



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO - UFPE**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA - CCEN**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS - PGMTR**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**MARÍLIA SILVA DUARTE DE LIMA**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE  
CRAVO EM FILMES DE POLI (CLORETO DE VINILA)**

**Recife – PE**

**Fevereiro/2018**

**MARÍLIA SILVA DUARTE DE LIMA**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE  
CRAVO EM FILMES DE POLI (CLORETO DE VINILA)**

**Dissertação apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Ciência de  
Materiais do Centro de Ciências Exatas  
e da Natureza da Universidade Federal  
de Pernambuco, para a obtenção do  
título de Mestre em Ciência de  
Materiais.**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Glória Maria  
Vinhais  
Orientadora externa: Prof<sup>a</sup> Dra. Viviane  
Fonseca Caetano**

**Recife – PE  
Fevereiro, 2018**

MARÍLIA SILVA DUARTE DE LIMA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE CRAVO EM FILMES DE POLI (CLORETO DE VINILA)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais. Área de concentração: Materiais poliméricos.

Data da aprovação: 02/02/2018

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup> Dra. Glória Maria Vinhas (Orientadora)  
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

---

Prof<sup>a</sup> Dra. Viviane Fonseca Caetano (Orientadora Externa)  
Faculdade Boa Viagem - FBV

---

Prof<sup>a</sup> Dra. Sara Horácio de Oliveira Maciel (Examinadora Externa)  
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

---

Prof<sup>a</sup> Dra. Samara Alvachian Cardoso Andrade (Examinadora Externa)  
Universidade Federal de Pernambuco – UFPE

## **DEDICATÓRIA**

À minha família por sempre estar ao meu lado.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar a Deus por tudo que Ele tem feito em minha vida.

Aos meus pais Mariluce e José, pela educação e apoio durante toda a jornada.

Ao namorado Roberto pelo apoio e paciência.

Aos meus irmãos Carlos, Marilu e Midiam pela torcida de sempre.

Aos meus amados sobrinhos Arthur, Melissa, Heitor e Christopher pelo carinho.

Aos meus familiares que sempre torceram por mim.

As minhas orientadoras Glória e Viviane, sem elas eu não conseguiria concluir esse trabalho.

Aos meus amigos de farda pela torcida e pela paciência. Em especial, aos meus amigos de cursos Daiane, Danilo, Kamila e Sanderson que me ajudaram direta e indiretamente; e as minhas amigas Dayane Rocha e Tatiane Maldonado pela ajuda e amizade.

Aos companheiros do LMPC Carla, Ivo, Gelsoneide, Michele e Sônia pela ajuda, dica e apoio.

A Carlos e Lindomar do DEN pela ajuda com as análises viscosimétricas.

A André do GAMALAB pela atenção na irradiação das amostras.

A Jaqueline da UFRPE pela ajuda com a análise colorimétrica.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da UFPE pela minha formação.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Devido às embalagens terem uma grande influência na qualidade e no tempo de prateleira dos produtos alimentícios, estudos vêm sendo desenvolvidos para encontrar novas tecnologias e componentes que possam melhorar cada vez mais os sistemas de acondicionamento para esses alimentos. Existem, atualmente, vários tipos de embalagens, dentre esses tipos, tem-se a embalagem antimicrobiana. Essa é caracterizada por apresentar em sua matriz polimérica componente(s) que possuem ação antimicrobiana e possuem como objetivo reduzir, inibir ou eliminar a ação de micro-organismos patogênicos. Uma alternativa de embalagem antimicrobiana é o sistema poli(cloreto de vinila)-PVC e o óleo essencial de cravo (OEC). O PVC é um polímero muito utilizado no setor de embalagens devido a sua alta capacidade de incorporação de aditivos. Já, o óleo essencial de cravo vem sendo utilizado em pesquisas com sucesso devido a sua ação antimicrobiana e antifúngica. Neste trabalho, foram desenvolvidos e avaliados filmes de PVC incorporados com OEC nas concentrações de 0, 5, 10 e 15 % m/m. Os filmes foram produzidos através da técnica de *solution casting* e foram esterilizados por radiação gama tendo suas propriedades avaliadas por: espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), cromatografia gasosa com espectro de massas (CG-MS), ensaio de tração, teste colorimétrico, análise viscosimétrica, atividade antimicrobiana. Através do FTIR, foi observado que houve a incorporação do OEC na matriz polimérica. Pelo CG-MS, foi verificado que o componente majoritário do OEC é o eugenol (72,96%). Os resultados da atividade antimicrobiana dos filmes na presença da *Escherichia coli* apresentaram que o OEC atuou com agente antimicrobiano. Os ensaios de tração apresentaram diminuição na Tensão na Força Máxima, obtendo-se filmes menos resistentes mecanicamente; na Deformação da Força Máxima obteve-se maior alongamento nos filmes com 15% m/m de OEC; e para o Módulo de Elasticidade observou-se uma diminuição nos valores, o que torna os filmes menos rígidos. Para o teste de cor, comprovou-se que o aumento da quantidade percentual do óleo nos filmes influencia no aumento na intensidade da coloração dos filmes, mas a transparência permaneceu em todas as formulações. Os resultados da análise viscosimétrica não apresentaram mudanças estatisticamente significativas para a massa molecular viscosimétrica média de acordo com o teste de Duncan. Através dos resultados obtidos, verifica-se que o sistema PVC/OEC pode ser considerado como uma alternativa para embalagens antimicrobianas, pois o OEC atuou como agente antimicrobiano e as alterações sofridas nos filmes não impossibilitam sua utilização para possível aplicação como embalagens de alimentos.

**Palavras-chave:** PVC; óleo essencial de cravo; Filmes antimicrobianos; radiação gama.

## ABSTRACT

Because packaging has a major influence on the quality and shelf life of food products, studies have been developed to find new technologies and components that can increasingly improve the packaging systems for these foods. There are currently several types of packaging, among these types, we have the antimicrobial packaging. This is characterized by having in its polymeric matrix component(s) that have antimicrobial action and aim to reduce, inhibit or eliminate the action of pathogenic microorganisms. An alternative antimicrobial package is the polyvinyl chloride (PVC) system and clove essential oil (OEC). PVC is a polymer widely used in the packaging sector due to its high incorporation capacity of additives. Already, clove essential oil has been used in successful research due to its antimicrobial and antifungal action. In this work, PVC films incorporated with OEC at the concentrations of 0, 5, 10 and 15% m / m were developed and evaluated. The films were produced by the solution casting technique and were subjected to sterilization by gamma radiation having their properties evaluated by: Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS), tensile test, colorimetric test, viscosimetric analysis, antimicrobial activity. Through the FTIR, it was observed that there was incorporation of OEC in the polymer matrix. By CG-MS, it was verified that the major component of the OEC is eugenol (72.96%). The results of the antimicrobial activity of the films in the presence of *Escherichia coli* showed that the OEC acted with antimicrobial agent. The tensile tests showed a decrease in the tensile strength at maximum force, obtaining less mechanically resistant films; in the Max Force Deformation, the films were elongated with 15% w / w OEC; and for the Modulus of Elasticity a decrease was observed in the values, which makes the films less rigid. For the color test, it was verified that the increase of the percentage amount of oil in the films influences the increase in the color intensity of the films, but the transparency remained in all the formulations. The results of the viscometer analysis did not show statistically significant changes for the average viscosimetric molecular weight according to the Duncan test. The results obtained show that the PVC / OEC system can be considered as an alternative for antimicrobial packaging, since the OEC acted as an antimicrobial agent and the alterations suffered in the films do not preclude its use for possible application as food packaging.

**Keywords:** PVC; clove essential oil; Antimicrobial films; gamma radiation.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Estrutura química do poli (cloreto de vinila).....	18
<b>Figura 2:</b> Funcionamento da embalagem ativa com ação antimicrobiana.	22
<b>Figura 3:</b> Árvore, folhas, frutos e botões florais do <i>Syzygium aromaticum</i> .	26
<b>Figura 4:</b> Estrutura química do Eugenol.....	27
<b>Figura 5:</b> Curvas de tensão – deformação sobre compressão para polímeros amorfos (PVC e CA) e semicristalinos (PTFE e PCTFE).....	34
<b>Figura 6:</b> Representação de espaço de cor L, a* e b*.....	36
<b>Figura 7:</b> (A) preparação da solução; (B) solução vertida na placa de Petri.....	41
<b>Figura 8:</b> Região demarcada para análise de cor dos filmes poliméricos..	43
<b>Figura 9:</b> Inoculação bacteriana no filme polimérico.....	45
<b>Figura 10:</b> Esquema das diluições sucessivas para o teste da atividade antimicrobiana.....	46
<b>Figura 11:</b> Espectro do óleo essencial de cravo e dos filmes de PVC nas concentrações de 5, 10,15% m/m.....	49
<b>Figura 12:</b> Espectro dos filmes irradiados de PVC e os PVC/OEC.....	51
<b>Figura 13:</b> Gráfico dos scores da PC1 X PC2 referentes aos filmes não irradiados.....	53
<b>Figura 14:</b> (A) filmes não irradiados; (B) filmes irradiados.....	57
<b>Figura 15:</b> Teste de inibição microbiana em meio sólido do óleo essencial de cravo. (A) <i>E. coli</i> e (B) <i>E. aerogenes</i> .....	61
<b>Figura 16:</b> (A) Filme de PVC aditivado com 15% de OEC; (B) Filme de PVC puro.....	62

## **LISTA DE QUADROS**

<b>Quadro 1:</b> Perfil químico do OEC obtido de partes distintas do cravo da índia.....	28
---	----

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Regiões espectrais do infravermelho.....	31
<b>Tabela 2:</b> Composição dos sistemas poliméricos preparados.....	40
<b>Tabela 3:</b> Composição química do OEC.....	48
<b>Tabela 4:</b> Números de onda e principais picos máximos das bandas características do óleo essencial de cravo obtidos por espectroscopia de infravermelho médio.....	50
<b>Tabela 5:</b> Teste t para a Tensão na Força Máxima.....	54
<b>Tabela 6:</b> Teste t para a Deformação na Força Máxima.....	54
<b>Tabela 7:</b> Teste t para o módulo de elasticidade.....	55
<b>Tabela 8:</b> Diferença de cor dos filmes não irradiados e irradiados.....	56
<b>Tabela 9:</b> Luminosidade dos filmes não irradiados e irradiados.....	57
<b>Tabela 10:</b> Média da cromática $a^*$ para os filmes não irradiados e irradiados.....	58
<b>Tabela 11:</b> Média da cromática $b^*$ para os filmes não irradiados e irradiados.....	58
<b>Tabela 12:</b> Média do tempo de efluxo dos filmes não irradiados e irradiados.....	59
<b>Tabela 13:</b> Média da viscosidade intrínseca dos filmes de PVC não irradiados e irradiados.....	60
<b>Tabela 14:</b> Média da massa molecular viscosimétrica dos filmes de PVC não irradiados e irradiados.....	60
<b>Tabela 15:</b> Índice de degradação dos filmes de PVC.....	61
<b>Tabela 16:</b> Concentração bacteriana para os filmes de PVC puro.....	63

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

EA – Embalagem ativa

EAM - Embalagem antimicrobiana

FTIR – Infravermelho por transformada de Fourier

M<sub>v</sub> – Massa molar viscosimétrica média

M<sub>v0</sub> – Massa molar viscosimétrica média do polímero antes da irradiação

$\eta_{esp}$  – Viscosidade específica

$\eta_r$  – Viscosidade relativa

$\eta_{red}$  – Viscosidade reduzida

[ $\eta$ ] – Viscosidade intrínseca

OE – Óleo essencial

OEC – Óleo essencial de cravo

PCA – *Principal Component Analysis* (Em português: Análise por Componentes Principais)

PVC – Poli (cloreto de vinila)

THF – Tetrahidrofuran

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos .....</b>	<b>16</b>
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>17</b>
<b>3.1 Poli (cloreto de vinila) – PVC .....</b>	<b>17</b>
<b>3.2 Embalagem Ativa – EA .....</b>	<b>18</b>
3.2.1 Embalagem Antimicrobiana.....	20
<b>3.3 Óleo Essencial – OE .....</b>	<b>23</b>
3.3.1 Óleo Essencial de Cravo – OEC .....	25
<b>3.4 Esterilização Radiolítica .....</b>	<b>27</b>
<b>3.5 Técnicas Analíticas .....</b>	<b>29</b>
3.5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	29
3.5.1.1 <i>Análise por Componentes Principais .....</i>	31
3.5.2 Cromatografia Gasosa .....	32
3.5.3 Propriedades Mecânicas .....	33
3.5.4 Colorimetria .....	34
3.5.5 Viscosimetria.....	35
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>39</b>
<b>4.1 Materiais .....</b>	<b>39</b>
<b>4.2 Preparação dos Filmes.....</b>	<b>39</b>
<b>4.3 Técnicas de Caracterização .....</b>	<b>40</b>
4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho Médio .....	40
4.3.1.1 <i>Análise por Componentes Principais.....</i>	41
4.3.2 Cromatografia Gasosa com Espectro de Massa .....	41
4.3.3 Propriedades Mecânicas .....	41
4.3.4 Colorimetria .....	42
4.3.5 Análise Viscosimétrica .....	42
<b>4.4 Atividade Antimicrobiana .....</b>	<b>43</b>
4.4.1 Atividade Antimicrobiana do Óleo Essencial de Cravo.....	43
4.4.2 Atividade Antimicrobiana dos Filmes de PVC/OEC.....	44

<b>4.5 Esterilização Radiolítica dos Filmes .....</b>	<b>46</b>
<b>4.6 Análise Estatística.....</b>	<b>46</b>
4.6.1 Teste de Student.....	46
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>47</b>
<b>5.1 Técnicas de Caracterização .....</b>	<b>47</b>
5.1.1 Cromatografia Gasosa com Espectro de Massa .....	47
5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho Médio .....	47
5.1.2.1 <i>Análise por Componentes Principais</i> .....	51
5.1.3 Propriedades Mecânicas .....	52
5.1.4 Colorimetria .....	55
5.1.5 Análise Viscosimetria .....	58
<b>5.2 Atividade Antimicrobiana .....</b>	<b>60</b>
5.2.1 Teste do Halo .....	60
5.2.2 Filmes de PVC incorporados com o OEC .....	61
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>62</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>65</b>
<b>ANEXO.....</b>	<b>84</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Uma grande variedade de embalagens alimentícias possui polímeros como matéria-prima principal de sua composição. A utilização de polímeros neste tipo de aplicação deve-se as suas características físico-mecânicas como, por exemplo, baixo peso, flexibilidade, resistência mecânica, e também a possibilidade de incorporação de aditivos que podem lhe proporcionar características peculiares. A embalagem tem um papel importante na qualidade e no tempo de prateleira dos produtos alimentícios, por isso é crescente o estudo sobre novos sistemas de acondicionamento.

Com o aumento das exigências da sociedade moderna, as indústrias de embalagens alimentícias vêm buscando se aprimorar cada vez mais para agradar a uma gama maior de consumidores (REALINI e MARCOS, 2014). Por isso, novos tipos de embalagens vêm sendo desenvolvidas, visando à preservação dos alimentos como também o aumento do tempo de prateleira (SUNG et al, 2013). Dentre os vários tipos de embalagens existentes no mercado, têm-se as embalagens antimicrobianas. Nesse tipo de embalagem ocorre a migração lenta de agentes ativos que foram incorporados na matriz polimérica para a superfície do alimento, combatendo, assim, a ação microbiana (BARBOSA-PEREIRA et al, 2014; PIRES et al 2014).

Agentes naturais, com ação antimicrobiana, têm sido estudados com sucesso na fabricação de novos sistemas de embalagens, a fim de controlar o crescimento microbiano durante a estocagem de alimentos. Os óleos essenciais são aditivos promissores para atuarem como agentes antimicrobianos naturais que podem ser incorporados em matrizes poliméricas. Os óleos essenciais são constituídos de uma mistura líquida de compostos voláteis que são extraídos de diversas fontes naturais, como folhas, flores, caules, raízes, sementes ou cascas de frutas (SIDDIQUE et al 2012; AMORATI, FOTI e VALGIMIGLI, 2013).

Uma alternativa interessante para aplicações de embalagens antimicrobianas seria a utilização do polímero poli (cloreto de vinila) – PVC com o óleo essencial de cravo (OEC). O PVC é um dos termoplásticos mais consumidos mundialmente, pois apresenta como características bom custo-benefício, além da sua capacidade de incorporar-se a diversos tipos de aditivos, possibilitando assim

diversas aplicações (RODOLFO JÚNIOR, NUNES e ORMANJI, 2006; MADALENO et al, 2009; SILVA, DE OLIVEIRA e MEDEIROS, 2015). Enquanto, que o óleo essencial de cravo é um agente antimicrobiano natural em potencial, pois tem como principal constituinte o eugenol, que apresenta propriedades antioxidantes e antibacterianas (SILVESTRI et al, 2010).

Neste trabalho foram desenvolvidos, caracterizados e avaliados filmes de PVC aditivados com óleo essencial de cravo nas concentrações de 0, 5, 10 e 15% m/m. Todos os filmes obtidos nas diferentes concentrações de óleo foram caracterizados por resistência à tração, atividade antimicrobiana, estabilidade à radiação gama, viscosidade e colorimetria.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi preparar, caracterizar e avaliar os filmes de PVC aditivados com óleo essencial de cravo em várias concentrações visando à utilização como embalagens antimicrobianas. Além de analisar a estabilidade desses sistemas poliméricos diante da esterilização gama.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Preparar filmes de PVC aditivados com óleo essencial de cravo nas concentrações de 0, 5, 10 e 15% m/m;
- Caracterizar o óleo essencial de cravo pela técnica de Cromatografia Gasosa e Espectroscopia no Infravermelho Médio;
- Caracterizar os filmes produzidos empregando as técnicas: Colorimetria, Espectroscopia no Infravermelho Médio, Análise Viscosimétrica e Ensaios Mecânicos;
- Aplicar a Análise por Componentes Principais nos dados obtidos por Espectroscopia do Infravermelho Médio;
- Avaliar a atividade antimicrobiana dos filmes de PVC aditivados com o óleo essencial de cravo;
- Avaliar a estabilidade dos filmes poliméricos antes e após a exposição à radiação gama.

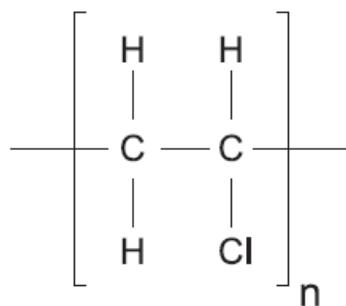
### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Poli (Cloreto De Vinila) - PVC

O poli (cloreto de vinila) – PVC é um dos plásticos mais versáteis, pois permite que suas características sejam modificadas de acordo com sua aplicação final. O PVC é uma macromolécula formada a partir da união de várias unidades repetitivas do monômero cloreto de vinila (MCV). Esse monômero é um gás incolor, inflamável e explosivo. A obtenção desse monômero realiza-se por meio de duas rotas: a primeira é a rota do eteno/cloro ou processo balanceado e a segunda por meio da rota do acetileno. O PVC é classificado como termoplástico, podendo ser moldado e reprocessado, repetida vezes. É pouco solúvel em água, em contrapartida bastante solúvel em gorduras e solventes orgânicos. (MAZZUCATO, 2013; ROCHA, SILVA e SOUZA, 2013; SANTOS, 2015).

