

Romildo Santos de Sousa

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE
ÓLEO ESSENCIAL DE ALECRIM (*Rosmarinus officinalis*)
NAS PROPRIEDADES DE FILMES À BASE DE
HIDROXIPROPILMETILCELULOSE (HPMC)**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz
Coorientador: Prof. Dr. Marco Di Luccio

Florianópolis
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Sousa, Romaldo Santos de

Influência da concentração de óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) nas propriedades de filmes à base de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) / Romaldo Santos de Sousa ; orientadora, Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz ; coorientador, Marco Di Luccio. - Florianópolis, SC, 2016. 83 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Inclui referências

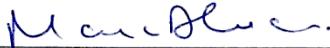
1. Engenharia de Alimentos. 2. Embalagem biodegradável. 3. *Rosmarinus officinalis*. 4. propriedades mecânicas. I. Fritz, Alcilene Rodrigues Monteiro. II. Luccio, Marco Di. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.

**“INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO
ESSENCIAL DE ALECRIM (*Rosmarinus officinalis*) NAS
PROPRIEDADES DE FILMES À BASE DE
HIDROXIPROPILMETILCELULOSE (HPMC)”**

Por

Romaildo Santos de Sousa

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Alimentos**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof.a. Dra. Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz

Orientadora



Prof. Dr. Marco Di Luccio

Coordenador

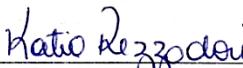
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Marco Di Luccio



Prof.a. Dra. Débora de Oliveira



Dra. Kátia Rezzadori



Dr. Josamaique Gilson Venerai

Florianópolis, 1 de março de 2016.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus familiares pelo apoio.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) por meio do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos (PGEAL) pela oportunidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) por conceder apoio financeiro por meio da bolsa de estudo.

Aos Professores Dr.^a Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz e Dr. Marco Di Luccio pela orientação e coorientação, respectivamente.

Aos meus professores da graduação, em particular ao Dr. Abranham Zuniga, Dr.^a Glêndara Martins e Me. Paulo Cleber, que me incentivaram a realizar o mestrado.

À Catiara, Francine, Shisdeane, Thaís e Thiago pelo apoio em vários momentos nesses dois anos de mestrado. Obrigado galera!

Aos pós-graduandos do Laboratório de Propriedades Físicas dos Alimentos (PROFI) pela colaboração nas análises, sugestões e esclarecimentos de dúvidas, em especial à Emanuelle, Fernanda, Francine, Giustino, Jade, Juliano, Laura, Lenilton, Luiz, Marlene, Paula e Ricardo.

À Priscila Lemes e Tatiana Pineda do Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Vidros (CERMAT) e ao Pedro do Laboratório de Extração Supercrítica e Termodinâmica (LATESC) pelo aporte na realização do estudo reológico.

Ao Gean e Juliana Dias do LATESC e ao Marcos Santiago e Camila Michels do Laboratório de Tratamento Biológico de Resíduos (LTBR) pela ajuda na análise no espectrofotômetro.

Ao Murilo Cristian do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) por realizar a análise de MEV.

Ao Leandro Nandi da Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos pela contribuição na realização da análise de ATR-FTIR.

Agradeço a cada um dos funcionários da UFSC, sejam eles os responsáveis pela limpeza, segurança ou dos setores pelos quais necessitei de algum serviço, em especial à Jeovana Januário, secretária do PGEAL.

E finalmente, agradeço a todos que me ajudaram direto ou indiretamente para o desenvolvimento desse trabalho. O meu muito obrigado a cada um de vocês.

RESUMO

O objetivo do presente estudo foi avaliar o efeito de diferentes concentrações de óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) (OEA) em filmes biodegradáveis produzidos a partir de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC). Os biofilmes foram obtidos a partir de emulsões combinando uma fase hidrofílica (HPMC) e uma hidrofóbica (OEA) em diferentes concentrações (1, 2, 3 e 4 % m/v). As propriedades reológicas das soluções foram determinadas em reômetro rotacional. O filme foi caracterizado quanto ao teor de água, espessura, permeabilidade ao vapor de água (PVA), solubilidade em água, as propriedades ópticas, mecânicas e térmicas, microestrutura (microscopia eletrônica de varredura, MEV) e interações entre os componentes dos filmes pela técnica de FTIR. As soluções apresentaram um comportamento não-newtoniano. Os valores de transparência diminuíram com o aumento da concentração de OEA caracterizando-os como coloração amarelada. A umidade, espessura e solubilidade dos filmes não foram afetadas significativamente ($p < 0,05$) pela concentração do óleo. Por outro lado, a PVA e as propriedades mecânicas dos filmes apresentaram melhores resultados quando adicionados de OEA quando comparados ao controle. As micrografias obtidas por MEV mostram que os componentes da solução, incluindo o óleo estavam bem distribuídas nos biofilmes. A temperatura de transição vítrea (T_g) diminuiu para os filmes adicionados de óleo essencial em relação ao controle. As curvas obtidas pelo ATR-FTIR mostraram a presença de um novo pico na banda 1730 cm^{-1} nos filmes com 3 e 4 % de óleo essencial, possivelmente, referente ao estiramento do grupo carbonila (C=O) da cânfora presente no OEA. Portanto, os biofilmes a base de HPMC adicionados com em até 2 % de óleo essencial de alecrim devem ser usados para dar continuidade a esse estudo.

Palavras-chave: Embalagem biodegradável, *Rosmarinus officinalis*, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

The aim this study was to evaluate the effect of different concentrations essential oil of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) (REO) in hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) biofilms based. HPMC edible composite emulsions were prepared combining hydrophilic phase (HPMC) and hydrophobic phase (REO concentrations 1, 2, 3 and 4 % w/v) suspended in water and the films obtained by casting. Film emulsions were characterized by rheological properties and the biofilms were characterized by humidity, thickness, water vapour permeability (WVP), solubility, the optical, thermal and mechanical properties, microstructure (scanning electron microscopy, SEM), and interactions between the components of the films by Attenuated Total Reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR). Emulsions showed non-Newtonian behavior. The transparency values were decreasing with increased REO concentration characterized by yellow color. The thickness, moisture and solubility of the films there weren't significantly ($p < 0,05$) affected by oil concentration. On the other hand, WVP and mechanical properties of the films showed best results when compared to control. According to MEV essential oil and the others, components were well distribution in the biofilm. The glass transition temperature (T_g) decreased in the film content essential oil. ATR-FTIR curves show a new peak at 1730 cm^{-1} in films content 3 and 4 % of essential oil, possibly due stretching of the carbonyl camphor ($C=O$) present in the oil. Therefore, biofilms HPMC-based plus rosemary essential oil by up to 2 % should be used to continuing this study.

Keywords: Biodegradable Packing, *Rosmarinus officinalis*, mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplo de aplicação de cobertura em maçã por imersão em solução filmogênica (a) e de filme biodegradável (b).	28
Figura 2 - Estrutura química típica do hidroxipropilmetilcelulose (HPMC*);.....	31
Figura 3 - Folhas de Alecrim (<i>Rosemary</i>).	34
Figura 4 - Fluxograma de elaboração dos filmes.	40
Figura 5 - Comportamento reológico para as soluções filmogênicas à base de HPMC com diferentes concentrações de OEA.....	47
Figura 6 - Imagem dos filmes à base de HPMC com diferentes concentrações de OEA sobre duas superfícies composta de diferentes materiais.	55
Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV*) da seção transversal dos filmes a base de HPMC com diferentes concentrações de OEA.	58
Figura 8 - ATR-FTIR para os filmes com diferentes concentrações do OEA e para o HPMC puro e OEA puro.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação científica da <i>Rosmarinus officinalis L.</i>	34
Tabela 2 - Formulações da solução para obtenção de filmes à base de HPMC.	39
Tabela 3 - Parâmetros do modelo Lei da potência ajustados aos dados experimentais e viscosidade aparente das soluções filmogênicas à base de HPMC com diferentes concentrações de OEA.....	48
Tabela 4 - Caracterização dos filmes: Umidade após a secagem a 30 °C (U_1), umidade após 48 h em dessecador com UR 58 % a 25 °C (U_2), espessura (L), permeabilidade ao vapor de água (PVA) e solubilidade em água (S).	50
Tabela 5 - Parâmetros de cor na escala CIELab (L^* , a^* , b^*), variação global de cor (ΔE^*) e transparência (T) dos filmes.....	54
Tabela 6 - Propriedades mecânicas dos filmes: Tensão de ruptura (σ), alongamento à ruptura (ϵ), módulo de Young (Y).	56
Tabela 7 - Temperatura de transição vítrea (T_g) dos filmes à base de HPMC com diferentes concentrações de OEA.	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HPMC - Hidroxipropilmetilcelulose
OEA - Óleo Essencial de Alecrim
PVA - Permeabilidade ao Vapor de Água
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
a. C. - Antes de Cristo
MC - Metilcelulose
CMC - Carboximetilcelulose
FDA - Food and Drug Administration
CAS - Chemical Abstract Service
n° - Número
Tg - Temperatura de Transição Vítre
LTDA - Limitada
S.A. - Sociedade Anônima
PROFI - Laboratório de Propriedades Físicas dos Alimentos
UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina
IKA - IKA Group Laboratory and Analytical Technology
rpm - Rotação Por Minuto
UR - Umidade Relativa
CERMAT - Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Vidros
USA - United States of America
LTBR - Laboratório de Tratamento Biológico de Resíduos
LCME - Laboratório de Central de Microscopia Eletrônica
FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
ATR - Attenuated Total Reflectance

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

m/v - massa/volume

β - beta

α - alfa

% - percentual

$^{\circ}\text{C}$ - graus Celsius

NaBr - brometo de sódio

min - minuto

mL - mililitro

h - hora

s - segundo

τ - tensão de cisalhamento

Pa - Pascal

k - índice de consistência

$\dot{\gamma}$ - taxa de deformação

n - índice de comportamento do fluido

μ_{ap} - viscosidade aparente

g - grama

cm^2 - centímetros quadrados

K^{W} - taxa de ganho de massa de água

L - espessura

m - metro

A - área

m^2 - metros quadrados

p_s - pressão de saturação do vapor de água

a_{w1} - atividade de água nas condições externa da cápsula

a_{w2} - atividade de água nas condições interna da cápsula

S - solubilidade

M_0 - massa inicial

M_f - massa final

L^* - luminosidade

a^* - coordenada de cor (vermelho/verde)

b^* - coordenada de cor (amarelo/azul)

Δ - delta (variação)

ΔE^* - variação global de cor

mm - milímetro

nm - nanômetro

σ - tensão de ruptura

ϵ - alongamento à ruptura

Y - módulo de Young
kg - quilograma
kV - quilovolt
cm - centímetro
 χ^2 - qui-quadrado
 R^2 - coeficiente de correlação
m/m - massa/massa
 U_1 - umidade após a secagem
 U_2 - umidade após tempo de armazenamento
kPa - quilopascal
MPa - megapascal
 μm - micrómetro
x - vezes
C - carbono
O - oxigênio
H - hidrogênio

SUMÁRIO

DIAGRAMA CONCEITUAL DO TRABALHO	i
1. INTRODUÇÃO	23
1.1. OBJETIVOS	24
1.1.1. Objetivo Geral	24
1.1.2. Objetivos Específicos	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1. Embalagem	27
2.2. Filmes e coberturas biodegradáveis	27
2.3. Elaboração de filmes biodegradáveis.....	28
2.4. Polímeros biodegradáveis	29
2.4.1. Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).....	30
2.5. Plastificantes	31
2.6. Incorporação de óleos essenciais em filmes biodegradáveis ..	32
2.6.1. Óleo essencial de alecrim (<i>Rosmarinus officinalis</i>).....	33
2.7. Propriedades de filmes comestíveis	35
2.7.1. Propriedade de barreira.....	35
2.7.2. Propriedades ópticas	35
2.7.3. Propriedades mecânicas.....	36
2.7.4. Propriedades térmicas	36
2.7.5. Considerações finais	37
3. MATERIAL E MÉTODOS	39
3.1. Matérias-primas	39
3.2. Formulações dos filmes	39
3.3. Análise reológica das soluções filmogênicas.....	41
3.4. Caracterização dos filmes	42
3.4.1. Umidade	42
3.4.2. Espessura	42
3.4.3. Permeabilidade ao vapor de água	42
3.4.4. Solubilidade do filme em água	43
3.5. Propriedades ópticas	43
3.5.1. Cor	43
3.5.2. Transparência.....	44
3.6. Propriedades mecânicas	44
3.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	44
3.8. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	45

3.9. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	45
3.10. Análise estatística.....	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1. Análise reológica das soluções filmogênicas	47
4.2. Caracterização dos filmes.....	49
4.3. Propriedades ópticas.....	53
4.4. Propriedades mecânicas.....	55
4.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	58
4.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	59
4.7. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	61
5. CONCLUSÕES.....	65
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	67
7. REFERÊNCIAS.....	69
ANEXO - Laudo técnico do óleo essencial de alecrim.....	83

DIAGRAMA CONCEITUAL DO TRABALHO

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE ALECRIM (*Rosmarinus officinalis*) NAS PROPRIEDADES DE FILMES À BASE DE HIDROXIPROPILMETILCELULOSE (HPMC)

Por quê?

- Proporcionar embalagem biodegradável capaz de ser aplicada como revestimentos em alimentos;
- O grupo de pesquisa vem ao longo dos últimos 6 anos estudando o HPMC como alternativa para produção de coberturas ativas;
- Óleo essencial de alecrim (OEA) tem atividade microbiana e características hidrofóbicas que podem melhorar as propriedades de filme biodegradável à base de HPMC, além de poder proporcionar propriedades funcionais (por exemplo, antimicrobianas).

Quem já fez?

- Há estudos utilizando OEA em coberturas comestíveis analisando sua efetividade antimicrobiana em alimentos;
- Há trabalhos sobre produção de biofilmes à base de HPMC utilizando diferentes compostos lipídicos (cera de abelha, óleos essenciais, entre outros).
- Não foi encontrado na literatura trabalhos sobre a influência de concentrações de OEA nas propriedades de filme à base de HPMC.

Hipótese

- É possível melhorar as propriedades de filmes à base de HPMC, incorporando o óleo de alecrim à formulação.

Metodologia experimental

- Incorporação de diferentes concentrações de OEA em soluções filmogênicas de HPMC com a presença de glicerol;
- Formação dos filmes pela técnica de *casting* a partir das soluções filmogênicas.

Respostas

- Característica reológica das soluções filmogênicas;
- Aspecto geral dos filmes, permeabilidade ao vapor de água (PVA), solubilidade em água;
- Propriedades ópticas, mecânicas, microestrutura (MEV) e térmica (DSC) dos filmes.

1. INTRODUÇÃO

As embalagens plásticas são amplamente utilizadas de diferentes modos, principalmente pelas indústrias de alimentos, farmacêuticas e químicas. No Brasil, aproximadamente 22 % dos plásticos produzidos são reciclados, que corresponde cerca de 953 mil toneladas por ano (CEMPRE, 2015). Entretanto, há uma preocupação com o descarte desses materiais, que são derivados do petróleo e, conseqüentemente, de difícil decomposição no meio ambiente.

O interesse pelo desenvolvimento e aprimoramento de embalagens biodegradáveis na área de alimentos vem crescendo nos últimos anos, principalmente por aspectos ambientais e consciência dos consumidores. Pesquisadores buscam alternativas para produzir embalagens que não comprometam o meio ambiente e, ao mesmo tempo, sejam eficientes na proteção e conservação de alimentos. Nesse cenário, os biofilmes comestíveis vêm sendo bastante estudados, pois apresentam características que permitem sua utilização em diversos produtos alimentícios (AVILA-SOSA et al., 2016).

De acordo com sua forma de obtenção, os biofilmes comestíveis são classificados em filmes e coberturas biodegradáveis, e que podem ser formados por polissacarídeos, proteínas e lipídios ou a combinação dos mesmos. Assim, há uma busca pela utilização de polímeros provenientes de fontes naturais e renováveis (FAKHOURI et al., 2015; TAVASSOLI-KAFRANI et al., 2016).

