



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO TECNOLÓGICO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE
ALIMENTOS

***SCALE-UP DE PRODUÇÃO DE FILME ATIVO DE ACETATO DE
CELULOSE INCORPORADO COM CARVACROL POR
TAPE-CASTING***

Naomi Regina de Jong

Florianópolis

2018

NAOMI REGINA DE JONG

***SCALE-UP DE PRODUÇÃO DE FILME ATIVO DE ACETATO DE CELULOSE
INCORPORADO COM CARVACROL POR TAPE-CASTING***

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

Orientador:
Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar Carciofi

Coorientadora:
Dra. Denise Adamoli Laroque

Florianópolis

2018

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, prof. Dr. Bruno Carciofi e Dra. Denise Laroque, pela oportunidade de poder realizar essa pesquisa, pelo auxílio na tomada de decisões ao longo do trabalho e por todo o aprendizado;

Aos membros da banca, prof. Dra. Cristiane da Costa Bresolin e Dra. Jaqueline de Moraes, pela disponibilidade e contribuição;

À Universidade Federal de Santa Catarina e aos professores do departamento de Engenharia Química e de Alimentos por contribuírem com a minha formação;

À empresa Rhodia Solvay pela oportunidade e financiamento de parte deste projeto.

À todos os colegas do laboratório PROFI que contribuíram neste trabalho; ao Leno, Ricardo e Jaque pelos conhecimentos transmitidos;

Ao técnico da Central de Análises, Leandro, pelo auxílio na realização das análises de ângulo de contato, DSC e viscosidade;

À prof. Dra. Vera Lúcia e ao Laboratório de Físico-Química por possibilitarem a realização de análises de viscosidade;

Ao laboratório POLIMAT, em especial ao membro Idejam, pelas discussões e interpretações de resultados;

Às minhas colegas de TCC, Renata, Helena e Isabela, pela amizade, companheirismo e pelas conversas descontraídas;

Ao Romano, pela revisão do texto e pelo companheirismo;

Aos meus amigos e família, pelo apoio durante todo o trabalho.

RESUMO

Existe uma crescente preocupação com relação ao aumento do consumo de alimentos ultra-processados e, conseqüentemente, do consumo de aditivos alimentares e do uso de embalagens de origem petroquímica. Neste sentido, objetivou-se estudar o *scale-up* da produção de um filme ativo de acetato de celulose, incorporado com carvacrol, sendo que este último é um conservante natural considerado GRAS. A técnica escolhida para o aumento de escala foi o *tape-casting* que permite a produção de filmes a partir de polímeros termoinstáveis sem a necessidade da adição de plastificantes. Uma solução filmogênica foi preparada por meio da dissolução do polímero em solvente que foi espalhado sobre uma placa de suporte com auxílio de uma lâmina controladora de espessura (*doctor blade*) e retirado do suporte após a secagem. As propriedades reológicas de soluções filmogênicas de diferentes concentrações foram avaliadas. Somente a solução filmogênica de concentração de 12,5% apresentou características reológicas adequadas para a produção de filmes sem defeitos. A velocidade limite de espalhamento foi determinada para alturas do *gap* do *doctor blade* variando entre 0,3 a 0,9 mm. Ela foi crescente com o aumento dos valores do *gap*, sendo que foi possível produzir filmes em velocidades de até 12,7 cm/s para o maior valor do *gap*. Cinéticas de secagem, realizadas em baixas temperaturas (21 °C), mostraram que todos os filmes tiveram tempos de secagem menores que 20 min. Ao adicionar o carvacrol à solução filmogênica, o composto permaneceu retido após evaporação do solvente, indicando uma afinidade entre o composto ativo e o polímero. A adição de carvacrol reduziu a permeabilidade ao vapor de água e a temperatura de transição vítrea do polímero, mas não alterou as características visuais e propriedades de superfície dos filmes e teve pouco impacto sobre as propriedades mecânicas.

Palavras-chave: aumento de escala, *tape-casting*, filme antimicrobiano, acetato de celulose, carvacrol

ABSTRACT

There is growing concern about the increase in consumption of ultra-processed foods and consequently the consumption of food additives and the use of petrochemical packaging. In this sense, the objective was to study the scale-up of the production of an active cellulose acetate film, incorporated with carvacrol, the latter being a natural preservative considered GRAS. The technique chosen for the scale-up was the tape-casting that allows the production of films from thermally unstable polymers without the need of the addition of plasticizers. A film-forming solution was prepared by dissolving the polymer in solvent which was spread onto a support with the aid of a thickness controller (doctor blade) and removed from the support after drying. The rheological properties of filmogenic solutions of different concentrations were evaluated. Only the filmogenic solution with 12.5% of cellulose acetate presented suitable rheological characteristics for the production of films without defects. The limit spreading velocity was determined for gaps of the doctor blade ranging from 0.3 to 0.9 mm. The limit velocity was increasing with the increase of the gap, and it was possible to produce films at speeds of up to 12.7 cm/s for the largest gap. Dry kinetics performed at low temperatures (21°C) showed that all films had drying times of less than 20 min. By adding carvacrol to the film-forming solution, the compound remained retained after evaporation of the solvent, indicating an affinity between the active compound and the polymer. The addition of carvacrol reduced the water vapor permeability and glass transition temperature of the polymer, but did not alter the visual characteristics and surface properties of the films and had little impact on the mechanical properties.

Keywords: scale-up, tape-casting, antimicrobial film, cellulose acetate, carvacrol

1	Introdução	19
1.1	Motivação e justificativa	20
1.2	Objetivos	20
1.2.1	Objetivos gerais	20
1.2.2	Objetivos específicos	21
2	Fundamentação teórica	23
2.1	Embalagens antimicrobianas	23
2.2	Carvacrol	24
2.3	Acetato de celulose	26
2.3.1	Síntese	26
2.3.2	Aplicações	28
2.3.3	Biodegradabilidade	29
2.4	Elaboração de filmes ativos à base de acetato de celulose	29
2.4.1	<i> Casting </i>	29
2.4.2	<i> Tape-casting </i>	30
3	Metodologia	33
3.1	Materiais	33
3.2	Formulação	33
3.2.1	Determinação da massa molar de AC	33
3.2.2	Reologia de soluções de AC/acetona	34
3.2.3	Produção dos filmes por <i>tape-casting</i>	34
3.2.4	Avaliação qualitativa	35
3.2.5	Adição de carvacrol	36
3.3	Determinação da velocidade limite de espalhamento	36
3.4	Cinéticas de secagem	36
3.5	Caracterização dos filmes	37
3.5.1	Espessura dos filmes	37
3.5.2	Opacidade	37
3.5.3	Determinação da energia superficial dos filmes	37
3.5.4	Propriedades mecânicas	38

3.5.5	Propriedades de barreira	38
3.5.6	Retenção de carvacrol após a produção do filme	38
3.5.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	39
3.5.8	Análise térmica - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	39
3.6	Análise estatística	39
4	Resultados e discussão	41
4.1	Formulação	41
4.1.1	Determinação da massa molar de AC	41
4.1.2	Propriedades reológicas das soluções de AC/acetona	42
4.1.3	Seleção da concentração de AC	43
4.2	Determinação da velocidade limite de espalhamento	45
4.3	Cinética de secagem dos filmes	46
4.4	Caracterização	48
4.4.1	Espessura e opacidade dos filmes	48
4.4.2	Determinação da energia superficial dos filmes	49
4.4.3	Propriedades mecânicas	50
4.4.4	Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	51
4.4.5	Retenção de carvacrol após produção do filme	52
4.4.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	52
4.4.7	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	53
5	Conclusão	57
6	Referências bibliográficas	59
7	Anexos	67

Lista de Figuras

2.1	Estrutura molecular do carvacrol.	25
2.2	Estrutura da celulose.	26
2.3	Estrutura molecular do acetato de celulose em que R representa o grupo acetila	27
2.4	Fluxograma de produção de AC pelo processo de ácido acético a partir da polpa de madeira	27
2.5	Esquema da produção de filmes pela técnica de <i>casting</i> : dissolução do polímero (a), adição da solução ao molde (b), evaporação do solvente (c) e retirada do filme do molde (d)	30
2.6	Esquema do processo de <i>tape-casting</i>	30
3.1	Equipamento de <i>tape-casting</i>	35
3.2	Preparo das amostras para realização das análises de propriedades mecânicas	38
4.1	Viscosidade reduzida em função da concentração de AC. Pontos representam os dados experimentais e a linha contínua a regressão linear.	41
4.2	Defeitos encontrados em filme produzido com solução de acetato de celulose 10%	44
4.3	Filme produzido com solução filmogênica na concentração de 10% de AC . .	44
4.4	Filme produzido com solução filmogênica na concentração de 15% de AC . .	45
4.5	Filme produzido com solução de acetato de celulose 12,5%	45
4.6	Espessuras dos filmes resultantes em função da altura do <i>doctor blade</i> e da velocidade de espalhamento	46
4.7	Curvas de secagem adimensionais dos filmes com (CC) e sem (SC) carvacrol, produzidos em alturas do <i>doctor blade</i> de 0,3 a 0,9 mm, nas velocidades limites de espalhamento	47
4.8	Imagens dos filmes de acetato de celulose com e sem carvacrol	49
4.9	Imagens por MEV das superfícies dos filmes com (CC) e sem (SC) carvacrol produzidos com <i>gap</i> de 0,5 mm	52
4.10	Imagens por MEV das fraturas dos filmes com (CC) e sem (SC) carvacrol . . .	53
4.11	Termogramas de DSC da 1ª varredura dos filmes com (CC) e sem (SC) carvacrol	54
4.12	Termogramas de DSC da 2ª varredura dos filmes com (CC) e sem (SC) carvacrol	56

Lista de Tabelas

2.1	Concentração Inibitória Mínima (CIM) do carvacrol, avaliada pelo método de diluição em caldo.	25
2.2	Características físico-químicas do carvacrol, a 25 °C.	25
2.3	Solubilidade (+ solúvel, +/- parcialmente solúvel, - insolúvel) de AC de diferentes graus de substituição em diferentes solventes em função da temperatura	28
3.1	Níveis de velocidade do equipamento de <i>tape-casting</i>	35
4.1	Viscosidade média, densidade média e parâmetros da lei de Newton de viscosidade calculados para as diferentes concentrações de AC, à temperatura ambiente (25 °C)	42
4.2	Viscosidade da solução de 12,5% com 10% de carvacrol	43
4.3	Avaliação qualitativa dos filmes produzidos a partir de soluções de diferentes concentrações de AC (10%, 12,5% e 15%) para seleção da solução filmogênica	44
4.4	Velocidades limites determinadas para alturas do <i>doctor blade</i> de 0,3 a 0,9 mm	46
4.5	Parâmetros de ajuste da lei de Newton às curvas adimensionais de secagem .	48
4.6	Média e desvio padrão da espessura e opacidade de filmes com (CC) e sem (SC) carvacrol, produzidos em alturas de <i>doctor blade</i> de 0,3 a 0,9 mm, nos limites de velocidade	48
4.7	Ângulo de contato (°) com a água, formamida e di-iodometano avaliadas para filmes com (CC) e sem carvacrol (SC), produzidos com alturas de <i>doctor blade</i> de 0,3 a 0,9 mm, nos limites de velocidade	49
4.8	Componente polar, componente dispersivo e energia superficial (mJ/m^2) dos filmes com (CC) e sem (SC) carvacrol.	50
4.9	Resultados das avaliações de propriedades mecânicas dos filmes com (CC) e sem (SC) carvacrol, produzidos em alturas do <i>doctor blade</i> de 0,3 a 0,9 mm, nos limites de velocidade	51
4.10	Permeabilidade ao vapor de água (PVA) para filmes com (CC) e sem carvacrol (SC), produzidos em níveis de abertura do <i>doctor blade</i> de 0,3 a 0,9 mm, nos limites de velocidade	51
4.11	Média da concentração de carvacrol após obtenção dos filmes	52

4.12	Entalpia de volatilização (ΔH_v), temperatura de volatilização (T_v), entalpia de fusão (ΔH_f), temperatura de fusão (T_f) e temperatura de transição vítrea (T_g) de filmes com (CC) e sem (SC) carvacrol	54
7.1	Avaliação qualitativa de filmes produzidos em diferentes concentrações de AC e água na solução filmogênica ([AC],%), condições de alturas de <i>gap</i> do <i>doctor blade</i> (hDB, mm), velocidade de espalhamento (v , cm/s), temperatura da placa (T , °C), nível da solução no reservatório (Hres, cm) e condições de secagem	68
7.2	Avaliação qualitativa dos filmes de AC produzidos em níveis de <i>gap</i> do <i>doctor balde</i> entre 0,3 e 0,9 mm e velocidades de espalhamento variando entre 0,6 e 12,7 cm/s	69

Lista de siglas e abreviaturas

AC - Acetato de celulose

CA - Carvacrol

DB - *Doctor Blade*

EFSA - *European Food Safety Authority*

FDA - *Food and Drug Administration*

GRAS - *Generally Recognized As Safe*

GS - Grau de substituição

OE - Óleos essenciais

SF - Solução Filmogênica

O padrão mundial de consumo de alimentos mudou radicalmente nos últimos anos. Alimentos tradicionais como arroz e feijão, são cada vez mais substituídos por alimentos processados (MONTEIRO et al., 2011; World Packaging Organisation, 2008). Com isso, aumenta o consumo de conservantes alimentares. Esses aditivos são cuidadosamente regulamentados por agências como a Comissão Europeia (CE), a *Food and Drug Administration* (FDA), e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). No entanto, diversos aditivos alimentares são associados a efeitos adversos à saúde humana (PÔLONIO e PERES, 2009; FALEIRO, 2011).

O aumento do consumo de alimentos processados também tem impacto ambiental: polímeros sintéticos são tradicionalmente usados para embalagens de alimentos, devido às boas propriedades mecânicas, baixo custo, baixa permeabilidade ao vapor de água e alta compatibilidade com diversos alimentos (ASSIS et al., 2017). Um aumento no consumo de alimentos processados, e conseqüentemente no uso de plásticos de origem petroquímica, pode acarretar num acúmulo desses materiais não degradáveis. Em vista disso, existe uma necessidade de produzir embalagens com menor impacto ambiental.

Neste contexto, o mercado e a academia vêm investigando cada vez mais a utilização de conservantes naturais - tais como óleos essenciais, e embalagens fabricadas com base em polímeros sustentáveis (MORAES et al., 2015; MARIE et al., 2017; VAN DEN BROEK et al., 2015; CERQUEIRA et al., 2010; BURT, 2004). Por se tratar de um sistema plástico que incorpora compostos antimicrobianos, estudos relacionados à filmes ativos vêm ganhando destaque (LAROQUE, 2018; PÉREZ-PÉREZ et al., 2006; MORENO et al., 2017; KREPKER et al., 2017; MILOVANOVIC et al., 2016; HOMEZ-JARA et al., 2018; CRIZEL et al., 2017; CÓRDOBA e SOBRAI, 2017).

Neste sentido, o Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI) do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) propõe uma linha de pesquisa voltada ao desenvolvimento de filmes ativos à base de polímeros biodegradáveis incorporados com compostos antimicrobianos naturais. Esta combinação de compostos se enquadra na situação atual da indústria de alimentos. Dentre os compostos de interesse, destaca-se a utilização do carvacrol, principal componente do óleo essencial de orégano, que é um composto natural com alta atividade antibacteri-

ana; e o acetato de celulose, que é um polímero renovável cujo filme tem características que possibilitam a lenta liberação de compostos ativos na superfície dos alimentos (LAROQUE, 2018).

O AC é um polímero que se degrada antes que possa ser fundido (BAO, 2015), o que faz com que métodos alternativos de produção de filmes plásticos, como o *tape-casting*, sejam interessantes para o processamento deste polímero. O *tape-casting* já é empregado industrialmente, na produção de cerâmicas, metais, vidros e membranas (JABBARI et al., 2016; BULATOVA et al., 2014; NISHIHORA et al., 2018). Essa técnica também demonstrou ser interessante para o aumento de escala da produção de filmes biodegradáveis (MORAES, 2013). A técnica de *tape-casting* consiste em espalhar uma suspensão sobre um material de suporte, com controle da espessura por meio de uma lâmina ajustável. A secagem dos filmes pode ser feita no mesmo material de suporte, sob condições controladas. Deseja-se avaliar no presente trabalho se o *tape-casting* é um método adequado para o aumento de escala da produção de filmes de acetato de celulose incorporados com carvacrol.