A estrutura química do PVC está representada na Figura 1. Esse polímero apresenta grupos repetidos de vinilo com a substituição de um átomo de hidrogênio por um átomo de cloro (SANTOS, 2015). A cadeia desse polímero apresenta muitas ligações dipolo-dipolo que ocasiona fortes interações e consequentemente rigidez do material polimérico (VINHAS et al, 2003).

**Figura 1:** Estrutura química do Poli (cloreto de vinila).



Fonte: RODOLFO JUNIOR, NUNES e ORMANJI, 2006.

De acordo com a estequiometria, o PVC é obtido a partir de 56,8% de cloro, originário do cloreto de sódio, e 43,2% de insumos oriundos de fontes não renováveis como petróleo e gás. O teor de cloro presente na estrutura molecular do PVC deixa a molécula muito polar elevando sua afinidade e possibilitando sua

mistura com uma gama maior de aditivos que a de qualquer outro termoplástico (RODOLFO JÚNIOR e MEI, 2007; FREITAS, 2014).

O PVC tem um vasto campo de aplicações. Isso se deve as suas excelentes propriedades mecânicas, físicas e elétricas, alta resistência química à abrasão, facilidade de processamento e durabilidade (ZHU et al, 2003; GONG et al, 2004; XU et al, 2013; MAGHSOUD et al, 2017).

Além disso, a versatilidade do PVC dentre os demais plásticos deve-se a sua adequação a diversos processos de moldagem. O PVC pode ter suas características modificadas dentro de uma gama de propriedades de acordo com a aplicação final, através da incorporação de aditivos (RODOLFO JÚNIOR et al, 2006; MAZZUCATO, 2013).

As diversas aplicações do PVC dependem do tipo de resina empregada. A resina de PVC rígido, que apresenta resistência e dureza considerável, é bastante utilizada na construção civil. Os exemplos desta aplicação são: tubos e condutores, conexões, telhas, perfis de janelas, calhas, entre outras. A outra resina é a de PVC flexível que apresenta vários aditivos, principalmente os plastificantes. Para esse tipo de PVC temos as seguintes aplicações: laminados flexíveis usados no armazenamento de sangue e plasma, embalagens e filmes para armazenamento de alimentos (RODOLFO JÚNIOR, NUNES e ORMANJI, 2006 e SANTOS, 2015).

### **3.2 Embalagem Ativa**

O estudo da preservação de alimentos contra micro-organismos tem sido uma tarefa contínua, por isso vários sistemas de conservação estão sendo desenvolvidos a fim de melhorar a qualidade dos alimentos bem como prolongar seu tempo de prateleira. Por isso, o desenvolvimento de novos sistemas ativos com propriedades que ampliem o tempo de vida e a segurança dos alimentos embalados tem sido uma das atividades de pesquisa mais desafiadora (LONG, JOLY e DANTIGNY, 2016).

As indústrias de alimentos têm pesquisado vários métodos de conservação para substituir as técnicas tradicionais como os tratamentos térmicos intensos e a acidificação. Novas tecnologias de preservação estão sendo estudadas, dentre

elas destacam-se a alta pressão hidrostática e os campos elétricos pulsados. Dentre os novos sistemas de embalagens tem-se a embalagem por atmosfera modificada e a embalagem ativa com compostos antimicrobianos (DEVLIEGHERE, VERMEIREN e DEBEVERE, 2004).

Para Suppakul (2003), o conceito de embalagem ativa pode ser definido como uma embalagem em que o pacote, o produto e o ambiente interagem para prolongar a vida útil ou aumentar as propriedades sensoriais, mantendo a qualidade do produto. Segundo YAMASHITA (2006), embalagens ativas são embalagens capazes de perceber alterações no ambiente em volta do produto e responder de forma a anular essas alterações.

As embalagens ativas apresentam várias funções adicionais se comparadas com as embalagens convencionais (embalagem passiva) que são limitadas a proteger o alimento de fatores externos. Alguns destes sistemas de embalagem ativa já foram desenvolvidos e estão sendo aplicados em produtos no mercado a fim de substituir as embalagens convencionais que embora tenham contribuído para o sistema de distribuição dos alimentos, não são mais suficientes para atender as novas necessidades dos consumidores (SOARES et al, 2009; MEDEIROS et al, 2016).

Dentre os tipos de embalagens ativas, têm-se as que possuem as seguintes características: com ação antioxidante, absorção de O<sub>2</sub>, absorção de CO<sub>2</sub>, absorvedores de etileno, absorvedores de umidade, indicadores de temperatura; e antimicrobianas (SUPPAKUL et al, 2003; MELO et al, 2006; YAMASHITA et al, 2006; LOPES et al, 2014; ZEHETMEYER, 2016).

Maryam Adilah e seus colaboradores (2018) desenvolveram embalagens ativas utilizando proteína de soja e gelatina de peixe como fonte de biopolímeros em diferentes concentrações de extrato de semente de manga empregados como antioxidantes naturais. Os resultados mostraram que os filmes de proteína de soja foram mais eficientes que os de gelatina de peixe para serem empregados como embalagem ativa.

Dois tipos de absorvedores de oxigênio (sachês de ATCO®) com capacidade de absorção de 100 e 210 mL foram empregados em uma pesquisa para prolongar a vida útil de morangos. Os resultados obtidos apresentaram-se

satisfatórios e confirmaram que os absorvedores podem ser empregados como embalagem ativa para o uso em morangos frescos (ADAY e CANER, 2013).

Krepker e seus colaboradores (2017) desenvolveram nanocompósitos de polímeros contendo uma combinação de óleos essenciais de carvacrol e timol. Os filmes resultantes apresentaram atividade antimicrobiana contra *Escherichia coli*. Os resultados apresentados por eles demonstram um grande potencial desses filmes em embalagem de alimentos.

### 3.2.1 Embalagem Antimicrobiana

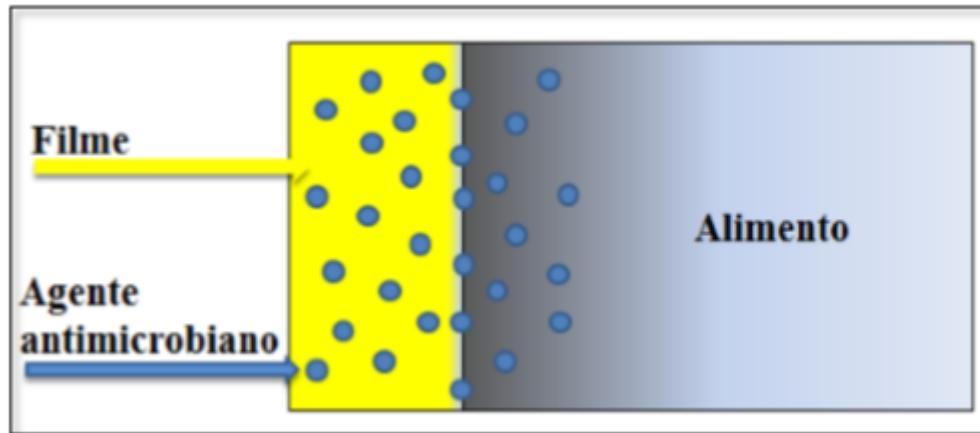
O interesse dos consumidores por alimentos mais saudáveis e seguros tem aumentado, em decorrência disso há um constante desafio das indústrias alimentícias visando atender as exigências desses consumidores. As embalagens antimicrobianas apresentam-se como estratégia de competição nessas indústrias, com isso o número de pesquisas sobre novas técnicas de preservação de alimento tem aumentado (SU CHA et al, 2002; MELO et al, 2006; SOARES et al, 2009; GÓMEZ-ESTACA et al, 2014; LOPES et al, 2014).

A procura por filmes antimicrobianos tem aumentado devido à preocupação crescente com a qualidade microbiológica dos alimentos. A embalagem antimicrobiana é um tipo inovador de embalagem ativa que apresenta em sua composição compostos com atividade antimicrobiana que são inseridos nas embalagens visando inibir, reduzir ou eliminar a ação de micro-organismos deterioradores e/ou patogênicos. (APPENDINI e HOTCHKISS, 2002; SUPPAKUL et al, 2003; SOARES et al, 2009; LOPES et al, 2014; CARVALHO et al, 2017).

Segundo Bierhalz (2010), as embalagens antimicrobianas são consideradas promissoras já que o agente antimicrobiano não faz parte da formulação do alimento, o que poderia levar ao comprometimento das características sensoriais do mesmo. Esses agentes com substâncias ativas são inseridos diretamente na matriz polimérica da embalagem, em rótulos, etiquetas ou estar contidos em saches (Figura 2) (SOARES et al, 2009; LOPES et al, 2014). Os agentes antimicrobianos comumente utilizados em pesquisas e empregados na preparação de filmes para alimentos são: ácidos orgânicos (sorbato e

propionato, benzoato), bacteriocinas (nisina e pediocina), enzimas (lisozima e lactoperoxidase), quitosana, triclosan, extratos vegetais e óleos essenciais de plantas (manjericão, alho, cravo, cúrcuma, mostarda) (SOARES, SILVA e SILVA, 2008; DIAS et al, 2009; SOARES et al, 2009; MAZZUCATO, 2013; LOPES et al, 2014; CARVALHO et al, 2017).

**Figura 2:** Funcionamento da embalagem ativa com ação antimicrobiana.



Fonte: ZEHETMEYER, 2016

Os agentes naturais têm sido estudados como matéria-prima de embalagens, uma vez que sua ação antimicrobiana é comprovada quanto à inibição de alguns micro-organismos como *Escherichia Coli*, *Salmonella enterica*, *Listeria monocytogenes*, *Listeria innocua*, *Penicillium toqueforti*, *Aspergillus flavus*, *Endomyces fibuliger* e *Pseudomonas putida* ( SU CHA et al, 2002; KECHICHIAN, 2007; SOARE et al, 2009).

Diversos estudos têm demonstrado a eficiência e a aplicabilidade das embalagens antimicrobianas.

Filmes de alginato de sódio e carragenina foram desenvolvidos e testados para avaliar o efeito antimicrobiano. Utilizaram como agentes antimicrobianos: lisozina, nisina, extrato de sementes de uva e ácido etilenodiaminotetracético (EDTA). Os filmes foram testados com cinco espécies microbianas: *Micrococcus luteus*, *Listeria innocua*, *Salmonella enteritidis*, *Escherichia coli*, e *Staphylococcus aureus*. Os resultados apresentados indicaram que os filmes de alginato teve zona de inibição maior para esses micro-organismos do que os filmes de carregenina (SU CHA et al, 2002).

A pesquisa realizada por Dias e seus colaboradores (2009) envolveram filmes de alginato de sódio e celulose incorporada com alil isocianato utilizando a técnica de encapsulamento com  $\beta$ -Ciclodextrina. Nas embalagens desenvolvidas, acondicionaram o salaminho e realizaram testes microbiológicos com as bactérias, *Salmonella choleraesuis*, *Listeria innocua* e *Escherichia coli*. As embalagens antimicrobianas desenvolvidas pelos autores apresentaram potencial para ser aplicada em alimentos devido ao excelente resultado obtido.

Fronza (2009) desenvolveu em seu trabalho, filmes antimicrobianos de polietileno de baixa densidade (PEBD) com agentes antimicrobianos a base de prata. O potencial antimicrobiano foi testado para os micro-organismos *Staphylococcus aureus* spp. e *Salmonella* spp. Os resultados das embalagens antimicrobianas mostraram eficiência na inibição desses micro-organismos.

Moura (2013) desenvolveu filmes bioativos de polietileno contendo extrato de erva mate e corante carotenoico comercial testando como embalagem antimicrobiana para manteiga. Foi constatado que os filmes apresentaram ação inibitória contra bolores, leveduras, bactérias mesófilas e psicrotróficas.

Medeiros e seus colaboradores (2016) desenvolveram sachês antimicrobianos utilizando tecido-não-tecido (TNT) com modificações a partir da incorporação do óleo essencial de alho em resina polimérica de alta absorção. A embalagem antimicrobiana foi utilizada para conservar queijo mussarela. Os testes antimicrobianos foram realizados com *L. innocua* e *P. aeruginosa*. Os resultados obtidos foram satisfatórios, pois o sachê incorporado com óleo essencial de alho mostrou-se eficiente na redução da carga microbiana da mussarela.

Zhang e colaboradores (2016) relataram em seu trabalho o uso de nanopartículas de ZnO incorporadas ao poli(ácido láctico) (PLA) como agentes antimicrobianos. O teste antimicrobiano foi efetivo na inativação de *E. coli* e *S. aureus*.

Kwon e colaboradores (2017) investigaram a eficácia de um filme de álcool polivinílico (PVA) incorporado com óleo essencial de orégano como agente antimicrobiano. O filme foi testado para armazenamento de tomates e mostrou-se eficiente perante a *Salmonella enterica*. De acordo com os resultados

apresentados pelos autores, o filme produzido pode ser utilizado como embalagem de produtos frescos.

Apesar de haver diversos estudos referentes às embalagens, esses não são sistemáticos devido aos distintos objetivos dos pesquisadores. Diante disto é importante haver um conhecimento mais profundo a fim de elucidar os benefícios na utilização destes produtos pela indústria de alimentos, não apenas sob o ponto de vista financeiro (MAZZUCATO, 2013).

### **3.3 Óleo Essencial (OE)**

O uso de conservantes sintéticos, grande parte com atividade carcinogênica e teratogênica, vem tendo sua aceitação reduzida por parte dos consumidores. Uma alternativa para a conservação de alimentos seria o uso de óleos essenciais oriundos de plantas aromáticas. Esses óleos são produtos de metabolismo secundário de plantas, responsáveis por intermediar a relação planta versus ambiente, normalmente produzidos por células secretoras e concentrados nas regiões das folhas, cascas ou frutos (SCHERER, 2009; SILVESTRI et al, 2010; PROBST, 2012).

Os óleos essenciais podem ser definidos como compostos aromáticos voláteis, extraídos de plantas e que podem ser biossintetizados em diversos órgãos das plantas. Podem ser obtidos por destilação de arraste a vapor, compressão de vegetais ou com o uso de solventes (STEFFENS, 2010; TRANCOSO, 2013; EL ASBAHANI et al, 2015).

Segundo Bodini (2011), os OEs podem ser inseridos nas formulações de filmes para promover propriedades antimicrobianas e, consequentemente, estender a vida de prateleira, bem como reduzir ou inibir o crescimento de micro-organismo. De acordo com Montes e seus colaboradores (2013), 35% dos OEs de plantas apresentam atividade antimicrobiana e 65% apresentam atividade antifúngicas atuando na preservação do produto.

Pesquisas descrevendo as propriedades antibacterianas das especiarias *in natura* de OE foram relatadas na literatura.

Pranoto e colaboradores (2005) elaboraram filmes comestíveis a base de alginato utilizando o óleo essencial de alho como agente antibacteriano natural. O

filme produzido apresentou atividade antibacteriana contra *Staphylococcus aureus* e *B. Cereus*.

Seydim e Sarikus (2006) também empregaram o OE de alho na composição de filmes antimicrobianos, assim como os óleos essenciais de orégano e de alegrim. Os autores realizaram os testes microbiológicos com *E. coli*, *S. aureus*, *Salmonella enteritidis*, *Listeria monocytogenes* e *Lactobacillus plantarum*. O óleo essencial de orégano foi o que se mostrou mais efetivo contra essas bactérias.

O óleo essencial de capim limão foi incorporado aos filmes de alginato/amido de sagu e alginato/purê de maça. Foram realizadas análises de atividade antimicrobiana utilizando a *E. coli* como micro-organismo de teste. Os resultados mostraram eficácia do OE de capim limão para esses micro-organismos (MAIZURA et al, 2007; ROJAS-GRAÜ et al, 2007).

O estudo realizado por GÓMEZ-ESTACA (2010) e colaboradores testou a atividade dos óleos essenciais de cravo, erva doce, lavanda, tomilho e alecrim. As atividades bacterianas desses óleos foram investigadas para dezoito gêneros de espécies bacterianas. O óleo essencial de cravo obteve o maior efeito inibitório seguido do alecrim e de lavanda. Foi realizado também um filme com quitosana/gelatina incorporado com óleo essencial de cravo para embalagem de peixes, o que teve seu crescimento reduzido.

Os OEs são constituídos por vários compostos orgânicos com baixo peso molecular e que apresentam atividade antimicrobiana e antioxidante. Dependendo das suas estruturas, os OEs podem ser divididos em classes de produtos naturais: terpenos, terpenóides e fenilpropenos. A atividade bactericida e/ou bacteriostática dos OEs é exercida, principalmente, por compostos terpenóides que são metabólitos secundários (PROBST, 2012; (UGALDE, 2014).

A composição química, bem como a atividade antimicrobiana dos OEs é determinada tanto pela sua espécie e variedade quanto pelas condições agronômicas. Alguns fatores podem influenciar a composição química de um óleo essencial, entre eles estão: época de colheita, origem geográfica, manejo das plantas, forma de extração, armazenamento e partes distintas da mesma planta (PORTE e GODOY, 2001; MAZZUCATO, 2013; MONTES, SANTANA e CRUZ, 2013).

Segundo Mazzucato (2013), há duas razões principais para o uso de OEs pela indústria de alimentos: o primeiro seria o controle dos processos de deterioração natural (conservação de alimentos) e o segundo seria a inibição e/ou redução do crescimento de micro-organismos deterioradores e patogênicos (segurança alimentar).

### 3.3.1 Óleo Essencial de Cravo (OEC)

O cravo-da-índia é atualmente conhecido por *Syzygium aromaticum* (S. aromaticum), porém já teve outros nomes científicos como: *Eugenia caryophyllus*, *Caryophyllus aromaticus*, *Eugenia caryophyllata* e *Eugenia aromática*. O *S. aromaticum* é uma planta arbórea da família das Mirtaceas e tem origem das Ilhas Molucas, Indonésia. A parte da planta frequentemente usada é o botão floral seco, embora seja possível de encontrar os mesmos componentes, em quantidades distintas, nas demais partes do cravo-da-índia (Figura 3). O *S. aromaticum* apresenta-se com sabor ardente, odor forte e característico. Suas aplicações são na área médica, na culinária, nos cosméticos, entre outros (SILVESTRI et al, 2010; AFFONSO et al, 2012; CORTÉS-ROJAS, SOUZA e OLIVEIRA, 2014).

**Figura 3:** Árvore, folhas, frutos e botões florais secos do *Syzygium aromaticum*.

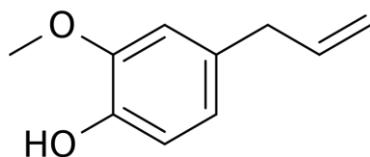


Fonte: AFFONSO et al, 2012

Uma aplicação bastante empregada em pesquisas é a ação do OEC como agente antimicrobiano. CORTÉS-ROJAS e colaboradores (2014) publicaram em seu trabalho atividades antibacteriana e antifúngica tanto do extrato como também do óleo essencial de cravo. A primeira atividade foi para as espécies: *Escherichia coli* e *Listeria monocitogenes*. Já a atividade antifúngica foi para: *Mucor sp.*, *Microsporum gypseum*, *Fusarium monoliforme*, *Trichophytum rubrum*, *Aspergillus sp* e *Fusarium oxysporum*.