Dentre os polímeros naturais, os polissacarídeos têm suas vantagens como ser de fácil obtenção, biodisponibilidade e são geralmente derivados de vegetais ou de algas marinhas (MORETTO et al., 2008).

O principal polímero natural encontrado na natureza é a celulose, com uma produção de biomassa estimada de $7,5 \times 10^{10}$ toneladas/ano (LAVORATTI et al., 2016). Os derivados hidrossolúveis de celulose já são bastante utilizados na produção de biofilmes, como o hidroxipropilmetilcelulose (OFORI-KWAKYE; FELL, 2003; VALENCIA-CHAMORRO et al., 2009; OSORIO et al., 2011; FAGUNDES et al., 2015).

O hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) é um material que vem sendo estudado por esse grupo de pesquisa, além de outros e tem se mostrado promissor para ser utilizado na produção de biofilmes para alimentos porque apresenta propriedades de formação de película (filme) e de revestimento (cobertura) (DOW, 2012; FAGUNDES et al., 2014, 2015; TOSATI et al., 2015). Em geral, biofilmes à base de

polissacarídeos apresentam boas propriedades mecânicas, mas apresentam limitação na permeabilidade ao vapor de água, no entanto pesquisas demonstram que quando combinado com compostos lipídicos e agentes plastificantes melhoram essas características (YANG; PAULSON, 2000a; GHASEMLOU et al., 2011).

Além disso, agentes aromatizantes, antimicrobianos, antioxidantes e pigmentos de cor podem ser incorporados com êxito em formulação de biofilmes com o objetivo de melhorar as suas propriedades funcionais. A incorporação de lipídios, como os óleos essenciais de materiais vegetais (folhas e sementes), está se difundindo na produção de biofilmes à base de polissacarídeos com o intuito de controlar o crescimento microbiano, tornando-os em embalagens ativas (KARACA et al., 2014; DASHIPOUR et al., 2015; BASTOS, MARIA SOCORRO ROCHA SILVA LAURENTINO et al., 2016).

Nesse cenário, destaca-se o óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis*), pois apresenta em sua composição compostos capazes de proporcionar propriedades funcionais, tais como: aromatizante, atividades antimicrobianas e antioxidantes, entre outras (WU et al., 1982; HAMMER et al., 1999; TURASAN et al., 2015).

Portanto, a incorporação de óleo essencial de alecrim em filme à base de HPMC pode diminuir a permeabilidade ao vapor de água, por apresentar propriedades hidrofóbicas, características dos óleos, além de possibilitar propriedades funcionais e utilizá-los como uma tecnologia de embalagem ativa aplicada à produtos alimentícios.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Estudar a influência de concentrações de óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) nas propriedades mecânicas, ópticas e de barreira de filme à base de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), utilizando glicerol como plastificante.

1.1.2. Objetivos Específicos

- a. Incorporar óleo essencial de alecrim em diferentes concentrações em soluções filmogênicas de HPMC a 4 % (m/v), e estudar sua influência nas propriedades do filme;

- b. Caracterizar o comportamento reológico das soluções filmogênicas, à diferentes concentrações de óleo essencial de alecrim, e obter filmes a partir das mesmas;
- c. Caracterizar e determinar propriedades dos filmes por meio de análises de umidade, espessura, permeabilidade ao vapor de água (PVA), solubilidade em água, propriedades ópticas e mecânicas;
- d. Avaliar a estrutura dos filmes por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- e. Determinar a temperatura de transição vítrea dos filmes por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- f. Verificar as possíveis interações químicas entre o óleo essencial de alecrim com o glicerol e HPMC por Attenuated Total Reflectance no espectrômetro no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Embalagem

Historicamente, as embalagens de alimentos fazem parte da evolução da humanidade desde o tempo do antigo Egito, por meio de evidência de achados de cerâmica e vidro há 3000 a. C., atribuído ao armazenamento de alimentos (TRINETTA, 2015).

Ao longo dos anos, com a mudança de hábitos alimentares, seguiram várias descobertas e invenções, as quais deram origem a uma gama de embalagens produzidas por meio de polímeros sintéticos (por exemplo, as embalagens plásticas), com intuito de transportar os alimentos com segurança, além de garantir a proteção dos alimentos contra danos mecânicos e contaminação, e fornecer informações relevantes para os consumidores. Esses polímeros constituem excelentes barreiras para os compostos aromáticos, gases e vapor de água (MILLER; KROCHTA, 1997).

Apesar de eficientes, as embalagens produzidas com polímeros sintéticos são extremamente estáveis e de difícil degradação no meio ambiente, sendo reconhecida como um grande problema mundial. Deste modo, a biodegradação de plásticos tem sido bastante estudada durante as últimas três décadas, com o objetivo de encontrar materiais com durabilidade em uso, e degradabilidade após o descarte. Por consequência, a indústria de alimentos tem buscado utilizar embalagens constituídas essencialmente por biopolímeros, os chamados biofilmes comestíveis (MILLER; KROCHTA, 1997; SHIMAO, 2001; SHAH et al., 2008; TRINETTA, 2015).

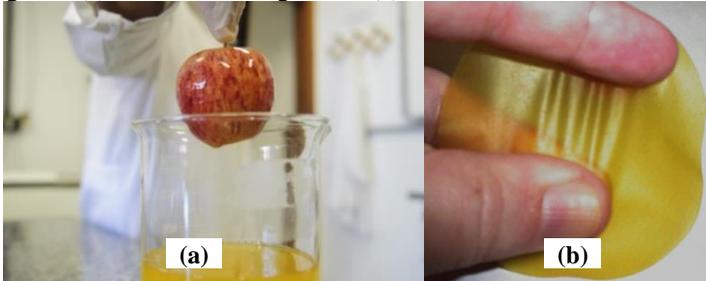
2.2. Filmes e coberturas biodegradáveis

Nos últimos anos tem havido considerável interesse no desenvolvimento de materiais que possam substituir as embalagens plásticas tradicionais aplicadas na indústria de alimentos. Assim, os biofilmes comestíveis têm chamado a atenção de pesquisadores do mundo inteiro, para tentar minimizar o impacto causado pelas embalagens produzidas com polímeros sintéticos (MCHUGH; SENESI, 2000; FELLOWS, 2006).

Os biofilmes comestíveis podem ser classificados de acordo com sua forma de aplicação, em coberturas e filmes biodegradáveis (Figura 1). Há várias definições para coberturas e filmes, mas entende-se que

coberturas são formadas diretamente na superfície do produto, aplicada de forma líquida pelo método de imersão ou aspersão, enquanto que o filme é pré-formado separadamente e aplicado posteriormente no produto (GUILBERT et al., 1996; KROCHTA; MULDER-JOHNSTON, 1997).

Figura 1 - Exemplo de aplicação de cobertura em maçã por imersão em solução filmogênica (a) e de filme biodegradável (b).



Fonte: (a) Adaptado de Destaque (2016); e (b) Moutinho (2010).

O principal objetivo de biofilmes é inibir ou reduzir a migração de umidade, oxigênio, dióxido de carbono, dentre outros, pois promovem uma barreira semipermeável. Ainda podem servir como meio de transporte de ingredientes alimentícios tais como: antimicrobianos, antioxidantes e flavorizantes (SOBRAL, 2000; FAKHOURI et al., 2007).

2.3. Elaboração de filmes biodegradáveis

Na elaboração de filmes biodegradáveis, cada componente tem uma finalidade específica. A formulação de filmes deve incluir pelo menos um componente capaz de formar uma matriz coesa e contínua (GUILBERTT et al., 1995). Estudos demonstram a eficácia de biopolímeros como substituto dos sintéticos, pois possibilita a formação de uma matriz polimérica com boas características funcionais (SHAH et al., 2008).

Os polímeros naturais mais utilizados na elaboração de filmes são os polissacarídeos (amido e seus derivados, celulose e seus derivados, carragena, entre outros), as proteínas (gelatina, caseína, zeína, etc.) e os lipídios (ácido esteárico, ceras, ésteres de ácido graxo, etc.) ou a combinação dos mesmos (FAKHOURI et al., 2007).

Geralmente os filmes feitos a partir de hidrocolóides (polissacarídeos ou proteínas) mostram boas propriedades mecânicas, mas são sensíveis à umidade. Em contrapartida, os filmes feitos a partir de lipídios mostram boas propriedades de barreira ao vapor de água, mas são opacos, apenas ligeiramente flexíveis e quebradiços (GUILBERT et al., 1996). Assim, para melhorar essas características de filmes à base de polissacarídeo, lipídio pode ser adicionado à formulação do biofilme (FERNÁNDEZ-PAN et al., 2011).

As técnicas de elaboração de filmes a partir destas matérias-primas são também diversas, sendo que a mais utilizada é a tipo *casting* (ARVANITOYANNIS; BILIADERIS, 1998; OFORI-KWAKYE; FELL, 2003; LAVORGNA et al., 2010; HAQ et al., 2016). Essa técnica é utilizada para a produção de filmes em escala laboratorial, na qual é feita a solubilização da macromolécula com capacidade de formar uma matriz contínua e coesa, em um solvente. A solução filmogênica formada é aplicada sobre suportes e posteriormente ocorre a evaporação do solvente (MALI et al., 2010).

Para obter uma boa distribuição da solução filmogênica sobre o material em que será aplicado, a viscosidade deve ser considerada. A fluidez é uma característica desejável na elaboração de filmes pelo método de *casting*, porque possibilita uma distribuição homogênea sobre o material em que será aplicado (PERESSINI et al., 2003).

Sobral (2000) enfatiza que nos processos de produção do tipo *casting* o controle da espessura de filmes se torna difícil quando se trabalha com soluções filmogênicas muito viscosas, porque dificulta seu espalhamento. Por consequência, as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água dependem das propriedades reológicas da solução filmogênica.

2.4. Polímeros biodegradáveis

Averous e Boquillon (2004) classificaram os polímeros biodegradáveis em quatro famílias: a primeira família é a dos agropolímeros (polímeros naturais); a segunda e terceira são dos poliésteres, obtidos a partir da biomassa por fermentação ou a partir de plantas geneticamente modificadas (por exemplo, polihidroxialcanoato) e por síntese a partir de monômeros obtidos a partir da biomassa (por exemplo, ácido poliláctico), respectivamente; e a quarta família são os poliésteres, sintetizado exclusivamente pelo processo petroquímico (por exemplo, policaprolactona). A família dos agro-polímeros é bastante

utilizada em filmes e coberturas biodegradáveis, pois são obtidos a partir do fracionamento de biomassa (por exemplo, polissacarídeos).

A busca pela utilização de biopolímeros observado nas últimas décadas está diretamente relacionado a redução do impacto ambiental (SAKELLARIOU et al., 1993). Os polissacarídeos compreendem uma distinta classe de biopolímeros, exibem uma ampla variedade de estruturas químicas complexas com diferentes funções e uma ampla faixa de aplicações. Formam os principais componentes da estrutura das paredes celulares de plantas, algas marinhas e de animais (MORETTO et al., 2008).

De acordo com Ustunol (2009) filmes à base de polissacarídeos têm baixas barreiras à umidade, devido seu carácter hidrofílico. Entretanto, apresenta boas barreiras para gases, são não-gordurosos e têm apelo visual, que os tornam desejáveis para aplicação como envoltórios.

Há inúmeros estudos na literatura sobre a produção de filmes biodegradáveis utilizando polissacarídeos. Exemplo deste são os derivados hidrossolúveis de celulose, como o hidroxipropilmetilcelulose (ISHIKAWA et al., 2000; VALENCIA-CHAMORRO et al., 2009; OSORIO et al., 2011).

2.4.1. Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC)

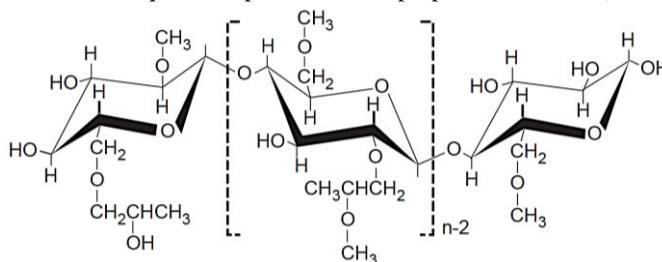
A celulose é a substância orgânica mais abundante encontrada no planeta. Consiste em um polímero de cadeia linear, com ligações glicosídicas pelas posições β (1 - 4), é insolúvel em água, mas solúvel apenas em solução amoniacal de hidróxido cúprico, porém não hidrolisada totalmente, exceto via ação enzimática (celulase) ou em solução de ácido forte (por exemplo, ácido sulfúrico a 70 %) (MORETTO et al., 2008).

A utilização de celulose para formar filmes e coberturas comestíveis pode ser estendida pelo uso de diferentes derivados de celulose (NAVARRO-TARAZAGA et al., 2011). É possível modificar a celulose por meio da substituição dos grupos hidroxilas nas posições 2, 3, e ou 6, que resulta em éteres de celulose, que são uma classe de polímeros semissintéticos. Metilcelulose (MC), carboximetilcelulose (CMC) e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) são exemplos de éter de celulose que apresentam solubilidade melhorada e têm sido muito utilizados em filmes e materiais à base de gel. O grau de substituição, os tipos de grupos funcionais de substituição e o comprimento da cadeia do

polímero afetam a permeabilidade, propriedades mecânicas e solubilidade em água (OSORIO et al., 2011; CHEN et al., 2015).

O uso alimentar do HPMC (Figura 2) é aprovado pela *Food and Drug Administration* (FDA), com registro no banco de dados do *Chemical Abstract Service* (CAS nº 9004-65-3) (FDA, 2016).

Figura 2 - Estrutura química típica do hidroxipropilmetilcelulose (HPMC*).



* Methocel™

Fonte: Adaptado de Dow (2012).

HPMC é um hidrocolóide de éter de celulose obtido pela substituição parcial dos hidrogênios e grupos hidroxilas da celulose por alquila ou por grupos alquila substituídos para modificar as características da celulose nativa (PEKEL et al., 2004).

É solúvel em água, apresenta boas propriedades de formação de película, é inodoro, insípido, não-tóxico e não iônico. Na indústria de alimentos, é utilizado para o controle das propriedades de textura e reológicas das dispersões, como agente emulsionante, entre outras funções (ISHIKAWA et al., 2000; BRINDLE; KROCHTA, 2008; PÉREZ et al., 2008), além de ser estável em um intervalo de pH de 2,0 a 13,0 (DOW, 2012).

2.5. Plastificantes

Diferentes plastificantes têm sido adicionados em filmes à base de HPMC para modificar ou melhorar suas propriedades (HENG et al., 1996). O glicerol ou 1, 2, 3-propanotriol ou glicerina (com mais de 95% de pureza) é um composto orgânico pertencente à função álcool, inodoro, viscoso e de sabor adocicado. Utilizado em uma série de segmentos industriais (alimentos, farmacêutica, automotivo, tabaco, papel e celulose, couro e têxteis), também tem sido considerado como uma matéria-prima para produção de filmes biodegradáveis (WANG et al., 2001; PÉREZ et al., 2008).

Os plastificantes conferem maior flexibilidade à estrutura polimérica, pois reduzem as forças de atração intermoleculares, aumentando a mobilidade das macromoléculas (MATTA JR et al., 2011). Geralmente, quando incorporado em filmes de hidrocolóides, os plastificantes reduzem o módulo de elasticidade (Módulo de Young), a resistência à tração e a temperatura de transição vítrea, enquanto que, ao mesmo tempo, aumentam a sua flexibilidade, o alongamento à ruptura, a solubilidade e a permeabilidade ao vapor de água e a gases (RAHMAN; BRAZEL, 2004).

Os efeitos da concentração de plastificante nas propriedades de filmes foram investigadas por Arvanitoyannis e Biliaderis (1998). Os autores verificaram que com o aumento do teor de plastificante houve uma diminuição da temperatura de transição vítrea e da resistência à tração, enquanto a permeabilidade de gases e ao vapor de água e a percentagem de elongação aumentavam.