1.1 Motivação e justificativa

Embalagens ativas fazem parte de uma tecnologia emergente que vem se destacando por suas propriedades que possibilitam a incorporação de compostos ativos naturais, tais como óleos essenciais, em filmes poliméricos. Atualmente, diversos compostos vêm sendo investigados com o objetivo de serem incorporados nesses filmes, como é o caso do carvacrol devido à sua alta atividade antimicrobiana contra diversos microrganismos (BEN ARFA et al., 2006).

Além disso, tem-se investigado o emprego de polímeros biodegradáveis de fontes renováveis. A celulose é o polímero natural mais abundante na natureza, e a partir dela, materiais fibrosos e filmes podem ser sintetizados (HABIB et al., 2010; CANDIDO et al., 2017). Dentre os derivados de celulose mais empregados na indústria, está o acetato de celulose. Ele é muito usado na área de membranas, na produção de sistemas de separação de misturas (PANDELE et al., 2018). O acetato de celulose já é usado na produção de embalagens de alimentos e atualmente investiga-se sua utilização na produção de embalagens ativas (LAROQUE, 2018; MILOVANOVIC et al., 2016).

Um trabalho recente do grupo de pesquisas do PROFI/UFSC avaliou a incorporação do carvacrol em filmes de AC em escala laboratorial. Em soluções com concentração de 5% de AC (5g de AC/100 mL de acetona) contendo até 10% de carvacrol (10 mg de carvacrol/g de AC) foi possível produzir filmes transparentes, uniformes, com características visuais e mecânicas adequadas para o uso em embalagens de alimentos. Eles também apresentaram atividade antimicrobiana contra bactérias deteriorantes de produtos cárneos (LAROQUE, 2018). Com base neste trabalho, propõe-se o aumento de escala para a produção destes filmes por meio da técnica de *tape-casting*.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivos gerais

O principal objetivo deste trabalho é o estudo do *scale-up* de produção por *tape-casting* de filmes ativos de acetato de celulose incorporados com carvacrol com características compatíveis com aplicações em embalagens de alimentos.

1.2.2 Objetivos específicos

São objetivos específicos deste trabalho:

- Definir a composição da solução filmogênica de acetato de celulose com características reológicas compatíveis com o uso da técnica de *tape-casting*;
- Determinar as condições de produção e secagem que permitam a produção de filmes com características visuais, mecânicas e de barreira interessantes para aplicação em embalagens de alimentos;
- Avaliar o efeito da adição de carvacrol sobre o espalhamento da solução filmogênica e nas características dos filmes de AC;

Este capítulo introduz brevemente os conceitos fundamentais para a compreensão do trabalho e de seus requisitos. Os tópicos abordados incluem embalagens ativas antimicrobianas; uma apresentação do composto carvacrol e suas propriedades antimicrobianas; uma apresentação das propriedades e aplicações do acetato de celulose; técnicas plausíveis para a produção de filmes de acetato de celulose e as variáveis que influenciam as características do filme.

2.1 Embalagens antimicrobianas

Embalagens ativas são definidas como sistemas que absorvem compostos do alimento embalado ou liberam compostos no produto, com o objetivo de aumentar sua vida útil (CE, N° 450/2009, 29/05/2009). Diferentes tipos de compostos ativos podem ser incorporados em embalagens de alimentos. Exemplos são os absorvedoras de umidade, controladores do nível de etileno, embalagens incorporadas com enzimas, aditivos antioxidantes e antimicrobianos. Neste trabalho, o foco será dado à produção de filmes ativos antimicrobianos.

Atualmente, compostos ativos são incorporados diretamente ao produto, entretanto, a interação entre esses aditivos e a matriz alimentícia pode reduzir a eficácia do composto (CASTILLO et al., 2017). Além disso, a aplicação direta de agentes ativos, misturados ao produto, pode prejudicar o produto sensorial e nutricionalmente, devido à necessidade de aplicação de grandes concentrações (WENG e HOTCHKISS, 1993). Como alternativa, pesquisadores propõem o emprego de embalagens ativas antimicrobianas, em que o composto ativo é reabastecido continuamente, prolongando a proteção do alimento (LAROQUE, 2018; MILOVANOVIC et al, 2016). Devido à manipulação e ao processamento dos alimentos, sabe-se que a maior concentração de microrganismos deteriorantes se encontra em sua superfície (PÉREZ-PÉREZ et al., 2006). Desta forma, filmes ativos que permitem a liberação contínua do composto antimicrobiano na superfície do produto são uma opção eficaz para a conservação de alimentos (CARDOSO et al., 2017).

Dentre os materiais mais estudados para essa aplicação, os polímeros biodegradáveis se destacam por serem produzidos a partir de materiais sustentáveis. A celulose, seus derivados, a quitosana, a pectina, a gelatina, o poly(butylene adipate-co-terephthalate) e amidos

são exemplos de materiais sustentáveis usados como matrizes carreadoras de compostos ativos (LAROQUE, 2018, VAN DEN BROEK et al., 2015, CRIZEL et al., 2017, NISARA et al., 2017, ETXABIDE et al., 2017, CARDOSO et al., 2017, MORAES et al., 2015). Um dos principais pontos negativos destes materiais são suas características visuais, mecânicas e de barreira, que são inferiores em relação às de plásticos de origem petroquímica. Entretanto, elas podem ser melhoradas através da mistura de diferentes compostos (MORENO et al., 2015; CÓRDOBA et al., 2017).

Os compostos ativos podem ser incorporados de diversas maneiras ao filme. De maneira geral, compostos ativos termossensíveis podem ser incorporados por impregnação supercrítica em filmes pré-formados (MEDEIROS, 2017), ou por dissolução em solução filmogênica (LAROQUE, 2018). Diversos compostos antimicrobianos podem ser incorporados em filmes plásticos. Os óleos essenciais (OE) e seus componentes se destacam entre as substâncias que vêm sendo investigados para aplicação em filmes ativos (LAROQUE, 2018; MILOVANOVIC et al., 2016).

A atividade antimicrobiana de qualquer composto, incluindo óleos essenciais e seus componentes, pode variar quando ele interage com o alimento, em função da atividade de água, pH, presença de gorduras, proteínas e enzimas (BURT, 2004). Para se obter o mesmo efeito, maiores concentrações do composto são exigidas *in vivo* do que *in vitro* (BURT, 2004; FIROUZI, 2007; WENG e HOTCHKISS, 1993). Por outro lado, altas concentrações de OE podem resultar em características sensoriais indesejadas (FIROUZI, 2007). A incorporação do OE ou do componente de OE em um filme polimérico pode reduzir o efeito sensorial indesejado, devido à utilização de menores concentrações do composto ativo e à liberação gradual do mesmo.

Outra possível solução, é a combinação de diferentes compostos para obtenção de um efeito sinérgico. Essa técnica já foi comprovada para diferentes combinações de compostos ativos e permite a redução de sua quantidade. Isso se dá, pois o poder ativo da combinação é aumentado em relação à ação de um único componente (KREPKER et al., 2017). No entanto, esse efeito não vem sendo observado comparando-se o OE de orégano (constituído por carvacrol, timol, p-cimeno, entre outros) e seu principal componente (RODRIGUES et al., 2017; GAUR et al., 2018).

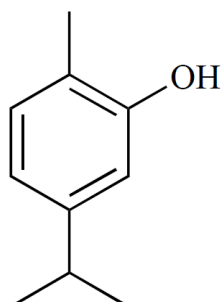
Além disso, a utilização de um OE possui como desvantagem a variação de sua composição em função de fatores como época de colheita, origem geográfica e extração de diferentes partes da planta (MACHADO; BORGES; BRUNO, 2011). Neste sentido, a utilização dos compostos isolados de um OE se demonstra uma opção interessante.

2.2 Carvacrol

O carvacrol, cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 2.1, é o componente majoritário do OE de orégano. Ele é considerado um composto antimicrobiano bastante eficaz, por possuir atividade contra vários microrganismos (BURT et al., 2004). A Tabela 2.1 apresenta a concentração inibitória mínima do carvacrol contra os microrganismos *Pseudomonas fluorescens*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Lactobacillus plantarum* e *Saccharomyces cerevisiae* (BEN ARFA et al., 2006).

O carvacrol é considerado GRAS (*Generally Recognized As Safe*) pela FDA (*Food and Drug Administration*). Além disso, a adição de carvacrol em alimentos é autorizada pela EFSA (*European Food Safety Authority*), sem restrições (EFSA, 2012).

Figura 2.1: Estrutura molecular do carvacrol.



Fonte: Baser (2008)

Tabela 2.1: Concentração Inibitória Mínima (CIM) do carvacrol, avaliada pelo método de diluição em caldo.

Microrganismo	CIM (g/L)
<i>P. fluorescens</i>	1
<i>E. coli</i>	0,25
<i>S. aureus</i>	0,25
<i>B. subtilis</i>	0,25
<i>L. plantarum</i>	>3
<i>S. cerevisiae</i>	0,25

Fonte : Ben Arfa et al., 2006

As características físico-químicas do carvacrol em temperatura ambiente são apresentadas na Tabela 2.2. O carvacrol é volátil, o que o torna eficaz, não somente quando aplicado diretamente à superfície do produto, mas também tem ação antimicrobiana no *headspace* se incorporado na embalagem de um produto (KREPKER et al, 2017). Por outro lado, a incorporação de carvacrol em filmes produzidos por processos que exigem altas temperaturas, como a extrusão, apresenta problemas devido à sua volatilidade, sensibilidade térmica, e oxidação na presença de luz, umidade, oxigênio e altas temperaturas (TUREK e STINTZING, 2013; CHEW et al., 2016).

Tabela 2.2: Características físico-químicas do carvacrol, a 25 °C.

Característica	
Massa molar (g/mol)	150,22
Pressão de vapor (Pa)	6,4
Coefficiente de partição (logP)(octanol/água)	3,52
Solubilidade em água (g/L)	0,11
Ponto de ebulição (°C)	238

Fonte : Ben Arfa et al., 2006

2.3 Acetato de celulose

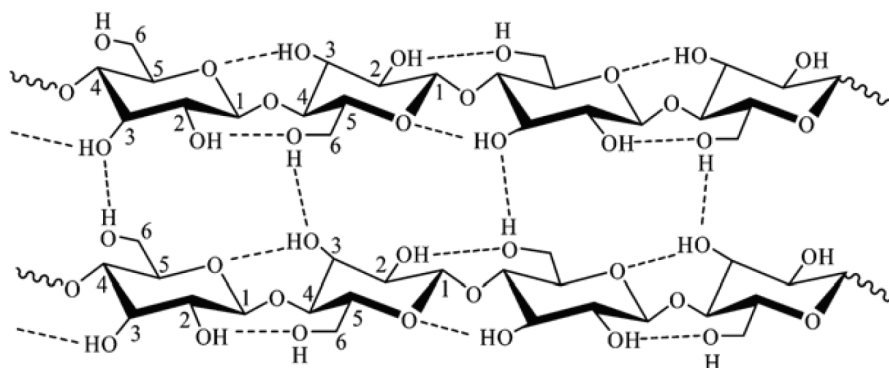
O acetato de celulose (AC) vem sendo amplamente investigado, devido a uma crescente procura por materiais renováveis para produção de embalagens plásticas (LAROQUE, 2018; BAO, 2015; CANDIDO et al., 2017; CERQUEIRA et al., 2010; CRUZ et al., 2017).

2.3.1 Síntese

O AC é produzido a partir da celulose, que é o polímero natural mais abundante na natureza. As principais fontes de celulose são a polpa de madeira e o algodão (BAO, 2015). A celulose também pode ser obtida a partir de resíduos industriais, como bagaço de cana de açúcar, palha de feijão e semente de manga (CERQUEIRA et al., 2010; BRUM et al., 2012; CRUZ et al., 2011). Celulose obtida de diferentes fontes possuem diferentes propriedades físico-químicas, sendo a solubilidade do polímero influenciada por esse fator, o que afeta por consequência a derivação e produção de filmes (BRUM et al., 2012).

A celulose é um biopolímero composto por unidades de anidroglicose, conforme apresentado na Figura 2.2. Suas unidades possuem três grupos hidroxila. Os derivados da celulose são produzidos a partir da substituição desses grupos. O número de substituições depende das condições reacionais e o valor médio de substituições é chamado de grau de substituição (GS), que pode variar de 0 (celulose) a 3 (substituição total dos grupos hidroxila)(BAO, 2015).

Figura 2.2: Estrutura da celulose.



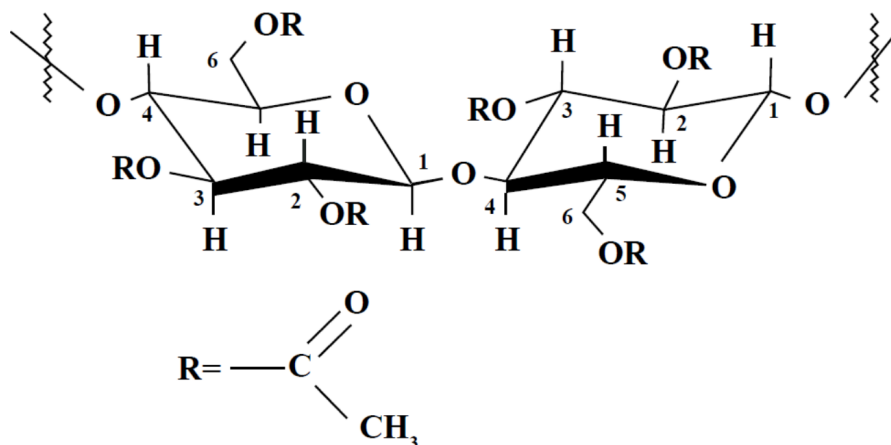
Fonte: Bao, 2015

O AC (Figura 2.3) é sintetizado a partir da esterificação da celulose, em que grupos acetil substituem grupos hidroxila. O principal processo para obtenção de AC utiliza a celulose, o ácido acético e o anidrido acético como reagentes e ácido sulfúrico como catalisador da reação (RIBEIRO et al. 2014; BAO, 2015). O fluxograma de produção de AC a partir da polpa de madeira através deste processo é apresentado na Figura 2.4.

Duas grandes etapas estão envolvidas nesse processo: acetilação da celulose e hidrólise. Antes da acetilação, a polpa de madeira deve passar por um pré-tratamento, que consiste em sua ativação. Nesta etapa, a polpa deve ser desidratada mecanicamente, adicionada de ácido acético e, em seguida, de ácido sulfúrico. Após o pré-tratamento, os grupos hidroxila estão acessíveis aos reagentes. Na acetilação, os grupos hidroxila são substituídos pelos grupos acetil (BAO, 2015).