A composição química do OEC é constituída majoritariamente pelo eugenol (Figura 4), um metabólito secundário que é o responsável pelo aroma do cravo e também pela atividade antimicrobiana. Muitos efeitos causados pelo OEC são atribuídos ao eugenol, entretanto não se exclui a participação em menor grau dos outros constituintes tais como:  $\beta$ -cariofileno, acetato de eugenol,  $\alpha$ -humuleno, Chavicol,  $\alpha$ -Copaeno,  $\gamma$ -Muroleno e  $\gamma$ -cadineno (SCHERER, 2009; SILVESTRI et al, 2010; NUÑEZ e AQUINO, 2012; OLIVEIRA et al, 2016).

**Figura 4:** Estrutura química do eugenol.



Na literatura existem alguns estudos sobre o perfil químico dos OEC, os compostos comuns, encontrados na maioria, são o Eugenol e  $\beta$ -cariofileno, entretanto há divergência quanto à presença dos demais compostos. A composição dos óleos bem como o percentual de cada componente varia de acordo com a parte da planta extraída como é mostrado o Quadro 1.

**Quadro 1:** Constituintes químicos do OEC obtido de partes distintas do cravo-da-índia.

Composição Química do OEC	Órgão obtido	Referência
Eugenol (90,3%) β-cariofileno (4,83%) Acetato de eugenol (1,87%)	Botão floral	SILVESTRI et al, 2010.
Eugenol (79,02%) β-cariofileno (12,58%) Acetato de eugenila (0,29%)	Folhas	NEVES et al, 2010.
Eugenol (82,47%) β-cariofileno (10,78%) α-humuleno (1,44%) Acetato de eugenila (1,89%) Óxido de cariofileno (0,47%)	Folhas	AFFONSO et al, 2012.
Eugenol (52,53%) β-cariofileno (37,25%) α-humuleno (4,11%) Acetato de eugenila (4,05%) Copaeno (2,05%)	Frutos	RABELO, 2010.

FONTE: Autora

### 3.4 ESTERILIZAÇÃO RADIOLÍTICA

Uma técnica que visa à eliminação de micro-organismos, incluindo os esporos que são os mais resistentes, é a esterilização. Existem distintos métodos e estes devem ser escolhidos conforme as propriedades físicas e químicas dos produtos a serem esterilizados. Dentre os métodos de esterilização estão: via calor seco, vapor d'água, gasosa com óxido de etileno, com substâncias químicas, por radiação gama e por plasma (DA SILVA, DA SILVA e AQUINO, 2014). Segundo De Oliveira (1991), existe uma tendência mundial em direção ao emprego da radiação gama como meio de esterilização.

Raios gama são ondas eletromagnéticas de alta energia da mesma natureza da luz visível ou ultravioleta, entretanto possui um comprimento de onda menor (TERENCE, 1996). São extremamente penetrantes e são produzidos em

processos nucleares como a fissão nuclear e o decaimento de radioisótopos, naturais e artificiais (PINHO e GIOVEDI, 2005; ANDRADE, 2011). Entre os radioisótopos utilizados tem-se o cobalto 60 e o césio 137, porém o mais utilizado para aplicações industriais é o primeiro. Isso pode ser explicado pelo fato do  $^{60}\text{Co}$  ter uma longa meia vida (5,27 anos) e alta energia (valor médio de 1,25 MeV) (PINHO e GIOVEDI, 2005).

O isótopo  $^{60}\text{Co}$  é um radioisótopo artificial podendo ser obtido através do bombardeamento por nêutrons, no reator nuclear, do cobalto de massa 59 ( $^{59}\text{Co}$ ) como mostra a Equação 1(DA SILVA, DA SILVA e AQUINO, 2014).



Equação 1

As radiações eletromagnéticas são as mais utilizadas em polímeros. Esses, quando irradiados, podem apresentar alterações nas suas propriedades em decorrência dos efeitos induzidos pela radiação no sistema polimérico. Os efeitos destacados são: reticulação e cisão na cadeia principal. As alterações ocasionam não apenas perdas das propriedades mecânicas, mas também mudanças no aspecto, como cor ou transparência (DE OLIVEIRA, 1991; LIMA e ARAÚJO, 1997; ANDRADE, 2011; DA SILVA, DA SILVA e AQUINO, 2014;).

Segundo Da Silva e colaboradores (2014), a radiação gama é a única fonte de energia que pode iniciar as reações químicas em qualquer temperatura e fase (gás, líquido ou sólido) sem o uso de catalisadores. Esse tipo de radiação é capaz de matar as bactérias presentes nos produtos mesmo eles ainda embalados, isso devido ao poder de penetração que essa radiação apresenta. Em consequência disso, o produto irradiado se mantém estéril até que a embalagem seja removida.

Estudos realizados por De Oliveira (1991), relacionados ao comportamento mecânico, mostram que quando o PVC é exposto à radiação gama, a propriedade mecânica mais afetada do polímero é o alongamento na ruptura. Higazy e colaboradores (1994) mostraram em seu trabalho que o módulo de elasticidade, resistência à compressão e a dureza do PVC puro diminuíram quando a dose de radiação foi aumentada.

Outro efeito da exposição do PVC à radiação gama é a desidrocloração, reação destrutiva que ocorre com predominância durante a degradação térmica deste polímero. Na desidrocloração ocorre a liberação do ácido clorídrico (HCl) acompanhado da formação de sequências poliênicas e de ligações duplas (RODOLFO JÚNIOR e MEI, 2007; SILVA et al, 2012; SANTOS, 2015; ALI et al, 2017). As sequências de polienos conjugados são responsáveis pela coloração amarelada do PVC quando o número de duplas ligações conjugadas é grande. Uma forma de estabilizar a resina polimérica é a inserção de aditivos como plastificantes, agentes antiestáticos e alguns pigmentos (RODOLFO JÚNIOR e MEI, 2007).

### **3.5 Técnicas Analíticas**

#### **3.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho**

Na análise de compostos orgânicos é frequente o registro de espectros de absorção nas regiões de Ultravioleta/Visível (UV/Vis), de Infravermelho (IV) e nas regiões das ondas de rádio – Ressonância Magnética Nuclear (RMN). A maior vantagem do uso da espectroscopia em análise química é devido à amostra não ser destruída no processo (CONSTANTINO, 2006).

A espectroscopia no infravermelho é uma das técnicas espectroscópicas mais comuns utilizadas na identificação de compostos e medição de concentração em muitas amostras (ROUESSAC e ROUESSAC, 2007). Para Solomons e Fryhle (2005), essa técnica fornece uma resposta rápida para a identificação de grupos funcionais. Todas as formas de espectroscopia dependem da interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética.

Os átomos que formam as moléculas apresentam comportamento vibracional que dependem da massa e das ligações químicas em torno dos átomos. Para haver absorção no infravermelho é necessário que a molécula apresente uma variação no momento de dipolo sendo consequência do momento vibracional ou rotacional (PEREIRA, 2007). Quando as moléculas estão submetidas à ação de radiações desenvolvem efeitos essenciais às ondas

eletromagnéticas como: absorção, refração, reflexão e espalhamento (ARAÚJO, 2007).

A região espectral do infravermelho compreende a radiação no intervalo de aproximadamente  $0,8\mu\text{m}$  a  $1000\mu\text{m}$ , todavia há divergência na literatura quanto ao início do comprimento de onda (ARAÚJO, 2007). Essa região é convenientemente dividida em três regiões menores: o infravermelho próximo (*Near Infrared - NIR*), infravermelho médio (*Mid Infrared – MIR*) e o infravermelho distante (*Far Infrared – FIR*) conforme mostrado na Tabela 1. A região com maior utilização é a do infravermelho médio, conhecida como região da impressão digital do material. Entretanto o interesse pelo uso nas regiões do infravermelho próximo e do distante tem aumentado aos longos dos anos (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

**Tabela 1:** Regiões espetrais do infravermelho.

Região espectral	Intervalo de Comprimento de onda ( $\lambda$ ) em $\mu\text{m}$	Intervalo de Número de onda ( $\lambda$ ) em $\text{cm}^{-1}$
Próximo	0,78 a 2,5	12.800 a 4.000
Médio	2,5 a 50	4.000 a 200
Distante	50 a 1.000	200 a 10

Fonte: CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000.

A espectroscopia do infravermelho fundamenta-se na absorção de radiação por moléculas orgânicas. Para Silverstein e colaboradores (2007), o espetro do IV é característico da molécula como um todo, consequentemente, o objetivo da espectroscopia de infravermelho é definir os grupos funcionais presente em um determinado material (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000; SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007). Cada grupo apresenta frequência característica que facilitará a identificação da possível estrutura. As bandas geradas nos espetros são utilizadas na comparação da amostra desconhecida com padrões determinados anteriormente. Consultando a literatura e comparando os espetros é possível determinar o composto analisado.

### 3.5.1.1 Análise por Componentes Principais

A Análise por Componentes Principais, conhecida pela sigla PCA, vem do inglês *Principal Component Analysis*. A PCA é a base fundamental para a maioria dos métodos de tratamento multivariado e foi inserida aos estudos científicos desde a década de 60. Sua finalidade básica é reduzir os dados a partir de combinações lineares das variáveis primitivas. No tratamento de dados pela PCA, uma matriz é elaborada para representar as variáveis e as amostras a fim de obter um menor número de fatores (FERREIRA et al, 1999; SENA e POPPI, 2000; ARAÚJO, 2007; INÁCIO, 2010).

De acordo com Valderrama et al, (2015), a PCA é um procedimento de reconhecimento de padrões não orientados que transforma os dados experimentais de uma tabela em gráficos informando acerca da semelhança entre as amostras e as suas variáveis. Segundo Inácio (2010), o objetivo desta técnica é extrair o maior número de informações de uma matriz de dados e transformar esses dados em gráficos que mostram a relação entre as amostras (linhas da matriz) e as variáveis (colunas da matriz), ou seja, transformar um conjunto de dados complexo (várias dimensões) em um conjunto mais simples (menos dimensões).

No caso de dados espectrais, o método PCA busca construir um subconjunto de espectros através da combinação linear das absorbâncias de todo o espectro, ponderadas por pesos adequados, de modo a descrever a maior parte das variações espectrais observadas. Dá-se o nome de Componente Principal–PC, a combinação linear de absorbâncias que resume as principais variações dos dados originais. Segundo Moita Neto e Moita (1998), as  $n$ -variáveis originais geram, através de suas combinações lineares,  $n$ -componentes principais que tem como principal característica, além da ortogonalidade, serem obtidos em ordem decrescente de máxima variância. Isso significa que a PC 1 detém mais informação estatística que a PC 2, que por sua vez tem mais informação que a PC 3 e assim sucessivamente (HAIR JÚNIOR. et al, 2005; ARAÚJO, 2007).

Com as informações fornecidas pela PC são gerados dois novos grupos de dados chamados de “scores” e “loadings”. Esses grupos fornecem dados sobre a posição em que as amostras se encontram nos novos eixos e, a informação de

quanto cada variável fornece para formação do novo eixo, respectivamente. O cálculo dos “scores” e “loadings” é feito através do algoritmo da Decomposição de Valores Singulares (SVD). Os novos dados correspondem aos cosenos dos ângulos entre os eixos originais e os novos eixos (PC) (MATOS et al, 2003; PARREIRA, 2003; PONTES, 2009).

O pré-tratamento de dados é um procedimento comum que deve ser aplicado aos espectros antes de qualquer técnica multivariada. É importante empregar a técnica de pré-processamento nos dados primitivos antes de aplicar a PCA, pois o mau uso ou até mesmo a ausência desta técnica poderá comprometer a metodologia empregada. Essa técnica pode ser empregada tanto para as amostras quanto para as variáveis. As técnicas de pré-processamento que são aplicadas aos espectros são: normalização, suavização, derivada, correção na linha de base, correção multiplicativa de sinal e variação normal padrão. (MATOS et al, 2003; PONTES, 2009; VASCONCELOS, 2011).

### 3.5.2 Cromatografia Gasosa – CG

Segundo Banegas (2011), a cromatografia é um método físico no qual é possível fazer a separação dos componentes de uma mistura. O fundamento desta técnica consiste na migração dos componentes de uma mistura entre duas fases imiscíveis: móvel e estacionária. Devido a grande variedade de combinações possíveis entre essas fases a técnica cromatográfica torna-se intensamente versátil e de ampla aplicação (DEGANI, CASS e VIEIRA, 1998).

Uma das técnicas cromatográficas mais utilizadas em análise quantitativa e qualitativa é a cromatografia gasosa. Isso se deve ao alto poder de resolução e também a possibilidade de detecção em escala de nano a picogramas ( $10^{-9}$  a  $10^{-12}$ ). Sua característica principal é apresentar como fase móvel um gás enquanto que a fase estacionária pode ser sólida ou líquida (DEGANI, CASS e VIEIRA, 1998; REGO, 2008; BANEGAS, 2011).

A CG é frequentemente acoplada a outra técnica que é a Espectrometria de Massas-EM. Essa última fornece a informação estrutural dos componentes enquanto a CG os separa. Com a análise por CG/EM também é possível obter

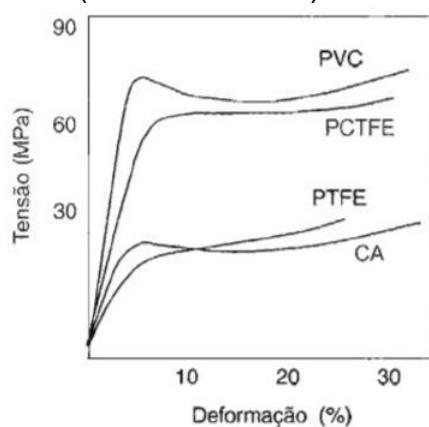
dados quantitativos quando os padrões de concentração conhecida são empregados em amostras desconhecidas (SOLOMONS e FRYHLE, 2005).

### 3.5.3 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas determinam o comportamento do material quando esses são submetidos a esforços mecânicos, definindo características importantes dos materiais poliméricos. Essas propriedades são caracterizadas pelo modo como estes materiais respondem as solicitações aplicadas, podendo ser do tipo tensão ou deformação. A natureza da resposta vai depender de fatores como: estrutura química, temperatura, tempo e das condições de processamento do polímero. A avaliação dessas propriedades pode ser realizada de modo estático ou dinâmico e a caracterização do comportamento mecânico pode ser feita atingindo-se ou não a ruptura do material (CANEVAROLO JÚNIOR, 2013; WINTER, 2014).

Existem diversos tipos de testes e instrumentos mecânicos para a determinação das propriedades mecânicas dos polímeros, podendo ser estáticos, dinâmicos, destrutivos, não destrutivos, de curta duração, de longa duração, etc. A maioria dos ensaios mecânicos pode ser registrada por meio de curvas de tensão versus deformação, como mostra a Figura 5 (DE OLIVEIRA, 1991; WINTER, 2014).

**Figura 5:** Curvas de tensão-deformação sob compressão para polímeros amorfos (PVC e CA) e semicristalinos (PTFE e PCTFE).



FONTE: CANEVAROLO JÚNIOR, 2013.

O teste mais utilizado para determinar a força mecânica é o ensaio de tração, que fornece as propriedades de resistência à tração, elongação, força resultante e módulo de elasticidade (UGALDE, 2014). O ensaio de tração é o básico entre os ensaios destrutivos e é realizado na Máquina Universal de Ensaios. O teste consiste em fixar o material nos cabeçotes (um fixo e outro móvel), em seguida esse material é alongado produzindo forças longitudinais controladas pelo medidor de carga do equipamento. A carga máxima suportada, o poder de deformação do material e a carga de escoamento podem ser obtidos levando-se os corpos de provas até a ruptura. A aquisição e tratamento de dados podem ser obtidos por um software contido no microcomputador que vem acompanhado no equipamento (DE OLIVEIRA, 1991; DIAS, 2008; CAETANO, 2010).

Alguns parâmetros estruturais dos polímeros afetam diretamente o seu desempenho quando expostos a esforço mecânico. Cristalinidade, presença de grupos polares, massa molar, copolimerização, ligações cruzadas, etc., podem alterar drasticamente o comportamento mecânico dos materiais poliméricos. Para Moura (2013), o aumento da cristalinidade está relacionado à rigidez, à tração e à opacidade, consequentemente, os polímeros amorfos são geralmente menos rígidos, mais fracos e facilmente deformados (CANEVAROLO JÚNIOR, 2013; MOURA, 2013).

### 3.5.4 Colorimetria

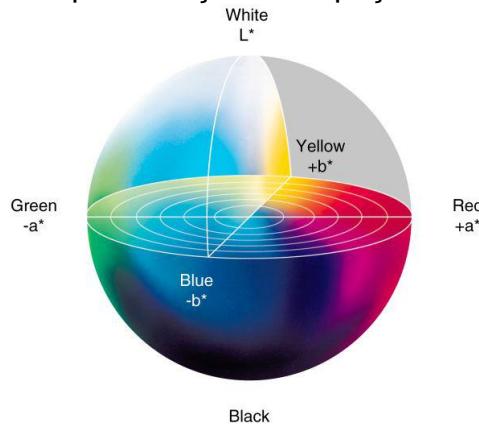
Para empregar a cor como um parâmetro de análise de objetos, é necessário se utilizar de técnicas que minimizem as variações de um julgamento visual subjetivo. Para normalizar a medição da cor, foram adotados em 1931 pela CIE – *Commission Internationale de L'Eclairage*, métodos para a medição e especificação da cor. Os métodos adotados foram: uso de fontes de luz padrão, uso de unidades matemáticas adequadas para expressar a cor e definição do observador-padrão (NEIRO et al, 2013).

A colorimetria, conhecida como ciência da medição da cor, é usada para expressar a cor de forma numérica através da medição de três componentes primário da luz vista pelo olho humano, são eles: vermelho, verde e azul, também

conhecido como “RGB” – Red, Green e Blue. Essa técnica pode ser empregada em diversas áreas: tintas, produtos têxteis e farmacêuticos, alimentos, cosméticos e na avaliação da cor de plásticos (WENDT, 2006).

Em 1976, a CIE indicou o uso da escala de cor CIE  $L^*a^*b^*$  ou CIELAB que nada mais é do que um sistema que mede a luminosidade ou claridade; a tonalidade ou matriz; e a saturação ou cromaticidade. Hoje esse sistema é o mais utilizado na determinação quantitativa da cor (NEIRO et al, 2013). De acordo com Gliese, o método  $L^*a^*b^*$  baseia-se em um sistema de coordenadas tridimensional no qual  $L^*$  representa a Luminosidade,  $a^*$  e  $b^*$  são as coordenadas de cromaticidade (GLIESE, 2003). O componente  $L^*$  vai de zero (preto) até 100 (branco). Os parâmetros  $a^*$  (que vai do verde, se negativo, ao vermelho, se positivo) e  $b^*$  (do azul, se negativo, até o amarelo, se positivo) são os componentes cromáticos e seus valores variam de -120 até 120 (MASTELINI, 2015). É possível visualizar a representação do espaço  $L^*a^*b^*$  através da Figura 6.