Shimazu et al. (2007) perceberam que ao comparar glicerol e sorbitol, o primeiro exerceu uma plastificação mais efetiva, tornando os filmes de amido de mandioca mais hidrofílicos, devido ao aumento da sua capacidade de interação com a água, e mais flexíveis.

Cerqueira et al. (2012) estudaram a influência da concentração do glicerol em propriedades físico-químicas dos filmes à base de polissacarídeos. A presença ou aumento da concentração de glicerol provocou um aumento da solubilidade, permeabilidade ao vapor de água e elasticidade dos filmes, mas a tensão e temperatura de transição vítrea diminuíram.

2.6. Incorporação de óleos essenciais em filmes biodegradáveis

Os consumidores vêm exigindo cada vez mais, produtos alimentícios com maior vida útil e que tenham adição mínima de conservantes artificiais. Assim, estudos buscam inovações de sistemas de embalagem que sejam resistentes e, ao mesmo tempo, ativas, isto é, destinadas a proteger os produtos contra danos mecânicos e contaminação microbiana (DINI, 2016).

Na tentativa de minimizar o problema da contaminação em alimentos, diversas substâncias antimicrobianas são permitidas pela legislação dos países. As substâncias antimicrobianas podem ser incorporadas na matriz polimérica por fusão ou por solubilização. No entanto, devido à sensibilidade ao calor, o método por solubilização é o mais indicado para incorporá-las na matriz do biopolímero (APPENDINI; HOTCHKISS, 2002).

Além dos antimicrobianos sintéticos, os antimicrobianos naturais, como os óleos essenciais, também podem ser utilizados na produção de filmes. No Brasil, óleos essenciais estão compreendidos na classe de aditivos como aromatizantes naturais, sendo estes, produtos voláteis de origem vegetal, obtidos por processo físico, tais como: destilação por arraste com vapor de água e destilação a pressão reduzida (ANVISA, 2007).

Entretanto, óleos essenciais constituem-se em complexas misturas de substâncias voláteis, geralmente lipofílicas, cujos componentes incluem hidrocarbonetos terpênicos, aldeídos, cetonas, ésteres, etc, em diferentes concentrações, nos quais, um composto é majoritário (BONA et al., 2012). Essas substâncias dos óleos essenciais têm sido bastante estudadas como agentes aromatizantes, antimicrobianas e antioxidantes, entre outras (WU et al., 1982; HAMMER et al., 1999; TURASAN et al., 2015).

Diversos trabalhos na literatura, estudaram o efeito da incorporação de óleos essenciais em filmes biodegradáveis à base de polissacarídeos, com intuito de promover melhoras nas propriedades funcionais e estruturais dos filmes (ATARÉS; CHIRALT, 2016).

Em estudos de Ojagh et al. (2010) com incorporação de óleo essencial de canela em filmes à base de quitosana, o aumento na concentração de óleo diminuiu o teor de umidade, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água e alongamento à ruptura dos filmes, e aumentou a atividade antimicrobiana.

Nas pesquisas de Bastos et al. (2015) foi verificado que a incorporação de diferentes óleos essenciais (capim-limão, manjerição e alecrim pimenta) afetou, de modo geral, as propriedades mecânicas e reduziram a transparências dos filmes de éster de celulose.

Maizura et al. (2007) observaram que a resistência à tração diminuiu à medida que aumentou o teor de óleo de capim-limão em filmes preparados a partir de uma mistura de amido de sagu parcialmente hidrolisado e alginato, mas não houve diferença significativa na percentagem de alongamento.

2.6.1. Óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis*)

A Tabela 1 mostra a classificação da planta do gênero *Rosmarinus L.*, que compreende três espécies diferentes (*Rosmarinus officinalis*, *Rosmarinus eriocalyx* e *Rosmarinus tomentosus*), onde crescem de forma selvagem, principalmente na região do Mediterrâneo ocidental (HERNÁNDEZ et al., 2015).

Tabela 1 - Classificação científica da *Rosmarinus officinalis L.*

Reino	<i>Plantae</i>
Sub-reino	<i>Tracheobionta</i>
Superdivisão	<i>Spermatophyta</i>
Divisão	<i>magnoliophyta</i>
Classe	<i>Magnoliopsida</i>
Subclasse	<i>Asteridae</i>
Ordem	<i>Lamiales</i>
Família	<i>Lamiaceae</i>
Gênero	<i>Rosmarinus L.</i>
Espécie	<i>Officinalis</i>
Nomenclatura Binominal	<i>Rosmarinus officinalis L.</i>

Fonte: Begum et al. (2013).

O alecrim (Figura 3) é um arbusto denso, ramificado, de folha persistente e flor azul-esbranquiçada, que pode atingir cerca de 1 metro de altura (AL-SEREITIA et al., 1999). Os principais produtores são a Itália, Dalmácia, Espanha, Grécia, Turquia, Egito, França, Portugal e África do Norte (ATTI-SANTOS et al., 2005).

Figura 3 - Folhas de Alecrim (*Rosemary*).

Fonte: Adaptado de Zobot et al. (2014).

Desde os tempos antigos, o alecrim tem sido usado para fins medicinal, culinário e ornamentais. Na ciência dos alimentos é uma das plantas mais importantes em termos de aplicações de óleo essencial, devido à suas propriedades antimicrobianas, antimicótico e antioxidantes. Muitas aplicações têm sido descritas para óleo de alecrim, tais como a sua utilização como conservante de alimentos para matrizes

diferentes de carne (carne bovina, suína, aves e peixe) e alimentos processados (HERNÁNDEZ et al., 2015).

Variações significantes na composição química do óleo têm sido relatados por vários autores. Boix et al. (2010) encontraram como componentes majoritários, cânfora (32,2 %), 1,8 cineol (14,0 %), α -pineno (9,5 %), β -pineno (7,0 %) e mirceno (9,5 %). No trabalho realizado por Ribeiro et al. (2012) o β -pineno (24,2 %), 1,8 cineol (22,2 %), α -pineno (19,8 %) e verbenana (9,3 %) foram os como compostos em maior proporção no óleo essencial de alecrim.

Essas variações na composição química do óleo essencial de alecrim estão relacionadas com a região de cultivo, momento da colheita, condições da planta inteira e folhas. Equipamentos e métodos de extração têm sido referidos como tendo um papel importante na qualidade global do óleo (ATTI-SANTOS et al., 2005).

2.7. Propriedades de filmes comestíveis

2.7.1. Propriedade de barreira

Os filmes devem proteger o produto de danos físicos e da ação de gases, luzes, vapor de água e odores. Os filmes devem também constituir uma barreira que impeça ou dificulte o contato entre o ambiente externo e o produto em seu interior (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Dentre as propriedades de barreira, a mais discutida na bibliografia é a permeabilidade ao vapor de água (SÁNCHEZ-GONZÁLEZ et al., 2009; GHASEMLOU et al., 2011; HAQ et al., 2016). A permeabilidade ao vapor de água é definida como sendo a quantidade, em g, de vapor de água, que passa através de 1 m² de material, em 24 horas, sob condições pré-estabelecidas, sendo fortemente dependente das condições ambientais, isto é, da pressão de vapor de água na atmosfera e da temperatura (CASTRO; POUZADA, 2003).

2.7.2. Propriedades ópticas

O estudo das propriedades ópticas é de suma importância para embalagens de alimentos. A visibilidade do produto por parte dos consumidores torna-se desejável, por outro lado, deve ser controlada quando os alimentos são sensíveis à reações de deterioração provocadas pela luz (FELLOWS, 2006).

Dentre os parâmetros mais estudados em filmes comestíveis estão a cor e a transparência (OJAGH et al., 2010; DASHIPOUR et al., 2015; GALUS; KADZIŃSKA, 2016). Esses parâmetros têm relação direta com o tipo de matéria-prima utilizada na produção dos filmes. Sobral et al. (2004) obteve filmes à base de proteínas, onde o aumento da concentração de glicerina reduziu a diferença de cor e a opacidade dos filmes. Enquanto Spotti et al. (2016) perceberam que o aumento da concentração de cera de abelha contribuiu com uma cor avermelhada nos filmes de goma Brea, reduzindo assim, a transparência.

2.7.3. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de filmes comestíveis são dependentes de diferentes fatores. A natureza do material utilizado e sua estrutura de coesão são os principais fatores, ao qual se relaciona com a aptidão do polímero em formar fortes e ou numerosas ligações em nível molecular entre as cadeias poliméricas dificultando, assim, sua separação quando submetida a forças (GONTARD et al., 1992). Essas propriedades também são influenciadas pela temperatura do material e tempo de aplicação da força (FELLOWS, 2006).

A relevância de conhecer essas propriedades em filmes flexíveis está associada com o desempenho mecânico desses materiais nos equipamentos de conversão, nas máquinas de acondicionamento e frente às inúmeras solicitações dos ambientes de estocagem e distribuição. Dentre as principais propriedades mecânicas, incluem a tensão máxima de ruptura, alongação máxima e o módulo de Young (SARANTÓPOULOS et al., 2002; FELLOWS, 2006).

2.7.4. Propriedades térmicas

Filmes à base de polímeros envolvem etapas de aquecimento ou resfriamento e, por esse motivo, o conhecimento das propriedades térmicas são importantes. A calorimetria diferencial exploratória (DSC) é uma técnica comumente utilizada para realizar estudos sobre as propriedades térmicas de filmes (AVEROUS; BOQUILLON, 2004; ALTIOK et al., 2010; BASTOS, MARIA SOCORRO ROCHA SILVA LAURENTINO et al., 2016).

Pela análise de DSC pode-se visualizar as mudanças de fase, de primeira e segunda ordem, dos materiais em função da temperatura. Dentre elas, a temperatura de transição vítrea (T_g) do material, que está associada à região amorfa dos polímeros. Canevarolo Jr., (2006) explica

que durante o aquecimento de um material polimérico, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade (estado viscoso). Em valores de temperatura abaixo da T_g , o material não tem energia interna suficiente para provocar mobilidade de uma cadeia com relação a outra (estado vítreo).

De acordo com Moraes (2013), a T_g está diretamente relacionada com as propriedades de permeabilidade dos filmes, pois esta influência sobre a mobilidade das moléculas do material. A autora explica que, em estado vítreo, a passagem do permeante é restrita por causa da rigidez da matriz, mas quando no estado viscoso, ocorre um aumento do volume livre e a mobilidade dos polímeros é maior, por consequência, promove a passagem do permeante.

2.7.5. Considerações finais

Como exposto nesse capítulo, a preocupação ocasionada pelo acúmulo de resíduos de embalagens no meio ambiente, produzidas com polímeros sintético, motivou interesse em pesquisas com enfoque em biopolímeros na elaboração de embalagens para alimentos. Diferentes materiais naturais têm sido utilizados para substituir os sintéticos na produção de embalagens biodegradáveis, chamadas de biofilmes comestíveis (filme ou cobertura). Dentre os biopolímeros mais utilizados, estão os derivados hidrossolúveis de celulose, como o HPMC. Apesar de apresentarem boas propriedades mecânicas, os filmes produzidos com o HPMC apresentam limitações na permeabilidade ao vapor de água.

Nesse contexto, o emprego de componentes hidrofóbicos na produção desses biofilmes pode ser feito com intuito de melhorar as propriedades de barreira e mecânicas. Exemplo desse componente hidrofóbico destacam-se os óleos essenciais. Além disto, podem proporcionar propriedades ativas ao filme ou cobertura, pois possuem, em sua composição química, compostos com atividades antimicrobianas e antioxidantes, dentre outros. Desta forma o presente trabalho tem por objetivo principal melhorar as propriedades físicas do filme à base de HPMC incorporando diferentes concentrações de óleo essencial de alecrim.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Matérias-primas

O óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) foi adquirido na empresa Ferquima Indústria e Comércio LTDA (São Paulo). O óleo foi extraído pelo processo de destilação a vapor das folhas das plantas oriundas da Tunísia (ANEXO).

O composto hidroxipropilmetilcelulose (Methocel E19) foi fornecido da Dow Brasil S. A. (São Paulo) e o glicerol da Casa da Química Indústria e Comércio LTDA (São Paulo).

3.2. Formulações dos filmes

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Propriedades Físicas dos Alimentos (PROFI) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A elaboração da solução para formação dos filmes à base de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) foi preparada de acordo com Tosati et al. (2015). A Tabela 2 mostra as diferentes formulações testadas incorporando o óleo essencial de alecrim (OEA), variando de 0 até 4 % (m/v). O filme foi preparado pela técnica de *casting*, utilizando-se glicerol como plastificante.

Tabela 2 - Formulações da solução para obtenção de filmes à base de HPMC.

Componentes	Formulação (%) ³				
	F0	F1	F2	F3	F4
HPMC ¹	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Glicerol	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
OEA ²	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0

¹ Hidroxipropilmetilcelulose.

² Óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis*).

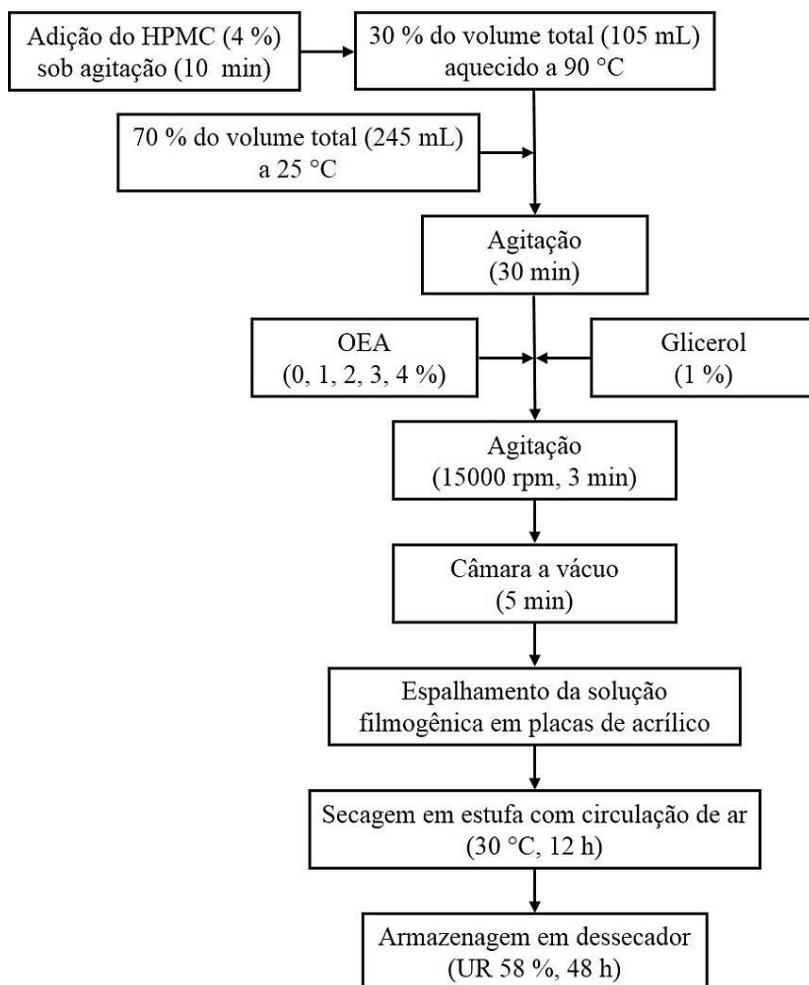
³ Concentração dos compostos (m/v). F0: sem adição de OEA (controle).

Fonte: Autor.

A Figura 4 mostra o fluxograma do processo usado nas formulações. Inicialmente 30 % do volume de água necessário para preparar a solução de HPMC foi aquecido até 90 °C e em seguida adicionou-se o HPMC sob agitação durante 10 minutos em agitador magnético. Para completar a hidratação do HPMC, os demais 70 % de

água foram adicionados à temperatura ambiente (25 °C) sendo homogeneizada por mais 30 minutos. Após foram adicionados à solução os demais componentes descritos na Tabela 2 e suas respectivas concentrações e homogeneizadas em um agitador mecânico (Ultra-Turrax T25, IKA) a 15000 rpm por 3 minutos, seguido de vácuo por 5 minutos em câmara a vácuo (TE-395, Tecnal, Brasil) para remover bolhas de ar.