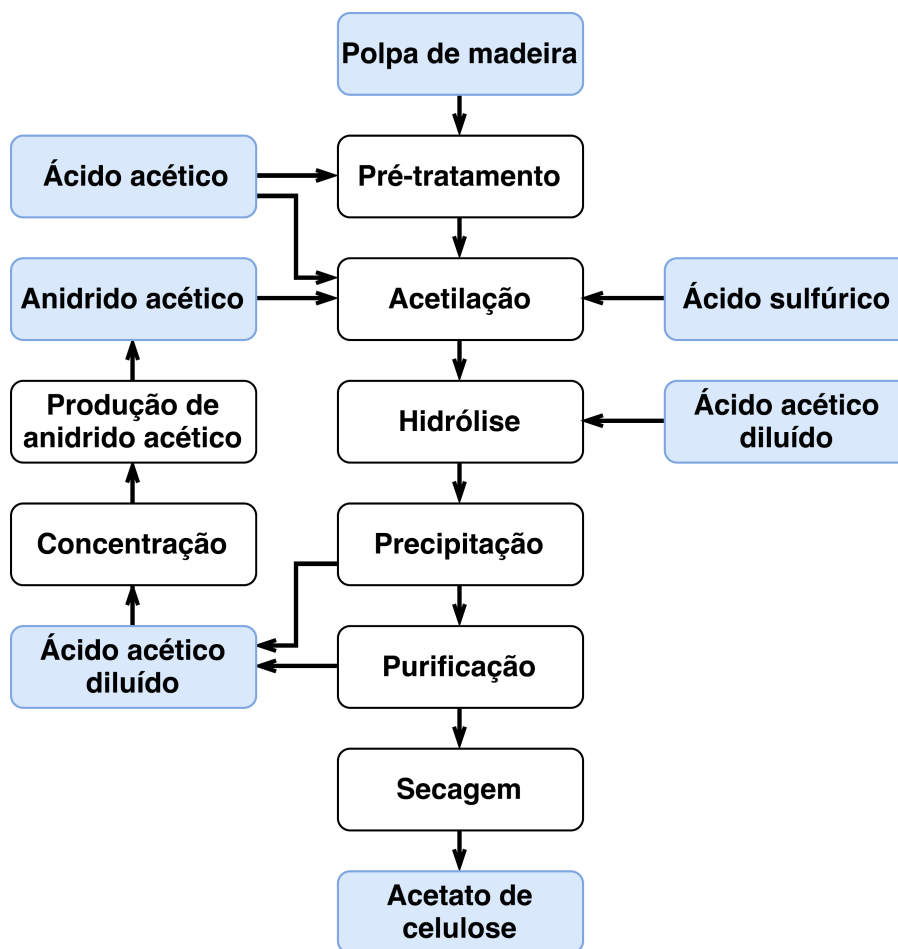
Após a acetilação, tem-se a hidrólise do acetato de celulose, que ocorre sob condições ácidas. O tempo desta etapa determina o grau de substituição do AC. Dentre os AC dispo-

Figura 2.3: Estrutura molecular do acetato de celulose em que R representa o grupo acetila



Fonte: CERQUEIRA et al. (2010)

Figura 2.4: Fluxograma de produção de AC pelo processo de ácido acético a partir da polpa de madeira



Fonte: Bao, 2015

níveis no mercado, o triacetato de celulose e o diacetato de celulose são os de maior interesse para a indústria (BERMEL, 2003). O grau de substituição tem grande influência sobre a solubilidade do AC (GHAREEB, 2013). Com o aumento de grupos acetil, o polímero tende a ser menos polar. Desta forma, para maiores valores de GS, o AC dissolve em solventes orgânicos, como a acetona, diclorometano, ácido fórmico, piridina e dimetilacetamida (RUDAZ

Tabela 2.3: Solubilidade (+ solúvel, +/- parcialmente solúvel, - insolúvel) de AC de diferentes graus de substituição em diferentes solventes em função da temperatura

Solvente	GS = 2,09			GS = 2,60			GS = 2,92		
	25 °C	55 °C	90 °C	25 °C	55 °C	90 °C	25 °C	55 °C	90 °C
Acetato de etila	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ácido acético	-	+/-	+	+	+	+	-	-	-
Acetona	-	-	-	+	+	+	-	-	-
Acetonitrila	-	-	-	+	+	+	-	-	-
Água	-	-	-	+	+	+	-	-	-
Clorofórmio	-	-	-	-	-	-	+	+	+
1,4-Dioxano	-	-	-	+	+	+	+/-	+/-	+
DCM	-	-	-	-	-	+/-	+	+	+
N,N-DMAc/LiCl	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DMF	+	+	+	+	+	+	-	-	-
DMSO	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Etanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Metanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Metoxietanol	-	+/-	+/-	+/-	+	+	-	-	-
Tolueno	-	-	-	-	+/-	+/-	-	-	-

Fonte: Ghareeb, 2013

et al. 2013).

A Tabela 2.3 apresenta a solubilidade do AC, para diferentes GS, solventes e temperaturas. Filmes de AC são produzidos frequentemente com AC de GS 2,5, o qual possui alta solubilidade em solventes orgânicos, como a acetona (PULS et al. 2011; BERMEL, 2003; BAO et al.2015).

2.3.2 Aplicações

O AC é inodoro, insípido, transparente, brilhante, não inflamável, resistente ao calor e à produtos químicos (BAO, 2015). Além disso, esse polímero é classificado como GRAS. Como resultado dessas características, o AC é um dos derivados da celulose mais empregados na indústria.

O consumo mundial de AC é basicamente dividido em quatro indústrias (BAO, 2015): filtros de cigarro; fibras têxteis; filmes protetores de polarizadores; revestimentos, plásticos e membranas.

O AC vem sendo investigado para produção de sistemas de liberação controlada de compostos ativos. Filmes de acetato de celulose demonstraram ser carreadores de timol e carvacrol promissores (MILOVANOVIC et al., 2016; LAROQUE, 2018). Milovanovic et al. (2016) testaram o filme de AC incorporado com timol quanto às suas características antimicrobianas, o qual apresentou atividade contra 23 bactérias.

2.3.3 Biodegradabilidade

Apesar de não haver um consenso na literatura em relação à sua degradação, muitos autores consideram o AC um polímero biodegradável (PULS, 2011). Northrop e Rowe (1987) testaram a degradação em solo de diferentes fibras têxteis de AC, as quais foram significativamente deterioradas após 2 meses de exposição, e a deterioração completa se deu após 5-9 meses. De acordo com Puls et al. (2011), o AC é erroneamente considerado não degradável por alguns autores que avaliaram a degradabilidade do AC usando apenas os mesmos microrganismos da degradação da celulose. Atualmente sabe-se que, além da presença de enzimas celulasas, o início da degradação do AC exige a presença de esterases, enzimas comuns em microrganismos. Essas enzimas realizam a desacetilação do AC, permitindo às enzimas celulasas o alcance à cadeia polimérica. Não foram encontrados na literatura estudos que mostrassem o efeito da adição de carvacrol sobre a biodegradabilidade do acetato de celulose. No entanto, Phuong et al. (2014) observaram que filmes de diacetato de celulose (DAC) com adição de 30% de plastificante triacetina ou triacetina-diacetina foram completamente degradados após 46 dias.

2.4 Elaboração de filmes ativos à base de acetato de celulose

O AC ($GS = 2,5$) possui temperatura de transição vítrea (T_g) de 190°C e sua temperatura de degradação é próxima à sua temperatura de fusão (em torno de 250°C) (BAO, 2015). Neste sentido, a produção de filmes por *casting*, método de produção de filmes que não exige altas temperaturas de processamento, é uma excelente alternativa para polímeros termosensíveis. Além disso, esse método não exige a adição de plastificantes para estabilização térmica.

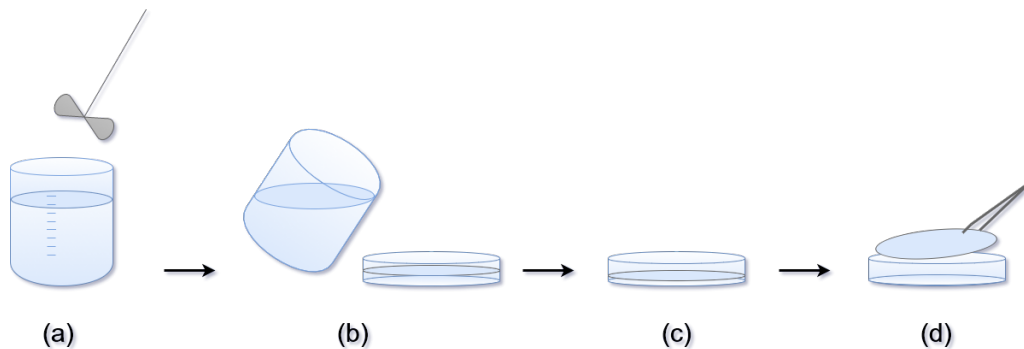
O uso de plastificantes compatíveis com o termoprocessamento vem sendo questionado quanto aos riscos potenciais relacionados à migração desses aditivos, o que torna desinteressante a aplicação desses compostos para o uso em fármacos e em embalagens de alimentos (VIRTANEN et al. 2017). Esses aditivos também podem representar risco à saúde do operador e ao meio ambiente (MARIE et al., 2017). Ftalatos são plastificantes muito usados para tornar plásticos mais maleáveis e são liberados no ar durante o processamento térmico. Esses aditivos foram apontados como causadores de câncer de mama, câncer testicular e outros resultados adversos na gravidez dos operadores dessas indústrias (DEMATTEO, 2011).

2.4.1 Casting

A incorporação de compostos ativos termosensíveis em filmes também exige cuidados no processamento. Para tornar possível o termoprocessamento, estes compostos devem ser encapsulados por um componente protetor. Uma alternativa é a produção de filmes por *casting*. Nesta seção, objetiva-se detalhar essa técnica de produção de filmes, assim como o *scale-up* da mesma (chamado de *tape-casting*).

Casting é a técnica mais antiga de produção de filmes plásticos. Ela surgiu para produzir filmes fotográficos. Esta técnica envolve a dissolução de um polímero em um solvente para formar uma solução chamada de solução filmogênica (SF). Essa solução é então adicionada a um molde, como ilustrado na Figura 2.5. Após evaporação do solvente, o filme é retirado do molde.

Figura 2.5: Esquema da produção de filmes pela técnica de *casting*: dissolução do polímero (a), adição da solução ao molde (b), evaporação do solvente (c) e retirada do filme do molde (d)



Fonte: autora

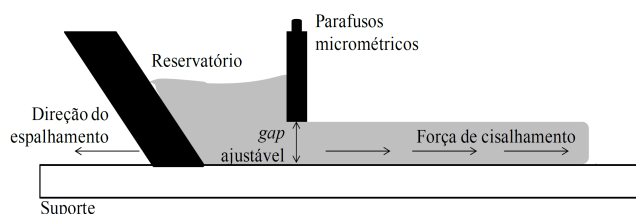
Casting é um processo que tem o objetivo de produzir filmes de espessuras uniformes. A desvantagem dessa técnica é a baixa velocidade de produção (por ser um processo descontínuo), sendo usado principalmente em escala laboratorial. Além disso, este processo não é adequado para a formação de filmes maiores que 20 cm de diâmetro, representando uma dificuldade para o aumento de escala (MORAES et al. 2013).

2.4.2 *Tape-casting*

O *scale-up* da produção por *casting* muitas vezes é chamado de *tape-casting* ou colagem de folhas. O *tape-casting* surgiu nos anos 40 para produzir placas finas de materiais piezoelétricos e capacitores (HOWATT et al. 1947). Suas principais aplicações são a produção de cerâmicas, membranas e produção de capacitores de multicamadas. Esse mesmo método também se mostrou interessante para a produção de filmes biodegradáveis (MORAES et al. 2015).

No *tape-casting*, uma SF viscosa (em torno de 0,2 Pa.s) é requerida (CORSO, 1998). A SF é então colocada em um reservatório que possui uma lâmina cuja altura é ajustável por parafusos micrométricos (MORAES et al. 2015; JABBARI et al. 2016). A SF é espalhada pelo movimento relativo entre a lâmina do *doctor blade* e uma placa de suporte horizontal, como ilustrado na Figura 2.6 (MORAES et al. 2015). O filme é então secado e, em seguida, separado da placa de suporte (*peeling*). Para completar a retirada do solvente do filme, ele pode ser aquecido em um forno (BERMEL, 2003). A placa de suporte pode ser mantida a uma temperatura constante durante o processo, por meio de um banho termostático. O espaço entre a lâmina e a placa de suporte é comumente chamado de *gap* do *doctor blade* (DB).

Figura 2.6: Esquema do processo de *tape-casting*



Fonte: Moraes et al., 2015

São numerosas as variáveis que influenciam as propriedades e a qualidade do filme re-

sultante. Estas variáveis estão relacionadas à composição da SF (solvente, concentração do polímero, presença de outros compostos) e à configuração do equipamento (velocidade de espalhamento, altura de preenchimento da solução filmogênica no reservatório, largura e *gap* do *doctor blade*).

A composição da solução tem forte influência sobre as propriedades do filme resultante pois controla as propriedades reológicas da SF (YOUNG et al. 1993; PHAIR et al. 2009). O comportamento reológico da SF é um parâmetro crítico na produção de filmes por *tape-casting*. A suspensão utilizada deve apresentar um comportamento de fluido pseudoplástico. Isto é, deve ter viscosidade suficientemente baixa quando submetida a altas taxas de cisalhamento para permitir o espalhamento da solução e deve ter viscosidade suficientemente alta quando submetida à baixas taxas de cisalhamento de forma a impedir a sedimentação das partículas em suspensão e o espalhamento indesejado da solução sobre a placa de suporte (GARDINI et al., 2010).

3.1 Materiais

Os seguintes materiais foram usados nos experimentos: acetato de celulose com grau de substituição de 2,5 gentilmente cedido pela empresa Rhodia de São Paulo, Brasil; acetona (pureza: 99%, marca: Lafan); e carvacrol (pureza: >98%, marca: Sigma).

3.2 Formulação

3.2.1 Determinação da massa molar de AC

A massa molar do polímero foi determinada por viscosimetria capilar, de acordo com a metodologia descrita por Meier (2004).

A massa molar foi calculada por meio da equação de Houwink-Mark-Sakurada (Equação 3.1):

$$[\eta] = K \times M^a \quad (3.1)$$

em que $[\eta]$ representa a viscosidade intrínseca, K e a são constantes e M é a massa molar.

Soluções de AC em acetona (AC/acetona) foram preparadas nas concentrações de 0% a 1,0% (m/m). Em seguida, análises de viscosidade foram realizadas em viscosímetro Ubbelohde número 1 à temperatura ambiente (25°C). O tempo de escoamento foi detectado por meio de um feixe de luz e foi medido pelo menos 5 vezes para cada amostra.

A viscosidade específica foi calculada por meio da Equação 3.2:

$$\eta_{sp} = \frac{(t_{(s)} - t_0)}{t_0} \quad (3.2)$$

em que η_{sp} é a viscosidade específica, t_0 é o tempo de escoamento do solvente e $t_{(s)}$ é o tempo de escoamento da solução AC/acetona.

Dividindo-se a viscosidade específica pela concentração da solução obtém-se a viscosidade reduzida (Equação 3.3):

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (3.3)$$

em que η_{red} representa a viscosidade reduzida, η_{sp} é a viscosidade específica e c é a concentração da solução (em g/mL).

O limite da viscosidade reduzida, quando a concentração tende a zero, é a viscosidade intrínseca, conforme mostra a Equação 3.4:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} \quad (3.4)$$

em que $[\eta]$ é viscosidade intrínseca, c é a concentração da solução e η_{red} é a viscosidade reduzida.

A viscosidade intrínseca de AC foi relacionada com os valores de K (0,133 mL/g) e a (0,616) obtidos da literatura para soluções de AC em acetona a 25°C com massa molar na faixa de $6 - 17 \times 10^4$ g/mol (BRANDRUP et al., 1999). Aplicando-se esses valores na Equação 3.1 obteve-se a massa molar de AC.

3.2.2 Reologia de soluções de AC/acetona

Soluções de 100 mL de concentrações de 5, 7,5, 10, 12,5 e 15 g/100 mL (massa de AC em relação ao volume de solvente) foram preparadas. Maiores concentrações não foram consideradas, pois exigem um tempo de dissolução muito alto, o que geraria um maior custo de produção. AC e solvente foram adicionados a um erlenmeyer e o conjunto foi selado imediatamente para impedir a evaporação do solvente. Em seguida, a mistura foi mantida sob agitação em temperatura ambiente até solubilização do polímero. A densidade das soluções foi medida com o uso de um picnômetro (de 25 mL), à temperatura ambiente (25 °C).

A viscosidade das soluções foi medida com viscosímetro Thermo Haake ViscoTester 6L (Alemanha).

As viscosidades foram medidas em triplicata à temperatura ambiente (próximo a 25°C). Velocidades de rotação de 12 a 200 RPM foram aplicadas. As viscosidades das soluções foram ajustadas à equação da Lei de Newton da viscosidade (Equação 3.7):

$$\tau = \mu \times \gamma \quad (3.5)$$

em que τ é a tensão de cisalhamento, k é a viscosidade dinâmica, γ é a taxa de cisalhamento.

As soluções que apresentaram viscosidades adequadas para serem utilizadas pela técnica de *tape-casting* foram selecionadas para produzir os filmes de AC.

3.2.3 Produção dos filmes por *tape-casting*

O equipamento de *tape-casting*, construído no projeto desenvolvido por Moraes (2013), (Figura 3.1) possui um sistema motor para espalhamento e um controlador de velocidade. Os níveis de velocidade do equipamento, determinados por meio de um cronômetro, são apresentados na Tabela 3.1. O equipamento possui uma placa vazada para passagem de água, que, quando acoplado a um banho termostático, permite manter a temperatura da placa constante durante a etapa de secagem do material espalhado.

Figura 3.1: Equipamento de *tape-casting*

Sobre a placa metálica do *tape-casting* foi colocado um material de suporte, um filme de Mylar[®], selecionado a partir de um estudo preliminar, no qual a SF foi espalhada em diferentes materiais. Em folhas de Mylar[®] foi possível a fácil remoção do filme após a evaporação do solvente.

Tabela 3.1: Níveis de velocidade do equipamento de *tape-casting*

Nível	Velocidade (cm/s)	Nível	Velocidade (cm/s)
0,5	0,6	5,5	9,6
1,0	1,4	6,0	10,2
1,5	2,9	6,5	10,5
2,0	4,3	7,0	10,9
2,5	5,8	7,5	11,3
3,0	7,0	8,0	11,5
3,5	7,9	8,5	11,7
4,0	8,7	9,0	11,9
4,5	9,2	9,5	12,4
5,0	9,8	10,0	12,7

Antes do espalhamento, foi realizada a sanitização da folha de Mylar[®] com álcool 70% e as SF foram mantidas em banho com ultrassom por 30 minutos para a remoção de possíveis bolhas. Na sequência, a SF foi despejada no reservatório do *doctor blade* e espalhada sobre o suporte, que foi mantido a 20 °C, com velocidade de 0,6 cm/s e *gap* do *doctor blade* de 0,3 mm. O nível da solução filmogênica no reservatório foi mantido em 3 cm. Essas condições de produção foram escolhidas de forma a evitar a formação de bolhas.

