemas de conservação de alimentos. **Revista iberoamericana de polímeros**, v. 9, n. 5, p. 435-451, 2008.

FERRAREZI, Márcia Maria Favaro et al. Investigation of cellulose acetate viscoelastic properties in different solvents and microstructure. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 9, p. 2730-2737, 2013.

FRANCHETTI, Sandra Mara Martins; MARCONATO, José Carlos. Polímeros biodegradáveis-uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, p. 811-816, 2006.

GENNES, Pierre-gilles de; BROCHARD-WYART, Françoise; QUERE, David. **Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves**. New York: Springer, 2004.

GOOSEN, M. F. A. Application of Chitin and Chitosan, Technomic Publ. **Co., Lancaster, PA**, 1977.

KAMATOU, Guy P.; VERMAAK, Ilze; VILJOEN, Alvaro M. Eugenol—from the remote Maluku Islands to the international market place: a review of a remarkable and versatile molecule. **Molecules**, v. 17, n. 6, p. 6953-6981, 2012.

KRAUSE, S. EMBUTIDOS E CÂNCER. **Lista de tabelas**, p. 72, 2016.

KUBOTA, Naoji et al. A simple preparation of half N-acetylated chitosan highly soluble in water and aqueous organic solvents. **Carbohydrate Research**, v. 324, n. 4, p. 268-274, 2000.

KUMAR, Majeti NV Ravi. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and functional polymers**, v. 46, n. 1, p. 1-27, 2000.

LAROQUE, D. A. **Desenvolvimento de filme antimicrobiano de acetato de celulose incorporado com carvacrol**. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

LEEM, Hyun-Hee et al. Antioxidant and anti-inflammatory activities of eugenol and its derivatives from clove (*Eugenia caryophyllata* Thunb.). **Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition**, v. 40, n. 10, p. 1361-1370, 2011.

LIMA, Camilla Rodrigues. Estudo da modificação das propriedades de barreiras de compósitos poliméricos obtidos a partir de acetato de celulose/celulose microcristalina ou nanofibra de celulose. 2017.

LOIOLA, Samy Stevans et al. PRODUÇÃO DE FILMES À BASE DE AMIDO DE MILHO COM DIFERENTES VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS. **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 8, n. 2, 2017.

MALI, Suzana et al. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 129-135, 2004.

MALI, Suzana; EIRAS GROSSMANN, Maria Victória; YAMASHITA, Fábio. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, 2010.

MAU, Jeng-Leun; CHEN, Chiu-Ping; HSIEH, Pao-Chuan. Antimicrobial effect of extracts from Chinese chive, cinnamon, and corni fructus. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 1, p. 183-188, 2001.

MEDEIROS, G.R.; FERREIRA, S.R.S.; CARCIOFI, B.A.M. High pressure carbon dioxide for impregnation of clove essential oil in LLDPE films. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v.41, p. 206-215, 2017.

MEDEIROS, Glauca R. et al. Thermomechanical and transport properties of LLDPE films impregnated with clove essential oil by high-pressure CO₂. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 139, p. 8-18, 2018.

MINGYU, Cheng et al. Surface modification and characterization of chitosan film blended with poly-L-lysine. **Journal of biomaterials applications**, v. 19, n. 1, p. 59-75, 2004.

MORAES, J. O. DE et al. Scale-up of the production of cassava starch-based films using tape-casting. **Journal of Food Engineering**, v. 119, n. 4, p. 800–808, 2013.

Moreira MR, Ponce AG, Del Valle CE & Roura SI (2005) Inhibitory parameters of essential oils to reduce a foodborne pathogen. *LWT-Food Science and Technology*, 38:565-570.

MUZZARELLI, Riccardo AA et al. Chitin enzymology. In: **International Symposium on Chitin Enzymology (1993: Senigallia, Italy)**. European Chitin Society, 1993.

NASCIMENTO, Gislene GF et al. Antibacterial activity of plant extracts and phytochemicals on antibiotic-resistant bacteria. **Brazilian journal of microbiology**, v. 31, n. 4, p. 247-256, 2000.

Noshirvani, N., Ghanbarzadeh, B., Gardrat, C., Rezaei, M. R., Hashemi, M., Le Coz, C., & Coma, V. (2017). Cinnamon and ginger essential oils to improve antifungal, physical and mechanical properties of chitosan-carboxymethyl cellulose films. **Food Hydrocolloids**, 70, 36–45. doi:10.1016/j.foodhyd.2017.03.015

NOSTRO, A. et al. Study on carvacrol and cinnamaldehyde polymeric films: Mechanical properties, release kinetics and antibacterial and antibiofilm activities. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 96, n. 4, p. 1029–1038, 2012.

OGATA, Masahiro et al. Antioxidant activity of eugenol and related monomeric and dimeric compounds. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, v. 48, n. 10, p. 1467-1469, 2000.

OJAGH, Seyed Mahdi et al. Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. **Food Chemistry**, v. 122, n. 1, p. 161-166, 2010.