Figura 4 - Fluxograma de elaboração dos filmes.



Fonte: Autor.

Sobre placas de Petri (acrílico) de 15 cm de diâmetro, $0,18 \text{ g.cm}^{-2}$ das respectivas soluções filmogênicas foram adicionadas por meio de uma balança analítica (Shimadzu, AY 220). O espalhamento foi feito com movimentos suaves em forma de “8” sobre uma superfície plana, para fins de controle da espessura final dos filmes. Logo após, foram colocadas em estufa com circulação de ar forçado (TE-394/2, Tecnal, Brasil) a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas. Após a secagem, os filmes foram retirados das placas e acondicionados em dessecador contendo solução saturada de brometo de sódio (NaBr) a 58 % de umidade relativa (UR) por 48 horas, no mínimo, para uniformizar seu conteúdo de umidade.

3.3. Análise reológica das soluções filmogênicas

Os ensaios reológicos das soluções filmogênicas foram realizados no Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Vidros (CERMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Foi utilizado um viscosímetro rotacional Thermo Haake DC 10 (modelo VT 550, Karlsruhe, Alemanha), com cilindros concêntricos (NV 807-0702 e NV ST 807-0713 CE). As análises reológicas foram obtidas com variação da taxa de deformação de 0 a 1000 s^{-1} (curva ascendente) e de 1000 a 0 s^{-1} (curva descendente), durante 60 s para cada curva. As medidas foram feitas em duplicata e na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, por meio de circulação da água em um banho com controle de temperatura (Phoenix P1, Thermo Haake, Karlsruhe, Alemanha).

O modelo de Ostwald-de-Waele ou Lei da potência (Equação 1) foi aplicado aos dados reológicos a fim de descrever o comportamento das soluções filmogênicas. Os dados foram coletados por meio do software Pro Rheowin® (Versão 2.93) e os parâmetros determinados com o uso do software estatístico Origin 8.0 (OriginLab, Northampton-MA, USA).

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

Onde: τ é a tensão de cisalhamento (Pa), k = índice de consistência, $(\text{Pa} \cdot \text{s}^n)$, $\dot{\gamma}$ = taxa de deformação (s^{-1}) e n = índice de comportamento do fluido (adimensional).

A viscosidade aparente (μ_{ap}) das soluções foi determinada para a taxa de deformação de 100 s^{-1} , pela Equação 2 utilizando os parâmetros obtidos da Lei da potência.

$$\mu_{ap} = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2)$$

Onde: μ_{ap} é a viscosidade aparente (Pa.s).

3.4. Caracterização dos filmes

3.4.1. Umidade

A umidade dos filmes foi determinada após a secagem e após as 48 h em dessecador com UR 58 %, utilizando um analisador automático de umidade (Smart Turbo, CEM Corporation, USA) à 105 °C. As médias foram obtidas em duplicata utilizando 1 g de amostra. O analisador automático funciona por meio de micro-ondas e a amostra atinge a temperatura ideal de secagem em menos de 5 segundos.

3.4.2. Espessura

A espessura dos filmes foi obtida em micrômetro digital (Mitutoyo Corporation, Japão). A medida foi feita em 5 pontos aleatórios de cada amostra. A média final da espessura para cada filme foi realizada em duplicata.

3.4.3. Permeabilidade ao vapor de água

O parâmetro de permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinado em triplicata, por gravimetria utilizando-se o método da American Society for Testing and Materials E96-00 descrito por Sarantópoulos et al. (2002). Para tanto, os filmes foram cortados em forma de discos e colocados em cápsulas de difusão com 31,5 cm² de área de permeação e contendo sílica em gel (considerando UR = 4 %), seladas e dispostas em câmara a 75 % de UR à 25 °C.

A permeabilidade ao vapor de água do filme foi calculada por meio da Equação 3, fazendo regressão linear entre o ganho de massa (g) e o tempo (h) durante o período de permeação em estado estacionário, para encontrar o coeficiente angular da reta que determina a taxa de permeação. O ganho de massa das cápsulas foi determinado por sucessivas pesagens em balança analítica (Shimadzu, AY 220, Brasil) com intervalos de 1 h, até 8 h e após 24 h.

$$PVA = \frac{W.L}{A.p_s(a_{w1} - a_{w2})} \quad (3)$$

Onde: W é a taxa de ganho de massa (água) pela cápsula de difusão (g/h), L a espessura (m), A é a área (m²), p_s é a pressão de saturação do vapor de água (Pa) e a_{w1}, a_{w2}, são as atividades de água nas condições externa e interna da célula, respectivamente.

3.4.4. Solubilidade do filme em água

A solubilidade em água foi determinada de acordo com a metodologia descrita por Blanco-Pascual et al. (2013) utilizando-se amostras de filme de 40 mm de diâmetro seco em estufa com circulação de ar a 105 °C durante 24 horas. As amostras foram colocadas em recipientes com 50 mL de água destilada e acondicionados a 22 °C por 24 h. Após esse período, a solução foi filtrada com papel filtro para recuperar o filme não dissolvido e depois seco em estufa a 105 °C por 24 h. Os ensaios foram realizados em triplicata e a solubilidade (S) determinada utilizando-se a Equação 4.

$$S (\%) = \frac{(M_0 - M_f)}{M_0} \cdot 100 \quad (4)$$

Onde: M₀ é a massa inicial do filme, expressa em massa seca, e M_f é a massa seca do resíduo de filme não dissolvido em água.

3.5. Propriedades ópticas

3.5.1. Cor

As medidas de cor dos filmes foram realizadas utilizando um colorímetro HunterLab (MiniScan EZ 4500L, Hunter Associates Laboratory Inc., USA) previamente calibrado, operando no sistema CIELab (L*, a*, b*). As amostras foram colocadas sobre uma superfície branca (cerâmica de calibração) e as medições foram realizadas em pontos aleatórios do filme. Foram coletados os valores de luminosidade (L* = 0 (preto) a 100 (branco)), os valores de a* demonstram a variação de cor do vermelho ao verde (+a = vermelho, -a = verde), os valores de b* demonstram a variação de cor do azul ao amarelo (+b = amarelo, -b = azul) (HUNTERLAB, 1996). A variação global de cor (ΔE*) foi obtida

por meio da Equação 5 utilizando a cerâmica de calibração como padrão.

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (5)$$

Onde: $\Delta L^* = L^*_{\text{padrão}} - L^*_{\text{amostra}}$; $\Delta a^* = a^*_{\text{padrão}} - a^*_{\text{amostra}}$; e $\Delta b^* = b^*_{\text{padrão}} - b^*_{\text{amostra}}$.

3.5.2. Transparência

Os filmes foram caracterizados quanto a transparência utilizando espectrofotômetro DR5000 (Hach Company) no Laboratório de Tratamento Biológico de Resíduos (LTBR) da UFSC. Os filmes foram cortados em retângulos com dimensões de 12,5 mm de largura e 45 mm de comprimento e colocados em um lado externo da cubeta de quartzo, sendo que uma cubeta vazia foi utilizada como padrão. Testaram-se três amostras de cada filme e a transparência foi medida em triplicata pela transmitância (%) à 560 nm conforme metodologia de Chen et al. (2015).

3.6. Propriedades mecânicas

A tensão de ruptura (σ), alongamento à ruptura (ϵ), módulo de Young (Y) dos filmes foram determinadas em um Texturômetro TA-XT2i (Stable Micro System, UK) auxiliados pelo programa Texture Expert Exceed 2.61 (Stable Micro Systems, Godalming, Inglaterra), seguindo a norma D882-02 da American Society for Testing and Materials (ASTM, 2002). Foram realizadas 8 repetições de cada amostra de filme, com dimensões de 25 mm de largura e 100 mm de comprimento, foram analisadas com velocidade de tração de 0,8 mm/s e distância inicial das garras de 80 mm com uma célula de carga de 25 kg.

3.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias da região transversal dos filmes foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-6390LV, Japão) com sensor de elétrons secundários retroespalhados operando a 10 kV do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. Para tanto, as amostras foram previamente desidratadas em liofilizador (Liotop, L101, Brasil) por 24 horas. As amostras foram fixadas em

cilíndrico metálico e revestidas por uma fina camada de ouro, utilizando equipamento metalizador (Baltec, SCD 0005, Japão).

3.8. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Foi realizada em DSC (Differential Scanning Calorimetry) (Perkin Elmer, Jade DSC, USA). As curvas foram analisadas em atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL/min), com fluxo de calor de 20 °C/min, realizando-se em um intervalo de temperatura de -30 °C a 300 °C. Os filmes foram previamente desidratados em dessecador com pentóxido de fósforo por 20 dias, à temperatura ambiente. Foram pesadas em balança analítica (Shimadzu, AY 220) de 9 a 10 mg de amostra que foram prensadas em cadinhos de alumínio. Os resultados foram analisados no software Pyris DSC, onde foi determinado o valor de transição vítrea (T_g) dos filmes.

3.9. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, para avaliar a interação entre as diferentes concentrações de OEA, quando incorporadas nos filmes, utilizando espectrômetro FTIR Spectrometer (Agilent Technologies, Cary 600 Series). As amostras do OEA e HPMC puros foram misturadas com KBr e feitas na forma de pastilha. Para os filmes, as medidas foram feitas por Attenuated Total Reflectance (ATR) no espectrômetro FTIR com um acessório de refletância total atenuada horizontal (ZnSe). As amostras foram colocadas diretamente sobre o cristal e as medidas das amostras foram divididas pelo Background de ar, ou seja, sem nada sobre o cristal. Para cada amostra foi feito a média de 20 varreduras no intervalo de 4000 e 650 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

3.10. Análise estatística

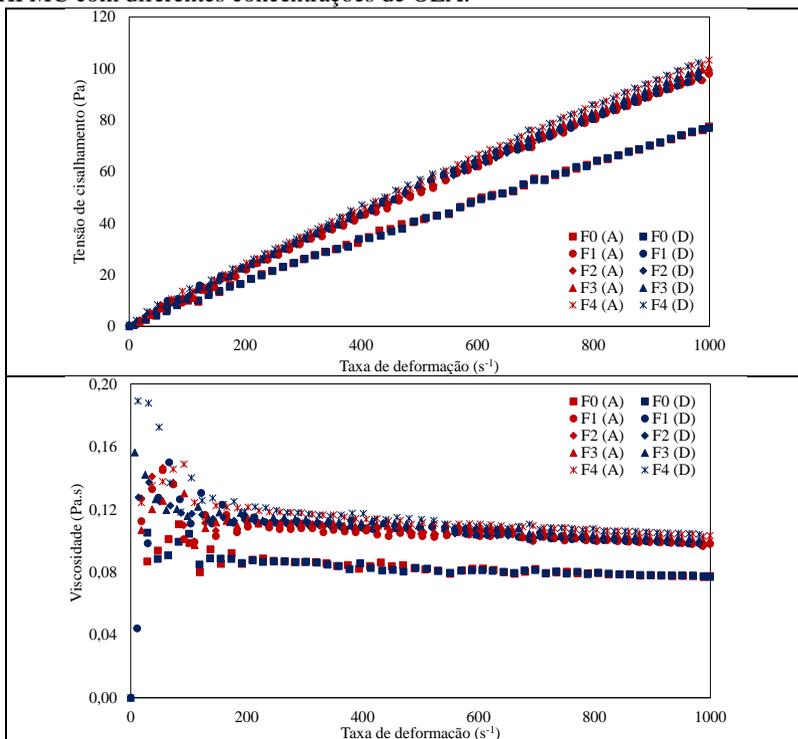
Os resultados dos experimentos foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e as médias foram comparadas aplicando-se o teste de Tukey, ao nível de 5 % de significância, com auxílio do programa Statistica 12.0 (StatSoft, Tulsa, USA).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise reológica das soluções filmogênicas

A Figura 5 ilustra o comportamento reológico para as soluções filmogênicas à base de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) nas diferentes concentrações de óleo essencial de alecrim (OEA) estudadas.

Figura 5 - Comportamento reológico para as soluções filmogênicas à base de HPMC com diferentes concentrações de OEA.



Taxa ascendente (A): 0 a 1000 s⁻¹; taxa descendente (D): 1000 a 0 s⁻¹.

Fonte: Autor.

A viscosidade variou a valores de taxa de deformação abaixo de 200 s⁻¹ para todas as amostras, possivelmente devido à instabilidade do equipamento, pois o sistema torna-se sensível a variações bruscas da resistência do fluido. Contudo, os dados obtidos no intervalo de taxa de

deformação analisada foram utilizados para cálculos dos parâmetros do modelo da Lei da Potência e das viscosidades aparentes das soluções filmogênicas.

Em todos os ensaios não foram observados efeitos de histerese e, portanto, não apresentaram características de fluidos tixotrópicos, ou seja, a viscosidade não depende do tempo de cisalhamento. Mathias et al. (2013) explicam que alguns tipos de fluidos podem apresentar tixotropia, e esse comportamento é notado por meio da distinção das curvas de tensão de cisalhamento e viscosidade entre a curva de taxa de deformação (taxas ascendente e descendente).

Embora a Figura 5 apresente comportamento característico de fluido newtoniano, os valores de viscosidades das amostras apresentam uma leve diminuição conforme aumenta a taxa de deformação, o que não caracteriza como fluido newtoniano, pois esses têm viscosidade constante para diferentes taxas e não variam com o tempo. Corroborando com esse fato, os valores de índice de comportamento de fluxo (n) apresentados na Tabela 3 demonstram características pseudoplásticas, ou seja, $n < 1$. Outros autores atribuíram comportamento semelhante quando o índice de comportamento apresenta valores em torno de 0,92 para soluções filmogênicas de HPMC adicionadas de óleo essencial de melaleuca ou não (SÁNCHEZ-GONZÁLEZ et al., 2009).

Tabela 3 - Parâmetros do modelo Lei da potência ajustados aos dados experimentais e viscosidade aparente das soluções filmogênicas à base de HPMC com diferentes concentrações de OEA.

Amostras	k (Pa. s ⁿ)	n	χ^2	R^2	μ_{ap} (Pa.s)
F0	0,142	0,911	0,346	0,9993	0,084
F1	0,166	0,924	0,615	0,9993	0,106
F2	0,188	0,905	0,672	0,9992	0,107
F3	0,172	0,923	0,394	0,9996	0,108
F4	0,209	0,898	0,317	0,9997	0,114

Onde: μ_{ap} é a viscosidade aparente; k é índice de consistência; n é índice de comportamento de fluxo; χ^2 é o qui-quadrado; R^2 é coeficiente de correlação.

Fonte: Autor.

Nos estudos de Sánchez-González et al. (2011) foi encontrado valores de $n > 1$ para todas as soluções filmogênicas à base de HPMC (1 % m/m) incorporadas ou não com diferentes óleos essenciais (bergamota, limão e melaleuca), no entanto, a adição de óleo reduziu o valor deste parâmetro. Desta forma, os autores afirmaram que a

incorporação de óleo teve efeito de pseudoplasticidade, isto é, deixou as soluções menos viscosas do que a solução filmogênica controle.

Solução filmogênica que apresenta comportamento pseudoplástico oferece vantagem para produção de filmes por meio da técnica de *casting* quando comparado com fluido muito viscoso, pois este não flui sobre a força do próprio peso, tendo dificuldade em manter a uniformidade na espessura desses materiais, apesar disto, soluções mais viscosas tendem a formar filmes mais espessos, o que pode afetar positivamente suas propriedades (SOBRAL, 2000).

Na Tabela 3 é observado um ligeiro aumento da viscosidade aparente (μ_{ap}), tendo variação de 0,095 a 0,131 Pa.s à taxa de deformação de 100 s^{-1} , taxa normalmente utilizada em processos industriais (STEFFE, 1996), que indica ser o reflexo do aumento das diferentes concentrações de OEA associado a ação da ultra agitação mecânica aplicada durante a incorporação das mesmas. A presença ou o aumento da concentração da fase dispersa (óleo) sob homogeneização em altos níveis de forças de cisalhamento (agitação), tende a aumentar a viscosidade do sistema, pois induz alterações ou degradação de cadeias de polímero, diminuindo assim seu peso molecular que afeta a viscosidade (SÁNCHEZ-GONZÁLEZ et al., 2009; ACEVEDO-FANI et al., 2015).