Após o espalhamento, o suporte de Mylar[®] contendo a solução foi mantido protegido de correntes de ar para que ocorresse a evaporação do solvente de forma lenta. Ao final desse processo obteve-se o filme de acetato de celulose.

3.2.4 Avaliação qualitativa

Os filmes foram caracterizados qualitativamente de acordo com o método de Gontard (1991), com modificações de acordo com Laroque (2018), em que os seguintes atributos foram analisados:

- continuidade (ausência de ruptura);

- manuseabilidade (um filme manuseável é um filme não duro que pode ser manuseado sem risco de rasgar);
- uniformidade (ausência de partículas insolúveis, bolhas de ar e zonas opacas);
- transparência (ausência de regiões opacas ou manchas)
- superfície lisa (ausência de ondulações ou rugosidades)

Os filmes foram aprovados (SIM) ou reprovados (NÃO) em função das características visuais citadas anteriormente. Nesse etapa, a concentração de SF que apresentou melhores características qualitativas dos filmes de AC foi selecionada para a realização das demais análises desse estudo.

3.2.5 Adição de carvacrol

À solução filmogênica foi adicionado 100 mg/g (miligrama por grama de acetato de celulose) de carvacrol, de acordo com Laroque (2018). A solução foi mantida sob agitação magnética por 10 min e em seguida permaneceu em ultrassom por 30 minutos. A solução filmogênica contendo carvacrol foi avaliada quanto às propriedades reológicas, como descrito na Seção 3.2.2.

3.3 Determinação da velocidade limite de espalhamento

A partir da solução filmogênica selecionada na etapa anterior, determinou-se, para aberturas do *doctor blade* na faixa de 0,3 a 0,9 mm, a maior velocidade de espalhamento que permite produzir filmes com boas qualidades visuais, ou seja, filmes com nota máxima na avaliação qualitativa, a qual foi realizada de acordo com a metodologia descrita na Seção 3.2.4. Os filmes produzidos nas condições limites de velocidade foram selecionados para dar continuidade ao trabalho.

3.4 Cinéticas de secagem

Para cada *gap* e velocidade limite de espalhamento testados, foi realizada a cinética de secagem dos filmes com e sem carvacrol.

Filmes de 10x60 cm de comprimento foram espalhados sobre Mylar[®] e imediatamente o suporte contendo a solução foi colocado sobre uma balança semi analítica (MARTE, AS2000C), dando início ao tempo de secagem (evaporação do solvente), registrando a massa em tempos pré determinados até atingir o equilíbrio (massa constante). A temperatura do ambiente foi mantida em torno de 21 °C e a umidade relativa foi de aproximadamente 70 %.

As massas foram adimensionalizadas (Equação 3.6) para permitir a comparação entre filmes de diferentes espessuras:

$$M_{ad} = \frac{M - M_{eq}}{M_0 - M_{eq}} \quad (3.6)$$

em que M_{ad} representa a massa adimensionalizada, M é a massa do filme em função do tempo, M_{eq} é a massa de equilíbrio e M_0 é a massa do filme no início da secagem.

As curvas de secagem foram ajustadas a um decaimento exponencial, descrito na Equação 3.7):

$$M_{ad} = \exp(-kt) \quad (3.7)$$

em que k é o parâmetro do modelo (min^{-1}); e t representa o tempo (min).

3.5 Caracterização dos filmes

Filmes com e sem carvacrol, produzidos nas condições limites de velocidade determinadas anteriormente, foram caracterizados pelas medidas físico-químicas a seguir.

3.5.1 Espessura dos filmes

As espessuras dos filmes foram determinadas com micrômetro digital (MITUTOYO CO., Japão), com sensibilidade de 0,001 mm.

3.5.2 Opacidade

A opacidade dos filmes foi determinada em espectrofotômetro (FEMTO, 800 XI, São Paulo, SP), pelo método de Tunç e Duman (2011). Os filmes foram cortados e colocados no compartimento de amostra do espectrofotômetro para leitura da absorvância em comprimento de onda de 600 nm. O compartimento vazio foi usado como branco. A opacidade foi calculada utilizando a Equação 3.8:

$$Op = \frac{Abs_{600}}{X} \quad (3.8)$$

em que Op representa a opacidade do filme; Abs_{600} representa a absorvância lida no comprimento de onda de 600 nm; e X representa a espessura do filme (mm). As análises foram realizadas em quintuplicata.

3.5.3 Determinação da energia superficial dos filmes

As análises referentes a energia superficial dos filmes foram realizadas utilizando o gonímetro Ramé-Hart (modelo 250, Succasunna, EUA). A medida dos ângulos de contato de três solventes (água destilada, formamida e di-iodometano) foram realizados através do método estatístico da gota séssil, à temperatura ambiente (25°C). Gotas de aproximadamente 2,5 μL foram colocados sobre a superfície dos filmes com auxílio de uma microseringa e as imagens da gota foram capturadas por uma câmera.

Os componentes polar (γ^p) e dispersivo (γ^d) das tensões superficiais dos filmes foram calculados a partir dos ângulos de contato dos três líquidos (GOOD,1970):

$$\gamma_l(1 + \cos\theta) = 2(\gamma^d \times \gamma_l^d)^{1/2} + 2(\gamma^p \times \gamma_l^p)^{1/2} \quad (3.9)$$

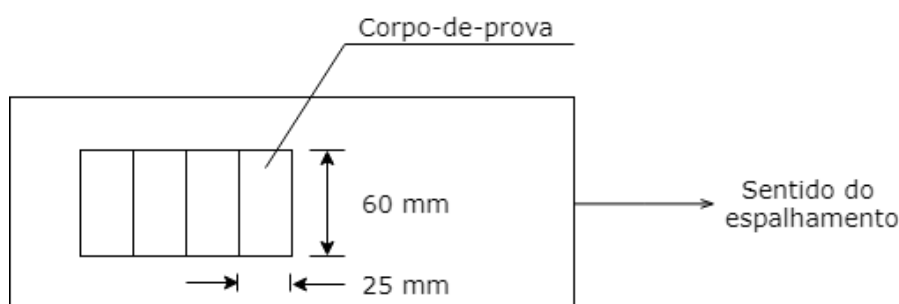
em que γ_l , representa a energia superficial total do líquido, θ é o ângulo médio formado entre a gota e o filme, γ^d é o componente dispersivo da energia superficial do filme, γ_l^d , representa o componente dispersivo da energia superficial do líquido, γ^p é o componente polar da energia superficial do filme, γ_l^p , representa o componente polar da energia superficial do líquido.

Somando-se os componentes polar e dispersivo encontra-se a energia livre superficial de cada filme.

3.5.4 Propriedades mecânicas

A tensão e o alongamento na ruptura e o módulo de elasticidade foram avaliados de acordo com o método D882-12 (ASTM, 2012a), em texturômetro (TA-XT2i, Stable Micro Systems) e com auxílio do programa Texture Expert Exceed 2.61 (Stable Micro Systems, Godalming, Inglaterra). Os corpos-de-prova de 60x25 mm foram cortados como mostra a Figura 3.2 e permaneceram por pelo menos 48 horas em ambiente com umidade relativa controlada (52%). Para realizar a análise, os corpos-de-prova foram fixados por garras a uma distância de 40 mm e tracionados numa velocidade de 0,8 mm/s até ruptura. Foram realizados no mínimo 15 repetições da análise para cada filme.

Figura 3.2: Preparo das amostras para realização das análises de propriedades mecânicas



3.5.5 Propriedades de barreira

Os filmes foram avaliados quanto à permeabilidade ao vapor de água pelo método gravimétrico à temperatura de 25 °C, de acordo com a metodologia descrita pela norma ASTM E96/E96M-10 (ASTM, 2010). Os filmes foram colocados em cápsulas contendo cloreto de cálcio seco (UR = 2%) vedadas por *o-ring* e fechadas por parafusos. As cápsulas foram acondicionadas em câmara a 25°C contendo cloreto de sódio (UR = 75%). O vapor de água permeado através do filme foi calculado pela Equação 3.10.

$$PVA = \frac{wL}{AP_s \times (a_{w1} - a_{w2})} \quad (3.10)$$

em que w é a taxa de permeação de água pela cápsula (g/h), L é a espessura do filme (m), A é a área de permeação (m^2), P_s é a pressão de saturação do vapor de água a 25 °C (3167,740224 Pa), e a_{w1} e a_{w2} são as atividades de água no exterior e interior da cápsula, respectivamente. A taxa de permeação de água foi obtida a partir da regressão linear da reta de tempo x massa.

3.5.6 Retenção de carvacrol após a produção do filme

Os filmes foram pesados, cortados, e colocados em frascos do tipo Erlenmeyer contendo 50 mL de etanol (99,8% de pureza), mantidos sob agitação magnética por 24 h à temperatura ambiente. A solução alcoólica contendo o carvacrol extraído do filme foi analisada por espectrofotometria UV-vis. A concentração de carvacrol foi determinada utilizando curvas

de calibração previamente obtidas de carvacrol em etanol 99,8%. A relação linear entre absorvância *versus* concentração de carvacrol foi determinada no intervalo de 0 a 60 µg/mL, obtendo coeficiente de determinação (R^2) de 0,999. Os ensaios foram realizados em duplicata de cada medida e duplicata de experimentos.

3.5.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os filmes foram resfriados com nitrogênio líquido, fraturados e preparados para a análise um dia antes da mesma. Para preparar as amostras, as mesmas foram fixadas sobre um suporte metálico com auxílio de uma fita adesiva dupla face de carbono. Em seguida, as amostras foram recobertas com ouro, sob vácuo, com um metalizador (Baltec SCD 0005).

A caracterização foi realizada utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (modelo JSM-6390LV, Jeol, USA) com fonte de elétrons de tungstênio e detector de elétrons secundários e retro-espalhados.

O lado superior dos filmes foi analisado (lado que fica em contato com o ar durante a secagem), bem como a fratura criogênica dos mesmos. As micrografias foram realizadas com ampliação de 50 a 4000 vezes e tensão de 10 kV.

3.5.8 Análise térmica - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os filmes foram analisados em calorímetro Perkin-Elmer, Jade (Massachusetts, USA), previamente calibrado com índio e zinco, de acordo com o método ASTM da D3418-12e1 (ASTM, 2012b). As amostras foram fechadas em cápsulas de alumínio. Os termogramas foram obtidos em uma faixa de temperatura de 0 a 250°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Para os filmes com carvacrol, as análises foram realizadas até 200°C, já que a degradação dos mesmos ocorre a partir dessa temperatura (LAROQUE, 2018). Os resultados foram analisados com auxílio do programa Pyris DSC, onde mudanças de primeira ordem (entalpia de vaporização (Hv) e fusão (Hf)) foram calculadas pela variação de entalpia utilizando-se a integração da área do pico. Mudanças de segunda ordem (temperatura de transição vítrea - Tg), foram detectadas quando ocorria descontinuidade da linha base (descontinuidade do calor específico na amostra) e determinadas pela interseção da reta que extrapola a linha base com outra linha tangente ao ponto de inflexão da curva.

3.6 Análise estatística

A avaliação da capacidade preditiva dos modelos ajustados foi realizada através dos índices estatísticos SSE (Equação 3.11) e RMSE (Equação 3.12):

$$SSE = \sum (\text{valor}_{\text{observado}} - \text{valor}_{\text{mdio}})^2 \quad (3.11)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (\text{valor}_{\text{predito}} / \text{valor}_{\text{observado}})^2}{n}} \quad (3.12)$$

onde, $\text{valor}_{\text{observado}}$ é o valor obtido no experimento, $\text{valor}_{\text{mdio}}$ é a média das observações, $\text{valor}_{\text{predito}}$ é o valor obtido pelo modelo e n é o número de pontos do experimento. Quanto menor os valores de SSE e RMSE, maior é a capacidade do modelo de descrever os dados.

Os resultados foram analisados estatisticamente com o programa Statistica 12 (Dell, USA) através de análise de variância (ANOVA) e pelo teste de Tukey a 95% de confiança, no qual

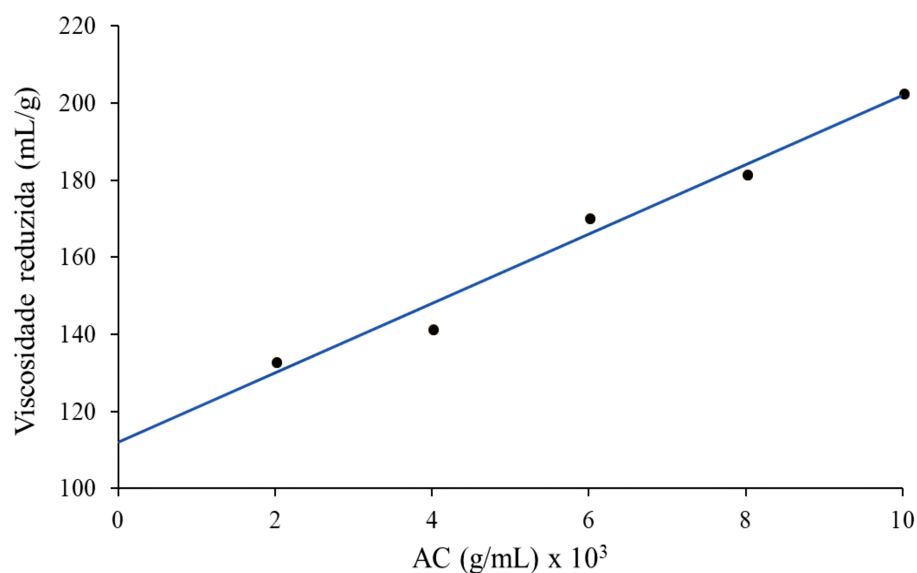
letras iguais ao lado das médias representam que não há diferença significativa entre os dados.

4.1 Formulação

4.1.1 Determinação da massa molar de AC

Na Figura 4.1 são apresentados os dados experimentais de viscosidade reduzida em função da concentração de AC e a regressão linear ajustada aos dados. Quando a concentração de AC tende a zero, obtém-se a viscosidade intrínseca (112,04 mL/g). Aplicando este valor na equação de Houwink-Mark-Sakurada, obteve-se a massa molar viscosimétrica média de AC de 56 kg/mol. Esse valor foi maior do que o encontrado por Meier (2004), que encontrou uma massa molar de 32 kg/mol pelo mesmo método. Variações da massa molar de acetato de celulose de mesmo grau de substituição são resultado da formação de cadeias de diferentes tamanhos durante a síntese do polímero (GHAREEB, 2013). Ghareeb (2013) encontrou para duas amostras de diferentes origens, mas de mesmo GS (2,45), valores diferentes de massa molar: 64,7 e 93,3 kg/mol.

Figura 4.1: Viscosidade reduzida em função da concentração de AC. Pontos representam os dados experimentais e a linha contínua a regressão linear.



A massa molar tem grande impacto sobre as propriedades do polímero. Tipicamente, um polímero de alta massa molar possui alta viscosidade, alta tensão e alongamento na ruptura. Além disso, a morfologia dos cristais e a formação de estruturas como esferulitos também podem variar com a massa molar (NUNES et al., 1982).

4.1.2 Propriedades reológicas das soluções de AC/acetona

Na Tabela 4.1 são apresentados a média e o desvio padrão da viscosidade dinâmica e da massa específica das soluções à temperatura ambiente (25°C). Também é apresentado o valor da viscosidade dinâmica obtido pela regressão da Lei de Newton da viscosidade (Equação 3.7) aos resultados experimentais de viscosidade.

Como esperado, o aumento na concentração de sólidos na solução aumentou sensivelmente a viscosidade. As propriedades reológicas permitem avaliar o processo de espalhamento das soluções poliméricas. Laroque (2018) mostrou que soluções com baixas viscosidades foram adequadas para a produção de filmes por *casting* em placas de Petri fechadas. Por outro lado, uma solução mais viscosa (10% de AC) não foi adequada para a produção de filmes por esse método, pois a alta viscosidade dificultou o espalhamento na placa de Petri.

Soluções mais concentradas (acima de 10%) são comumente utilizados para produção de filmes de acetato de celulose por *tape casting*. Gleriani (2016) usou soluções filmogênicas de AC em acetona em concentrações de 10 g/100 mL, enquanto que Bastos et al. (2016) usaram concentrações de 40 g/100 mL (massa de AC por volume de solvente). Por outro lado, soluções muito viscosas não são desejadas pois dificultam o espalhamento e exigem altos períodos de dissolução.