OLIVEIRA, LM de; OLIVEIRA, PAPLV. Revisão: principais agentes antimicrobianos utilizados em embalagens plásticas. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 7, n. 172, p. 161-165, 2004.

OLIVEIRA, Rosilene Aparecida de et al. Volatile chemical constituents of rich spices in eugenol. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 19, n. 3, p. 771-775, 2009.

OYEDEMI, S. O. et al. The proposed mechanism of bactericidal action of eugenol, α -terpineol and g-terpinene against *Listeria monocytogenes*, *Streptococcus pyogenes*, *Proteus vulgaris* and *Escherichia coli*. **African Journal of Biotechnology**, v. 8, n. 7, 2009.

PARK, H.-Y.; KIM, S.-J.; KIM, K. M.; YOU, Y.-S.; KIM, S. Y.; HAN, J. Development of Antioxidant Packaging Material by Applying Corn-Zein to LLDPE Film in Combination with Phenolic Compounds. **Journal of Food Science**, v. 77, n. 10, p. E273–279, out. 2012.

PARK, Su-il; ZHAO, Yanyun. Incorporation of a high concentration of mineral or vitamin into chitosan-based films. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 52, n. 7, p. 1933-1939, 2004.

PEELMAN, Nanou et al. Application of bioplastics for food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 32, n. 2, p. 128-141, 2013.

PERDONES, Ángela et al. Physical, antioxidant and antimicrobial properties of chitosan–cinnamon leaf oil films as affected by oleic acid. **Food Hydrocolloids**, v. 36, p. 256-264, 2014.

PINTO, Bruna; CALLONI, Greice; SILVA, S. A. Obtenção de acetato de celulose a partir da casca de arroz (*Oryza sativa*). **Revista Liberato, Novo Hamburgo**, v. 14, n. 21, p. 1-14, 2013.

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

RAMALHO, Valéria Cristina; JORGE, Neuza. Antioxidants used in oils, fats and fatty foods. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. et al. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. 1ª ed., Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SENNA, A. M.; MENEZES, J.; BOTARO, V. R. Estudo da densidade de ligações cruzadas em géis superabsorventes obtidos do acetato de celulose. **Polímeros**, v. 23, n. 1, p. 59-64, 2011.

SREENIVASAN, K.. Thermal stability studies of some chitosanmetal ion complexes using differential scanning calorimetry. *Polymer Degradation And Stability*, **Elsevier BV**, v. 52, n. 1, p.85-87, abr. 1996.

Shen, Z., & Kamdem, D. P. (2015). Development and characterization of biodegradable chitosan films containing two essential oils. **International Journal of Biological Macromolecules**, 74, 289–296. doi:10.1016/j.ijbiomac.2014.11.046

SILVA, Cristiane Aparecida da et al. Híbridos de acetato de celulose e polissiloxanos: preparação, propriedades e morfologia. 2005.

SILVA, H. S. R. C.; DOS SANTOS, K. S. C. R.; FERREIRA, Elizabeth I. Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 776, 2006.

SILVESTRI, JANDIMARA DONIELLI FIOR et al. Perfil da composição química e atividades antibacteriana e antioxidante do óleo essencial do cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllata* Thunb.). **Ceres**, v. 57, n. 5, 2015.

Simões, C. M.; Schenkel, E. P.; Gosmann, G.; Mello, J. C.; Mentz, L. A.; Petrovick, P. R.; Farmacognosia: da planta ao medicamento 6a. ed.; UFRGS: Porto Alegre, 2007.

SINGH, Gurdip et al. A comparison of chemical, antioxidant and antimicrobial studies of cinnamon leaf and bark volatile oils, oleoresins and their constituents. **Food and chemical toxicology**, v. 45, n. 9, p. 1650-1661, 2007.

SINGLA, AK; CHAWLA, M. Chitosan: Alguns aspectos farmacêuticos e biológicos - uma atualização. **Jornal de Farmácia e Farmacologia**, v. 53, n. 8, p. 1047-1067, 2001.

Siripatrawan, U., & Harte, B. R. (2010). Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. **Food Hydrocolloids**, 24(8), 770–775. doi:10.1016/j.foodhyd.2010.04.003.

Siripatrawan, U., & Vitchayakitti, W. (2016). Improving functional properties of chitosan films as active food packaging by incorporating with propolis. **Food Hydrocolloids**, 61, 695–702. doi:10.1016/j.foodhyd.2016.06.001

SOBRAL, PJ do A. Influência da espessura de biofilmes feitos a base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Área de Informação da Sede-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 2000.

Souza EL, Lima EO & Narain N (2003) Especiarias: uma alternativa para o controle de qualidade sanitária e de vida útil de alimentos, frente às novas perspectivas da indústria alimentícia. *Higiene Alimentar*, 17:38-42.