Os parâmetros do modelo ajustado às diferentes soluções filmogênicas estudadas estão apresentados na Tabela 3. O modelo Lei da Potência foi avaliado quanto à sua capacidade de descrever o comportamento reológico das amostras estudadas. Pode-se observar que o modelo descreve de forma satisfatória o comportamento reológico de todas as amostras, apresentando χ^2 próximo de zero, que expressa a discrepância entre as frequências observadas e esperadas, e R^2 acima de 0,99, que representa a distância dos pontos experimentais ao modelo ajustado.

O nível de OEA influenciou o índice de consistência (k). Os maiores valores de k foram obtidos à medida que se aumentou a concentração de OEA nas soluções filmogênicas (Tabela 3). O parâmetro k é um índice informativo sobre as propriedades viscosas de soluções, cujos maiores valores de k reportam maior viscosidade (KARACA et al., 2009).

4.2. Caracterização dos filmes

A Tabela 4 apresenta os valores da caracterização dos filmes à base de HPMC produzidos pela técnica de *casting*. O filme F0

apresentou o maior teor de umidade (8,6 %) quando comparado com os filmes com OEA após a secagem (U_1). No entanto, os valores não apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) entre os filmes com diferentes concentrações de OEA. Esse comportamento foi descrito por outros autores com filme à base de polissacarídeos incorporando óleo vegetal (CERQUEIRA et al. 2012). Acredita-se que o processo de secagem provocou a liberação de água dos filmes com óleo essencial devido sua característica hidrofóbica. Já os filmes sem óleo tiveram esses resultados pois o HPMC apresenta maior afinidade com água, visto à grande quantidade de grupos hidrofílicos presentes na sua estrutura (VILLALOBOS et al., 2006).

Contudo, o teor de umidade dos filmes não teve diferença significativa ($p < 0,05$) entre si, após o período de armazenamento (48 h), em dessecador com umidade relativa (UR) controlada de 58 % a 25 °C (U_2). Isso ocorreu devido o equilíbrio da umidade dos filmes com as condições estáveis do dessecador. Conforme Moraes (2013), a variação na umidade pode influenciar diretamente a espessura dos filmes formados e, conseqüentemente, suas propriedades físicas. Dessa forma, o período de armazenamento sob condições controladas (UR e temperatura) torna-se necessário para não interferir nas respostas sobre a influência do OEA nas propriedades dos filmes.

Tabela 4 - Caracterização dos filmes: Umidade após a secagem a 30 °C (U_1), umidade após 48 h em dessecador com UR 58 % a 25 °C (U_2), espessura (L), permeabilidade ao vapor de água (PVA) e solubilidade em água (S).

Filmes	Parâmetros*				
	U_1 (%)	U_2 (%)	L (μm)	PVA (g/Pa.m.s) $\times 10^{-7}$	S (%)
F0	8,6 ^a \pm 1,9	10,1 ^a \pm 0,1	65,5 ^a \pm 6,3	1,20 ^a \pm 0,1	99,0 ^a \pm 1,3
F1	4,4 ^b \pm 0,8	9,3 ^a \pm 0,0	65,6 ^a \pm 4,9	1,03 ^{ab} \pm 0,1	99,0 ^a \pm 0,6
F2	5,7 ^b \pm 0,8	8,6 ^a \pm 0,4	65,0 ^a \pm 5,4	0,99 ^b \pm 0,1	96,7 ^a \pm 1,4
F3	6,0 ^b \pm 0,3	8,4 ^a \pm 0,4	66,2 ^a \pm 5,3	1,03 ^{ab} \pm 0,0	97,0 ^a \pm 1,2
F4	4,5 ^b \pm 0,4	8,1 ^a \pm 0,9	67,9 ^a \pm 4,8	0,93 ^b \pm 0,1	96,8 ^a \pm 2,5

*As médias \pm desvios-padrão seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente a um nível de significância de 5 %, pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Fonte: Autor.

Os valores médios da espessura (L) dos filmes não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$), sendo que o padrão de controle de

massa adicionada nas placas ($0,18 \text{ g.cm}^{-2}$) pode ter sido o principal fator desses resultados, além do período de armazenamento em dessecador.

Sánchez-González et al. (2011) notaram que houve diferença significativa ($p < 0,05$) nas espessuras dos filmes produzidos com HPMC incorporando diferentes óleos essenciais. Os autores justificaram este comportamento, devido à possíveis perdas de óleo durante o longo período do processo de secagem (condições atmosféricas, 60 % de UR, 20 °C, durante 48 h), visto que a quantidade de solução filmogênica despejada nas placas e as condições de armazenamento dos filmes (UR 54,4 % a 20 °C) foram controladas, e isto reduz a quantidade total de sólidos que contribuem para manter a espessura do filme.

O controle da espessura de filmes é um importante indicador de qualidade, pois promove a uniformidade e evita ineficiência do filme de maneira estocástica (PASTOR et al., 2011), sobretudo nas propriedades mecânica e de barreira ao vapor de água desses materiais.

A incorporação de OEA reduziu significativamente ($p < 0,05$) a permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes à base de HPMC quando comparado ao controle (F0). Vários autores relatam o mesmo efeito, onde perceberam que as incorporações de diferentes frações lipídicas melhoraram significativamente essa propriedade em filmes de HPMC (HAGENMAIER; SHAW, 1990; SÁNCHEZ-GONZÁLEZ et al., 2009; ATARÉS et al., 2011), no entanto, o aumento da concentração de OEA não mostrou diferença significativa ($p < 0,05$) entre si.

Via de regra, quanto menor o valor desse parâmetro, maior será a eficiência do filme como uma barreira contra a umidade. Filmes com maior permeação ao vapor de água pode ser indicado para embalagens de vegetais frescos, enquanto um material pouco permeável pode ser indicado para produtos com baixa umidade (alimentos desidratados, por exemplo) (SOBRAL; OCUNO, 2000).

Atarés et al. (2010) verificaram que a incorporação de óleos essenciais de canela ou gengibre em filmes à base de caseinato de sódio apresentaram melhores propriedades de barreira ao vapor de água, mas não notaram nenhuma diferença significativa entre as amostras com os diferentes tipos de óleos, possivelmente devido às baixas concentrações de óleo utilizadas (menores que 0,1 %).

Nos estudos de Bastos et al. (2016) com filmes de acetato de celulose adicionado de óleo essencial de alecrim-pimenta (10 e 20 % v/m) houve redução significativa ($p < 0,05$) na PVA em comparação com o filme de controle (sem óleo). Os autores justificaram que isto pode ser atribuído ao fato de que o acetato de celulose é de caráter higroscópico, e o óleo é hidrofóbico apresentando assim, uma

função de barreira ao vapor de água no filme, indicando que esse material pode ser utilizado para alimentos que demandam de baixa troca de vapor de água durante o armazenamento.

Quando há inclusão de compostos lipídicos à matriz, ocorre uma diminuição do espaço livre para passagem de água, consequentemente diminui a PVA. Essa propriedade é influenciada principalmente pelo tipo e concentração dos compostos lipídicos, além da composição e estrutura do filme e das condições ambientais (MORILLON et al., 2002; HAN; ARISTIPPOS, 2005; RHIM; SHELLHAMMER, 2005).

O filme de HPMC sem o composto hidrofóbico (F0) apresentou a maior média de PVA ($1,20 \times 10^{-7} \text{ g.Pa}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$), que está acima da faixa relatada por outros trabalhos da literatura com filmes de HPMC (PASTOR et al., 2010; SÁNCHEZ-GONZÁLEZ et al., 2011), isto é, a PVA é maior nos filmes do presente trabalho. Para Han e Aristippos (2005), filmes comestíveis devem apresentar permeabilidade ao vapor de água menor que $1,16 \times 10^{-11} \text{ g.Pa}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ para ser considerado com boas propriedades de barreira à umidade.

Apesar disso, a incorporação de 2 % de OEA reduziu a PVA em cerca de 20 %, quando comparado com o filme controle (F0). Sánchez-González et al. (2011) obteve redução de até 50 % na PVA em filmes de HPMC na mesma concentração de óleos essenciais de bergamota e limão (2 %), enquanto que apenas 20 % de redução foi obtida com a mesma concentração de óleo de melaleuca. A explicação dos autores às diferenças observadas foi com relação a maior natureza hidrofóbica do componente principal dos óleos.

Acevedo-Fani et al. (2015) enfatizam que óleos essenciais têm baixa solubilidade em água devido a sua baixa dispersão dentro de produtos de base aquosa, no entanto, as concentrações de OEA analisadas neste trabalho não foram suficientes para provocar interferência significativa nessa propriedade, ou seja, a solubilidade em água (S) entre os filmes não apresentou diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$), apesar disso ficaram acima de 96 %.

Outros autores relataram diminuição da solubilidade de filmes de polissacarídeos com o aumento do teor de lipídios. Exemplo desses resultados, foi o estudo de Dashipour et al. (2015) que obtiveram filmes de CMC elaborados por meio da incorporação de diferentes concentrações (1, 2, e 3 % v/v) de óleo essencial de *Zataria multiflora* Boiss. A solubilidade dos filmes foi reduzida conforme o aumento do óleo, passando de 79,84 % para 67,2 %.

Na pesquisa desenvolvida por Spotti et al. (2016), o composto lipídico utilizado (cera de abelha) diminuiu significativamente a

solubilidade dos filmes de goma Brea. Rodrigues et al. (2016) constataram que a solubilidade em água dos filmes foi diminuída significativamente (de 74 % para 40 %) devido ao aumento da concentração de óleo de palma (0, 10, 20 %). Em ambos os estudos, os autores atribuíram este fato a um aumento da hidrofobicidade do material conferido pelos compostos lipídicos adicionados.

Contudo, o aumento da concentração de OEA provocou uma ligeira diminuição da solubilidade dos filmes à base de HPMC, de 99 % para 96,8 %. De acordo com Matta Jr et al. (2011) a solubilidade em água dos filmes é uma importante característica, pois pode atuar como proteção para alimentos com alta atividade de água, quando o alimento tem contato com a água durante a cocção ou mesmo quando os filmes são ingeridos.

4.3. Propriedades ópticas

As propriedades ópticas são relevantes em filmes pois têm um impacto direto sobre a aparência do produto revestido, visto que essa é geralmente um dos componentes primordiais na decisão de compra do alimento, entretanto a não passagem da luz (opacidade) nas embalagens torna-se necessária para controlar possíveis alterações em alimentos provocada pela luz (FELLOWS, 2006; FIB, 2013).

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados para os parâmetros de cor (L^* , a^* , b^*), variação global de cor (ΔE^*) e transparência (T) dos filmes.

Pode-se observar que a incorporação das diferentes contrações de OEA não influenciou significativamente os parâmetros responsáveis pela luminância e cromaticidade (L^* , a^* , b^*) e de variação global de cor (ΔE^*) ($p < 0,05$) dos filmes quando comparado com a amostra controle (F0). Também não apresentaram uma cor predominante, pois os valores de a^* e b^* foram próximos de zero. Vários autores relataram que houve mudança significativa da cor de filmes em função da incorporação de compostos lipídicos (PRANOTO et al., 2005; OJAGH et al., 2010; SIRIPATRAWAN; HARTE, 2010).

Apesar de não apresentar diferença significativa, percebe-se uma leve alteração dos valores de b^* , sendo que o filme sem OEA (F0) apresentou a menor média quando comparado com os demais filmes. Valores positivos para o b^* representam que as amostras tenderam para a coloração amarela. Segundo o laudo técnico do fornecedor do óleo

essencial, expõe a coloração como sendo amarela palha (ANEXO), mostrando assim sua influência na coloração sobre os filmes.

De forma geral, o parâmetro a^* para todos os filmes apresentou médias negativas que está relacionado como sendo a coloração verde, e o parâmetro L^* , que representa o índice de luminosidade dos filmes, mostrou que todos os ensaios propostos apresentaram valores próximos a 100, ou seja, resultados voltados para luminosidade branca, resultando filmes mais claros.

Tabela 5 - Parâmetros de cor na escala CIELab (L^* , a^* , b^*), variação global de cor (ΔE^*) e transparência (T) dos filmes.

Filmes	L^*	a^*	b^*	ΔE^*	T (%)
F0	92,4 ^a ± 0,2	-0,92 ^a ± 0,0	1,08 ^a ± 0,0	2,76 ^a ± 0,2	82,0 ^a ± 0,9
F1	92,5 ^a ± 1,3	-0,94 ^a ± 0,1	1,15 ^a ± 0,1	2,72 ^a ± 1,2	65,0 ^b ± 1,1
F2	92,3 ^a ± 0,7	-0,79 ^a ± 0,2	1,17 ^a ± 0,0	2,95 ^a ± 0,5	60,8 ^c ± 2,2
F3	91,7 ^a ± 0,1	-0,91 ^a ± 0,0	1,15 ^a ± 0,1	3,48 ^a ± 0,1	48,5 ^d ± 0,9
F4	92,4 ^a ± 1,0	-0,96 ^a ± 0,0	1,11 ^a ± 0,1	2,77 ^a ± 0,7	32,6 ^e ± 1,1

As médias ± desvios-padrão seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente a um nível de significância de 5 %, pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Fonte: Autor.

O valor ΔE^* representa a diferença total da cor do filme em relação ao padrão (cerâmica de calibração de cor branca). Os valores encontrados foram superiores aos encontrados por Galus e Kadzińska (2016) que utilizaram óleo de amêndoa e de nozes em filme de proteína (soro de leite), e foram inferiores aos resultados de Acevedo-Fani et al. (2015) em filme de alginato produzidos com diferentes óleos (tomilho, sálvia, capim-limão). De acordo com Navarro et al. (2016) filmes que apresentam valores de ΔE^* acima de 1 é visivelmente perceptível pelo olho humano, isto é, pode ser percebido quando aplicado sobre um determinado alimento. A Figura 6 corrobora com esse fato, onde é evidente a presença dos filmes à base de HPMC com diferentes concentrações de OEA sobre duas superfícies composta de diferentes materiais.

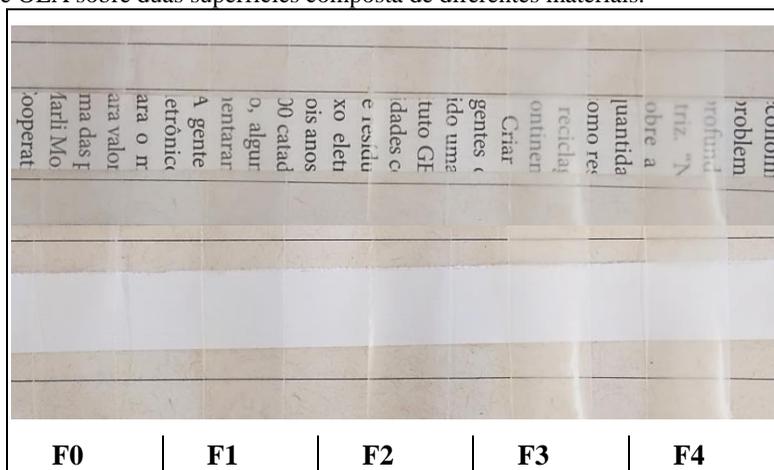
A transparência (T) dos filmes à base de HPMC apresentou diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre as amostras. Os resultados indicaram que a adição de óleo poderia melhorar a propriedade de barreira à luz dos filmes, mas sem alterar significativamente a cor dos mesmos. Outros autores relataram esse

comportamento em filmes de polissacarídeo adicionado de componentes lipídicos (WU et al., 2014; CHEN et al., 2015).

Sánchez-González et al. (2009) explicam que o resultado está associado com a dispersão da luz provocada pelo aumento de gotículas lipídicas distribuídos por toda a área de filme analisada, isto é, quanto maior a concentração de óleo, maior será a intensidade de dispersão da luz e, conseqüentemente, menor transparência.