A Lei de Newton (Equação 3.7) teve bom ajuste, indicando que todas as soluções apresentam comportamento newtoniano. Em trabalhos anteriores, a viscosidade de soluções de acetato de celulose foi avaliada para um grande número de solventes (APPAW et al., 2007; RUDAZ e BUDTOVA, 2013; FERRAREZI et al., 2013). De maneira geral, soluções de AC/solvente apresentaram um *plateau* de Newton, enquanto que soluções de AC/solvente/não-solvente apresentam comportamento pseudoplástico. Além disso, as viscosidades de soluções com não-solventes foram maiores quando comparadas com as soluções contendo apenas o solvente. As diferenças de comportamento reológico entre os diferentes sistemas de solução provavelmente se deve ao maior número de pontes de hidrogênio formadas devido à presença de não-solventes.

Tabela 4.1: Viscosidade média, densidade média e parâmetros da lei de Newton de viscosidade calculados para as diferentes concentrações de AC, à temperatura ambiente (25 °C)

Concentração (%)	Densidade (g/mL)	Viscosidade média (Pa.s)	k (Pa.s)	R^2	RMSE
5	0,812 ± 0,005	0,052 ± 0,003	0,053 ± 0,007	0,999	0,003
7,5	0,820 ± 0,006	0,150 ± 0,024	0,154 ± 0,040	0,999	0,009
10	0,827 ± 0,009	0,474 ± 0,085	0,475 ± 0,116	0,999	0,005
12,5	0,838 ± 0,003	1,345 ± 0,191	1,298 ± 0,176	0,999	0,037
15	0,849 ± 0,001	2,926 ± 0,721	2,923 ± 0,726	0,999	0,019

De acordo com Gardini et al. (2010), para a produção de filmes por *tape-casting* é desejável que a SF apresente comportamento pseudoplástico: para altas taxas de cisalhamento a vis-

cosidade deve ser suficientemente baixa de forma a permitir o espalhamento da solução sob o *doctor-blade* e para baixas taxas de cisalhamento a viscosidade deve ser suficientemente alta de forma a impedir espalhamento indesejado sobre a placa de suporte. Apesar deste comportamento reológico não ter sido observado para as soluções de AC nas concentrações de 5 a 15%, outros fatores que também têm influência sobre o comportamento da solução durante o espalhamento por *tape-casting* devem ser considerados, como, por exemplo, a capacidade de molhabilidade do suporte pela solução filmogênica. No entanto, devido à dificuldade de formar gotas da solução filmogênica sobre o material de suporte e à alta taxa de secagem da SF em estudo, não foi possível medir o ângulo de contato entre a solução filmogênica e o material de suporte. Por outro lado, foi testado o espalhamento das soluções utilizando como suporte o alumínio, o Teflon[®] e o Mylar[®] e, a partir de uma avaliação qualitativa, o Mylar[®] foi identificado como o material mais adequado para a produção dos filmes.

À solução selecionada (concentração de 12,5% de AC) foi adicionado carvacrol (10%) e a viscosidade foi avaliada. Os parâmetros do modelo de Newton ajustado aos dados experimentais de viscosidade dinâmica são apresentados na Tabela 4.2, onde pode-se observar que a solução apresenta comportamento newtoniano. Uma diferença de 16% entre os valores de k das soluções com e sem carvacrol foi observada, sendo que a solução com carvacrol foi mais viscosa.

Tabela 4.2: Viscosidade da solução de 12,5% com 10% de carvacrol

%AC	k (mPa.s)	R^2	RMSE
12,5	1553 ± 70	0,999	0,020

Em um estudo preliminar, para determinar as condições de espalhamento (Tabela 7.1 dos Anexos), soluções filmogênicas com concentração entre 5 e 15% foram testadas. Nas concentrações mais baixas, de 5 e 7,5% as soluções filmogênicas apresentaram espalhamento lateral indesejado (no sentido perpendicular ao espalhamento), devido à baixa viscosidade. Na concentração de 10% foram testadas diversas condições de espalhamento; exemplos de filmes obtidos estão apresentados na Figura 4.2. No filme (a) observa-se defeitos com aparência de esferulitos. No entanto, essa estrutura não foi confirmada ao avaliar os filmes por microscopia. Em (b) pode-se observar defeitos lineares no sentido de espalhamento do filme, que podem ser consequência do alinhamento das cadeias poliméricas durante o espalhamento da solução filmogênica. No filme (c) observa-se o efeito da adição da água (na proporção de 1/50 de solução), que resultou em um filme com regiões opacas.

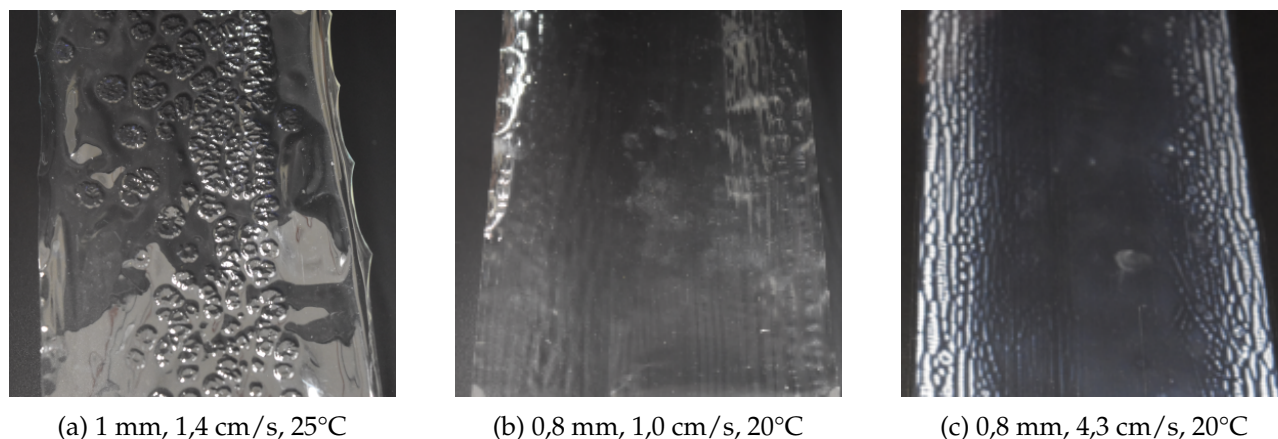
4.1.3 Seleção da concentração de AC

Filmes de concentrações de 10, 12,5 e 15% de AC foram produzidos e caracterizados qualitativamente. Os resultados foram apresentados na Tabela 4.3.

Todos os filmes foram transparentes e contínuos. No entanto, filmes formados com solução de 10% apresentaram defeitos lineares no sentido do espalhamento (Figura 4.3), que podem ter sido causados devido a uma taxa de secagem elevada.

Filmes obtidos a partir de SF de concentração de 15% apresentaram pequenas bolhas de ar (Figura 4.4). Percebeu-se que as bolhas de ar foram formadas durante o processo de espalhamento. A formação de bolhas é favorecida por viscosidade e temperatura inicial de secagem mais elevadas (acima de 25 °C), altas velocidades de espalhamento e menores aberturas na lâmina do *doctor blade*. Nesta etapa do trabalho utilizou-se uma temperatura

Figura 4.2: Defeitos encontrados em filme produzido com solução de acetato de celulose 10%



(a) 1 mm, 1,4 cm/s, 25°C

(b) 0,8 mm, 1,0 cm/s, 20°C

(c) 0,8 mm, 4,3 cm/s, 20°C

Tabela 4.3: Avaliação qualitativa dos filmes produzidos a partir de soluções de diferentes concentrações de AC (10%, 12,5% e 15%) para seleção da solução filmogênica

	10%	12,5%	15%
Continuidade	SIM	SIM	SIM
Manuseabilidade	NÃO	SIM	NÃO
Uniformidade	NÃO	SIM	NÃO
Transparência	SIM	SIM	SIM
Superfície lisa	NÃO	SIM	SIM

Figura 4.3: Filme produzido com solução filmogênica na concentração de 10% de AC



(a)



(b)

baixa de secagem (20 °C) e baixos valores da abertura do *doctor blade* (0,3 mm) e velocidade (0,6 cm/s - menor nível de velocidade do equipamento). Independente da condição testada, os filmes obtidos permaneceram com bolhas. Desta forma, a solução filmogênica de 15% não foi considerada adequada para a produção de filmes.

Filmes produzidos a partir de solução de concentração de 12,5% não apresentaram deformações, como ilustrado na Figura 4.5, e mostraram resultados positivos para todos os atributos avaliados. Essa concentração foi selecionada para dar continuidade ao trabalho.

Figura 4.4: Filme produzido com solução filmogênica na concentração de 15% de AC

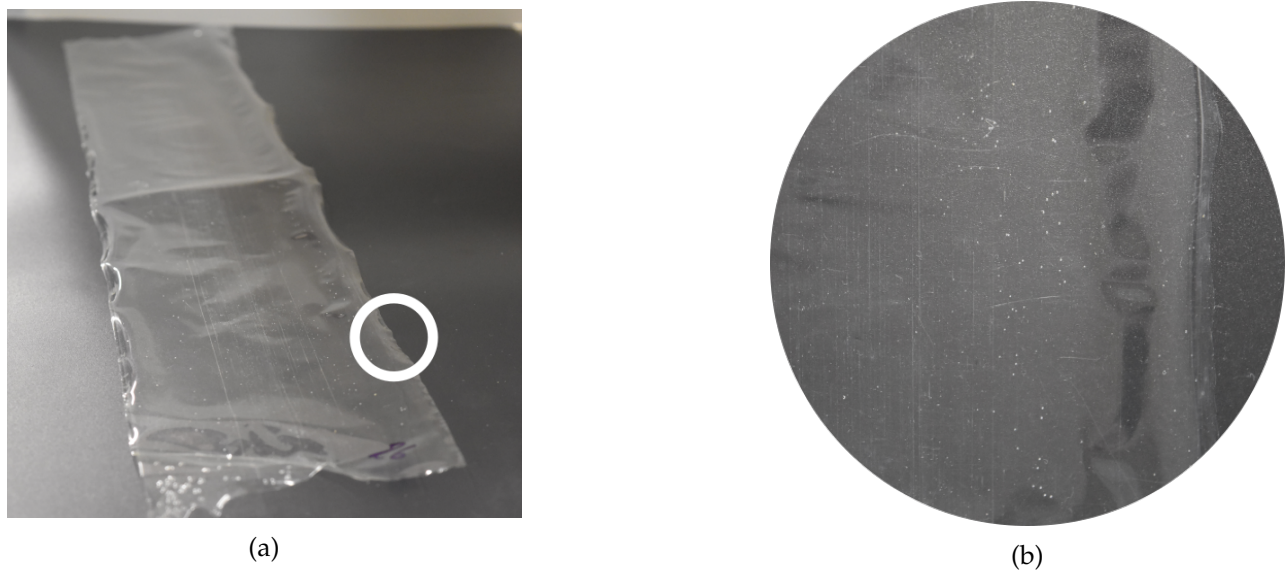
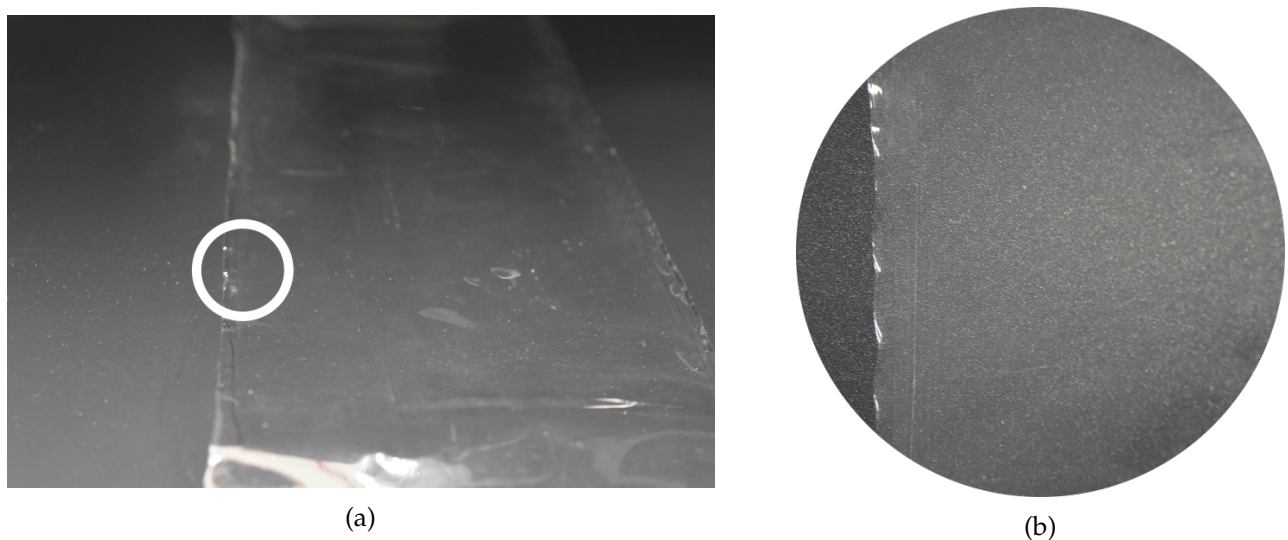


Figura 4.5: Filme produzido com solução de acetato de celulose 12,5%



4.2 Determinação da velocidade limite de espalhamento

Visando a produção de filmes em escala industrial, a produção de filmes uniformes em menores tempos de processamento são desejáveis. Nesse sentido, avaliar a velocidade máxima de espalhamento que permite produzir filmes com bons aspectos visuais e espessuras uniformes é de grande importância. Desta forma, para a abertura da lâmina do *doctor blade* de 0,3 a 0,9 mm foram determinadas as velocidades limites de espalhamento para a obtenção de filmes sem defeitos. As maiores velocidades de espalhamento em que os filmes apresentaram resultados positivos para todos os atributos avaliados (continuidade, manuseabilidade, uniformidade, transparência e superfície lisa), foram chamados de velocidades limites. Os resultados foram apresentados na Tabela 4.4. As velocidades limites foram crescentes para maiores aberturas no *doctor blade*. Para o *gap* de 0,9 mm, devido à limitação do equipamento que possui velocidade máxima de espalhamento de 12,7 cm/s, não foi possível determinar a velocidade limite de espalhamento. Gemili et al. (2009) usaram uma velocidade de espalhamento de 10 cm/s para espalhar soluções com concentrações de AC

de até 15%.

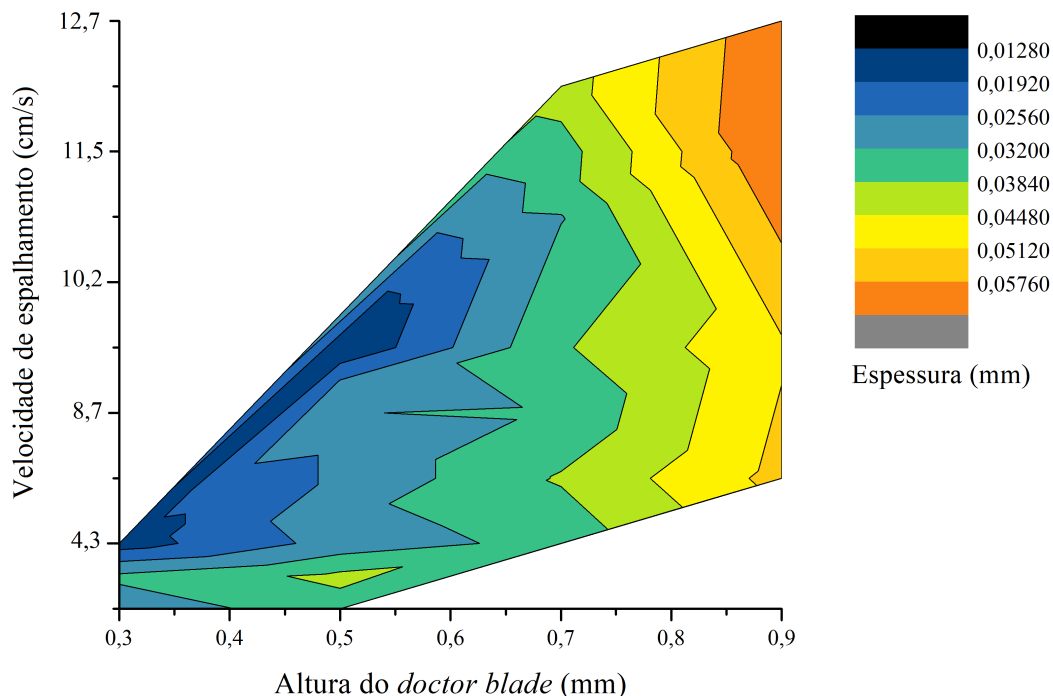
Tabela 4.4: Velocidades limites determinadas para alturas do *doctor blade* de 0,3 a 0,9 mm

Altura do <i>doctor blade</i> (mm)	Limite de velocidade (cm/s)
0,3	1,4
0,5	4,3
0,7	10,9
0,9	12,7*

* Velocidade máxima do equipamento

Os resultados da avaliação qualitativa para todas as condições de espalhamento testadas se encontram nos Anexos, na Tabela 7.2. Além da avaliação qualitativa, as espessuras dos filmes foram analisadas. Na Figura 4.6 é apresentado o gráfico da espessura dos filmes resultantes em função da altura do *doctor blade* e da velocidade de espalhamento. É possível notar que para maiores níveis de altura do *doctor blade* a velocidade de espalhamento tem pouca influência sobre a espessura resultante, enquanto que para menores *gaps*, a velocidade de espalhamento apresenta maior influência.