**Figura 6:** Representação do espaço de cor  $L^*a^*b^*$ .



FONTE: MASTELINI, 2015.

### 3.5.5 Viscosimetria

Técnicas viscosimétricas são empregadas para o estudo do comportamento de macromoléculas em solução, pois há uma relação direta entre a variação da viscosidade com o tamanho adquirido pelas moléculas quando estão em solução. As informações fornecidas pela viscosimetria sobre tamanho e forma das macromoléculas são obtidas através das propriedades dos fluidos.

Durante o escoamento de um fluído há uma colisão entre as moléculas que estão em diferentes velocidades gerando uma troca de momento entre as camadas do fluxo. Com isso, é gerada uma fricção interna que dificulta o escoamento. A resistência a esse escoamento, causada pela fricção interna, é conhecida como viscosidade. Em polímeros a fricção interna é maior devido ao tamanho das cadeias e ao enovelamento delas (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001; DELPECH et al, 2007; LUZ, SANTANA e OLIVEIRA, 2016).

Os polímeros apresentam a capacidade de produzirem soluções fluidas mesmo em grandes diluições. Todavia isso depende do maior ou menor espaço ocupado pelas macromoléculas que decorre da interação entre polímero/solvente e também da temperatura. A conformação resultante das macromoléculas em solução causa uma diferença na resistência do escoamento gerando diferentes viscosidades (DUARTE, SANTOS e ZENI, 2016; LUZ, SANTANA e OLIVEIRA, 2016).

A viscosidade de um sistema polimérico depende de fatores como: peso molecular do polímero; temperatura de análise; tensão e velocidade de cisalhamento; e, natureza do solvente quando se tratar de soluções de polímeros (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001).

Para determinar a viscosidade das soluções, quando o interesse está na descoberta da influência do soluto e do solvente no comportamento reológico utiliza-se as relações entre as viscosidades. A viscosidade de soluções diluídas através da interação entre o soluto e o solvente pode ser expressa de diversas formas como: viscosidade relativa, viscosidade específica, viscosidade reduzida, viscosidade inerente e viscosidade intrínseca (MALISKA, 1988; LUZ, SANTANA e OLIVEIRA, 2016). Para o cálculo da viscosidade relativa ( $\eta_r$ ) utiliza-se a Equação 2.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:  $\eta$  e  $\eta_0$  são referentes a viscosidade cinemática da solução polimérica e do solvente, respectivamente;  $t$  e  $t_0$  referem-se aos tempos de efluxo médio da solução polimérica e do solvente puro, respectivamente (GUILLET, 1987).

Para o cálculo da viscosidade específica ( $\eta_{esp}$ ) e viscosidade reduzida ( $\eta_{red}$ ) emprega-se a Equação 3 e a Equação 4, respectivamente (GUILLET, 1987). A partir do valor da viscosidade relativa é possível calcular a viscosidade específica. Já a viscosidade reduzida está relacionada com a concentração da solução polimérica ( $C$ ).

$$\eta_{esp} = \eta_r - 1 \quad \text{Equação 3}$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{C} \quad \text{Equação 4}$$

A determinação da viscosidade intrínseca é feita pela Equação 5 conhecida como equação de Solomon-Ciuta que é aplicada para soluções diluídas.

$$[\eta] = \frac{1}{C} \sqrt{2(\eta_{esp} - \ln \eta_r)} \quad \text{Equação 5}$$

A massa molecular viscosimétrica média ( $M_v$ ) do polímero pode ser calculada através dos valores obtidos pela viscosidade intrínseca utilizando a equação de Mark-Houwink (Equação 6). Entretanto esse valor não é muito preciso devido à viscosidade não depender apenas da massa molecular, mas também da forma da molécula. A análise viscosimétrica não é recomendada para determinar a massa molecular absoluta, mas sim mudanças na massa molecular para um determinado tipo de polímero (MALISKA, 1988).

$$[\eta] = KM_v^a \quad \text{Equação 6}$$

Onde:  $K$  e  $a$  são constantes que dependem do polímero, solvente e temperatura.

O Índice de Degradação ( $\alpha$ ), que é o número de cisões ou reticulações por moléculas, está relacionado com a massa molecular viscosimétrica média. Obtendo o valor de ( $M_v$ ), antes e após a irradiação, é possível calcular o índice de Degradação do polímero (Equação 7) (FREITAS, 2014).

$$ID = (Mv_0/Mv) - 1 \quad \text{Equação 7}$$

Onde:  **$Mv_0$**  é a massa molar viscosimétrica média antes da radiação; e  **$Mv$**  é a massa molar viscosimétrica após a radiação.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

O poli(cloreto de vinila)-PVC em pó utilizado foi doado por uma indústria de polímeros. O solvente Tetrahidrofuran – THF utilizado foi da marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda. O óleo essencial de cravo da índia (OEC) utilizado foi da marca Solua Comercial Ltda.

### 4.2 Preparação dos filmes

Os filmes foram preparados e desenvolvidos no Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização–LMPC do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco. O método utilizado na preparação dos filmes foi o Método de evaporação do solvente (*solution casting*).

Os filmes PVC/OEC foram preparados nas concentrações de 0%, 5%, 10% e 15% m/m de óleo essencial de cravo (OEC). Para cada formulação foram preparados 10 filmes, totalizando 80, sendo 40 não irradiadas e 40 irradiadas. As massas de PVC e de OEC utilizadas para cada sistema PVC/OEC podem ser visualizadas na Tabela 2.

**Tabela 2:** Composição dos sistemas poliméricos preparados.

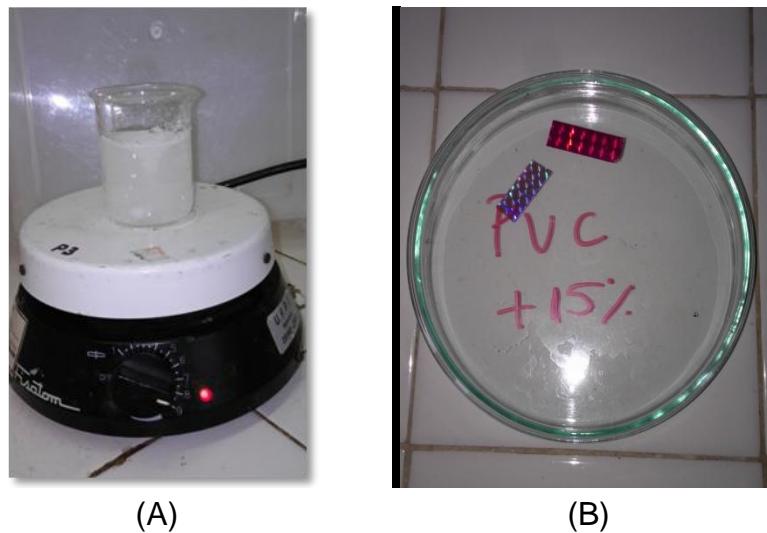
Sistema	Massa do polímero (g)	Massa do OEC (g)
PVC	2,0	0
PVC/5%OEC	1,9	0,1
PVC/10%OEC	1,8	0,2
PVC/15%OEC	1,7	0,3

FONTE: Autora

O procedimento de preparação dos sistemas PVC/OEC são os mesmos, exceto para o sistema PVC (filme controle) que não possui a etapa de adição do óleo essencial de cravo. Para a preparação dos filmes, inicialmente, em um *Erlenmeyer*, pesa-se o PVC em pó de acordo com o sistema escolhido. Após

essa pesagem, adiciona-se 60 mL de THF. Esse sistema é colocado sob agitação constante ( $\approx 20$  min) à temperatura ambiente ( $24^{\circ}\text{C}$ ), utilizando um agitador magnético modelo 752 da marca Fisatom, Figura 7 (A). Após esse período de tempo e com o PVC totalmente dissolvido, adiciona-se o OEC e o sistema retorna para a agitação por 15 minutos. Após esse tempo, o filme é vertido em uma placa de Petri de dimensão  $14 \times 2,5$  cm, Figura 7 (B). Essa placa é deixada sob repouso e à temperatura ambiente por no mínimo 48 hs, para que ocorra a evaporação total do solvente. Os filmes secos foram guardados em sacos herméticos para lhe conferirem um maior tempo de preservação. Todos os filmes preparados apresentaram massa total de 2,0 g e espessura média de 0,12 mm.

**Figura 7:** (A) preparo da solução; (B) solução vertida na placa de Petri.



Fonte: Autora

### 4.3 Técnicas de Caracterização

#### 4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho Médio

Os espectros dos filmes e do óleo essencial de cravo foram registrados utilizando o espectrofotômetro por transformada de Fourier (FTIR); modelo Spectrum 400, da marca Perkin Elmer, utilizando os acessórios de Refletância

Total Atenuada Horizontal (HATR) e reflexão total atenuada (ATR), respectivamente. A faixa espectral utilizada foi de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>, região correspondente ao infravermelho médio, resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e média de 16 varreduras.

#### 4.3.1.1 Análise por Componentes Principais

Os espectros dos filmes registrados por infravermelho médio foram avaliados pela técnica estatística multivariada, Análise por Componentes Principais (*Principal Component Analysis-PCA*). Essa avaliação foi empregada para os espectros obtidos de filmes irradiados e não irradiados. O objetivo desta técnica foi de separar os conjuntos de dados de acordo com as suas diferenças espectrais. Foi utilizado o programa *The Unscrambler* para realizar a PCA através dos espectros dos filmes.

#### 4.3.2 Cromatografia gasosa com espectro de massa

A análise cromatográfica do óleo essencial de cravo foi realizada através do cromatógrafo gasoso modelo Trace 1300 e o espectrômetro de massa do modelo ISQ Single Quadrupole, ambos da marca Thermo Scientific. Para essa análise foram utilizados os seguintes parâmetros: rampa do forno do GC: 60°C durante 3min (10°C / min até 300°C) e 300°C durante 15 min; temperatura do injetor: 270°C; temperatura da linha de transferência do MS: 280°C; e temperatura da fonte de íons do MS: 250°C.

#### 4.3.3 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas (tensão na força máxima, deformação na força máxima e módulo de elasticidade) foram determinadas através do ensaio de tração realizado no LMPC da UFPE utilizando a Máquina Universal de Ensaio – EMIC, linha DL 500 MF com capacidade de 5KN, obedecendo à norma da ASTM 882-12.

Para realizar os testes, seguiram-se os seguintes procedimentos: velocidade da garra: 1 mm/s; dimensão do corpo de prova: 25 x 75 mm; e distância entre as garras: 40 mm

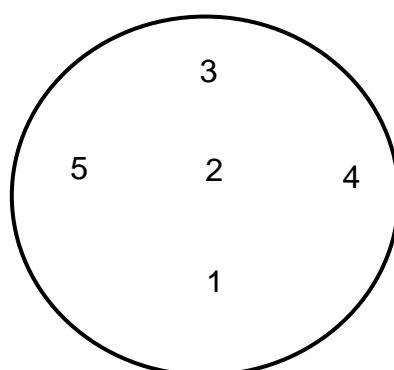
Foram realizados testes de tração para os filmes de PVC puro e aditivado, irradiados e não irradiados. Para cada formulação dos filmes foram utilizados 10 corpos de prova.

#### 4.3.4 Colorimetria

O teste de cor foi realizado no Laboratório de Análise Físico Químico de alimentos da Universidade Federal Rural de Pernambuco. O instrumento utilizado foi o colorímetro CR-400 da Konica Minolta. Os filmes foram colocados em uma placa branca definida como padrão para fazer as medições.

A cor dos filmes foi determinada por cinco medições em pontos distintos, sendo uma no centro e quatro na região perimetral dos filmes conforme mostra a Figuragura 8. A análise colorimétrica foi feita antes e após a irradiação dos filmes. A cor foi expressa de acordo com a escala CIELab que é o sistema de mensuração da cor e os dados analisados estatisticamente pelo programa BioEstat versão 5.3.

**Figura 8:** Região demarcada para análise de cor dos filmes poliméricos.



Fonte: Autora

#### 4.3.5 Análise Viscosimétrica

A análise viscosimétrica foi realizada no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas do Departamento de Energia Nuclear da UFPE. O viscosímetro

utilizado foi do tipo Ostwald de capilar 75 submerso em banho termostático a 25°C. A técnica foi empregada para permitir o cálculo da viscosidade relativa (Equação 2), específica (Equação 3), reduzida (Equação 4) e intrínseca (Equação 5) das soluções poliméricas dos filmes de PVC irradiados e não irradiados através do tempo de efluxo das soluções.

Para o cálculo da massa molecular viscosimétrica média ( $M_v$ ) (Equação 6) os valores das constantes  $K$  e  $a$  para o PVC são:  $13,63 \times 10^{-5}$  dl/g e 0,71 respectivamente. Esses valores são para a temperatura de 25°C utilizando o THF como solvente.

Para a preparação das soluções pesou-se 0,06 g de cada tipo de filme e dissolveu-se em 10 mL de THF. As soluções ficaram sob agitação constante durante 48h à temperatura ambiente. Todas as análises foram realizadas em triplicata. O viscosímetro de Ostwald foi utilizado para medir os tempos de efluxo das soluções poliméricas e também do solvente puro, o THF. Os tempos de efluxo foram marcados no cronômetro e para cada solução foram realizadas 5 medições. As análises viscosimétricas foram realizadas em triplicata para cada sistema PVC/OEC (5,10 e 15% m/m) e também para o PVC puro.

#### 4.4 Atividade Antimicrobiana

##### 4.4.1 Atividade Antimicrobiana do óleo essencial de cravo

A atividade antimicrobiana do OEC foi realizada no Laboratório de Microbiologia do Departamento de Engenharia Química da UFPE, de acordo com o método de difusão em disco (OSTROSKY et al, 2008). Foram selecionados dois micro-organismos para análise da atividade antimicrobiana, *Escherichia coli* e *Enterobacter aerogene*, ambos Gran-negativos.

Para a realização do teste do halo foi necessário a preparação de suspensões bacterianas em solução salina (NaCl a 0,85% p/v) estéril a partir das cepas testes. Em seguida, realizou-se a padronização pela escala de McFarland comparando com a turbidez do tubo 0,5, da referida escala, que corresponde a 108 Unidades Formadoras de Colônias por mililitro ( $UFC \cdot mL^{-1}$ ). Também foi

necessário esterilizar os discos de papel de filtro (52 mm de diâmetro) em autoclave a 121°C por 15 minutos.

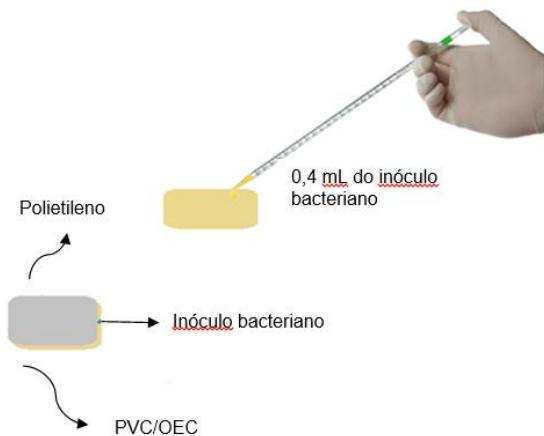
Os discos foram embebidos com o óleo essencial de cravo e dispostos em placas de Petri contendo o meio nutritivo Ágar Nutriente (AN), inoculado com 0,1 mL de suspensão bacteriana. Em seguida as placas foram incubadas a temperatura ambiente por 48h. Após o período de incubação, foi verificado se houve a formação de halos.

#### 4.4.2 Atividade Antimicrobiana dos filmes de PVC/OEC

Para o teste de atividade antimicrobiana com os filmes de PVC/OEC empregou-se a metodologia de padronização japonesa (modificada) - JIS Z 2801: 2000 - para avaliar a eficácia do agente antimicrobiano.

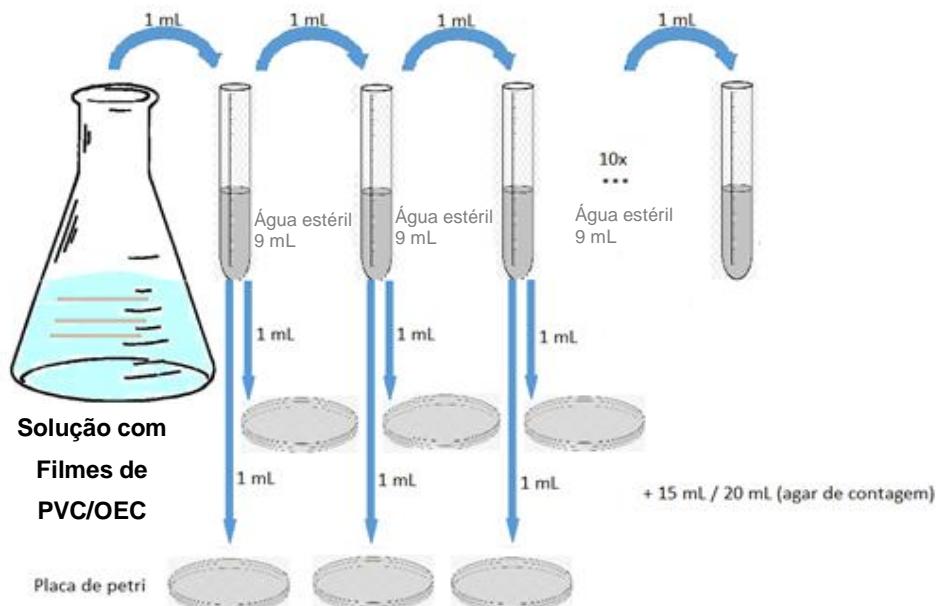
Para a realização desta metodologia, optou-se pelos filmes aditivados com 15% m/m de OEC. Os filmes de PVC/OEC a 15% m/m foram cortados na dimensão de (50x50) mm e esterilizados com luz ultravioleta por 5 min. Em seguida, foram dispostos em placas de Petri, também estéreis, contendo 0,4 mL do inóculo bacteriano ( $10^{-4}$  na escala MacFarland). O filme de PVC/OEC foi coberto com o filme de Polietileno estéril (50x50) mm e levado à incubadora por 24h a 35°C, como pode ser visualizado na Figura 9. Esse procedimento também foi realizado no filme controle, o PVC puro.

**Figura 9:** inoculação bacteriana no filme polimérico.



Logo após o período de incubação, os filmes foram retirados das placas de Petri com uma pinça estéril e transferidos para *Erlenmeyer* contendo 10 mL de caldo nutritivo e foram agitados cuidadosamente. Retirou-se 1 mL da solução contida no *Erlenmeyer* e colocou no tubo de ensaio contendo 9 mL de água estéril e agitou; essa solução servirá como partida para as próximas diluições. Esse procedimento foi repetido 10 vezes para obter soluções de concentração  $10^{-1}$  até  $10^{-10}$ , conforme pode ser visto na Figura 10.