Na Figura 6 estão apresentados os filmes sobre diferentes superfícies. A presença ou aumento da concentração de OEA tornaram os filmes menos transparentes (opacos), reduzindo em cerca de 60 % a transparência quando comparado os filmes F0 e F4, mas é possível verificar que a intensidade da opacidade ainda possibilita a visibilidade do material em que for aplicado.

Figura 6 - Imagem dos filmes à base de HPMC com diferentes concentrações de OEA sobre duas superfícies composta de diferentes materiais.



Fonte: Autor.

4.4. Propriedades mecânicas

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados para as propriedades mecânicas dos filmes à base de HPMC. A incorporação de OEA nos filmes promoveu variações positivas significativamente ($p < 0,05$) na tensão de ruptura (σ), que representa a resistência máxima do material quando submetido a tração, no alongamento (ϵ), que mostra

a capacidade do filme de esticar até à ruptura, e no módulo de Young (Y), que mostra a rigidez dos filmes.

Estudos atribuem a resistência mecânica de filmes como sendo dependente de vários fatores, tais como umidade relativa, tipo e concentração da matriz polimérica, composto lipídico e plastificante, entre outros (DAVANÇO et al., 2007; LAVORGNA et al., 2010; OJAGH et al., 2010; ATARÉS et al., 2011; BENAVIDES et al., 2012).

De acordo com Callegarin et al. (1997), em geral, os lipídios não têm nenhuma influência sobre as propriedades mecânicas dos filmes, apesar de alguns deles (acetoglicéridos, ácidos graxos, monoglicéridos, fosfolipídios), muitas vezes serem usados na formulação como plastificantes, ou seja, eles fazem aumentar a flexibilidade, mas por outro lado, enfraquece as forças intermoleculares entre cadeias de polímeros adjacentes.

Tabela 6 - Propriedades mecânicas dos filmes: Tensão de ruptura (σ), alongamento à ruptura (ϵ), módulo de Young (Y).

Filmes	Propriedades mecânicas*		
	σ (MPa)	ϵ (%)	Y (MPa/%)
F0	13,3 ^c ± 1,3	12,7 ^d ± 0,9	6,7 ^a ± 0,1
F1	18,8 ^b ± 1,8	22,0 ^c ± 1,8	6,7 ^a ± 0,2
F2	21,1 ^a ± 0,8	22,3 ^{bc} ± 1,9	6,5 ^a ± 0,3
F3	20,8 ^{ab} ± 1,8	23,0 ^b ± 1,8	5,5 ^b ± 0,3
F4	18,6 ^b ± 1,7	30,0 ^a ± 2,0	4,7 ^c ± 0,3

*As médias ± desvios-padrão seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente a um nível de significância de 5 %, pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Fonte: Autor.

O filme com 2 % de OEA (F3) apresentou a maior média na tensão de ruptura. Porém, houve uma leve redução não significativa ($p < 0,05$) da tensão de ruptura quando incorporado 4 % de OEA, conformando assim, que 21,1 MPa é a tensão máxima suportada pelos filmes à base de HPMC nas condições desse estudo. De todo modo, todos os filmes apresentaram resistência à tração entre 13 e 22 MPa, que é muito superior ao limite mínimo de 3,5 MPa estabelecido pelos padrões convencionais para embalagens de filmes (KIM et al., 1995).

A tendência de redução da tensão pode ser relacionada à concentração do OEA utilizada. Atarés et al. (2010) verificaram que filmes à base de caseinato de sódio incorporando diferentes

concentrações de óleo essencial de canela ou gengibre não apresentaram variação significativa nas propriedades mecânicas, em consequência ao baixo conteúdo de óleo incorporado na matriz polimérica. Mas vários autores demonstram que altas concentrações de lipídios em filmes tendem a influenciar negativamente a tensão, pois a inclusão demasiada de componentes lipídicos em filmes, resulta em uma matriz menos resistente (BATISTA et al., 2005; SPOTTI et al., 2016).

O alongamento à ruptura apresentou um efeito significativo positivo ($p < 0,05$), potencializando em mais de 2 vezes, essa propriedade quando comparado o filme controle (F0) com o filme de maior concentração de óleo essencial (F4), variando de 12,7 a 30,0 %, respectivamente.

Nos estudos de Bravin et al. (2004) foram analisados os efeitos de emulsionantes (monoestearato de glicerol, Tween 60 e Tween 80) e lipídios (óleo de soja e manteiga de cacau) sobre as propriedades mecânicas de filme à base de amido de milho:metilcelulose, com a presença de glicerol. Os resultados demonstraram que os efeitos tensão e alongamento é muito dependente da concentração e tipo de tensoativo e do lipídio.

Cheng et al. (2008) após a incorporação de óleo de palma em filmes à base de polissacarídeos (glucomanano de konjac e CMC), os valores médios globais da elasticidade foram reduzidos. De acordo com os autores, ocorreu um efeito de plastificação causada pela incorporação de compostos hidrofóbicos numa matriz hidrofílica, isto é, ele atuou como um plastificante, onde glóbulos de óleo interromperem as ligações intermoleculares de hidrogênio e, portanto, levam a uma diminuição das propriedades mecânicas.

Yang e Paulson (2000) estudando filmes de gelana (2 % m/v), incorporado com várias concentrações (até 25 %) de cera de abelha ou de ácidos esteárico:palmítico (1:1), verificaram que o alongamento dos filmes reduziu significativamente com a presença ou aumento destes compostos, mas para os filmes com cera de abelha tiveram poucas variações. Os autores justificaram que estas diferenças são dependentes das características dos ácidos graxos (diferença na polaridade), onde a cera de abelha é extremamente hidrofóbica.

Os resultados para o módulo de Young foram baixos e a incorporação de 3 e 4 % OEA reduziu significativamente ($p < 0,05$) ainda mais essa propriedade, mostrando que o óleo possibilita que os filmes sejam pouco rígido (maleável).

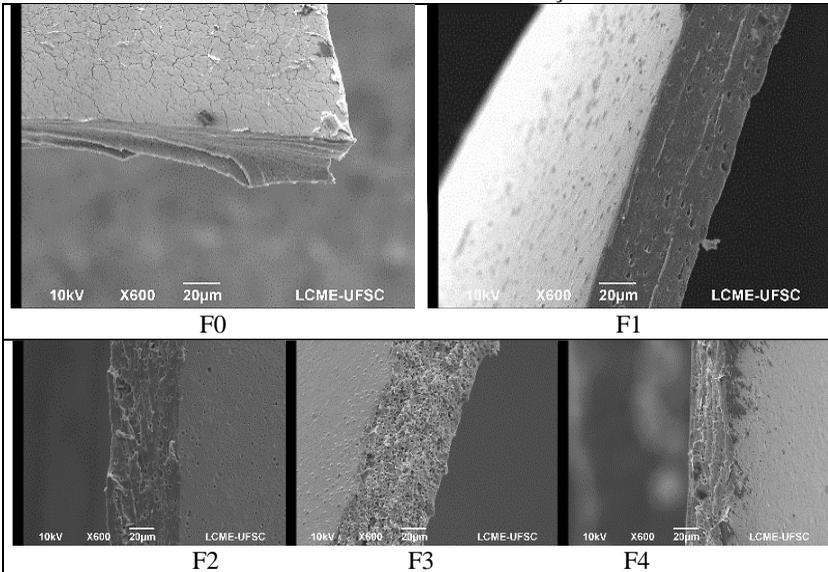
De uma forma geral, a adição de OEA tornou a matriz dos filmes menos densa, facilitando a movimentação das cadeias do polímero e

melhorando a flexibilidade dos filmes e a presença de OEA não levou à formação de filmes mais rígidos.

4.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura fornece informações relevantes sobre a homogeneidade e interação entre os componentes, permitindo uma melhor discussão de resultados sobre o impacto das diferentes concentrações de OEA na estrutura dos filmes. Na Figura 7 estão apresentadas as imagens das secções transversais dos diferentes filmes à base de HPMC sem e com óleo essencial de alecrim.

Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV*) da seção transversal dos filmes a base de HPMC com diferentes concentrações de OEA.



* Voltagem de 10 kV com ampliação de 600x.

Fonte: Autor.

A micrografia do filme F0 apresentou rachaduras na superfície e internamente, possivelmente devido a aplicação do processo de liofilização nas amostras antes da análise. De acordo com Vieira e Nicoletti (2012) a liofilização é fortemente dependente da escolha adequada das condições operacionais e, assim, haveria uma necessidade de analisar seus efeitos sobre os filmes. Apesar das rachaduras no filme

F0, a análise transversal revelou uma fase homogênea, contínua e sem a presença de bolhas de ar, o que deve-se possivelmente pelo processo em câmara a vácuo aplicado nas soluções antes da secagem.

Com o aumento do teor em óleo nas formulações, observou-se um aumento de gotículas lipídicas de forma esférica e descontínua na matriz polimérica, isto é, a presença ou aumento da concentração de OEA provocou diferenças aparentes nos aspectos da microestrutura dos filmes. Tal comportamento provocou efeito negativo nos resultados de transparência dos filmes (Tabela 5), no entanto, teve efeito positivo nas propriedades de barreira ao vapor de água (PVA) (Tabela 4).

Atarés et al. (2011) verificaram que filmes à base de HPMC com óleo essencial de gengibre causou uma descontinuidade na matriz devido a presença de gotículas de óleo, dando assim, origem a uma microestrutura mais aberta e a um filme mais espesso, em comparação com filme controle (sem óleo), o que causou um efeito negativo nas propriedades de barreira de oxigênio dos filmes.

Os resultados de Dashipour et al. (2015) mostraram uma estrutura homogênea, contínua, compacta e sem irregularidades para o filme de CMC puro (controle), no entanto, filmes contendo óleo essencial (*Zataria multiflora* Boiss) apresentaram uma estrutura descontínua (heterogênea) com gotículas de óleo de forma não esférica. Os autores justificam que isto pode ter ocorrido devido às forças de retração induzidas pela matriz polimérica durante a evaporação do solvente, além da utilização de emulsionantes.

Pelas micrografias é possível verificar que as diferentes concentrações de OEA foram distribuídas em todo o filme. Sánchez-González et al. (2009) explicam que pode ter ocorrido pouca mobilidade da fase lipídica durante a secagem dos filmes, provavelmente devido à alta viscosidade atribuída ao HPMC, que, ainda, aumentou enquanto ocorria a secagem.

4.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O estudo da temperatura de transição vítrea (T_g) é oportuno, porque possibilita a previsão da temperatura de preparação dos filmes, em escala industrial, que não degrade os materiais e viabilize seu processamento (LOREVICE et al., 2014). De acordo com Canevarolo Jr. (2006) a temperatura máxima de uso de um material plástico é determinada pela sua temperatura de amolecimento, isto é, próxima e abaixo de T_g , para os polímeros pouco cristalinos e amorfos.

A Tabela 7 apresenta os valores da Tg para os filmes à base de HPMC com diferentes concentrações de OEA. A Tg do filme F0 foi de 143,94 °C e está abaixo de outras encontradas na literatura. Rotta et al. (2011) e Lorevice et al. (2014) estudaram as propriedades térmicas de filmes de HPMC, obtiveram Tg igual a 164,56 °C e 169 °C, respectivamente. Os valores mais altos da Tg destes autores, possivelmente devido o tipo e concentração dos compostos (plastificantes e HPMC) utilizados para formulação dos filmes, bem como, o procedimento de obtenção dos mesmos. Essa é a temperatura de aquecimento do material a partir da qual esse se torna um líquido viscoso e escoar.

De acordo com Yang e Paulson (2000b) pode ocorrer a diminuição da Tg com aumento da concentração de plastificante, porque as moléculas do plastificante geralmente aumentam a mobilidade e o volume livre da rede polimérica, ocasionando, assim, a diminuição da Tg do filme. Em conformidade com Gómez-Carracedo et al. (2003), a Tg é afetada pelo tipo de polímero. Os autores constataram que a Tg depende da estrutura dos éteres de celulose, onde o aumento do grau de substituição de hidroxilas celulósicas, a rede de ligações de hidrogénio da celulose diminui e, por consequência, a Tg diminui.

Tabela 7 - Temperatura de transição vítrea (Tg) dos filmes à base de HPMC com diferentes concentrações de OEA.

Filmes	Tg (°C)
F0	143,94
F1	112,16
F2	110,45
F3	105,49
F4	99,97

Fonte: Autor.

A incorporação de OEA provocou uma diminuição na temperatura de transição vítrea dos filmes à base de HPMC, ou seja, a adição de OEA provoca impedimento na interação polímero-polímero da matriz do filme, aumentando assim a mobilidade da cadeia polimérica. As perdas de integridade da estrutura coesa foram constatadas na rede de filme por meio da análise de MEV, quando gotículas de óleo estavam presentes.

O aumento da mobilidade da cadeia de polímero por lipídios foi reportado por distintos autores, utilizando outros polímeros e lipídios, e

sendo denominado de efeito de plastificação (GHASEMLOU et al., 2011; TONGNUANCHAN et al., 2015; HAQ et al., 2016). Já Cerqueira et al. (2012) estudaram o efeito da incorporação de óleo de milho em filmes de galactomanana. Os autores verificaram que a presença ou aumento da concentração de óleo diminui a mobilidade das matrizes, tal como confirmado pelo aumento dos valores de Tg. Os autores relacionaram este fato com a estrutura de óleo (por exemplo, grupo alifático de C-H e radical carbonila no grupo funcional éster) e com a diminuição do teor de umidade dos filmes.

4.7. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de FTIR foi empregada para examinar as possíveis interações das diferentes concentrações do OEA quando incorporado nos filmes. Essa análise é uma técnica instrumental que possibilita evidenciar a presença de inúmeros grupos funcionais por meio da radiação infravermelha que provoca vibrações das ligações covalentes entre átomos de compostos orgânicos (SOLOMONS; FRYHLE, 2000). Os espectros são exibidos na Figura 8, onde a unidade ordenada é a transmitância (%), mas não é apresentada, uma vez que os dados são apenas para fazer uma análise comparativa.

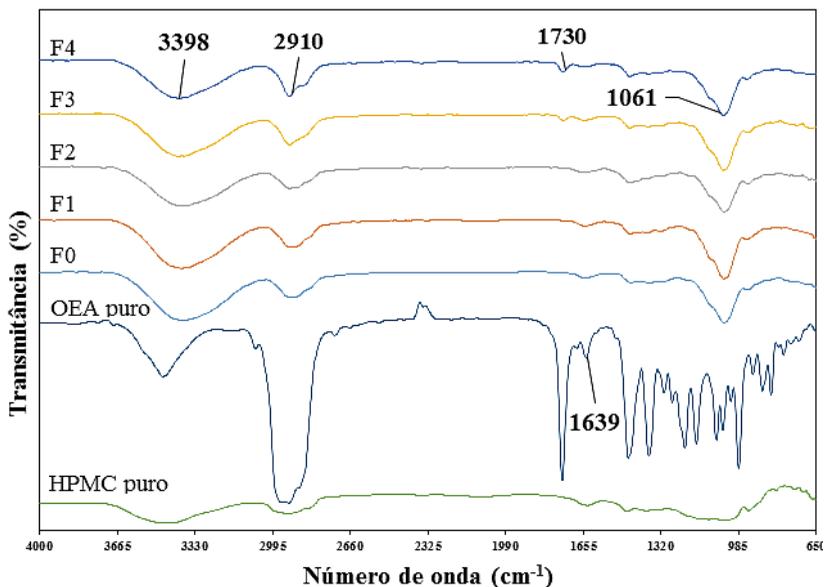
Segundo o laudo técnico do fornecedor do OEA (**ANEXO**) o 1,8 cineol (48 %), cânfora (12 %) e β -pineno (8 %) são os principais componentes do óleo essencial de alecrim, que são monoterpenos, onde apresentam grupos funcionais éter, cetona e alceno, respectivamente (ALWEDIAN, 2012; KOLASSA, 2013; FERREIRA et al., 2014).