Figura 4.6: Espessuras dos filmes resultantes em função da altura do *doctor blade* e da velocidade de espalhamento

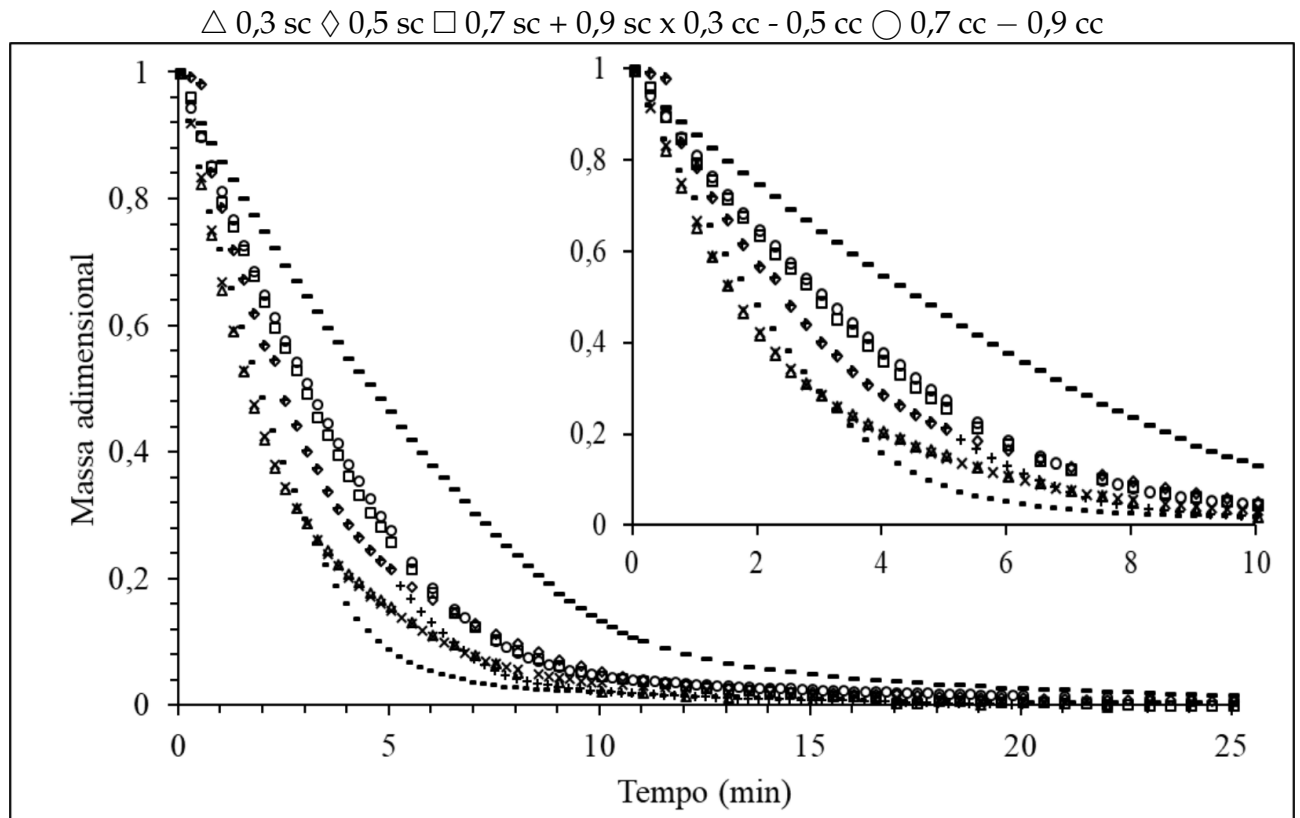


4.3 Cinética de secagem dos filmes

As cinéticas de secagem dos filmes foram realizadas para as velocidades limites de espalhamento, com e sem adição de carvacrol na SF de 12,5% de AC.

As curvas de secagem adimensionais foram apresentados na Figura 4.7, onde pode ser observado que todos os filmes tiveram tempos de secagem inferiores a 20 min. Bastos et al. (2013) também encontraram tempos de secagem de aproximadamente 20 min para filmes de AC.

Figura 4.7: Curvas de secagem adimensionais dos filmes com (CC) e sem (SC) carvacrol, produzidos em alturas do *doctor blade* de 0,3 a 0,9 mm, nas velocidades limites de espalhamento



Os parâmetros de ajuste do modelo de decaimento exponencial (Equação 3.7) estão apresentados na Tabela 4.5. Como esperado, observa-se que a taxa de secagem (representada pelo parâmetro k) é maior para os filmes com menor espessura. De maneira geral, a adição do carvacrol não alterou a cinética de secagem dos filmes quando comparado à secagem sem carvacrol. O filme produzido com adição de carvacrol (CC), em *gap* de 0,9 mm, apresentou maior tempo de secagem, provavelmente devido à maior espessura do filme e à secagem mais rápida da superfície, com formação de uma película mais espessa do que os outros filmes, o que dificulta a difusão do solvente através da camada mais externa. Além disso, o carvacrol pode ter agido como uma barreira à passagem de acetona. A formação de uma película na camada mais superficial dos filmes foi observada por Laroque (2018).

Os filmes com o *gap* de 0,7 e 0,9 são mais espessos, e apresentam menor taxa de secagem, o que pode ser justificado pela formação de uma película mais espessa na superfície impedindo a passagem da acetona.

Tabela 4.5: Parâmetros de ajuste da lei de Newton às curvas adimensionais de secagem

Filme	k (min^{-1})	SSE	R^2	R^2 ajustado	RMSE
0,3 sc	0,402	0,011	0,997	0,997	0,014
0,5 sc	0,289	0,032	0,994	0,994	0,019
0,7 sc	0,255	0,030	0,995	0,995	0,020
0,9 sc	0,163	0,135	0,984	0,984	0,037
0,3 cc	0,394	0,019	0,995	0,995	0,016
0,5 cc	0,404	0,040	0,991	0,991	0,023
0,7 cc	0,253	0,055	0,992	0,992	0,023
0,9 cc	0,170	0,068	0,991	0,991	0,027

4.4 Caracterização

4.4.1 Espessura e opacidade dos filmes

Na Tabela 4.6 são apresentados os resultados de espessura e opacidade dos filmes resultantes. O desvio padrão relativamente alto em relação à média da espessura pode estar relacionado à variação do nível da solução no reservatório, que foi controlado manualmente.

Tabela 4.6: Média e desvio padrão da espessura e opacidade de filmes com (CC) e sem (SC) carvacrol, produzidos em alturas de *doctor blade* de 0,3 a 0,9 mm, nos limites de velocidade

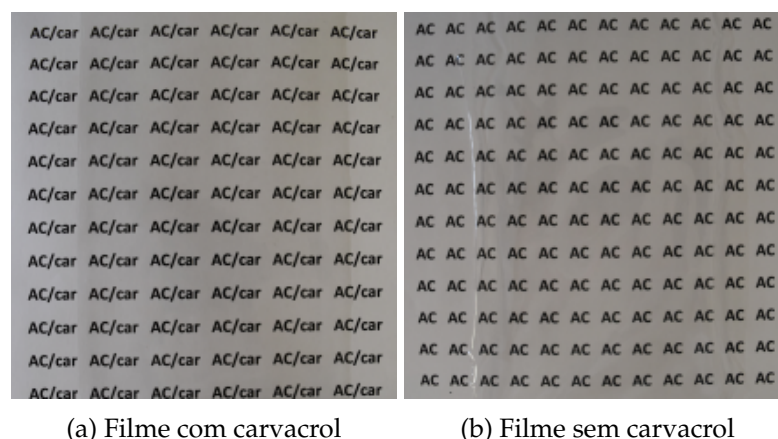
Filme	Espessura (mm)	Opacidade (%)
0,3 sc	0,024 ± 0,006 ^a	1,42 ± 0,10 ^b
0,5 sc	0,028 ± 0,005 ^{b,c}	1,09 ± 0,14 ^{a,b}
0,7 sc	0,037 ± 0,003 ^d	0,81 ± 0,17 ^a
0,9 sc	0,054 ± 0,007 ^e	0,68 ± 0,05 ^a
0,3 cc	0,026 ± 0,006 ^{a,b}	1,13 ± 0,60 ^{a,b}
0,5 cc	0,031 ± 0,005 ^c	1,00 ± 0,17 ^{a,b}
0,7 cc	0,040 ± 0,005 ^d	0,73 ± 0,11 ^a
0,9 cc	0,056 ± 0,006 ^e	0,68 ± 0,16 ^a

Os valores obtidos para a opacidade são típicos de filmes transparentes. A transparência dos filmes pode ser observada nas imagens apresentadas na Figura 4.8. O mesmo foi percebido por Bastos et al. (2016), que não encontraram diferença entre os filmes, produzidos por soluções filmogênicas de AC em acetona na proporção de (1:2), sem e com 10% de OE (foram testados os OE de capim-limão, alecrim-pimenta e manjeriço). Os autores perceberam, no entanto, que a adição de 20% de OE resultou em filmes significativamente mais opacos do que os controles.

A opacidade de um filme é um fator importante, pois informa o quanto o produto será atingido pela luz. Esta característica também tem grande influência no aspecto visual do produto embalado, o que é relevante para a aceitação do consumidor (BASTOS et al.,2016).

Valencia-Sullca et al. (2018) mostraram que maiores concentrações de óleo resultam em filmes mais opacos. A opacidade também é aumentada quando maiores concentrações de AC são usadas na formulação. Outro fator é a umidade: a incorporação de água como

Figura 4.8: Imagens dos filmes de acetato de celulose com e sem carvacrol



não-solvente na formulação das soluções filmogênicas resultou na produção de filmes mais opacos do que formulações sem adição de água (YUAN et al., 2009).

4.4.2 Determinação da energia superficial dos filmes

Os ângulos de contato com água, formamida e di-iodometano foram avaliadas para os filmes com e sem carvacrol, produzidos com alturas de *doctor blade* de 0,3 a 0,9 mm, nos limites de velocidade. Os resultados são apresentados na Tabela 4.7. Para todos os filmes, os ângulos de contato com a água foram inferiores a 90°, o que indica que os filmes apresentaram propriedades hidrofílicas (DRELICH et al., 2011).

Tabela 4.7: Ângulo de contato (°) com a água, formamida e di-iodometano avaliadas para filmes com (CC) e sem carvacrol (SC), produzidos com alturas de *doctor blade* de 0,3 a 0,9 mm, nos limites de velocidade

Filme	Água	Formamida	Di-iodometano
0,3 SC	59,98 ± 10,29 ^a	42,97 ± 6,47 ^a	31,65 ± 11,85 ^a
0,5 SC	67,00 ± 3,22 ^b	49,78 ± 4,87 ^b	40,49 ± 4,07 ^b
0,7 SC	67,55 ± 0,48 ^c	46,13 ± 2,98 ^c	41,11 ± 5,05 ^c
0,9 SC	61,15 ± 2,59 ^d	50,75 ± 5,52 ^d	31,39 ± 0,67 ^d
0,3 CC	64,51 ± 1,73 ^a	47,65 ± 5,82 ^a	42,69 ± 2,68 ^a
0,5 CC	62,86 ± 2,42 ^b	46,89 ± 1,52 ^b	42,48 ± 3,07 ^b
0,7 CC	61,54 ± 4,63 ^c	45,60 ± 3,34 ^c	38,99 ± 2,28 ^c
0,9 CC	63,15 ± 4,95 ^d	52,62 ± 4,20 ^d	37,80 ± 1,24 ^e

Os resultados de energia superficial (e seus componentes) são apresentados na Tabela 4.8. Os valores de energia superficial são próximos aos encontrados na literatura. Kosaka et al. (2012) encontraram o valor de 65,4 mJ/m^2 e Tedeschi et al. (2018) encontraram o valor de 46 mJ/m^2 para filmes de acetato de celulose produzidos por *deep coating* e *casting* respectivamente.

De maneira geral, espera-se uma diminuição da molhabilidade de filmes quando incorporados com um aditivo hidrofóbico (YUAN et al., 2009). No entanto, não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre os valores de ângulos de contato e energia superficial dos filmes, indicando que a presença de carvacrol na concentração testada não afetou as propriedades

Tabela 4.8: Componente polar, componente dispersivo e energia superficial (mJ/m^2) dos filmes com (CC) e sem (SC) carvacrol.

Filme	Componente polar (mN/m ²)	Componente dispersivo (mN/m ²)	Energia superficial (mN/m ²)
0,3 SC	11,785,49 ^a	37,773,63 ^a	49,562,10 ^a
0,5 SC	8,630,99 ^b	37,221,81 ^b	45,852,80 ^b
0,7 SC	8,540,66 ^c	37,762,44 ^c	46,31,79 ^c
0,9 SC	10,751,37 ^d	37,732,06 ^d	48,481,25 ^d
0,3 CC	10,421,21 ^a	35,872,54 ^a	46,281,36 ^a
0,5 CC	11,241,66 ^b	35,831,92 ^b	47,070,93 ^b
0,7 CC	11,702,48 ^c	36,431,60 ^c	48,130,93 ^c
0,9 CC	11,002,56 ^d	34,862,19 ^d	45,860,76 ^e

de superfície do filme. Além da composição química, as propriedades de superfície também são influenciadas pela presença de rugosidades e orientação molecular (MELO, 2008). O método de produção também tem influência sobre a energia superficial dos filmes (KOSAKA et al., 2012).

4.4.3 Propriedades mecânicas

Os resultados das análises de propriedades mecânicas dos filmes estão apresentadas na Tabela 4.9. As propriedades mecânicas são importantes pois definem as características de aplicação do filme, como a elasticidade e o alongamento.

O módulo de Young indica o nível de rigidez do filme. Geralmente esse valor decresce com a adição de OE e seus compostos em função da ação plastificante dos mesmos (BASTOS et al., 2016). No entanto, no presente trabalho só foi observada uma diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre os filmes com e sem carvacrol para as menores espessuras, indicando que o carvacrol, na concentração testada, apresenta baixo poder plastificante.

Filmes com carvacrol apresentaram tensão de ruptura reduzida quando comparados aos filmes sem carvacrol. Outros autores também observaram essa redução ao adicionar OE e seus compostos a filmes de acetato de celulose e a outras matrizes (BASTOS et al., 2016; LAROQUE, 2018; BENAVIDES et al., 2012).

Quanto à deformação na ruptura ou alongamento antes na ruptura, não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre filmes com e sem carvacrol. Este parâmetro representa o quanto o filme pode ser esticado, ou seja, representa a flexibilidade do filme. Vários autores mostraram que a adição de OE e seus compostos a filmes resulta em maiores valores de alongamento antes da ruptura (BASTOS et al., 2016; ESPITIA et al., 2011), provavelmente por causa da ação plastificante desses compostos.

A adição de carvacrol não resultou em grandes variações das propriedades mecânicas dos filmes. Pode-se esperar que a variação da concentração de carvacrol no filme, devido à liberação do mesmo ao longo da vida útil do filme, não acarretará em grandes modificações dessas propriedades.