**Figura 10:** Esquema das diluições sucessivas para o teste da atividade antimicrobiana.



Foram retiradas alíquotas de 1 mL de cada diluição e transferidas para placas de Petri (Figura 10), logo em seguida foi adicionado de 15-20 mL de Ágar de contagem. Após a solidificação do Ágar as placas foram incubadas a 35°C de 40-48h. Após o período de incubação, contou-se o número de colônias bacterianas viáveis. Cada diluição foi feita em duplicata.

#### **4.5 Esterilização Radiolítica dos Filmes**

Os filmes de PVC/OEC foram irradiados por radiação gama, utilizando como fonte de radiação o cobalto-60 ( $^{60}\text{Co}$ ), na dose de radiação gama de 25 kGy à uma taxa de 2,356 kGy/h, no equipamento Gammacell, modelo GC 220.

Os filmes foram irradiados pelo Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes, localizado no Departamento de Energia Nuclear (UFPE).

#### **4.6 Análise Estatística**

##### **4.6.1 Teste de Student**

Aplicou-se o teste estatístico de Student (teste t) para verificar as mudanças significativas ( $p > 0,05$ ) em cada parâmetro. O teste t foi aplicado para os filmes não irradiados e irradiados com os resultados das análises viscosimétricas, colorimétricas e das propriedades mecânicas.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Técnicas De Caracterização

#### 5.1.1 Cromatografia Gasosa com espectro de massa

A composição química do OEC foi obtida pelo CG/MS que identificou 48 compostos e apresentou o eugenol (72,96%) como componente majoritário do OEC como era previsto. De acordo com a literatura o eugenol é responsável pela ação antimicrobiana do óleo essencial de cravo (SCHERER et al, 2009; RABÉLO, 2010; SILVESTRI et al, 2010; AFFONSO, et al, 2012). Os constituintes químicos do OEC vão depender de que órgão da planta foi extraído e a forma de obtenção desse óleo, por esse motivo investigou-se os constituintes químicos para saber o percentual desses compostos no óleo. Na Tabela 3 é possível verificar os principais constituintes do óleo essencial de cravo utilizado nesse estudo.

**Tabela 3:** Composição química do OEC.

Composto	Porcentagem (%)	Tempo de Retenção (min)
Eugenol	72,96	12,82
Cariofileno	17,92	13,74
Humuleno	4,89	14,18
Óxido de cariofileno	1,06	15,81
Naftaleno	0,65	15,00
α-copaeno	0,50	13,12

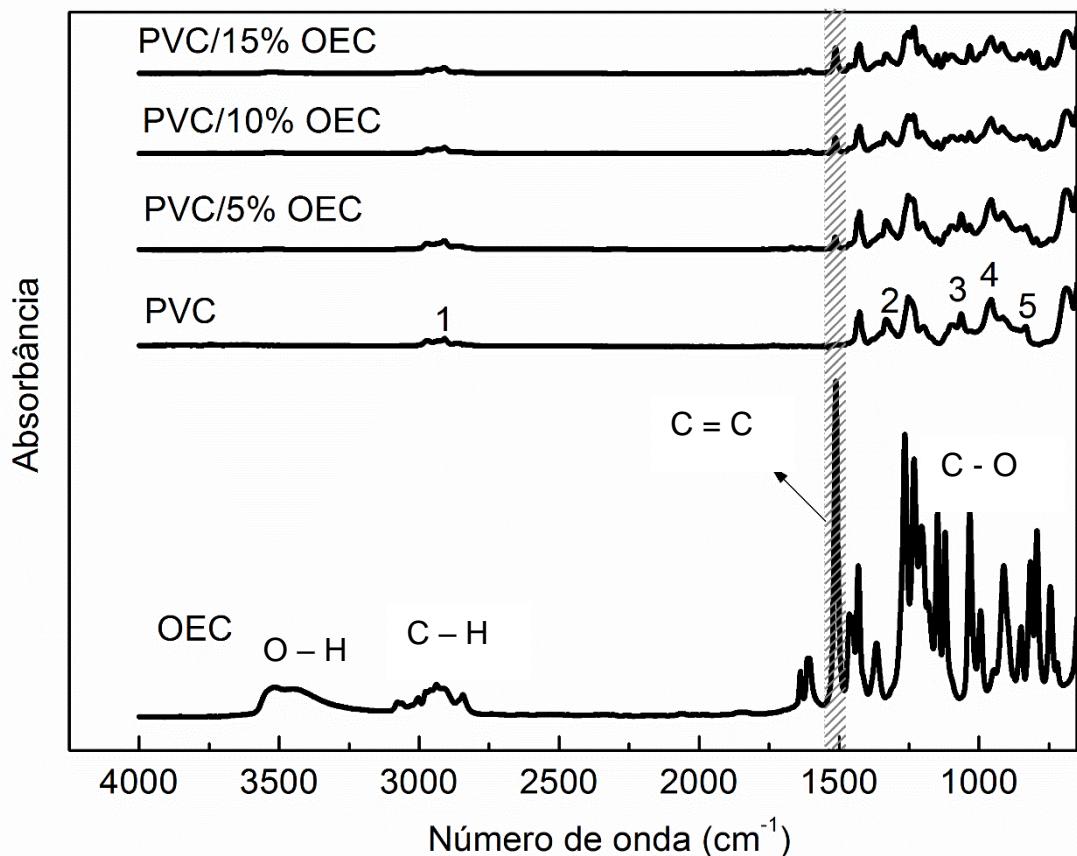
Fonte: Autora.

#### 5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho Médio

Foram registrados espectros de FTIR para o óleo essencial de cravo e para os filmes poliméricos de PVC aditivados com o óleo, tanto os irradiados quanto os não irradiados. Empregou-se esta técnica para verificar a presença de grupos funcionais dos compostos orgânicos contidos nos filmes de PVC, bem como avaliar a incorporação do óleo essencial de cravo na matriz polimérica do PVC além de uma possível alteração que possa ocorrer na estrutura do polímero

devido à exposição à radiação gama. Na Figura 11 estão ilustrados os espectros do óleo essencial de cravo e dos filmes de PVC nas concentrações de 0, 5, 10 e 15% m/m.

**Figura 11:** Espectro do óleo essencial de cravo e dos filmes de PVC não irradiados nas concentrações de 5, 10 e 15% m/m.



Fonte: Autora

Na Figura 11, observa-se o espectro do filme de PVC não irradiado suas principais bandas características com os seguintes picos máximos: (1)  $2974\text{ cm}^{-1}$  correspondendo ao estiramento CH; (2)  $1334\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação  $\text{CH}_2$ ; (3)  $1254\text{ cm}^{-1}$  relacionado à deformação angular assimétrica no plano do CH; (4)  $959\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação angular simétrica fora do plano do trans-CH; e, (5)  $800\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento do C-Cl. Essas bandas encontradas estão de acordo com estudos desenvolvidos por vários autores (VINHAS, 2004; ZAIONCZ, 2004; RAMESH, 2007; RAMESH e LIEW, 2013; ALGHUNAIM, 2015; VILLANUEVA et al, 2016; ARRIETA et al, 2017; MALLAKPOUR, ABDOLMALEKI e AZIMI, 2017; YAO e MA, 2017).

Os principais picos máximos das ligações químicas referentes ao componente majoritário, eugenol, no óleo essencial de cravo podem ser visualizados na Tabelaela 4, assim como os tipos de vibração respectivos para cada ligação química.

**Tabela 4:** Números de onda e principais picos máximos das bandas características do óleo essencial de cravo obtidos por espectroscopia do infravermelho médio.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de vibração
3544	Estiramento O – H
2977	Deformação axial CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>
1512	Deformação axial C=C
1033	Estiramento C – O

Fonte: Autora

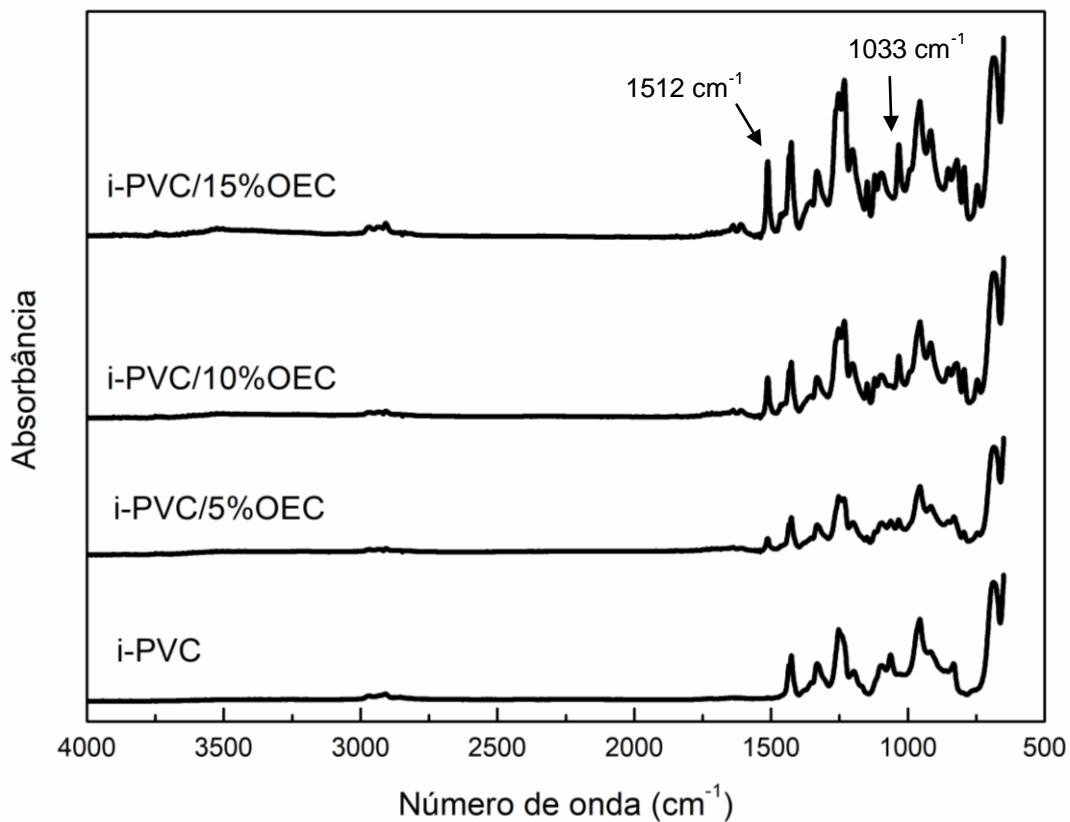
Através das informações da Tabela 4, pode-se verificar no espetro do OEC (Figura 11), a presença de uma banda larga em torno de 3540 cm<sup>-1</sup> a 3435 cm<sup>-1</sup> identificada como sendo a hidroxila presente no óleo essencial de cravo. Nesse óleo, a banda em torno de 2939 cm<sup>-1</sup> a 2838 cm<sup>-1</sup> é referente às ligações de C–H (CH<sub>2</sub>) e C–H (CH<sub>3</sub>). O pico máximo de 1512 cm<sup>-1</sup> foi utilizado como referência para a identificação do óleo essencial de cravo e essa banda está atribuída à ligação C=C do grupo aromático presente nesse óleo. O pico máximo de 1033 cm<sup>-1</sup> é atribuído ao estiramento da ligação C – O de éter aromático e de fenóis. Os picos em 1512 e 1033 cm<sup>-1</sup> são atribuídos ao eugenol, visto que estão presentes nas amostras contendo o óleo e ausente nos filmes de PVC puro (ARFAT et al, 2017; HU et al, 2016; NISAR et al, 2017; PILETTI et al, 2017; RODRIGUES FILHO, 2010; SANTOS 2010; SILVA, 2017; SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007). Pode-se observar ainda na Figura 11 que ocorreu um aumento da intensidade do pico máximo de 1512 cm<sup>-1</sup> em decorrência do aumento percentual do óleo presente na matriz PVC/OEC.

Assim, nos filmes de PVC/OEC pode-se verificar a incorporação do óleo essencial de cravo através do pico máximo de 1512 cm<sup>-1</sup>. Além disso, esse pico foi selecionado para avaliar se houve a incorporação do óleo na matriz do PVC, pois ele é ausente no PVC e presente apenas no óleo essencial de cravo. A

vibração que corresponde a esse pico máximo está presente no eugenol, constituinte majoritário deste óleo, retificando o sucesso na incorporação do OEC na formulação dos filmes de PVC (PEREIRA, 2007).

A Figura 12 ilustra os espectros dos filmes de PVC nas concentrações de 0, 5, 10 e 15% m/m após exposição à radiação gama. É possível visualizar picos semelhantes aos dos filmes não irradiados. As bandas características referentes aos sistemas PVC/OEC não foram alteradas nos filmes expostos à radiação gama. Também foi observado que os picos máximos referentes ( $1512$  e  $1033$   $\text{cm}^{-1}$ ) ao óleo essencial de cravo permaneceram na matriz polimérica mesmo após a esterilização.

**Figura 12:** Espectro dos filmes irradiados de PVC e os de PVC/OEC.



Fonte: Autora

Esse resultado está em conformidade com o trabalho de SILVA et al (2016) que apresentaram em seus resultados espectros de infravermelho para filmes de PVC com óleo extraído de café. Os resultados apresentados mostraram que não houve mudança relevante entre os espectros dos filmes de PVC não irradiados e

os irradiados por radiação gama na dose de 25 kGy, pois os mesmos apresentaram picos semelhantes (SILVA et al, 2016).

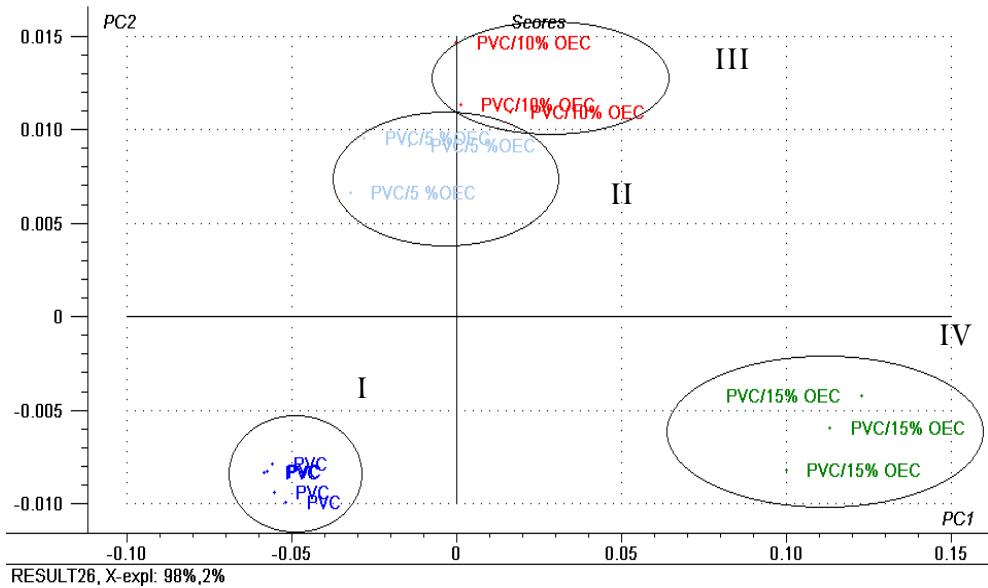
#### *5.1.2.1 Análise por Componentes Principais*

A Análise por Componentes Principais foi empregada de forma a complementar os resultados obtidos dos espectros de infravermelho. O intuito desta análise foi detectar se houve a incorporação do óleo essencial de cravo nas composições de 0, 5, 10 e 15 %m/m através de semelhanças espectrais. Os resultados da PCA foram aplicados para os espectros de infravermelho das amostras não irradiadas e irradiadas.

Na Figura 13, é ilustrado o gráfico dos scores da PCA. Pelo gráfico, verifica-se que a primeira Componente Principal – PC1 explicou 98% das informações dos espectros de IV, enquanto que a segunda – PC2 explicou 2% totalizando 100% das informações espectrais. Pode-se observar a formação de quatro grupos de acordo com as concentrações do óleo (**I.** 0% m/m, **II.** 5% m/m, **III.** 10% m/m e **IV.** 15% m/m). Através da PCA, foi constatado que houve diferenciação nos sistemas poliméricos em função do percentual de óleo inserido no PVC. Diante disso confirma-se que o óleo ficou incorporado em toda a matriz polimérica e que o percentual do óleo no polímero interfere nas vibrações das estruturas químicas dos filmes.

Na construção dos gráficos dos scores da PCA utilizou-se a região espectral de 1604 a 1468  $\text{cm}^{-1}$ . Essa região foi escolhida por ter a presença do pico máximo de 1512  $\text{cm}^{-1}$  que está presente no óleo essencial de cravo.

**Figura 13:** Gráfico dos scores da PC1 X PC2 referente aos filmes não irradiados.



Fonte: Autora

### 5.1.3 Propriedades Mecânicas

Os ensaios mecânicos dos filmes de PVC foram realizados a fim de verificar a influência do OEC nas propriedades mecânicas dos filmes poliméricos. Para tanto foram avaliadas as seguintes propriedades: Tensão na Força Máxima, Deformação na Força Máxima e Módulo de Elasticidade. Aplicou-se o teste  $t$  (ou teste t-Student) para verificar se houve mudança significativa entre as médias dos filmes não irradiados e irradiados. Utilizou-se o nível de significância de 95% em cada parâmetro. Os resultados obtidos encontram-se dispostos nas tabelas abaixo.

Os dados estatísticos da Tensão na Força Máxima apresentam diferenças entre as médias dos filmes não irradiados e irradiados como mostra a Tabela 5. Como para todas as concentrações dos filmes o  $t$  calculado é maior que o  $t$  tabelado, leva-se a concluir que, dentro de uma mesma concentração do filme, as médias apresentadas mostram uma diferença estatística entre si.

**Tabela 5:** Teste t para a Tensão na Força Máxima.

Filmes	$\sigma$ (Mpa)	$\sigma_1$ (Mpa)	$t_{calculado}$	$t_{tabelado}$	Teste t
PVC	49,273	38,500	3,202	2,120	Diferentes
PVC/5%OEC	16,632	31,104	7,554	2,179	Diferentes
PVC/10%OEC	15,212	27,541	5,105	2,201	Diferentes
PVC/15%OEC	20,340	23,334	3,365	2,131	Diferentes

$\sigma_1$  = Média dos filmes não irradiados;  $\sigma_1$  = Média dos filmes irradiados.

Fonte: Autora.

Comparando-se os valores da Tensão na Força Máxima, dos filmes não irradiados ( $\sigma$ ) com irradiados ( $\sigma_1$ ) na Tabela 5, pode-se observar que nos filmes incorporados com óleo essencial de cravo houve um aumento no valor médio da Tensão na Força Máxima. Enquanto que nos filmes de PVC puro foi observado uma diminuição do valor dessa propriedade quando se compara o não irradiado com irradiado. Esse resultado mostra que a adição do óleo essencial de cravo tornou os filmes de PVC mais resistentes mecanicamente após a exposição à radiação gama.