Apesar de semelhantes, as curvas dos espectros dos filmes F3 e F4 ocorre a presença de um novo pico, quando comparado com os demais filmes, na banda 1730 cm^{-1} , devido ao estiramento da carbonila (C=O) provavelmente referente ao grupo cetona presente na cânfora. O átomo de oxigênio do grupo carbonila permite que as moléculas das cetonas se organizem, e ocorre ligações de hidrogênio fortes com a água, mas essa interação é dependente do tamanho da cadeia, sendo que quanto maior for a cadeia, menor a possibilidade de interação entre as mesmas (SOLOMONS; FRYHLE, 2000; MARTINS et al., 2013). Contudo, os picos não foram expressivos, e esse fato pode ser devido à dificuldade em se incorporar componentes lipídicos, em polímeros solúveis em água como é o caso do HPMC.

Na análise dos espectros não foi possível identificar um pico típico atribuído ao grupo alceno (C=C) na região entre $1680\text{ a }1620\text{ cm}^{-1}$,

que é o grupo funcional característico β -pineno, e nem para o 1,8-cienol que ocorre o estiramento assimétrico da ligação C-O na banda na faixa de 1270 a 1030 cm^{-1} (BARBOSA, 2007; MENEZES et al., 2014), mas é possível observar essas bandas no espectro do OEA puro, podendo concluir que não houve interações com os componentes da matriz, devido à dificuldade desses compostos de formar ligações fortes com compostos hidrofílicos.

Figura 8 - ATR-FTIR para os filmes com diferentes concentrações do OEA e para o HPMC puro e OEA puro.



Fonte: Autor.

No geral, a região da banda de 2910 cm^{-1} ocorre o alongamento do C-H devido aos grupos metila e propila do HPMC (SAHOO et al., 2012). A banda larga a 3398 cm^{-1} ocorre estiramento dos grupos O-H e ligações intermoleculares de hidrogênio formadas a partir do grupamento hidroxila do HPMC e do glicerol (SOLOMONS; FRYHLE, 2000; SAHOO et al., 2012), mas a amplitude dos picos foram diminuindo conforme o aumento de óleo, possivelmente, devido ao carácter hidrofóbico do OEA que modifica a estrutura dos filmes por meio da diminuição do número de ligações OH e a presença de grupos alifáticos (CERQUEIRA et al., 2012). A banda em torno de 1061 cm^{-1} é

atribuída ao estiramento de ligações do grupo C-O, característica dos éteres (PEKEL et al., 2004; BARBOSA, 2007).

Os filmes F1 e F2 apresentaram comportamento similar ao padrão (F0), isto é, acredita-se que as interações de grupos funcionais do óleo com a matriz nos filmes ocorridas foram simples com a adição de até 2 % de OEA, as quais não acarretaram em grandes alterações na estrutura polimérica. Outros autores não perceberam mudanças estruturais nos espectros de filmes incorporando óleos essenciais, possivelmente devido à baixa concentração de óleo utilizada, ou seja, os compostos ativos dos óleos não interagiram com as matrizes poliméricas e, assim, ficaram livres, podendo atuar como inibidores de possíveis microrganismos (MAIZURA et al., 2007; ALTIOK et al., 2010).

5. CONCLUSÕES

Os resultados das análises dos filmes à base de HPMC indicaram que eles foram afetados pela adição de óleo essencial de alecrim. As soluções filmogênicas à base de HPMC resultaram em um fluido do tipo pseudoplástico, e a incorporação do óleo provocou um aumento da viscosidade com aumento da concentração do óleo.

Os resultados permitem concluir que o HPMC é uma boa matriz para produção de filmes biodegradáveis e a adição de diferentes concentrações do óleo afetou positivamente as propriedades dos filmes, resultando em filmes com maior barreira à umidade e maior resistência mecânica devido as características hidrofóbicas do óleo, no entanto, diminuiu a transparência dos filmes.

Pelas micrografias foi possível observar a distribuição uniforme do óleo em toda a região transversal dos filmes, atribuído a pouca mobilidade do óleo devido à alta viscosidade atribuída à solução filmogênica de HPMC.

Os resultados para ATR-FTIR mostraram que ocorreu a interação de grupos funcionais do óleo com a matriz nos filmes com as maiores concentrações do óleo, mas os picos não foram expressivos devido à dificuldade em se incorporar componentes lipídicos em polímeros solúveis em água.

Contudo, os biofilmes à base de HPMC incorporados com óleo essencial de alecrim em até 2 % devem ser usados para dar continuidade a esse estudo, pois algumas propriedades não tiveram efeito positivo significativo com concentrações acima de 2 %.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para fins de continuidade desse trabalho, é interessante utilizar até 2 % de óleo essencial de alecrim nos filmes de HPMC, pois além de apresentarem boas propriedades, o odor do óleo não é tão intenso como nas outras formulações (F3 e F4) (Informação não citada no trabalho, pois não foi mensurada).

Otimizar as propriedades dos filmes a partir de HPMC, óleo essencial de alecrim e plastificante por meio de um planejamento experimental para misturas.

Aplicar as soluções filmogênicas em alimentos e avaliar suas propriedades físicas e sensorial e atividade antimicrobiana, em diferentes níveis de óleo (até 2 %).

7. REFERÊNCIAS

ACEVEDO-FANI, A.; SALVIA-TRUJILLO, L.; ROJAS-GRAÜ, M. A.; MARTÍN-BELLOSO, O. Edible films from essential-oil-loaded nanoemulsions: Physicochemical characterization and antimicrobial properties. **Food Hydrocolloids**, v. 47, p. 168–177, 2015. Elsevier Ltd.

AL-SEREITIA, M. R.; ABU-AMERB, K. M.; SENA, P. Pharmacology of rosemary (*Rosmarinus officinalis* Linn.) and its therapeutic potentials. **Indian Journal of Experimental Biology**, v. 37, p. 124–131, 1999.

ALTIOK, D.; ALTIOK, E.; TIHMINLIOGLU, F. Physical, antibacterial and antioxidant properties of chitosan films incorporated with thyme oil for potential wound healing applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 21, p. 2227–2236, 2010.

ALWEDIAN, F. A new look at the β -pinene–ozone reaction using the atmospheric pressure reactor. **Arabian Journal of Chemistry**, p. 1–6, 2012.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **RDC nº 2 - Regulamento Técnico sobre Aditivos Aromatizantes**, 2007. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 2/1/2016.

APPENDINI, P.; HOTCHKISS, J. H. Review of antimicrobial food packaging. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 3, n. 2, p. 113–126, 2002.

ARVANITOYANNIS, I.; BILIADERIS, C. G. Physical properties of polyol-plasticized edible films made from sodium caseinate and soluble starch blends. **Food Chemistry**, v. 62, n. 3, p. 333–342, 1998.

ASTM. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, D 882. **American Society for Testing and Materials**, v. 14, p. 10 p., 2002.

ATARÉS, L.; BONILLA, J.; CHIRALT, A. Characterization of sodium caseinate-based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils. **Journal of Food Engineering**, v. 100, n. 4, p. 678–687, 2010.

ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging. **Trends in Food Science &**

Technology, v. 48, p. 51–62, 2016.

ATARÉS, L.; PÉREZ-MASIÁ, R.; CHIRALT, A. The role of some antioxidants in the HPMC film properties and lipid protection in coated toasted almonds. **Journal of Food Engineering**, v. 104, n. 4, p. 649–656, 2011.

ATTI-SANTOS, A. C.; ROSSATO, M.; PAULETTI, G. F.; et al. Physico-chemical evaluation of *Rosmarinus officinalis* L. essential oils. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, n. 6, p. 1035–1039, 2005.

AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 111–122, 2004.

AVILA-SOSA, R.; PALOU, E.; LÓPEZ-MALO, A. **Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety**. Elsevier, 2016.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1^a ed. Viçosa: UFV, 2007.

BASTOS, MARIA SOCORRO ROCHA SILVA LAURENTINO, L.; CANUTO, K. M.; MENDES, L. G.; et al. Physical and Mechanical Testing of Essential Oil-Embedded Cellulose Ester Films. **Polymer Testing**, v. 49, p. 156–161, 2016.

BATISTA, J. A.; TANADA-PALMU, P. S.; GROSSO, C. R. F. Efeito da adição de ácidos graxos em filmes à base de pectina. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 4, p. 781–788, 2005.

BEGUM, A.; SANDHYA, S.; ALI, S. S.; et al. An in-depth review on the medicinal flora *Rosmarinus officinalis* (lamiaceae). **Acta Scientiarum Polonorum, Technologia Alimentaria**, v. 12, n. 1, p. 61–73, 2013.

BENAVIDES, S.; VILLALOBOS-CARVAJAL, R.; REYES, J. E. Physical, mechanical and antibacterial properties of alginate film: Effect of the crosslinking degree and oregano essential oil concentration. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 2, p. 232–239, 2012. Elsevier Ltd.

BLANCO-PASCUAL, N.; FERNÁNDEZ-MARTÍN, F.; MONTERO, M. P. Effect of different protein extracts from *Dosidicus gigas* muscle co-products on edible films development. **Food Hydrocolloids**, v. 33, n. 1, p.

118–131, 2013.

BOIX, Y. F.; VICTÓRIO, C. P.; LAGE, C. L. S.; KUSTER, R. M. Volatile compounds from *Rosmarinus officinalis* L. and *Baccharis dracunculifolia* DC. Growing in southeast coast of Brazil. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 255–257, 2010.

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

BRAVIN, B.; PERESSINI, D.; SENSIDONI, A. Influence of emulsifier type and content on functional properties of polysaccharide lipid-based edible films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 6448–6455, 2004.

BRINDLE, L. P.; KROCHTA, J. M. Physical properties of whey protein-hydroxypropylmethylcellulose blend edible films. **Journal of Food Science**, v. 73, n. 9, p. 446–454, 2008.

CALLEGARIN, F.; QUEZADA GALLO, J.-A.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. Lipids and biopackaging. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, n. 10, p. 1183–1192, 1997.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2^a ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

CASTRO, A. G.; POUZADA, A. S. **Embalagens para a indústria alimentar**. Portugal: Instituto Piaget, 2003.

CEMPRE. **Plásticos**. Disponível em: <www.cempre.org.br/>. Acesso em: 20/11/2015.

CERQUEIRA, M. A.; SOUZA, B. W. S.; TEIXEIRA, J. A.; VICENTE, A. A. Effect of glycerol and corn oil on physicochemical properties of polysaccharide films – A comparative study. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 1, p. 175–184, 2012. Elsevier Ltd.

CHEN, G.; ZHANG, B.; ZHAO, J. Dispersion Process and Effect of Oleic Acid on Properties of Cellulose Sulfate-Oleic Acid Composite Film. **Materials**, v. 8, n. 5, p. 2346–2360, 2015.

CHENG, L. H.; ABD KARIM, A.; SEOW, C. C. Characterisation of composite films made of konjac glucomannan (KGM), carboxymethyl cellulose (CMC) and lipid. **Food Chemistry**, v. 107, n. 1, p. 411–418, 2008.

DASHIPOUR, A.; RAZAVILAR, V.; HOSSEINI, H.; et al. Antioxidant and antimicrobial carboxymethyl cellulose films containing Zataria multiflora essential oil. **International journal of biological macromolecules**, v. 72, p. 606–13, 2015.

DAVANÇO, T.; TANADA-PALMU, P.; GROSSO, C. Filmes compostos de gelatina, triacetina, ácido esteárico ou caprício: efeito do pH e da adição de surfactantes sobre a funcionalidade dos filmes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 408–416, 2007.

DESTAQUE. Frutas podem durar mais com biofilmes comestíveis. **Destaque Notícias**, 2016. Disponível em: <<http://www.destaquenoticias.com.br>>. Acesso em: 28/1/2016.

DINI, I. Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety. In: V. Preedy (Ed.); **Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety**. p.139–147, 2016. Elsevier.

DOW. **METHOCEL Cellulose Ethers: Technical Handbook**. USA: Dow Chemical Company, 2012.

FAGUNDES, C.; PALOU, L.; MONTEIRO, A. R.; PÉREZ-GAGO, M. B. Effect of antifungal hydroxypropyl methylcellulose-beeswax edible coatings on gray mold development and quality attributes of cold-stored cherry tomato fruit. **Postharvest Biology and Technology**, v. 92, p. 1–8, 2014.

FAGUNDES, C.; PALOU, L.; MONTEIRO, A. R.; PÉREZ-GAGO, M. B. Hydroxypropyl methylcellulose-beeswax edible coatings formulated with antifungal food additives to reduce alternaria black spot and maintain postharvest quality of cold-stored cherry tomatoes. **Scientia Horticulturae**, v. 193, p. 249–257, 2015.

FAKHOURI, F. M.; FONTES, L. C. B.; GONÇALVES, P. V. D. M.; et al. Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 369–375, 2007.

FAKHOURI, F. M.; MARTELLI, S. M.; CAON, T.; VELASCO, J. I.; MEI, L. H. I. Edible films and coatings based on starch/gelatin: Film properties and effect of coatings on quality of refrigerated Red Crimson grapes. **Postharvest Biology and Technology**, v. 109, p. 57–64, 2015.

FDA. Food additives permitted for direct addition to food for human consumption. **Food and Drug Administration**, 2016. Disponível em: <<http://www.fda.gov/>>. Acesso em: 10/2/2016.

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do processamento de alimentos: Princípios e prática**. 2^a ed. Porto Alegre: Artmed, 2006.

FERNÁNDEZ-PAN, I.; IGNACIO, J.; CABALLERO, M. Biopolymers for Edible Films and Coatings in Food Applications. In: D. Plackett (Ed.); **Biopolymers - New Materials for Sustainable Films and Coatings**. p.233–254, 2011. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.

FERREIRA, A. S. D.; SCHULZ, J.; GALVÃO, A. M.; et al. Synthesis and characterization of ferrocenyl camphor compounds. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 760, p. 108–114, 2014.

FIB. A microencapsulação a serviço da indústria alimentícia. **Food Ingredients Brasil**, v. 25, p. 30–36, 2013.

GALUS, S.; KADZIŃSKA, J. Whey protein edible films modified with almond and walnut oils. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 78–86, 2016.

GHASEMLOU, M.; KHODAIYAN, F.; OROMIEHIE, A.; YARMAND, M. S. Characterization of edible emulsified films with low affinity to water based on kefir and oleic acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 49, n. 3, p. 378–384, 2011. Elsevier B.V.

GÓMEZ-CARRACEDO, A.; ALVAREZ-LORENZO, C.; GÓMEZ-AMOZA, J. L.; CONCHEIRO, A. Chemical structure and glass transition temperature of non-ionic cellulose ethers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 73, n. 2, p. 587–596, 2003.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.-L. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variables on Film Properties using Response Surface Methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 190–195, 1992.

GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GORRIS, L. G. M. Prolongation of the Shelf-life of Perishable Food Products using Biodegradable Films and Coatings. **LWT - Food Science and Technology**, v. 29, p. 10–17, 1996.

GUILBERTT, S.; GONTARD, N.; CUQ, B. Technology and Applications of Edible Protective Films. **Packaging Technology and Science**, v. 8, p. 339–346, 1995.

HAGENMAIER, R. D.; SHAW, P. E. Moisture permeability of edible films made with fatty acid and (hydroxypropyl)methylcellulose. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 38, p. 1799–1803, 1990.

HAMMER, K. A.; CARSON, C. F.; RILEY, T. V. Antimicrobial activity of essential oils and other plant extracts. **Journal of Applied Microbiology**, v. 86, n. 6, p. 985–990, 1999. Blackwell Science Ltd.

HAN, J. H.; ARISTIPPOS, G. Edible films and coatings. A review. In: J. H. Han (Ed.); **Innovations in Food Packaging**. p.239–262, 2005. San Diego, CA: Academic Press.

HAQ, M. A.; HASNAIN, A.; JAFRI, F. A.; AKBAR, M. F.; KHAN, A. Characterization of edible gum cordia film: Effects of beeswax. **LWT - Food Science and Technology**, v. 68, p. 674–680, 2016.

HENG, P. W. S.; WAN, L. S. C.; TAN, Y. T. F. Relationship between aggregation of HPMC coated spheroids and tackiness/viscosity/additives of the coating formulations. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 138, n. 1, p. 57–66, 1996.