Tabela 4.9: Resultados das avaliações de propriedades mecânicas dos filmes com (CC) e sem (SC) carvacrol, produzidos em alturas do *doctor blade* de 0,3 a 0,9 mm, nos limites de velocidade

Filme	Módulo de Young (MPa/%)	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação de Ruptura (%)
0,3 SC	17,11 ± 2,46 ^a	56,81 ± 7,77 ^a	8,50 ± 2,69 ^a
0,5 SC	20,53 ± 2,41 ^c	74,35 ± 6,74 ^c	8,68 ± 2,32 ^c
0,7 SC	17,68 ± 0,94 ^e	58,70 ± 2,08 ^e	15,86 ± 6,97 ^e
0,9 SC	15,83 ± 0,76 ^f	58,09 ± 3,00 ^f	18,06 ± 7,68 ^f
0,3 CC	14,00 ± 1,73 ^b	39,08 ± 4,59 ^b	13,50 ± 6,55 ^b
0,5 CC	15,52 ± 1,66 ^d	48,72 ± 4,05 ^d	13,23 ± 5,02 ^d
0,7 CC	16,63 ± 2,24 ^e	55,83 ± 7,63 ^e	15,61 ± 5,73 ^e
0,9 CC	14,42 ± 1,16 ^g	47,63 ± 5,48 ^g	15,02 ± 5,51 ^f

Letras diferentes representam diferença significativa ($p \leq 0,05$) no teste de Tukey.

4.4.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Os resultados de PVA estão apresentados na Tabela 4.10. Filmes com carvacrol apresentaram maior barreira ao vapor de água quando comparados com filmes sem carvacrol. O mesmo foi observado por Laroque (2018) quando carvacrol foi incorporado aos filmes de acetato de celulose em concentrações de 5% e 10%. Pola et al. (2016) também encontraram uma redução do PVA com o aumento da concentração de OE de orégano, em concentrações de até 60%. Por outro lado, o mesmo não foi observado por Espitia et al. (2011), que não encontraram diferença significativa ($p > 0,05$) de permeabilidade ao vapor de água entre filmes com e sem 20% de OE de orégano.

Tabela 4.10: Permeabilidade ao vapor de água (PVA) para filmes com (CC) e sem carvacrol (SC), produzidos em níveis de abertura do *doctor blade* de 0,3 a 0,9 mm, nos limites de velocidade

Filme	PVA (g/mhPa) $\times 10^7$
0,3 SC	0,25 ± 0,09 ^a
0,5 SC	0,37 ± 0,08 ^b
0,7 SC	0,46 ± 0,06 ^c
0,9 SC	0,57 ± 0,06 ^e
0,3 CC	0,22 ± 0,04 ^a
0,5 CC	0,31 ± 0,06 ^b
0,7 CC	0,32 ± 0,01 ^d
0,9 CC	0,39 ± 0,02 ^f

Letras diferentes representam diferença significativa ($p \leq 0,05$) no teste de Tukey.

De acordo com Zhong, Song e Li (2011), a afinidade de um filme à umidade afeta a taxa de difusão do vapor de água através da matriz polimérica e, conseqüentemente, as propriedades de barreira do filme. Segundo Hernandez (1994), a permeabilidade do vapor de água depende da razão entre componentes hidrofóbicos e hidrofílicos do filme. A adição de carvacrol, componente hidrofóbico, reduziu a afinidade do filme por água e a permeabilidade

ao vapor de água.

4.4.5 Retenção de carvacrol após produção do filme

Os resultados da quantificação do carvacrol estão apresentados na Tabela 4.11. A retenção do carvacrol durante a produção e secagem do filme indica boa afinidade do composto ativo pelo polímero. O mesmo foi observado por Laroque (2018) após produção por *casting* de filmes contendo 5 e 10% de carvacrol.

Tabela 4.11: Média da concentração de carvacrol após obtenção dos filmes

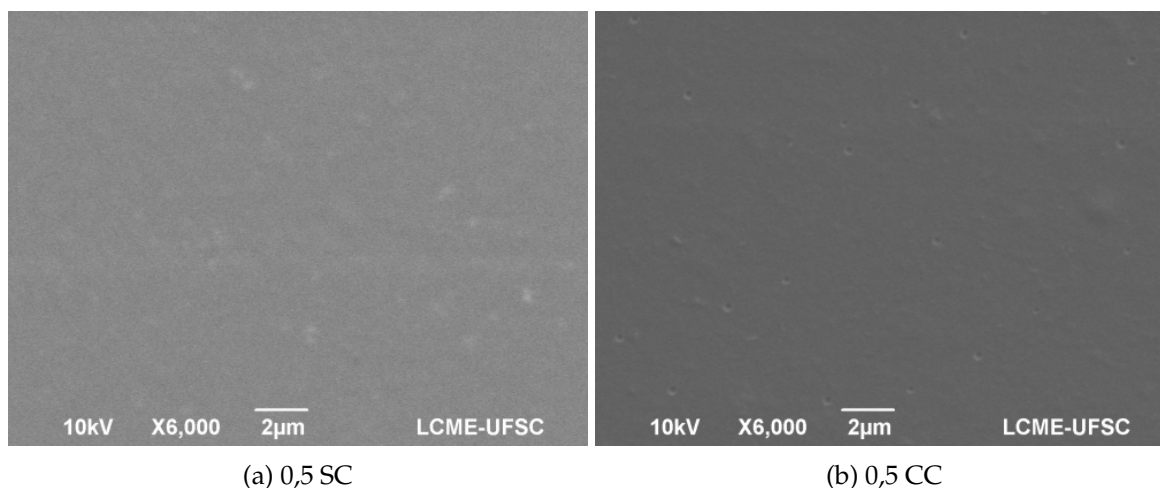
Filme	Concentração de carvacrol (%) (g/100g)
0,3	8,7 ± 1,5
0,5	9,5 ± 0,1

A retenção do carvacrol pode estar ligada a alta viscosidade da solução filmogênica, o que dificultou a mobilidade do composto através da matriz após o espalhamento da SF. Além disso, a baixa temperatura do processo não favorece a volatilização do carvacrol.

4.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 4.9 são apresentadas as micrografias das superfícies dos filmes com e sem carvacrol produzidos com *gap* de 0,5 mm. A adição de 10% de carvacrol resultou em pouca alteração das superfícies dos filmes, sendo que todas as superfícies se mostraram lisas. A presença de pequenas elevações pode ter sido causada por fragmentos de AC que não foram totalmente solubilizados.

Figura 4.9: Imagens por MEV das superfícies dos filmes com (CC) e sem (SC) carvacrol produzidos com *gap* de 0,5 mm



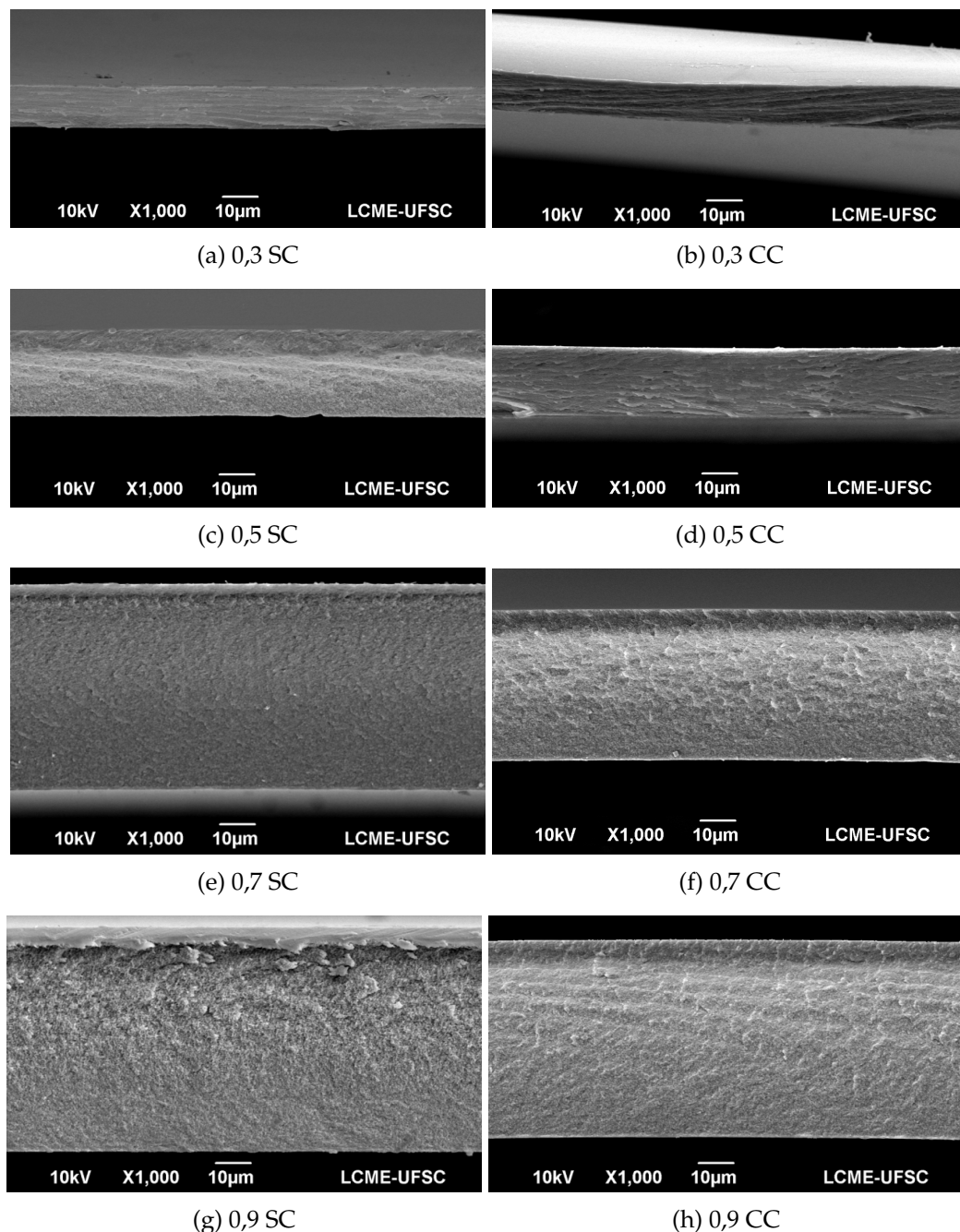
Numa aproximação de 6000 X, uma pequena diferença entre as superfícies dos filmes com e sem carvacrol foi observada: as superfícies dos filmes com carvacrol apresentaram estruturas que se assemelham a poros. O mesmo não foi observado em filmes sem carvacrol.

Na Figura 4.10 são apresentadas as micrografias das fraturas dos filmes obtidas pelo MEV. É possível observar uma estrutura densa dos filmes sem a formação de poros. Também é possível observar a formação de uma película na superfície do filme que fica em

contato com o ar durante a secagem. A formação de uma película também foi observada por Laroque (2018), em filmes de AC produzidos por *casting*.

Em algumas fraturas (0,3 SC, 0,3 CC, 0,5 SC e 0,9 CC) é possível observar a formação de camadas, o que pode indicar uma orientação das cadeias poliméricas durante o espalhamento da solução filmogênica.

Figura 4.10: Imagens por MEV das fraturas dos filmes com (CC) e sem (SC) carvacrol



4.4.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

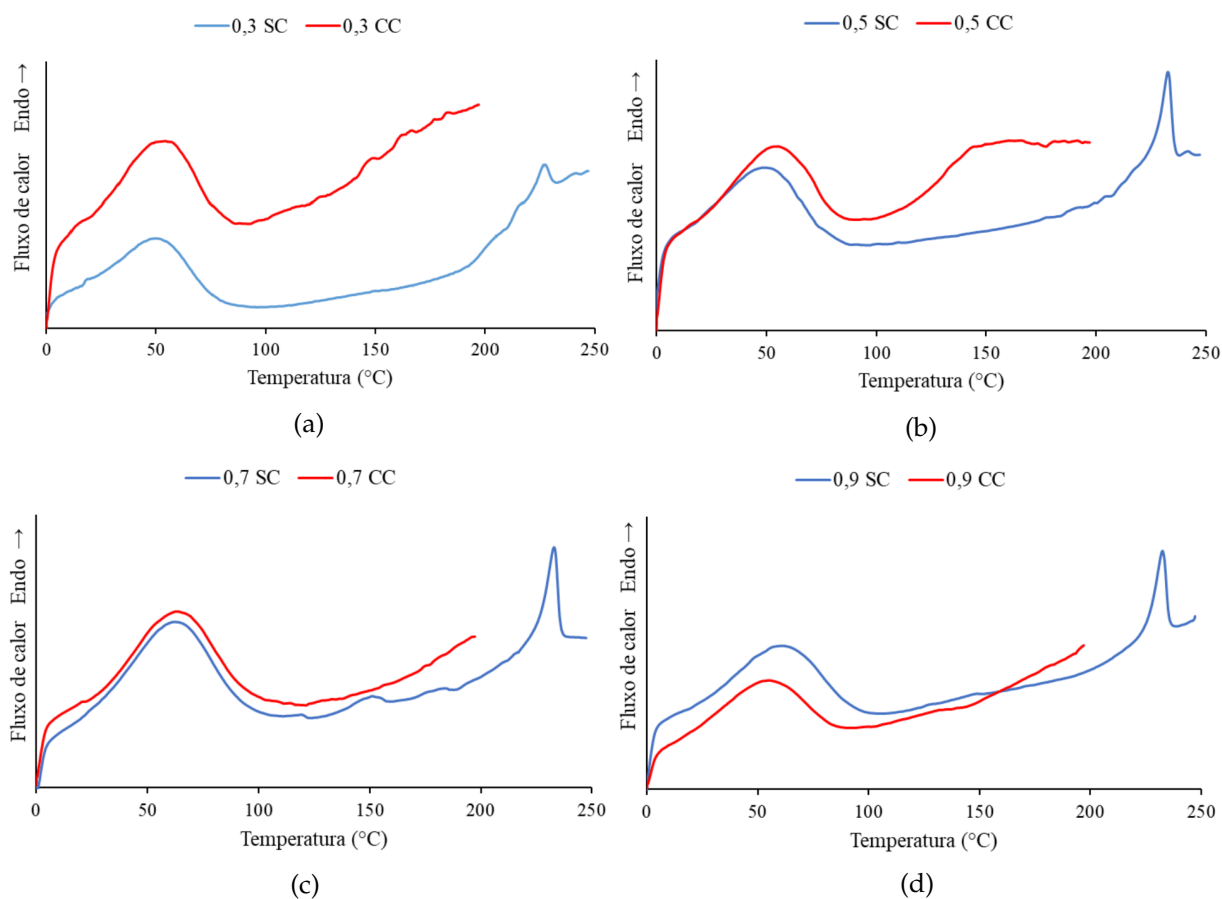
Na Tabela 4.12 são apresentadas as propriedades térmicas dos filmes e na Figura 4.11 são apresentados os termogramas de DSC da primeira varredura dos filmes com e sem carvacrol produzidos com alturas do *doctor blade* de 0,3 a 0,9 mm, nos limites de velocidade.

Na primeira varredura dos filmes sem carvacrol foi possível observar dois fenômenos

Tabela 4.12: Entalpia de volatilização (ΔH_v), temperatura de volatilização (T_v), entalpia de fusão (ΔH_f), temperatura de fusão (T_f) e temperatura de transição vítrea (T_g) de filmes com (CC) e sem (SC) carvacrol

Filme	ΔH_v (J/g)	T_v (°C)	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	T_g (°C)
0,3 SC	22	50	2	227	192
0,5 SC	26	50	6	233	192
0,7 SC	52	62	8	233	192
0,9 SC	42	60	6	232	193
0,3 CC	22	54	-	-	138
0,5 CC	26	55	-	-	137
0,7 CC	42	63	-	-	155
0,9 CC	29	55	-	-	137

Figura 4.11: Termogramas de DSC da 1ª varredura dos filmes com (CC) e sem (SC) carvacrol



de transição de primeira ordem do tipo endotérmicos: o primeiro corresponde à perda de massa da amostra decorrente da vaporização dos compostos voláteis (água e solvente residual) e o segundo corresponde à fusão do polímero.

A fusão é um fenômeno que ocorre no domínio cristalino do polímero. Desta forma, quanto maior a cristalinidade do polímero, maior é a energia necessária para o processo de fusão. Laroque (2018) encontrou uma entalpia de fusão (ΔH_f) de 12 J/g para os filmes de acetato de celulose sem carvacrol. Esse valor é maior do que os encontrados neste trabalho, no qual foram encontradas entalpias de fusão de 2 a 8 J/g. Essa diferença indica uma menor

cristalinidade dos filmes produzidos por *tape-casting*.

As temperaturas de fusão (T_f) dos filmes sem carvacrol estão entre 227 e 233 °C. Esses valores são menores do que o determinado por Laroque (2018), que encontrou uma temperatura de fusão do filme de acetato de celulose de 239 °C. A diferença pode estar relacionada à taxa de secagem, que no segundo caso foi lento, devido à produção dos filmes em placas de Petri com tampas fechadas. Os filmes produzidos de forma lenta, formam estruturas mais ordenadas, que são mais difíceis de fundir do que filmes com cadeias poliméricas desordenadas. O mesmo foi observado por Homez-Jara et al. (2018), que produziram filmes de quitosana em diferentes temperaturas. Filmes com taxas de secagem menores tiveram maiores temperaturas de fusão.