SREENIVASAN, K. Thermal stability studies of some chitosanmetal ion complexes using differential scanning calorimetry. **Polymer degradation and stability**, v. 52, n. 1, p. 85-87, 1996.

SUPPAKUL, P.; MILTZ, J.; SONNEVELD, K.; BIGGER, S.W. Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications. *Journal of Food Science*, v. 68, n. 2, p. 408-420, 2003.

TAGHIZADEH, Mohammad Taghi; SABOURI, Narges; GHANBARZADEH, Babak. Mechanochemical activation of carboxy methyl cellulose and its thermoplastic polyvinyl alcohol/starch biocomposites with enhanced physicochemical properties. **International Journal of Biochemistry and Biophysics**, v. 1, n. 1, p. 9-15, 2013.

TRIPATHI, S.; MEHROTRA, G. K.; DUTTA, P. K. Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan–PVA film for food packaging applications. **International journal of biological macromolecules**, v. 45, n. 4, p. 372-376, 2009.

TUNÇ, S.; DUMAN, O. Preparation of active antimicrobial methyl cellulose/carvacrol/montmorillonite nanocomposite films and investigation of carvacrol release. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 2, p. 465–472, 2011.

UGALDE, MARIANE LOBO. Biofilmes ativos com incorporação de óleos essenciais. **Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões–URI Erechim**, 2014.

- UZ, M.; ALTINKAYA, S. A. Development of mono and multilayer antimicrobial food packaging materials for controlled release of potassium sorbate. *LWT - Food Science and Technology*, v. 44, n. 10, p. 2302–2309, 2011.
- VAN DEN BROEK, L.A.M.; KNOOP, R.J.I.; KAPPEN, F.H.J.; BOERIU, C.G. Chitosan films and blends for packaging material. *Carbohydrate Polymers*, v. 116, p. 237-242, 2015.
- VILLADIEGO, Alba MD et al. Fundamentos de Estabilidade de Alimentos. **Embrapa Brasília, DF**, 2012.
- WANG, L.; LIU, F.; JIANG, Y.; CHAI, Z.; LI, P.; CHENG, Y.; JING, H.; LENG, X. Synergistic antimicrobial activities of natural essential oils with chitosan films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 59, n. 23, p. 12411–12419, 14 dez. 2011.
- WANG, Zhe et al. The effects of ultrasonic/microwave assisted treatment on the water vapor barrier properties of soybean protein isolate-based oleic acid/stearic acid blend edible films. *Food Hydrocolloids*, v. 35, p. 51-58, 2014.
- WENG, Y.-M.; HOTCHKISS, J. H. Anhydrides as Antimycotic Agents Added to Polyethylene Films for Food Packaging. *Packaging Technology and Science*, v. 6, n. 3, p. 123–128, 1 maio 1993.
- WONG, S. S.; ALTINKAYA, S. A.; MALLAPRAGADA, S. K. Understanding the effect of skin formation on the removal of solvents from semicrystalline polymers. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, v. 43, n. 22, p. 3191–3204, 2005.
- ZHONG, Yu; SONG, Xiaoyong; LI, Yunfei. Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch–chitosan composite films as a function of acid solvent types. *Carbohydrate Polymers*, v. 84, n. 1, p. 335-342, 2011.

APÊNDICE A – ELABORAÇÃO DA SOLUÇÃO FILMOGÊNICA

Para definir a composição da solução filmogênica final e sua proporção mássica, foi preciso definir qual seria a proporção volumétricas entre a solução filmogênica pura de acetato de celulose 5% (m/v) solubilizado em acetona e a solução de quitosana solubilizada em ácido acético, em diversas concentrações. Para isso ficou-se 10 mL da solução filmogênica de acetato de celulose 5% e variou a quantidade volumétrica de soluções filmogênicas de quitosana, como mostra a Tabela 0.1.

Tabela 0.1 - Avaliação qualitativa dos filmes de acetato de celulose obtidos com diferentes percentuais de quitosana (Q).

Nº da linha	Q (%) (m/v)	Volume Q (mL)	Q/AC (%) (m/m)	Secagem	Continuidade	Manuseabilidade	Uniformidade	Transparência	Superfície lise
1	1	1	2	Rápida	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
2	1	2	4	Rápida	Não	Sim	Sim	Sim	Não
3	1	3	6	Rápida	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
4	2	3	12	Rápida	Sim	Sim	Não	Não	Não
5	2	5	20	Rápida	Sim	Sim	Não	Não	Não
6	2	0,75	3	Rápida	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
7	2	0,5	2	Rápida	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
8	2	0,25	1	Rápida	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
9*	1	1	2	Lenta	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
10	2	0,25	1	Lenta	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
11	4	0,25	2	Lenta	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
12	6	0,25	3	Lenta	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
13	10	0,25	5	Lenta	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
14	10	0,5	10	Lenta	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
15	20	0,25	10	Não foi possível obter uma solução filmogênica de quitosana 20%, pois não era possível filtrar.					

* Filme com presença de odor de vinagre.