HERNÁNDEZ, M. D.; SOTOMAYOR, J. A.; HERNÁNDEZ, Á.; JORDÁN, M. J. Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) Oils. In: V. R. Preedy (Ed.); **Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety**. p.677–688, 2015. United States of America: Academic Press.

HUNTERLAB. Application Note: CIE L* a* b* Color Scale. **Hunter Associates Laboratory, Inc.**, v. 8, n. 7, p. 4 p., 1996.

ISHIKAWA, T.; WATANABE, Y.; TAKAYAMA, K.; ENDO, H.; MATSUMOTO, M. Effect of hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) on the release profiles and bioavailability of a poorly water-soluble drug from tablets prepared using macrogol and HPMC. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 202, n. 1-2, p. 173–178, 2000.

KARACA, H.; PÉREZ-GAGO, M. B.; TABERNER, V.; PALOU, L. Evaluating food additives as antifungal agents against *Monilinia fructicola* in vitro and in hydroxypropyl methylcellulose-lipid composite edible coatings for plums. **International journal of food microbiology**, v. 179, p. 72–9, 2014.

KARACA, O. B.; GÜVEN, M.; YASAR, K.; KAYA, S.; KAHYAOGU, T. The functional, rheological and sensory characteristics of ice cream with various flat replacers. **International Journal of Dairy Technology**, v. 62, p. 93–99, 2009. Huntingdon.

KIM, Y. J.; LEE, H. M.; PARK, O. O. Processabilities and mechanical properties of surlyn-treated starch/LDPE blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 35, n. 20, p. 1652–1657, 1995.

KOLASSA, N. Menthol differs from other terpenic essential oil constituents. **Regulatory toxicology and pharmacology : RTP**, v. 65, n. 1, p. 115–8, 2013.

KROCHTA, J. M.; MULDER-JOHNSTON, C. Edible and Biodegradable Polymer Films : Challenges and Opportunities. **Food Technology**, 1997.

LAVORATTI, A.; CRISTINE, S. L.; ZATTERA, A. J. Dynamic-mechanical and thermomechanical properties of cellulose nanofiber / polyester resin composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 1–31, 2016.

LAVORGNA, M.; PISCITELLI, F.; MANGIACAPRA, P.; BUONOCORE, G. G. Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 291–298, 2010. Elsevier Ltd.

LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R. DE; MATTOSO, L. H. C. Nanocomposite of Papaya Puree and Chitosan Nanoparticles for Application in Packaging. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 931–936, 2014.

MAIZURA, M.; FAZILAH, A.; NORZIAH, M. H.; KARIM, A. A. Antibacterial Activity and Mechanical Properties of Partially Hydrolyzed Sago Starch?Alginate Edible Film Containing Lemongrass Oil. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 6, p. 324–330, 2007.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido :

produção , propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010.

MARTINS, C. R.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. DE. Solubilidade das substâncias orgânicas. **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1248–1255, 2013.

MATHIAS, T. R. S.; ANDRADE, K. C. S.; ROSA, C. L. S.; SILVA, B. A. Avaliação do comportamento reológico de diferentes iogurtes comerciais. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 16, n. 1, p. 12–20, 2013.

MATTA JR, M. D.; SARMENTO, S. B. S.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; ZOCCHI, S. S. Propriedades de Barreira e Solubilidade de Filmes de Amido de Ervilha Associado com Goma Xantana e Glicerol. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 67–72, 2011.

MCHUGH, T. H.; SENESI, E. Apple Wraps : A Novel Method to Improve the Quality and Extend the Shelf Life of Fresh-cut Apples. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 3, p. 480–485, 2000.

MENEZES, P. P.; MATOS, I. G.; ARAÚJO, A. A. S.; et al. Caracterização físico-química do complexo de inclusão do (-)- β -pineno em β -ciclodextrina. , 2014. Serra Negra – SP: Calorimetria, Congresso Brasileiro de Análise Térmica e.

MILLER, K. S.; KROCHTA, J. M. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 8, n. 7, p. 228–237, 1997.

MORAES, J. O. **Produção e caracterização de filmes de amido-glicerol-fibras de celulose elaborados por tape-casting**, 2013. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

MORAES, K. S. **Influência da atmosfera modificada e cobertura comestível na qualidade de physalis (Physalis peruviana L.) armazenada em diferentes temperaturas**, 2013. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L. V.; KUSKOSKI, E. M. **Introdução à ciência de alimentos**. 2nd ed. Florianópolis: Editora UFSC, 2008.

MORILLON, V.; DEBEAUFORT, F.; BLOND, G.; CAPELLE, M.; VOILLEY, A. Factors affecting the moisture permeability of lipid-based edible films: a review. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 42, n. 1, p. 67–89, 2002.

MOUTINHO, S. Embalagens para comer. **Instituto Ciência Hoje**, 2010. Disponível em: <<http://cienciahoje.uol.com.br>>. Acesso em: 12/2/2016.

NAVARRO, R.; ARANCIBIA, C.; HERRERA, M. L.; MATIACEVICH, S. Effect of type of encapsulating agent on physical properties of edible films based on alginate and thyme oil. **Food and Bioproducts Processing**, v. 97, p. 63–75, 2016.

NAVARRO-TARAZAGA, M. L.; MASSA, A.; PÉREZ-GAGO, M. B. Effect of beeswax content on hydroxypropyl methylcellulose-based edible film properties and postharvest quality of coated plums (Cv. Angeleno). **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 10, p. 2328–2334, 2011.

OFORI-KWAKYE, K.; FELL, J. T. Leaching of pectin from mixed films containing pectin, chitosan and HPMC intended for biphasic drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 250, n. 1, p. 251–257, 2003.

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**, v. 122, n. 1, p. 161–166, 2010. Elsevier Ltd.

OSORIO, F. A.; MOLINA, P.; MATIACEVICH, S.; ENRIONE, J.; SKURTYS, O. Characteristics of hydroxy propyl methyl cellulose (HPMC) based edible film developed for blueberry coatings. **Procedia Food Science**, v. 1, p. 287–293, 2011.

PASTOR, C.; SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L.; CHÁFER, M.; CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. Physical and antifungal properties of hydroxypropylmethylcellulose based films containing propolis as affected by moisture content. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 4, p. 1174–1183, 2010. Elsevier Ltd.

PASTOR, C.; SANCHEZ-GONZALEZ, L.; MARCILLA, A.; et al. Quality and safety of table grapes coated with hydroxypropylmethylcellulose edible coatings containing propolis extract. **Postharvest Biology and Technology**, v. 60, n. 1, p. 64–70, 2011. Elsevier B.V.

PEKEL, N.; YOSHII, F.; KUME, T.; GÜVEN, O. Radiation crosslinking of biodegradable hydroxypropylmethylcellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, n. 2, p. 139–147, 2004.

PERESSINI, D.; BRAVIN, B.; LAPASIN, R.; RIZZOTTI, C.; SENSIDONI, A. Starch–methylcellulose based edible films: rheological properties of film-forming dispersions. **Journal of Food Engineering**, v. 59, n. 1, p. 25–32, 2003.

PÉREZ, O. E.; SÁNCHEZ, C. C.; PILOSO, A. M. R.; RODRÍGUEZ PATINO, J. M. Dynamics of adsorption of hydroxypropyl methylcellulose at the air–water interface. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 3, p. 387–402, 2008.

PRANOTO, Y.; SALOKHE, V. M.; RAKSHIT, S. K. Physical and antibacterial properties of alginate-based edible film incorporated with garlic oil. **Food Research International**, v. 38, n. 3, p. 267–272, 2005.

RAHMAN, M.; BRAZEL, C. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 12, p. 1223–1248, 2004.

RHIM, J. W.; SHELLHAMMER, T. H. Lipid-based edible films and coatings. In: J. H. Han (Ed.); **Innovations in Food Packaging**. p.362–383, 2005. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books.

RIBEIRO, D. S.; MELO, D. B.; GUIMARÃES, A. G.; VELOZO, E. S. Avaliação do óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.) como modulador da resistência bacteriana. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 33, n. 2, p. 687–696, 2012.

RODRIGUES, D. C.; CUNHA, A. P.; BRITO, E. S.; AZEREDO, H. M. C.; IZABEL, M. Mesquite seed gum and palm fruit oil emulsion edible films: Influence of oil content and sonication. **Food Hydrocolloids**, v. 56, p. 227 – 235, 2016.

ROTTA, J.; MINATTI, E.; BARRETO, P. L. M. Determination of structural and mechanical properties, diffractometry, and thermal analysis of chitosan and hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) films plasticized with sorbitol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n. 2, p. 450–455, 2011.

SAHOO, S.; CHAKRABORTI, C. K.; BEHERA, P. K. Spectroscopic

investigations of a ciprofloxacin / HPMC mucroadhesive suspension. **International Journal of Applied Pharmaceuticals**, v. 4, n. 3, p. 1–8, 2012.

SAKELLARIOU, P.; HASSAN, A.; ROWE, R. C. Phase separation and polymer interactions in aqueous poly (vinyl alcohol)/ hydroxypropyl methylcellulose blends. **Polymer**, v. 34, n. 6, p. 1240–1248, 1993.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L.; CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; CHÁFER, M. Effect of essential oils on properties of film forming emulsions and films based on hydroxypropylmethylcellulose and chitosan. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 2, p. 246–253, 2011.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L.; VARGAS, M.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; CHIRALT, A.; CHÁFER, M. Characterization of edible films based on hydroxypropylmethylcellulose and tea tree essential oil. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 2102–2109, 2009.

SARANTÓPOULOS, C. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; et al. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. 1st ed. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SHAH, A. A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 246–265, 2008.

SHIMAO, M. Biodegradation of plastics. **Current opinion in biotechnology**, v. 12, n. 3, p. 242–247, 2001.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; VICTÓRIA, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 28, n. 1, p. 79–88, 2007.

SIRIPATRAWAN, U.; HARTE, B. R. Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 8, p. 770–775, 2010. Elsevier Ltd.

SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 35, n. 6, p. 1251–1259, 2000.

SOBRAL, P. J. A.; OCUNO, D. Permeabilidade ao Vapor de Água de Biofilmes à Base de Proteínas Miofibrilares de Carne. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 3, p. 11–16, 2000.

SOBRAL, P. J. D. A.; GARCÍA, F. T.; BARBOSA HABITANTE, A. M. Q.; MONTERREY-QUINTERO, E. S. Propriedades de filmes comestíveis produzidos com diferentes concentrações de plastificantes e de proteínas do músculo de tilápia-do-nilo. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 39, n. 3, p. 255–262, 2004.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química orgânica 1**. 7^a ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2000.

SPOTTI, M. L.; CECCHINI, J. P.; SPOTTI, M. J.; CARRARA, C. R. Brea Gum (from *Cercidium praecox*) as a structural support for emulsion-based edible films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 68, p. 127–134, 2016. Elsevier Ltd.

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in food process engineering**. Second ed. Michigan: Freeman press, 1996.

TAVASSOLI-KAFRANI, E.; SHEKARCHIZADEH, H.; MASOUDPOUR-BEHABADI, M. Development of edible films and coatings from alginates and carrageenans. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 360–374, 2016.

TONGNUANCHAN, P.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T.; NILSUWAN, K. Emulsion film based on fish skin gelatin and palm oil: Physical, structural and thermal properties. **Food Hydrocolloids**, v. 48, p. 248–259, 2015.

TOSATI, J. V.; OLIVEIRA, D.; LINDOMAR ALBERTO LERIN; SARANTOPÓULOS, C. I. G. DE L.; MONTEIRO, A. R. Respiration Rate of Cherry Tomatoes and Gas Permeability of Hydroxypropylmethyl Cellulose-Based Coating. **International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering**, v. 5, n. 3, p. 281–287, 2015.

TRINETTA, V. Definition and Function of Food Packaging. In: G. W. Smithers (Ed.); **Reference Module in Food Science**. p.1–2, 2015. Elsevier.

TURASAN, H.; SAHIN, S.; SUMNU, G. Encapsulation of rosemary essential oil. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 1, p. 112–

119, 2015. Elsevier Ltd.

USTUNOL, Z. Edible Films and Coatings for Meat and Poultry. In: M. E. Embuscado; K. C. Huber (Eds.); **Edible Films and Coatings for Food Applications**. p.245–268, 2009. New York: Springer.

VALENCIA-CHAMORRO, S. A.; PÉREZ-GAGO, M. B.; RÍO, M. Á. DEL; PALOU, L. Effect of antifungal hydroxypropyl methylcellulose (HPMC)–lipid edible composite coatings on postharvest decay development and quality attributes of cold-stored “Valencia” oranges. **Postharvest Biology and Technology**, v. 54, n. 2, p. 72–79, 2009.

VIEIRA, A. P.; NICOLETI, J. F. Liofilização de fatias de abacaxi : avaliação da cinética de secagem e da qualidade do produto. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 15, n. 1, p. 50–58, 2012.

VILLALOBOS, R.; HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P.; CHIRALT, A. Effect of surfactants on water sorption and barrier properties of hydroxypropyl methylcellulose films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 4, p. 502–509, 2006.

WANG, Z.; ZHUGE, J.; FANG, H.; PRIOR, B. A. Glycerol production by microbial fermentation: A review. **Biotechnology Advances**, v. 19, n. 3, p. 201–223, 2001.

WU, J.; GE, S.; LIU, H.; et al. Properties and antimicrobial activity of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) skin gelatin-chitosan films incorporated with oregano essential oil for fish preservation. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 2, n. 1, p. 7–16, 2014. Elsevier Ltd.

WU, J. W.; LEE, M. H.; HO, C. T.; CHANG, S. S. Elucidation of the chemical structures of natural antioxidants isolated from rosemary. **Journal of the American Oil Chemists’ Society**, v. 59, n. 8, p. 339–345, 1982.

YANG, L.; PAULSON, A. . Mechanical and water vapour barrier properties of edible gellan films. **Food Research International**, v. 33, n. 7, p. 563–570, 2000a.

YANG, L.; PAULSON, A. . Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film. **Food Research International**, v. 33, n. 7, p. 571–578, 2000b.

ZABOT, G. L.; MORAES, M. N.; ROSTAGNO, M. I. C. A.; MEIRELES,

M. A. A. Fast analysis of phenolic terpenes by high-performance liquid chromatography using a fused-core column. **Analytical Methods**, v. 6, n. 18, p. 7457–7468, 2014.

ANEXO - Laudo técnico do óleo essencial de alecrim



LAUDO TÉCNICO
Óleo Essencial de Alecrim
(Rosmarinus Officinalis)

Lote: 158	CAS Number: 8008-45-5
Fabricação: Outubro/2014	Validade: Outubro/2016

Itens Controlados	Resultados	Especificações
Aparência	Líquido Límpido	Líquido Límpido
Cor	Amarelo Palha	Incolor a Amarelo Palha
Impurezas	Isento	Isento
Odor	Característico	Característico
Densidade (20°C)	0,915	0,900 – 0,920
Índice de Refração (20°C)	1,467	1,460 – 1,475
Rotação Ótica		[-2°C ; +6°C]
Data da Análise	30/12/2014	
Origem	Tunisia	
Resultado	Aprovado	
Principais componentes (aprox.)	Beta-pineno = 8% 1,8 cineol = 48% Cânfora = 12%	

Recomendações Especiais	
Manuseio	Uso de luvas, óculos de segurança ampla visão recomendável. Não ingerir. Evitar contato com a pele, olhos e mucosa. Se isso ocorrer, lavar imediatamente com água limpa em abundância. Em caso de derramamento, absorver o material derramado com material absorvente (areia, terra).
Riscos	Produto inflamável a temperatura acima de 43oC. Perigo de fogo se exposto ao calor ou fonte de ignição. O líquido provoca irritação na pele, olhos, aparelho respiratório e digestivo. Contato intensivo pode causar leves queimaduras na pele e ou dermatites. Evitar contato com água, 100% biodegradável em 28 dias, não afeta a camada de ozônio, não tem potencial para aquecimento global.
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. Usar equipamento de proteção individual.
Explosividade	Nenhum perigo em condições normais.
Uso	Este produto destina-se 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	Número de risco:30 / Número da Onu:1169 / Classe: 3 / LIQUIDO INFLAMÁVEL

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