De acordo com o teste estatístico Tabela 6, os valores médios da Deformação na Força Máxima foram diferentes estatisticamente para o PVC/5%OEC e PVC/10%OEC e iguais estatisticamente para os filmes de PVC e PVC/15%OEC.

**Tabela 6:** Teste t para a Deformação na Força Máxima.

Filmes	$\epsilon$ (mm)	$\epsilon_1$ (mm)	$t_{calculado}$	$t_{tabelado}$	Teste t
PVC	4,926	4,507	0,745	2,120	Iguais
PVC/5%OEC	87,392	5,553	6,718	2,179	Diferentes
PVC/10%OEC	85,382	17,973	3,719	2,201	Diferentes
PVC/15%OEC	49,318	47,527	0,204	2,131	Iguais

$\epsilon$  = Média dos filmes não irradiados;  $\epsilon_1$  = Média dos filmes irradiados.

Fonte: Autora.

Na Deformação da Força Máxima, verifica-se que houve uma diminuição significativa nos valores médios dessa propriedade após a exposição à radiação gama nos filmes em que o OEC foi incorporado. Esse fato só não foi observado com a incorporação de 15% m/m, onde o valor dessa propriedade não apresentou

diferenças estatísticas. Também não foi observado diferenças estatísticas para os filmes de PVC puro. A diminuição do valor dessa propriedade ocasiona um menor alongamento ao filme.

O teste t para o módulo de elasticidade (Tabela 7) apresentou semelhança com o teste t da deformação elástica, ou seja, os filmes de PVC e PVC/15%OEC apresentaram médias iguais. Isto significa que não há uma diferença estatística entre as médias de cada concentração. Já para o PVC/5%OEC e PVC/10%OEC as médias apresentaram-se diferentes, o que significa que não há uma semelhança estatística entre as médias desses filmes.

**Tabela 7:** Teste t para o Módulo de Elasticidade.

Filmes	E (Mpa)	E <sub>1</sub> (Mpa)	t <sub>calculado</sub>	t <sub>tabelado</sub>	Teste t
PVC	538,355	452,522	1,601	2,120	Iguais
PVC/5%OEC	44,832	341,000	9,329	2,179	Diferentes
PVC/10%OEC	54,498	403,500	6,215	2,201	Diferentes
PVC/15%OEC	220,997	157,835	1,407	2,131	Iguais

E = Média dos filmes não irradiados; E<sub>1</sub> = Média dos filmes irradiados.

Fonte: Autora.

Em relação ao módulo de elasticidade (Tabela 7), observa-se que houve um aumento do valor dessa propriedade nos filmes não irradiados para os sistemas PVC/5%OEC e PVC/10%OEC, ou seja, esses filmes tornaram-se mais rígidos após a exposição à radiação gama. Esse resultado é compatível quando se compara com o resultado da Deformação da Força Máxima onde nessas composições os filmes tornaram-se menos flexíveis. Nos filmes de PVC puro e PVC/15%OEC não foram verificadas alterações significativas após a exposição à radiação gama. Resultados compatíveis com os da Deformação da Força Máxima, onde não se observa alterações nos valores médios desses filmes, quando se compara não irradiados (E) com irradiados (E<sub>1</sub>).

Normalmente, o aumento da Deformação da Força Máxima acarreta na diminuição do Módulo de Elasticidade. Quando se deseja ter um filme mais elástico o ideal é aumentar o percentual de algum aditivo que atue como plastificante (RABELLO, 2000). As propriedades mecânicas podem ser alteradas de acordo também com a quantidade de plastificante adicionado à matriz

polimérica. SILVA (2017) relatou em seu trabalho, que ocorreu o aumento da elasticidade em filmes de PHB/PEG (PHB-Poli(3-hidroxibutirato)/PEG-Poli(etilenoglicol)) com 15% de OEC quando comparou-se com os filmes com menor percentual do óleo (SILVA, 2017).

#### 5.1.4 Colorimetria

A cor é uma propriedade ótica importante para aplicação em embalagens, cuja finalidade seja obter uma boa apresentação do produto. Para isso, é ideal que os novos sistemas de embalagens apresentem uma transparência desejável. Por essa razão foram realizados testes colorimétricos antes e após a exposição à radiação gama, visto que a radiação pode gerar sequências poliênicas na estrutura do PVC e favorecer o aparecimento de cor dos filmes.

De acordo com a Tabela 8 é possível analisar a diferença de cor ( $\Delta E^*$ ) entre os filmes antes e após a radiação gama. Os dados estatísticos da diferença de cor indicam que para os filmes de PVC e PVC/5%OEC as médias não diferem entre si. Já para os filmes de PVC/10%OEC e PVC/15%OEC há uma diferença estatística entre as médias. Comparando-se os filmes não irradiados ( $\Delta E^*$ ) com irradiados ( $\Delta E^*_{1}$ ) verifica-se que ocorreu um aumento na diferença da coloração dos filmes nas composições de 10 e 15% m/m.

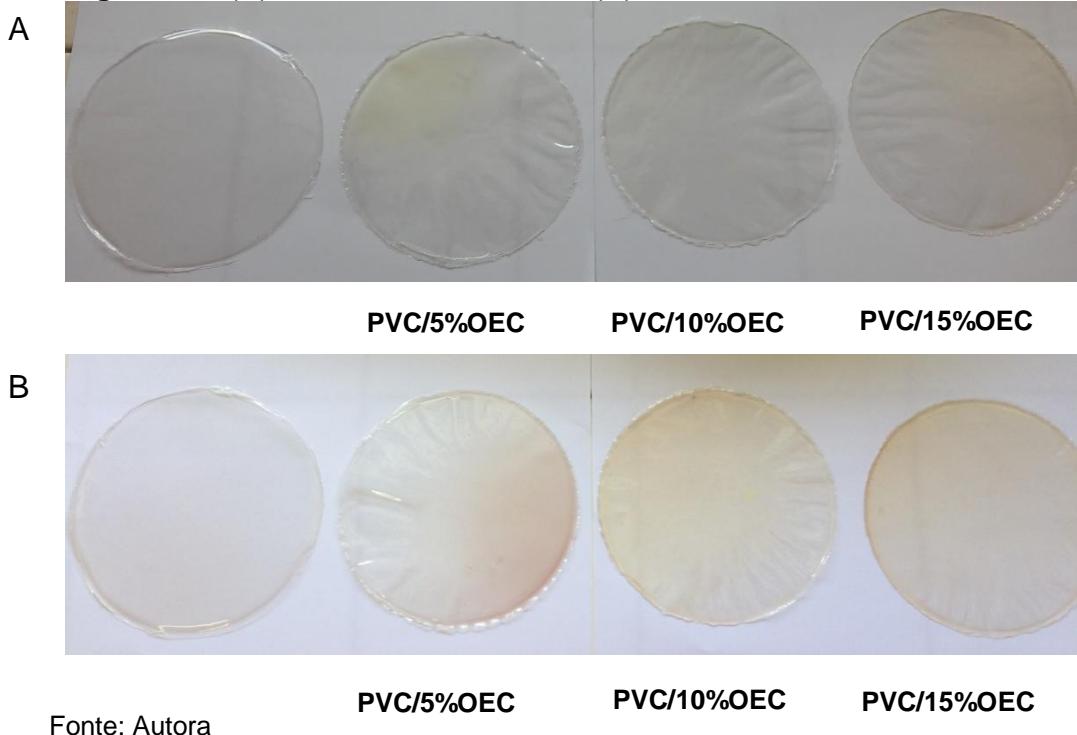
**Tabela 8:** Diferença de cor dos filmes não irradiados e irradiados.

Filmes	$\Delta E^*$	$\Delta E^*_{1}$	$t_{calculado}$	$t_{tabelado}$	Teste t
PVC	7,800	8,004	0,903	2,306	Iguais
PVC/5%OEC	8,208	9,316	1,748	2,306	Iguais
PVC/10%OEC	8,108	11,800	4,477	2,306	Diferentes
PVC/15%OEC	7,578	10,966	7,578	2,306	Diferentes

$\Delta E^*$  = Média dos filmes não irradiados;  $\Delta E^*_{1}$  = Média dos filmes irradiados.

Fonte: Autora.

A diferença de cor ( $\Delta E^*$ ) entre os filmes de PVC não irradiados foi mínima, diferentemente dos filmes aditivados, o que se leva a compreender que o OEC ocasionou o escurecimento dos sistemas poliméricos após a exposição à radiação gama como mostra a Figura 14.

**Figura 14:** (A) filmes não irradiados; (B) filmes irradiados.

Fonte: Autora

Com relação à luminosidade ( $L$ ) os valores variam de 100 (branco) a 0 (preto). A luminosidade dos filmes aditivados com o óleo foi menor para os irradiados visto que se afastaram mais de 100, em relação aos não irradiados. É possível visualizar na Tabela 9 a diminuição da luminosidade para os filmes irradiados, comparando-os com o PVC, à medida que aumenta a concentração do OEC. De acordo com os dados estatísticos obtidos para a luminosidade (Tabela 9), é possível verificar que não há diferença estatística entre as médias dos filmes de PVC e PVC/5%OEC. Em contrapartida, os filmes de PVC/10%OEC e PVC/15%OEC apresentaram diferença entre as médias. Entretanto, esses filmes continuam apresentando boa transparência visto que possuem uma superfície clara, podendo ser empregado como embalagem alimentícia.

**Tabela 9:** Luminosidade dos filmes não irradiados e irradiados.

FILMES	$L$	$L_1$	$t_{calulado}$	$t_{tabelado}$	Teste $t$
PVC	89,204	89,464	0,860	2,306	Iguais
PVC/5%OEC	89,172	88,782	0,774	2,306	Iguais
PVC/10%OEC	89,274	87,946	3,851	2,306	Diferentes
PVC/15%OEC	89,678	88,128	4,128	2,306	Diferentes

L = Média dos filmes não irradiados;  $L_1$  = Média dos filmes irradiados.

Fonte: Autora.

A coordenada cromática  $a^*$  está relacionada às cores verde (-) e vermelha (+) e tem uma variação de -120 a +120. Observando a Tabela 10 verifica-se que os valores obtidos para  $a^*$  deram negativos o que indica que os filmes estão mais próximos do verde. Para os valores de  $a^*$  há uma tendência a aumentar de acordo com a incorporação do óleo. Quanto mais alto o valor de  $a^*$  maior o escurecimento das amostras (BALDWIN et al, 1996; FERNANDES et al, 2015).

**Tabela 10:** Média da cromática  $a^*$  para os filmes não irradiados e irradiados.

FILMES	$a^*$	$a^*_{1}$	$t_{\text{calculado}}$	$t_{\text{tabelado}}$	Teste t
PVC	-0,572	-0,578	0,063	2,306	Iguais
PVC/5%OEC	-0,940	-0,512	1,869	2,306	Iguais
PVC/10%OEC	-1,004	-0,922	0,606	2,306	Iguais
PVC/15%OEC	-0,738	-0,392	4,156	2,306	Diferentes

$a^*$  = Média dos filmes não irradiados;  $a^*_{1}$  = Média dos filmes irradiados.

Fonte: Autora.

Analizando a Tabela 10 pode-se observar que houve diferença estatística entre as médias apenas para os filmes contendo 15% de óleo essencial de cravo. Para todos os demais as médias não tiveram diferença significativa já que o  $t$  calculado foi menor que o  $t$  tabelado.

Na Tabela 11, a coordenada cromática  $b^*$  refere-se às cores azul (-) e amarelo (+) e possui a mesma variação da cromática  $a^*$  (-120 a +120). Os valores obtidos para a cromática  $b^*$  foram positivos, o que significa que os filmes se aproximaram da cor amarela.

**Tabela 11:** Média da cromática  $b^*$  para os filmes não irradiados e irradiados.

FILMES	$b^*$	$b^*_{1}$	$t_{\text{calculado}}$	$t_{\text{tabelado}}$	Teste t
PVC	2,462	4,142	9,427	2,306	Diferentes
PVC/5%OEC	2,650	6,014	6,768	2,306	Diferentes
PVC/10%OEC	3,776	9,450	6,421	2,306	Diferentes
PVC/15%OEC	2,822	8,152	6,365	2,306	Diferentes

$b^*$  = Média dos filmes não irradiados;  $b^*_{1}$  = Média dos filmes irradiados.

Fonte: Autora

Ainda na Tabela 11, foi possível verificar que em todas as concentrações dos filmes as médias foram diferentes entre si. Isso porque o  $t$  calculado foi maior que o  $t$  tabelado. É possível observar também que assim como na cromática  $a^*$ , os valores da cromática  $b^*$  aumentaram com o aumento da concentração do óleo na matriz polimérica.

A adição de substâncias na formulação dos filmes pode alterar a cor de origem desses filmes. O tipo e a concentração do óleo essencial utilizado podem interferir nos parâmetros de cor, entretanto em alguns casos não altera a aparência visual dos filmes (DU et al, 2009; MORADI et al, 2012).

### 5.1.5 Análise Viscosimétrica

A análise viscosimétrica é empregada quando deseja determinar a massa molar viscosimétrica média dos sistemas, tendo em vista que há uma relação entre a viscosidade intrínseca e a  $M_v$ , de acordo com a equação de Mark-Houwink (Equação 6Equação).

A média dos tempos de efluxo foi utilizada para calcular as viscosidades: relativa ( $\eta_r$ ) (Equação 2), específica ( $\eta_{esp}$ ) (Equação 3), reduzida ( $\eta_{red}$ ) (Equação 4) e intrínseca ( $\eta$ ) (Equação 5). Os cálculos foram feitos tanto para filmes não irradiados quanto para os filmes irradiados.

De acordo com os dados estatísticos, com nível de significância de 5% ( $p<0,05$ ), os resultados mostraram que não houve uma mudança significativa para as médias do tempo de efluxo (Tabela 12), viscosidade intrínseca (Tabela 13) e massa molecular viscosimétrica (Tabela 14) entre os filmes não irradiados e irradiados já que o valor do  $t$  calculado foi inferior ao do  $t$  tabelado.

**Tabela 12:** Média do tempo de efluxo dos filmes não irradiados e irradiados.

FILMES	tempo(s)	i-tempo(s)	$t_{calculado}$	$t_{tabelado}$	Teste t
PVC	80,120	81,030	0,943	2,776	Iguais
PVC/5%OEC	79,720	81,456	2,561	2,776	Iguais
PVC/10%OEC	81,406	81,510	0,122	2,776	Iguais
PVC/15%OEC	80,343	79,443	1,468	2,776	Iguais

tempo = Média dos filmes não irradiados; i-tempo = Média dos filmes irradiados.

Fonte: Autora

**Tabela 13:** Média da viscosidade intrínseca dos filmes de PVC não irradiados e irradiados.

FILMES	$\eta$ (Lg <sup>-1</sup> )	$\eta_1$ (Lg <sup>-1</sup> )	t <sub>calculado</sub>	t <sub>tabelado</sub>	Teste t
PVC	0,845	0,867	0,942	2,776	Iguais
PVC/5%OEC	0,835	0,877	2,562	2,776	Iguais
PVC/10%OEC	0,876	0,879	0,116	2,776	Iguais
PVC/15%OEC	0,850	0,828	1,480	2,776	Iguais

$\eta$  = Média dos filmes não irradiados;  $\eta_1$  = Média dos filmes irradiados.

Fonte: Autora.

**Tabela 14:** Média da massa molecular viscosimétrica dos filmes de PVC não irradiados e irradiados.

FILMES	Mv(g.mol <sup>-1</sup> )	Mv <sub>1</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )	t <sub>calculado</sub>	t <sub>tabelado</sub>	Teste t
PVC	219.682	227.789	0,931	2,776	Iguais
PVC/5%OEC	215.379	231.582	2,590	2,776	Iguais
PVC/10%OEC	231.114	232.047	0,123	2,776	Iguais
PVC/15%OEC	221.580	213.404	1,483	2,776	Iguais

Mv = Média dos filmes não irradiados; Mv<sub>1</sub> = Média dos filmes irradiados.

Fonte: Autora.

Analizando os dados obtidos na Tabela 14 pode-se verificar que menos cisões ocorreram no PVC/10%OEC tendo em vista que teve a menor variação na massa molecular viscosimétrica média. Os polímeros expostos à radiação ionizante podem aumentar ou diminuir os valores de Mv devido às reações de cisão e de reticulação (CHARLESBY, 1960; TERENCE, 1996). Geralmente, após a exposição à radiação gama, o aumento da massa molecular do polímero está associado a reações de reticulação, enquanto que a diminuição da massa molecular está associada a reações de cisão.

Analizando a Tabela 15 é possível verificar que os valores do índice de degradação foram negativos, com exceção para o PVC/15%OEC. Resultado similar foi encontrado por FERREIRA (2010) na estabilização radiolítica de Policarbonato.

A concentração dos filmes de PVC que apresentou a maior ação protetora foi 10%, pois o índice de degradação foi o de menor valor. Estudos realizados por AQUINO e VASCONCELOS (2010) e por FREITAS (2014) mostraram a

estabilização radiolítica de filmes de PVC com sais inorgânicos, ambos apresentaram excelente ação protetora após a irradiação.

**Tabela 15:** Índice de degradação dos filmes de PVC.

SISTEMAS	ÍNDICE DE DEGRADAÇÃO
PVC	- 0, 03
PVC/5%OEC	- 0,06
PVC/10%OEC	- 0,004
PVC/15%OEC	0,03

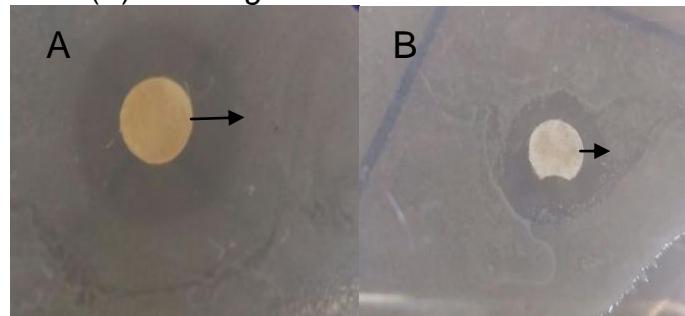
FONTE: Autora.

## 5.2 Atividade Antimicrobiana

### 5.2.1 Teste do Halo

Após o período de incubação observou-se que houve um maior halo de inibição pelo OEC para a *Escherichia coli* quando se compara com a *Enterobacter aerogenes*. O halo de inibição para a *E. coli* foi de 5,4 mm enquanto que para a *E. aerogenes* foi de 2,5 mm como mostra a Figura 2gura 15 Por este motivo a *E. coli* foi escolhida para a realização da atividade antimicrobiana dos filmes de PVC com o OEC.

**Figura 25:** Teste de inibição microbiana em meio sólido do óleo essencial de cravo. (A) *E. coli* e (B) *E. aerogenes*.



Fonte: Autora

Estudo realizado por Chaieb e outros autores (2007) mostraram a eficiência do OEC para trinta e duas espécies bacterianas entre elas a *E. coli* com zona de inibição entre 11-15 mm. SILVA (2017) realizou o teste do halo para três espécies: *Escherichia coli*, *Enterobacter aerogenes* e *Staphylococcus aureus*. A

que apresentou menor halo de inibição foi a *E. aerogenes*, já a *E. coli* apresentou maior zona inibitória. SANTOS (2011) em seu estudo sobre atividade antimicrobiana de alguns óleos essências, incluindo o OEC, obteve halo de inibição de 11 mm para *E. coli*.

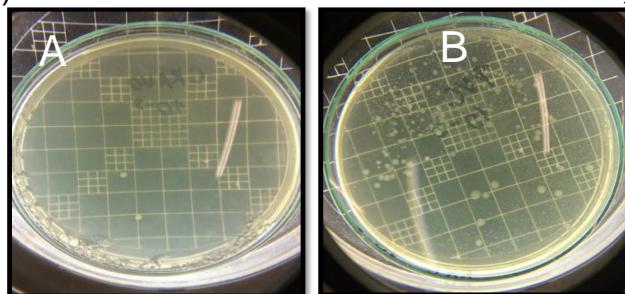
A inibição avaliada pela técnica de difusão em disco mostrou valores diferentes aos apresentados neste trabalho, esse fato do halo de inibição apresentar diâmetros diferentes está diretamente relacionado ao percentual do componente majoritário (eugenol) que faz parte da composição do óleo. Pois sua composição química varia de acordo com o tipo de plantio, parte da planta onde ocorreu a extração e do tipo de extração utilizado (GUIMARÃES et al, 2017).

#### 5.2.2 Filmes de PVC incorporado com o OEC

Os resultados mostraram a eficiência dos filmes de PVC incorporados com 15% m/m de OEC para todas as diluições das concentrações microbianas com a ausência de Unidades Formadoras de Colônias – UFC, Figura 16(A). Estudos com a *E. coli* são de grande importância, pois esse micro-organismo é utilizado como indicador de contaminação fecal em água e alimentos (OLANIRAN, NAICKER e PILLAY, 2011).

Os resultados para os filmes de PVC puro, sem o OEC, apresentaram formação de colônias bacterianas (Figura 16 (B)) em todas as diluições, como mostra a Tabela 16. Nas diluições de  $10^{-1}$  não foi possível determinar a quantidade de colônias, pois a partir de 300 colônias fica inviável realizar a contagem. As diluições de  $10^{-2}$  e  $10^{-3}$  apresentaram como média  $1,66 \times 10^4$  UFC/mL e  $9,2 \times 10^4$  UFC/mL, respectivamente.

**Figura 16:** (A) Filme de PVC aditivado com 15% de OEC; (B) Filme de PVC puro.



Fonte: Autora.

**Tabela 16:** Concentração bacteriana para os filmes de PVC puro.

Diluição	Duplicata 1/UFC (I)	Duplicata 2/UFC (I)
$10^{-1}$	I	I
$10^{-2}$	204	128
$10^{-3}$	102	82
$10^{-4}$	< 30	< 30
$10^{-5}$	< 30	< 30
$10^{-6}$	< 30	< 30
$10^{-7}$	< 30	< 30
$10^{-8}$	< 30	< 30
$10^{-9}$	< 30	< 30
$10^{-10}$	< 30	< 30

I = Incontável. Fonte: Autora

De acordo com MONTANARI e seus colaboradores (2012) o mecanismo de ação bacteriana ocorre, em alguns casos, pela ação oxidante dos constituintes dos óleos, causando a danificação da parede celular, o que explicaria parcialmente suas propriedades na destruição da célula microbiana. BENNIS e outros autores (2004) demonstraram por meio de microscopia eletrônica de varredura que o eugenol causou alterações na parede celular de fungos.

Assim, fica bem perceptível identificar a capacidade do OEC em inibir o crescimento bacteriano, possivelmente o mecanismo de atuação do óleo pode ser a parede celular, pela capacidade de alterar o perfil lipídico presente nessa região gerando como consequência a morte da bactéria.

## 6 CONCLUSÕES

Os filmes de PVC incorporados com óleo essencial de cravo foram desenvolvidos com sucesso pela técnica de *solution casting*, mostrando que essa técnica é eficiente e pode ser utilizada para filmes desse polímero em escala laboratorial.

A Análise por Componentes Principais aplicada aos espectros mostrou que houve incorporação do óleo essencial de cravo nas composições avaliadas.

Os resultados das propriedades mecânicas mostraram que a incorporação com 15% de OEC na matriz polimérica, torna os filmes mais estáveis quando expostos à radiação gama. Nessa composição não foi observado alterações significativas segundo o teste t para as propriedades mecânicas avaliadas, exceto para a tensão máxima na ruptura, onde verifica-se uma pequena alteração.

Os filmes irradiados tiveram pequenas alterações nos valores de suas cromátides e na luminosidade quando comparados com os filmes não irradiados. Essas alterações foram mais evidentes na cromátide b\* que apresentou diferença estatística em todas as concentrações. Em relação à luminosidade, os filmes apresentaram valores próximos ao padrão caracterizando boa transparência. Com isso, acredita-se que os filmes podem ser empregados como embalagem antimicrobiana, tendo em vista que a transparência permaneceu e as demais propriedades analisadas tiveram bons resultados.

A concentração do OEC que obteve a maior ação protetora no efeito da radiação foi a de 10% (m/m), pois o índice de degradação nesta concentração foi o de menor valor encontrado com relação aos demais.

A atividade antimicrobiana dos filmes contendo o óleo de cravo mostrou-se eficaz de acordo com a metodologia empregada. O OEC é um promissor agente antimicrobiano e incorporado a matriz de PVC apresentou excelente potencialidade no combate ao micro-organismo ao inibir o crescimento da *Escherichia coli*, o que torna um aditivo com potencial aplicação em embalagens de alimentos perecíveis.

De forma geral, conclui-se que os filmes aditivados com o óleo essencial de cravo podem ser empregados como embalagem antimicrobiana devido aos excelentes resultados obtidos. Entretanto, é importante ressaltar a continuidade

do trabalho a fim de desenvolver e/ou melhorar essas embalagens e também para realizar novas análises. Diante disso, temos como as principais perspectivas:

- Realizar um estudo da migração do OEC nos filmes em meios simuladores de alimentos;
- Fazer um estudo da estabilidade de alimentos perecíveis, como queijo, para acompanhar o tempo de degradação do alimento na presença e ausência do óleo;
- Realizar um estudo de estabilidade térmica dos filmes de PVC/OEC;
- Obter os filmes através de processamento em extrusoras para avaliar a estabilidade do óleo durante a temperatura de processamento.

## REFERÊNCIAS

**ADAY, M. S.; CANER, C.** The shelf life extension of fresh strawberries using an oxygen absorber in the biobased package. **LWT-Food Science and Technology**, v. 52, p. 102-109, 2013.

**AFFONSO, R. S.; RENNÓ, M. N.; SLANA, G. B. C. A.; FRANÇA, T. C. C.** Aspectos Químicos e Biológicos do Óleo Essencial de Cravo da Índia. **Revista Virtual de Química**, Vol 4, 2012.

**ALGHUNAIM, N. S.** Spectroscopic analysis of PMMA/PVC blends containing  $\text{CoCl}_2$ . **Results in Physics**, p. 331–336, 2015.

**ALI, H. M. A. M. M. S.; SILVA C. V.; ROYER, B.; RODRIGUES FILHO, G.; CERQUEIRA, D. A; ASSUNÇÃO, R. M. N.** Chemically Modified Polyvinyl Chloride for Removal of Thionine Dye (Lauth's Violet). **Materials (Basel)**, v. 10 (11), 2017.

**AMORATI, R., FOTI, M. C., & VALGIMIGLI, L.** Antioxidant Activity of Essential Oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(46), 10835-10847, 2013.

**ANDRADE, W.** Uso da radiação ionizante em polímeros de embalagem: conhecimento social: uma análise qualitativa. **Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) - Instituto de Pesquisa Energética e Nucleares – IPEN, São Paulo, SP**, 2011.

**APPENDINI, P.; HOTCHKISSB, J. H.** Review of antimicrobial food packaging. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 3, 2002.

**AQUINO, K. A. S.; VASCONCELOS, H. M.** Integração dos temas polímeros, sais inorgânicos e radiação gama no ensino de química. **XV Encontro Nacional de Ensino de Química (XV ENEQ) – Brasília, DF**, 2010.

**ARAÚJO, A. M.** Monitoramento de processos em tempo real via espectrometria no infravermelho próximo. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade de Tiradentes – UNIT, Aracaju – SE, 2007.**

**ARFAT, Y. A.; AHMED, J.; EJAZ, M.; MULLAH, M.** Polylactide/graphene oxide nanosheets/clove essential oil composite films for potential food packaging applications. **International Journal of Biological Macromolecules, 2017.**

**ARRIETA, M. P.; SAMPER, M. D.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, M.; ALDAS, M.; LÓPEZ, J.** Combined effect of linseed oil and gum rosin as natural additives for PVC. **Industrial Crops and Products, 2017.**

**BALDWIN, E. A.; NISPEROS, M. O.; CHEN, X.; HAGENMAIER, R. D.** Improving storage life of cut apple and potato with edible coating. **Postharvest Biology and Technology. v. 9, n. 2, p. 151-163, 1996.**

**BANEGAS, R. S.** Estudos em filmes formados por PVC e agentes plastificantes: estabilidade, morfologia, propriedades térmicas e mecânicas. **Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis – SC, 2011.**

**BARBOSA-PEREIRA, L., AURREKOETXEA, G. P., ÂNGULO, I., PASEIRO-LOSADA, P., & CRUZ, J. M.** Development of new active packaging films coated with natural phenolic compounds to improve the oxidative stability of beef. **Meat Science, 97(2), 249-254, 2014.**

**BENNIS, S.; CHAMI, F.; CHAMI, N.; BOUCHIKHI, T.; REMMAL, A.** Surface alteration of *Saccharomyces cerevisiae* induced by thymol and eugenol. **Letters in Applied Microbiology, 38, p. 454-458, 2004.**

**BIERHALZ, A. C. K.** Confecção e caracterização de biofilmes ativos à base de pectina BTM e de pectina BTM/alginato reticulados com cálcio. **Dissertação**

**(Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2010.**

**BODINI, R. B.** Desenvolvimento de materiais poliméricos bioativos à base de gelatina e própolis. **Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo – USP, Pirassununga – SP, 2011.**

**CAETANO, V. F.** Modelagem empírica multivariada aplicadas a dados no infravermelho médio para predição de propriedades mecânicas do Poli(tereftalato de etileno) – PET. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco- UFPE, Recife – PE, 2010.**

**CARVALHO, D. M.; TAKEUCHI, K. P.; GERALDINE, R. M.; MOURA, C. J.; SILVEIRA, M. F. A.** Filme ativo de acetato de celulose incorporado com nanosuspensão de curcumina. **Polímeros, 27(número especial), 70-76, 2017.**

**CANEVAROLO JÚNIOR, S. V.** Ciência dos polímeros. **Artliber Editora, 3<sup>a</sup>edição, São Paulo, 2013.**

**CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D.** Análise Instrumental. **Editora Interciência, 2000.**

**CHAIEB, K.; HAJLAOUI, H.; ZMANTAR, T.; KAHLA-NAKBI, A. B.; ROUABHIA, M.; MAHDOUANI, K.; BAKHROUF, A.** The Chemical Composition and Biological Activity of Clove Essential Oil, *Eugenia caryophyllata* (*Syzygium aromaticum* L. *Myrtaceae*): A Short Review. Wiley InterScience, 2007.

**CHARLESBY, A.** Atomic radiation and polymers. **New York: Pergamon Press; 1960.**

**CONSTANTINO, M. G.** Química orgânica, curso básico universitário. **USP, 2006.**

**CORTÉS-ROJAS, D. F.; SOUZA, C. R. F.; OLIVEIRA, W. P.** Clove (*Syzygium aromaticum*): a precious spice. **Asian Pac J Trop Biomed**; 4(2): 90-96; 2014.

**DA SILVA, R. C.; DA SILVA, R. M.; AQUINO, K. A. S.** A Interação da Radiação Gama com a Matéria no Processo de Esterilização. **Revista Virtual de Química**, 2014.

**DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C.** Cromatografia um breve ensaio. **Revista Química Nova na Escola**, nº 7, 1998.

**DELPECH, M. C.; COUTINHO, F. M. B.; SOUSA, K. G. M.; CRUZ, R. C.** Estudo viscosimétrico de prepolímeros uretânicos. **Polímeros** vol.17 nº.4 São Carlos Oct./Dec, 2007.

**DE OLIVEIRA, Y. M. B.** Estudo do efeito de processos de esterilização sobre propriedades de interesse para compostos de PVC plastificados utilizados na confecção de bolsas para coleta e transfusão de sangue. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 1991.**

**DEVLIEGHERE, F.; VERMEIREN, L.; DEBEVERE, J.** New preservation Technologies: Possibilities and limitations. **International Dairy Journal**, p. 273 – 285, 2004.

**DIAS, A. B.** Desenvolvimento e caracterização de filmes Biodegradáveis obtidos de amido e de Farinha de arroz. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina –UFSC, Florianópolis – SC, 2008.**

**DIAS, M. V.; SOARES, N. F. F.; SILVA, W. A.; BORGES, S. V.; OLIVEIRA, I. R. N.** Avaliação de embalagens antimicrobianas. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009.**

**DIAS, S. L. P.; VAGHETTI, J. C. P.; LIMA, E. C.; BRASIL, J. L.; PAVAN, F. A.**  
Química analítica teoria e práticas essenciais. **Editora Bookman, 2016.**

**DU, W-X.; OLSEN, C. W.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H.; LEVIN, C. E.; FRIEDMAN, M.** Effects of Allspice, Cinnamon, and Clove Bud Essential Oils in Edible Apple Films on Physical Properties and Antimicrobial Activities. **Journal Of Food Science – Vol 74, Nr. 7, 2009.**

**DUARTE, J.; SANTOS, V.; ZENI, M.** Comportamento viscosimétrico da poliamida 66 comercial em ácido fórmico y ácido clorídrico. **Revista Iberoamericana de Polímeros Volume 17(6), 2016.**

**EL ASBAHANI, A.; MILADI, K.; BADRI, W.; SALA, M.; AÏT ADDI, E. H.; CASABIANCA, H.; EL MOUSADIK, A.; HARTMANN, D.; JILALE, A.; RENAUD, F. N. R.; ELAISSARI, A.** Essential oils: From extraction to encapsulation. **International Journal of Pharmaceutics, p. 220-243, 2015.**

**FERNANDES, A. P. S.; COSTA, J. B.; SOARES, D. S. B.; MOURA, S. J.; SOUZA, A. R. M.** Aplicação de filmes biodegradáveis produzidos a partir de concentrado proteico de soro de leite irradiado. **e-ISSN 1983-4063 - www.agro.ufg.br/pat - Pesq. Agropec. Trop., Goiânia, v. 45, n. 2, p. 192-199, abr./jun. 2015.**

**FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S. VOLPE, P. L. O.** Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Revista Química Nova, 1999.**

**FERREIRA, C. R. P. C.** Estudo da ação de aditivos comerciais na estabilização radiolítica do policarbonato Durolon®. **Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Recife, 2010.**

**FREITAS, D. M. S.** Estudo do uso de nanocargas de sulfeto de cobre ii em composições de PVC expostas à radiação gama. **Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Recife – PE, 2014.**

**FRONZA, N.** Filmes poliméricos com adição de agente antimicrobiano a base de prata: desenvolvimento, caracterização e aplicação em cortes de carne bovina. **Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis – SC, 2009.**

**GLIESE, R.** Medição espectrofotométrica de polpas de caulim visando o controle do processo de beneficiamento. **Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2003.**

**GÓMEZ-ESTACA, J.; LÓPEZ DE LACEY, A.; LÓPEZ-CABALLERO, M. E.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C.; MONTERO, P.** Biodegradable gelatin-chitosan films incorporated with essential oils as antimicrobial agents for fish preservation. **Food Microbiology, London, V. 27, p. 889-896, 2010.**

**GÓMEZ-ESTACA, J.; DICASTILLO, L. C.; HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P.; CATALÁ, R.; GAVARA, R.** Advances in antioxidant active food packaging. **Trends in Food Science & Technology, Valencia, v. 35, n. 1, p. 42-51, 2014.**

**GONG, F.; FENG, M.; ZHAO, C.; ZHANG, S.; YANG, M.** Thermal properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites. **Polymer degradation and stability 84, p. 289-294, 2004.**

**GUILLET J.** Polymer photophysics and photochemistry. **New York: Cambridge University Press; 1987.**

**GUIMARÃES, C. C.; FERREIRA, T. C.; OLIVEIRA, R. C. F. P.; SIMIONI, U.; UGRINOVICH, L. A.** Atividade antimicrobiana in vitro do extrato aquoso e do óleo essencial do alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.) e do cravo-da-índia (*Caryophyllus*

aromaticus L.) frente a cepas de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. **Revista Brasileira de Biociências, V. 15, nº 2, p. 83-89, 2017.**

**HAIR JÚNIOR., J. F.; TATHAM, R. L.; ROLPH, A. E.; BLACK, W.** Análise multivariada de dados. **Editora Bookman, 5<sup>a</sup> edição, 2005.**

**HIGAZY, A. A.; KASSEM, M. E.; KANDEIL, A. Y.; ZAHRAN, R.R.** Ultrasonic characterization, hardness and dielectric properties of Y-irradiated polyvinyl chloride. **Elsevier Materials Letters, 1994.**

**HU, Q.; GERHARD, H.; UPADHYAYA, I.; VENKITANARAYANAN, K.; LUO, Y.** Antimicrobial eugenol nanoemulsion prepared by gum arabic and lecithin and evaluation of drying Technologies. **International Journal Of Biological Macromolecules, 2016.**

**INÁCIO, M. R. C.** Ferramentas quimiométricas aplicadas à classificação de amostras de leite em pó e quantificação de proteínas. **Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2010.**

**KECHICHIAN, V.** Adição de ingredientes antimicrobianos em filmes biodegradáveis à base de fécula de mandioca. **Dissertação (Mestrado em Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2007.**

**KREPKER, M.; SHEMESH, R.; DANIN, Y. P.; KASHI, Y.; VAXMAN, A.; SEGAL, E.** Active food packaging films with synergistic antimicrobial activity. **Food Control, v. 76, p. 117-126, 2017.**

**KWON, S.; CHANG, Y.; HAN, J.** Oregano essential oil-based natural antimicrobial packaging film to inactivate *Salmonella enterica* and yeasts/molds in the atmosphere surrounding cherry tomatoes. **Food Microbiology, V. 65, p. 114-121, 2017.**

**LIMA, I. S.; ARAÚJO, E. S.** Efeitos da radiação gama nas estruturas e nas propriedades do poliestireno. **Recife – PE, 1997.**

**LONG, N. N. V.; JOLY, C.; DANTIGNY, P.** Active packaging with antifungal activities. **International Journal of Food Microbiology, 2016.**

**LOPES, F. A.; SOARES, N. F. F.; LOPES, C. C. P.; SILVA, W. A.** Desenvolvimento e caracterização de filmes de base celulósica incorporados com aldeído cinâmico. **Brazilian Journal of Food Technology, Campinas, v. 17, n. 1, p. 33-40, jan./mar. 2014**

**LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C.** Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica. **E-papers serviços editoriais, RJ, 2001.**

**LUZ, L. M.; SANTANA, R. M. C.; OLIVEIRA, C.** Viscosidade em polieletrólico catiônico. **22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais Natal – RN, 2016.**

**MADALENO, E., ROSA, D. S., ZAWADZKI, S. F., PEDROZO, T. H., & RAMOS, L. P.** Study of the Use of Plasticizer from Renewable Sources in PVC Compositions. **Polímeros, 19(4), 263-270, 2009.**

**MAGHSOUD, Z.; PAKBAZ, M.; FAMILI, M. H. N.; MADAENI, S. S.** New polyvinyl chloride/thermoplastic polyurethane membranes with potential application in nanofiltration. **Journal of Membrane Science, 2017.**

**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, Chicago, V. 72, n 6, p. C324-C330, 2007.**

**MALLAKPOUR, S.; ABDOLMALEKI, A.; AZIMI, F.** Ultrasonic-assisted biosurface modification of multi-walled carbon nanotubes with thiamine and its influence on the properties of PVC/Tm-MWCNTs nanocomposite Films. **Ultrasonics Sonochemistry**, 2017.

**MALISKA, A. M.** Efeito da concentração, massa molar e temperatura nas propriedades reológicas de soluções de Dextrans. **Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis – SC, 1988.**

**MARYAM ADILAH, Z. A.; JAMILAH, B.; NUR HANANI, Z. A.** Functional and antioxidant properties of protein-based films incorporated with mango kernel extract for active packaging. **Food Hydrocolloids**, p. 207 - 218, 2018.

**MASTELINI, S. M.** Método automatizado para determinação de cor em carne de frango e normalização de efeitos de luminosidade. **Monografia (Bacharelado em Ciência da Computação) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR, 2015.**

**MATOS, G. D.; PEREIRA FILHO, E. R.; POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z.** Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA imagens. **Revista Analytica**, nº 6, 2003.

**MAZZUCATO, C.** Caracterização do potencial de filmes de pvc dopado com óleo essencial de alecrim para o controle microambiental em embalagens de alimentos. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia) – Universidade Federal da Grande Dourados, Dourado – MS, 2013.**

**MEDEIROS, E. A. A.; STANCIOLA, P. R.; LAMAS, M. L.; SOARES, N. F. F.** Desenvolvimento e avaliação de embalagem ativa incorporada com óleo essencial de alho para conservação de queijo muçarela. **XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Gramado – RS, 2016.**

**MELO, N. R.; SOARES, N. F. F.; ANDRADE, N. J.; LIMA, D. V.; PIRES, A. C. S.**  
Avaliação da eficiência de filme antimicrobiano incorporado com nisina sobre o crescimento de *Staphylococcus sp.* **Alim. Nutr., Araraquara** v.17, n.1, p.91-95, jan./mar. 2006

**MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C.** Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **QUÍMICA NOVA**, 21(4), 1998.

**MONTANARI, R. M.; BARBOSA, L. C. A.; DEMUNER, A. J.; SILVA, C. J.; ANDRADE, N. J.; ISMAIL, F. M. D.; BARBOSA, M. C. A.** Exposure to Anacardiaceae Volatile Oils and Their Constituents Induces Lipid Peroxidation within Food-Borne Bacteria Cells. **Molecules**, 17, P. 9728-9740, 2012.

**MONTES, S. S; SANTANA, L. G. N.; CRUZ, R. S.** Óleos essenciais em embalagens para alimentos – revisão de literatura de 2000 a 2012. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v.5, n. 1/2, 2013.

**MORADI, M.; TAJIK, H.; ROHANI, S. M. R.; OROMIEHIE, A. R.; MALEKINEJAD, H.; ALIAKBARLU, J.; HADIAN, M.** Characterization of antioxidant chitosan film incorporated with Zataria multiflora Boiss essential oil and grape seed extract. **LWT - Food Science and Technology**, P. 477-484, 2012.

**MOURA, L. E.** Desenvolvimento de filmes bioativos de polietileno de baixa densidade e eficácia antioxidante e antimicrobiana como embalagem de produtos lácteos. **Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) – Universidade Federal da Bahia – UFBA, Salvador – BA**, 2013.

**NEIRO, E. S.; NANNI, M. R.; ROMAGNOLI, F.; CAMPOS, R. M.; CEZAR, E.; CHICATI, M. L.; OLIVEIRA, R. B.** Análise de cor de para discriminação de seis variedades de cana-de-açúcar em quatro épocas de colheita no ano. **Foz do Iguaçu –PR**, 2013.

**NEVES, I. A.; MORAES, M. M.; NEVES, R.C. S.; BOTELHO, P. S.; CÂMARA, C. A. G.** Composição química e ação fumigante do óleo essencial das folhas de *Caryophyllus aromaticus* L. (Cravo-da-Índia). **33<sup>a</sup> Sociedade Brasileira de Química, 2010.**

**NISAR, T.; WANG, Z. C.; YANG, X.; TIAN, Y.** Characterization of citrus pectin films integrated with clove bud essential oil: Physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties. **International Journal of Biological Macromolecules, 2017.**

**NUÑEZ, L.; AQUINO, M. D.** MICROBICIDE ACTIVITY OF CLOVE ESSENTIAL OIL (*Eugenia caryophyllata*). **Brazilian Journal of Microbiology: 1255-1260, 2012.**

**OLANIRAN, A.O.; NAICKER, K.; PILLAY, P.** Toxigenic *Escherichia coli* and *Vibrio cholerae*: Classification, pathogenesis and virulence determinants. **Biotechnology and Molecular Biology Review, v. 6, n.4, p. 94-100, 2011.**

**OLIVEIRA, M. S.; COSTA, W. A.; PEREIRA, D. S.; BOTELHO, J. R. S.; MENEZES, T. O. A.; ANDRADE, E. H. A.; SILVA, S. H. M.; SOUSA FILHO, A. P. S.; CARVALHO JUNIOR, R. N.** Chemical Composition and Phytotoxic Activity of Clove (*Syzygium aromaticum*) Essential Oil Obtained with Supercritical CO<sub>2</sub>. **The journal of Supercritical Fluids, 2016.**

**OSTROSKY, E. A.; MIZUMOTO, M. K.; LIMA, M. E. L.; KANEKO, S. O . N.; FREITAS, B. R.** Métodos para avaliação da atividade antimicrobiana e determinação da concentração mínima inibitória (CMI) de plantas medicinais. **Brazilian Journal of Pharmacognosy, V. 18, n. 2, p. 301 – 307, 2008.**

**PARREIRA, T. F.** Utilização de métodos quimiométricos em dados de natureza multivariada. **Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2003.**

**PEREIRA, A. F. C.** Determinação simultânea de acidez, índice de refração e viscosidade em óleos vegetais usando espectrometria NIR, calibração multivariada e seleção de variáveis. **Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2007.**

**PILETTI, R.; BUGIERECK, A. M.; PEREIRA, A. T.; GUSSATI, E.; DAL MAGRO, J.; MELLO, J. M. M.; DALCANTON, F.; TERNUS, R. Z.; SOARES, C.; RIELLA, H. G.; FIORI, M. A.** Microencapsulation of eugenol molecules by  $\beta$ -cyclodextrine as a thermal protection method of antibacterial action. **Materials Science and Engineering C, 2017.**

**PINO, E. S.; GIOVEDI, C.** Radiação ionizante e suas aplicações na indústria. **Revista Unilus Ensino e Pesquisa, 2005.**

**PIRES, M., PETZHOLD, C. L., SANTOS, R. V., PERÃO, L., & CHIES, A. P.** Effect of Antimicrobial Compound Migration on Final Properties of Polyethylene Based Film. **Polímeros, 24(2), 237-242, 2014.**

**PONTES, M. J. C.** Algoritmo das projeções sucessivas para seleção de variáveis espectrais em problemas de classificação. **Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2009.**

**PORTE, A.; GODOY, R. L. O.** Alecrim (*Rosmarinus Officinalis L.*): Propriedades Antimicrobiana e Química do Óleo Essencial. **Boletim CEPPA, v. 19, n. 2, p. 193-210, 2001.**

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

**PROBST, I. S.** Atividade antibacteriana de óleos essenciais e avaliação de potencial sinérgico. **Dissertação (Mestrado em Biologia Geral e Aplicada) – Universidade Estadual Paulista – UNESP, Botucatu – SP, 2012.**

**RABELLO, M.** Aditivação de Polímeros. **Artliber Editora, São Paulo, 2000.**

**RABELO, W. F.** Caracterização química, toxicidade e avaliação da atividade antibacteriana do óleo essencial do cravo da índia (*Syzygium aromaticum*). **São Luís – MA, 2010.**

**RAMESH, S.; LEEN, K. H.; KUMUTHA, K.; AROF, A. K.** FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes. **Spectrochimica acta, 2007.**

**RAMESH, S.; LIEW, C. W.** Dielectric and FTIR studies on blending of [xPMMA-(1-x)PVC] with LiTFSI. **Measuremente, 2013.**

**REALINI, C. E.; MARCOS, B.** Active and intelligent packaging systems for a modern society. **Meat Science, 98(3), 404–419, 2014.**

**REGO, T. C. E. D.** Avaliação de um método de cromatografia em fase gasosa – HEAD SPACE e estudo da estabilidade do etanol em amostras de sangue. **Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal – RN, 2008.**

**ROCHA, C. A.; SILVA, E. F.; SOUZA, R. C. C.** POLÍMERO DE ENTRETENIMENTO: UMA MACROMOLÉCULA BIODEGRADÁVEL. **Lins – SP, 2013.**

**RODOLFO JÚNIOR. A.; NUNES, L. R.; ORMANJI,. W.** Tecnologia do PVC. **São Paulo: Pro Editores / Braskem, 2002. 2<sup>a</sup> edição revista ampliada, 2006.**

**RODOLFO JÚNIOR, A.; MEI, L. H. I.** Mecanismos de Degradação e Estabilização Térmica do PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 17, 2007.**

**ROJAS-GRAÜ, M. A.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; OLSEN, C.; FRIEDMAN, M.; HENIKA, P. R.; MARTÍN-BELLOSO, O.; PAN, Z.; MCHUGH, T. H.** Effects of plant essential oils and oil compounds on mechanical, barrier and antimicrobial

properties of alginate-apple puree edible films. **Journal of Food Engineering, Essex, V. 81, p. 634-641, 2007.**

**ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A.** Chemical analysis, modern instrumentation methods and techniques. **Editora: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.**

**RODRIGUES FILHO, M. G.** Cardanol e eugenol modificados – uso como antioxidantes no controle do processo oxidativo do biodiesel etílico de algodão. **Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa – PB, 2010.**

**SANTOS, A. L.** Preparação e caracterização de uma mistura eutética baseada em um derivado de óleo essencial extraído do *Syzygium aromaticum* L. **Tese (Doutorado em Ciências) Universidade de São Paulo – USP, São Carlos – SP, 2010.**

**SANTOS, J. C.; CARVALHO FILHO, C. D.; BARROS, T. F.; GUIMARÃES, A. G.** Atividade antimicrobiana in vitro dos óleos essenciais de orégano, alho, cravo e limão sobre bactérias patogênicas isoladas de vongole. **Semina: Ciências Agrárias, Londrina, v. 32, n. 4, p. 1557-1564, out./dez. 2011**

**SANTOS, R. M.** Estudo da estabilidade de filmes de Poli (Cloreto de Vinila) aditivado com quitosana. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Recife – PE, 2015.**

**SCHERER, R.; WAGNER, R.; DUARTE, M.C.T.; GODOY, H.T.** Composição e atividades antioxidante e antimicrobiana dos óleos essenciais de cravo-da-índia, citronela e palmarosa. **Rev. Bras. Pl. Med., Botucatu, v.11, n.4, p.442-449, 2009.**

**SENA, M. M.; POPPI, R. J.** Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. **Química Nova, 23(4), 2000.**

**SEYDIM, A. C.; SARIKUS, G.** Antimicrobial activity of whey protein based edible films incorporated with orégano, Rosemary and garlic essential oils. **Food Research International, Barking.** V.39, p. 639-644, 2006.

**SHACKELFORD, JAMES F.** Ciência dos Materiais. Pearson Prentice Hall, 6<sup>a</sup> edição, 2008.

**SIDDIQUE, A. B., RAHMAN, S. M. M., & HOSSAIN, M. A.** Chemical composition of essential oil by different extraction methods and fatty acid analysis of the leaves of Stevia Rebaudiana Bertoni. **Arabian Journal of Chemistry, 9(2), 1185–1189,** 2012.

**SILVA, A. C. G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; VIEIRA, J. G.; RODRIGUES FILHO, G; RIBEIRO, S. D.** Reciclagem do policloreto de vinila (PVC) através da modificação química, visando à aplicação em processos de separação. **52º Congresso Brasileiro de Química, Recife – PE, 2012.**

**SILVA, T. H., DE OLIVEIRA, J. E., MEDEIROS, E. S.** Obtenção de micro e nanofibras de PVC pela técnica de Fiação por Sopro em Solução. **Polímeros, 25(2), 229-235, 2015.**

**SILVA, L. A.; ALMEIDA, T. M. B.; TEIXEIRA, R. V.; ARAÚJO, E. S.; AQUINO, K. A. S.** Study of Coffee Grounds Oil Action in PVC Matrix Exposed to Gamma Radiation: Comparison of Systems in Film and Specimen Forms. **Materials Research, 2016.**

**SILVA, I. D. L.** Desenvolvimento de filme ativo antimicrobiano de PHB/PEG incorporado com óleo essencial de *Eugenia caryophyllata*. **Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Recife – PE, 2017.**

**SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.** Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. **Editora LTC, 7<sup>a</sup> edição, 2007.**

**SILVESTRI, J. D. F.; PAROUL, N.; CZYEWNSKI, E.; LERIN, L.; ROTAVA, I.; CANSIAN, R. L.; MOSSI, A.; TONIAZZO, G.; OLIVEIRA, D.; TREICHEL, H.** Perfil da composição química e atividades antibacteriana e antioxidante do óleo essencial do cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllata Thunb.*) **Rev. Ceres, Viçosa, v. 57, n.5, p. 589-594, set/out, 2010.**

**SOARES, N. F. F.; SILVA, P. S.; SILVA, W. A.** Desenvolvimento e avaliação de filme ativo incorporado com óleo essencial de orégano (*origanum vulgare L.*) no crescimento de listeria innocua em queijo minas frescal. **Rev. Inst. Latic. “Cândido Tostes”, Nov/Dez, nº 365, 63: 36-40, 2008.**

**SOARES, N. F. F.; SILVA, W. A.; PIRES, A. C. S.; CAMILLOTO, G. P.; SILVA, P. S.** Novos desenvolvimentos e aplicações em embalagens de alimentos. **Revista Ceres, julho/agosto, 2009.**

**SOLOMONS, T. W. FRYHLE, C. B.** Química orgânica. **8<sup>a</sup> Edição, volume 1.** Editora LTC, 2005.

**STEFFENS, A. H.** Estudo da composição química dos óleos essenciais obtidos por destilação por arraste a vapor em escala laboratorial e industrial. **Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS, Porto Alegre – RS, 2010.**

**SU CHA, D.; CHINNAN, M. S.; CHOI, J. H.; PARK, H. J.** Antimicrobial films based on Na-alginate and K-carrageenan. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol., 35, 715–719, 2002.**

**SUNG, S.-Y., SIN, L. T., TEE, T. T., BEE, S.-T., RAHMAT, A. R., RAHMAN, W. A. W. A., Tan, A.-C., & VIKHRAMAN, M.** Antimicrobial agents for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology, 33(2), 110-123, 2013.**

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

**TERENCE, M. C.** Efeito da radiação gama no policarbonato nacional Durolon® FN2200. **Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisa Energética e Nucleares – IPEN, São Paulo – SP, 1996.**

**TRANCOSO, M. D.** Projeto Óleos Essenciais: extração, importância e aplicações no cotidiano. **Revista Práxis, 2013.**

**UGALDE, M. L.** Biofilmes ativos com incorporação de óleos essenciais. **Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Regional Integrada – URI, Erechim – RS, 2014.**

**VALDERRAMA, L.; PAIVA, V. B.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P.** Proposta experimental didática para o ensino de análise de componentes principais. **Química Nova, Vol. 39, Nº 2, 245-249, 2016.**

**VASCONCELOS, F. V. C.** Uso da região espectral de sobretons para determinação do teor de biodiesel e classificação de misturas diesel/biodiesel adulteradas com óleo vegetal. **Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2011.**

**VILLANUEVA, M. E.; GONZÁLEZ, J. A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; TEVES, S.; COPELLO, G. J.** Antimicrobial surface functionalization of PVC by a guanidine based antimicrobialpolymer. **Materials Science and Engineering C, 2016.**

**VINHAS, G. M.; SOUTO-MAIOR, R. M.; LAPA, C. M.; ALMEIDA, Y. M. B.** Degradation Studies on Plasticized PVC Films Submitted to Gamma Radiation. **Materials Research. Vol. 6, No. 4, 2003.**

**VINHAS, G. M.** Estabilidade à radiação gama do Poli (cloreto de vinila) aditivado e do Poli (cloreto de vinila) modificado. **Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, 2004.**

**YAMASHITA, F.; NAKAGAWA, A.; VEIGA, G. F.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.** Embalagem Ativa para Frutos de Acerola. **Brazilian Journal of food technology, V. 9, nº 2, p. 95 – 100, 2006.**

**YAO, Z.; MA, X.** A new approach to transforming PVC waste into energy via combined hydrothermal carbonization and fast pyrolysis. **Energy, 2017.**

**WINTER, C.** Caracterização de filmes poliméricos utilizados em acabamento de couros. **Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRS, Porto Alegre – RS, 2014.**

**WENDT, S. C.** Análise da mudança de cor em concretos submetidos a altas temperaturas como indicativo de temperaturas alcançadas e da degradação térmica. **Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRS, Porto Alegre – RS, 2006.**

**ZAIONCZ, S.** Estudo do efeito de plastificação interna do PVC quimicamente modificado. **Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba – PR, 2004.**

**XU, R. R.; SONG, L. X.; TENG, Y.; XIA, J.** Ferrous chloride-induced modification on thermal properties of polyvinyl chloride. **Thermochimica Acta 565, 205–210, 2013.**

**ZEHETMEYER, G.** Desenvolvimento e caracterização de embalagens ativas compostas de PBAT com incorporação de nisina. **Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRS, Porto Alegre – RS, 2016.**

**ZHANG, H.; HORTAL, M.; JORDÁ-BENEYTO, M.; ROSA, E.; LARA-LLEDO, M.; LORENTE, I.** ZnO-PLA nanocomposite coated paper for antimicrobial packaging application. **LWT - Food Science and Technology**, 2016.

**ZHU, S., ZHANG, Y.; ZHANG Y.; ZHANG, C.** Effect of CaCO<sub>3</sub>/LiCO<sub>3</sub> on the HCl generation of PVC during combustion. **Polymer Testing** 22, p. 539–543, 2003.

## ANEXO