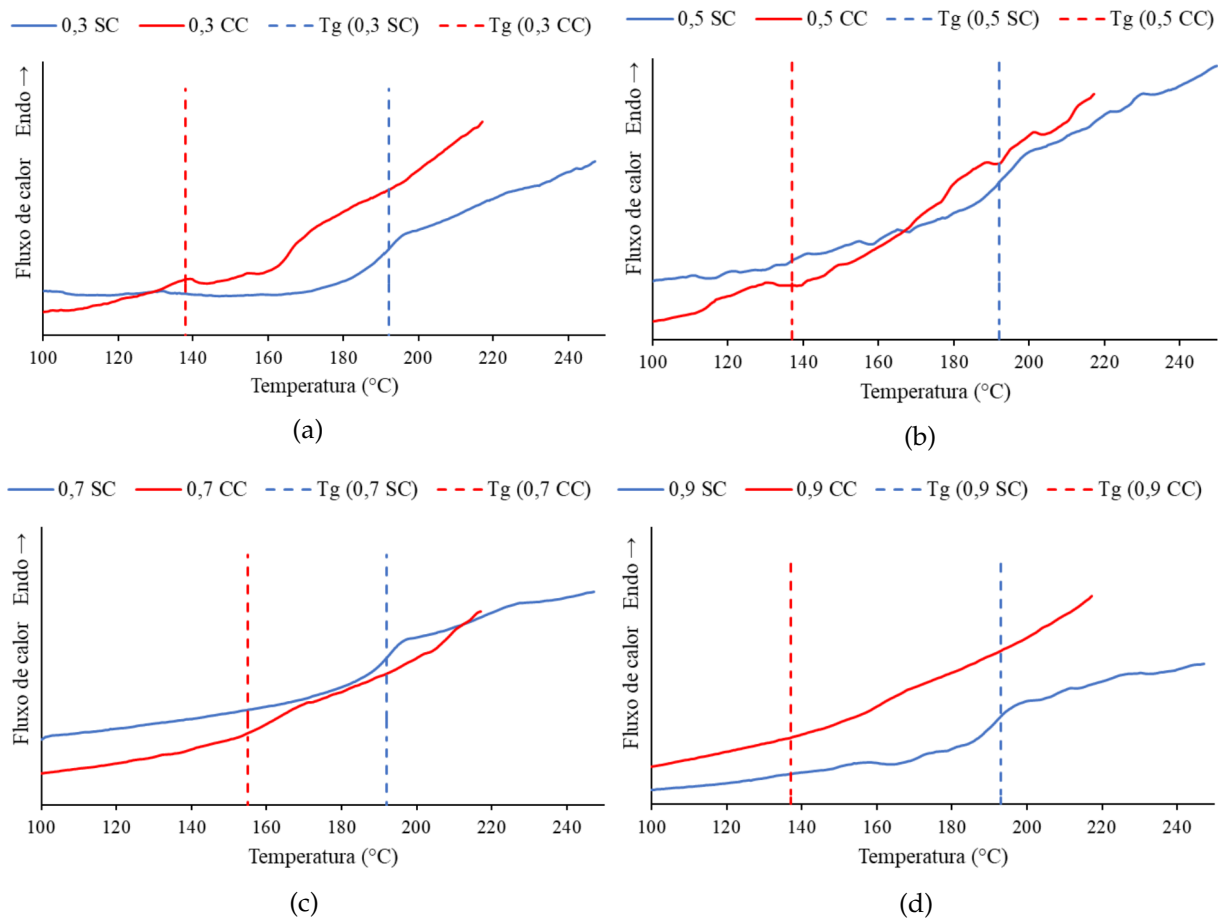
Para os filmes contendo carvacrol, a temperatura máxima utilizada nas análises foi de 200 °C, já que a degradação dos mesmos ocorre a partir dessa temperatura (LAROQUE, 2018). Laroque (2018) observou que a adição de carvacrol reduz a temperatura de fusão do polímero, o que sugere a redução da cristalinidade do mesmo. Não foi possível observar um pico de fusão para os filmes com carvacrol. O que se observa nos termogramas desses filmes corresponde ao início de sua degradação.

Diferentemente de transições de primeira ordem, as de segunda ordem não geram variações de entalpia e portanto não geram picos nas curvas de DSC. Essas transições são caracterizadas por mudanças de capacidade calorífica e são observadas pelo deslocamento da linha de base das curvas de DSC (CANEVAROLO, 2007). A transição vítrea (T_g) é uma transição de segunda ordem e foi obtida no segundo aquecimento da amostra (Figura 4.12). Esse valor indica a passagem de um estado mais ordenado, o estado vítreo, para um estado menos ordenado, o estado de "borracha" (CANEVAROLO, 2007).

De acordo com a literatura, derivados de celulose altamente substituídos possuem uma transição vítrea complexa (VIRTANEN et al., 2017), de forma que os valores de T_g foram estimados com cautela. A presença do carvacrol resultou na redução dos valores de T_g . Esses resultados são consistentes com a literatura que mostrou que plastificantes, de maneira geral, reduzem a T_g de polímeros (LAROQUE, 2018; MANRICH, 2017).

Foi possível observar a influência da composição e da taxa de secagem sobre as propriedades térmicas dos filmes. No entanto, variações no processo de produção (espessura e velocidade) não tiveram impacto sobre essas propriedades.

Figura 4.12: Termogramas de DSC da 2ª varredura dos filmes com (CC) e sem (SC) carvacrol



Conclusão

É possível a produção de filmes de acetato de celulose incorporados com carvacrol por meio da técnica de *tape casting*. A concentração da solução filmogênica que apresentou viscosidade adequada para a produção dos filmes por esse método foi de 12,5%. Nessa concentração, foi possível produzir filmes sem defeitos, com bons aspectos visuais em velocidades tão altas quanto 12,7 cm/s, sendo que o tempo de secagem de todos os filmes foi inferior a 20 min. Esses resultados mostram que é possível produzir, em larga escala, filmes ativos de acetato de celulose incorporados com carvacrol.

Verificou-se que, ao adicionar o carvacrol à solução filmogênica, o composto permaneceu retido após produção e secagem dos filmes, indicando uma afinidade entre a molécula ativa e o polímero. A adição de carvacrol reduziu a permeabilidade ao vapor de água e a temperatura de transição vítrea do polímero, mas não alterou as características visuais e propriedades de superfície dos filmes e teve pouco impacto sobre as propriedades mecânicas, indicando que as propriedades do filme permanecerão estáveis durante sua aplicação e liberação gradual do carvacrol.

Referências bibliográficas

APPAW, C.; GILBERT, R.D.; KHAN, S.A. Viscoelastic behavior of cellulose acetate in a mixed solvent system. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 1541–1547, 2007.

ASSIS R.Q.; LOPES S.M.; COSTA T.M.H.; FLÔRES S.H.; RIOS A.O. Active biodegradable cassava starch films incorporated lycopene nanocapsules. **Industrial Crops and Products**, v. 109, p. 818-827, 2017.

BAO, C. **Cellulose acetate / plasticizer systems: structure, morphology and dynamics**. Université Claude Bernard, Lyon I, 2015.

BASER, K.H. Biological and pharmacological activities of carvacrol and carvacrol bearing essential oils. **Current Pharmaceutical Design**, v. 14, 2008.

BASTOS M.S.R. et al. Physical and mechanical testing of essential oil-embedded cellulose ester films. **Polymer Testing**, v. 49, p. 156-161, 2016.

BEN ARFA, A.; COMBES, S.; PREZIOSI-BELLOU, L.; GONTARD, N.; CHALIER, P. Anti-microbial activity of carvacrol related to its chemical structure. **Letters in applied microbiology**, v. 43, p. 149–154, 2006.

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

BERMEL, M.S. Cellulose acetate films prepared by coating methods. **Patente US 20030215608 A1**, 2003.

BRANDT, G.R.; BUFFALO, N.Y. Dry casting solutions of cellulose acetate. United States Patent Office. 1946.

BRUM, S.S. et al. Síntese de acetato de celulose a partir da palha de feijão utilizando N-bromossuccinimida (NBS) como catalisador. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 447-452, 2012.

BURT, S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods — a review. **International journal of food microbiology**, v.94,n.3, p. 223-253, 2004.

BULATOVA, R.; JABBARI, M.; KAISER, A.; DELLA NEGRA, M.; ANDERSEN, K.B.; GU-RAUSKIS, J.; BAHL, C.R.H. Thickness control and interface quality as functions of slurry formulation and casting speed in side-by-side tape casting. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, p. 4285-4295, 2014.

CANDIDO, R.G.; GODOY, G.G.; GONÇALVES A.R. Characterization and application of cellulose acetate synthesized from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 167, p. 280-289, 2017.

CANEVAROLO JR, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. 1ª ed. São Paulo: Artliber, 2004.

CARDOSO, L.G. et al. Development of active films poly (butylene adipate co-terephthalate) – PBAT incorporated with oregano essential oil and application in fish fillet preservation. **Industrial Crops and Products**, v. 108, p.388-397, 2017.

CASTILLO, L.A. et al. Active films based on thermoplastic corn starch and chitosan oligomer for food packaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 14, p 128-136, 2017.

CERQUEIRA, Daniel A. et al. Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por ¹H-RMN. **Polímeros**, São Carlos , v. 20, n. 2, p. 85-91, 2010.

CHEW, S.; NYAM, K. Microencapsulation of kenaf seed oil by co-extrusion technology. **Journal of Food Engineering**, v. 175, p. 43-50, 2016.

COMMISSION REGULATION (EC) No 450/2009 on active and intelligent materials and articles intended to come into contact with food. **Official Journal of the European Union**, 29/05/2009.

CÓRDOBA, L.J.P.; SOBRAL, P.J.A. Physical and antioxidant properties of films based on gelatin, gelatin-chitosan or gelatin-sodium caseinate blends loaded with nanoemulsified active compounds. **Journal of Food Engineering**, v. 213, p. 47-53, 2017.

CORSO, G.; CASTO, S.L.; LOMBARDO, A.; FRENI, S. The influence of the tape-casting process parameters on the geometric characteristics of SiC tapes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 56, p. 125-133, 1998.

CRIZEL, T.M. et al. Active food packaging prepared with chitosan and olive pomace. **Food Hydrocolloids**, v. 74, p. 139-150, 2017.

DA CRUZ, A.C. et al. Utilização do acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do caroço de manga como matriz para produção de sistemas microparticulados. **Química nova**, v.34, n.3, p. 385-389, 2011.

DE FREITAS, R.R.M., SENNA, A.M., BOTARO, V.R. Influence of degree of substitution on thermal dynamic mechanical and physicochemical properties of cellulose acetate. **Industrial Crops and Products**, v. 109, p. 452-458, 2017.

DEMATTEO, R. Chemical exposure and plastics production: issues for women's health | A Review of literature. National Network on Environments and Women's Health, 2011.

DRELICH, J.; CHIBOWSKI, E.; MENG, D.D.; TERPILOWSKI, K. Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials. **Soft Matter**, v.7, p. 9804, 2011.

EFSA Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed (FEEDAP). Scientific Opinion on the safety and efficacy of phenol derivatives containing ring-alkyl, ring-alkoxy and side-chains with an oxygenated functional group (chemical group 25) when used as flavourings for all species. **EFSA Journal**, Parma, Italy, 2012.

ETXABIDE, A.; URANGA, J.; GUERRERO, P.; DE LA CABA, K. Development of active gelatin films by means of valorisation of food processing waste: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 192-198, 2017.

FALEIRO, M.L. The mode of antibacterial action of essential oils. **Science Against Microbial Pathogens: Communicating Current Research and Technological Advances**, v. 2, p. 1143-1156, 2011.

FERRAREZI, M.M.F.; RODRIGUES, G.V.; FELISBERTI, M.I.; GONÇALVES, M.C. Investigation of cellulose acetate viscoelastic properties in different solvents and microstructure. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 2730-2737, 2013.

FIROUZI, R.; SHEKARFOROUSH, S.S.; NAZER, A.H.K.; BORUMAND, Z.; JOOYANDEH, A.R. Effects of essential oils of oregano and nutmeg on growth and survival of *Yersinia enterocolitica* and *Listeria monocytogenes* in barbecued chicken. **Journal of Food Protection**, v. 70, p. 2626-2630, 2007.

GARDINI, D.; DELUCA, M.; NAGLIATI, M.; GALASSI, C. Flow properties of PLZTN aqueous suspensions for tape casting. **Ceramics International**, v. 36, p. 1687-1696, 2010.

GAUR, S.; KUHLENSCHMIDT, T.B.; KUHLENSCHMIDT, M.S.; ANDRADE, J.E. Effect of oregano essential oil and carvacrol on *Cryptosporidium parvum* infectivity in HCT-8 cells. **Parasitology International**, v. 67, p. 170-175, 2018.

GEMILI, S.; YEMENICIOGLU, A.; ALTINKAYA, S.A. Development of cellulose acetate based antimicrobial food packaging materials for controlled release of lysozyme. **Journal of**

Food Engineering, v. 90, p. 453-462, 2009.

GHAREEB, H. O. Development of new analytical method to characterize the heterogeneity of cellulose acetate. 2013.

GLERIANI, S.M.S. Elaboração de fita ativa de acetato de celulose incorporada com ácido graxo ômega-3. Universidade Federal de Viçosa, 2016.

HABIB, Y.; LUCIA, L.A.; ROJAS, O.J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembling and applications. **Chemical Reviews**, 110, p. 3479-3500, 2010.

HERNANDEZ, R.J.; GAVARA, R. Sorption and transport of water in nylon-6 films. **Polymer Physics**, v.32, p. 2367-2374, 1994.

HOMEZ-JARA, A.; DAZA L.D.; AGUIRRE D.M.; MUÑOZ J.A.; SOLANILLA J.F.; VÁQUIROA H.A. Characterization of chitosan edible films obtained with various polymer concentrations and drying temperatures. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 113, p. 1233-1240, 2018.

HOWATT, G.N.; BRECKENRIDGE, R.G.; BROWNLOW, J.M. Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 30, p. 237-242, 1947.

JABBARI, M. et al. Ceramic tape casting: A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis. **Materials Science and Engineering: B**, v. 212, p. 39-61, 2016.

KAMIDE, K.; SAITO, M. Thermal analysis of cellulose acetate with total degrees of substitution of 0,49, 1,75, 2,46 and 2,92. **Polymer Journal**, v. 17, n. 8, p. 919 - 928, 1985.

KOSAKA, P.M.; JUNIOR, J.A.; SAITO, R.S.N.; PETRI, D.F.S. Thermodynamics of cellulose ester surfaces. **Model Cellulosic Surfaces**, Chapter 10, p. 223-241.

KREPKER, M. et al. Active food packaging films with synergistic antimicrobial activity. **Food Control**, v. 76, p. 117-126, 2017.

LAROQUE, D. A. **Desenvolvimento de filme antimicrobiano de acetato de celulose incorporado com carvacrol**. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

LUCENA, M.C.C.; DE ALENCAR, A.E.V.; MAZZETO, S.E.; SOARES, S.A. The effect of additives on the thermal degradation of cellulose acetate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p. 149-155, 2003.

MACHADO, T.F.; BORGES, M.F.; BRUNO, L.M. Aplicação de antimicrobianos naturais na conservação de alimentos. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, p. 21-27, 2011.

MANRICH, A.; Moreira, F.K.V.; OTONI, C.G.; LOREVICE, M.V.; MARTINS, M.A.; MATOSO, L.H.C. Hydrophobic edible films made up of tomato cutin and pectin. **Carbohydrate Polymers**, v. 164, p. 83-91, 2017.

MARIE, J. et al. Eco-friendly alumina suspensions for tape-casting process. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, p. 5239-5248, 2017.

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

MEIER, M.M. Filmes de acetato de celulose/poli(caprolactona triol): diagrama de fases, propriedades térmicas, mecânicas e controle da permeação de um fármaco modelo. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

MELO, A. Filmes de poli(estireno) e poli(metacrilato de metila): caracterização e efeito da composição na adesão de citotoxicidade *in vitro* de células L929. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

MILOVANOVIC, S.; MARKOVIC, D.; AKSENTIJEVIC, K.; STOJANOVIC, D.B. Application of cellulose acetate for controlled release of thymol. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 344-353, 2016.

MONTEIRO CA, LEVY RB, CLARO RM, CASTRO IRR, CANNON G. Increasing consumption of ultraprocessed foods and likely impact on human health: evidence from Brazil. **Public Health Nutr** 2011; 14: 5-13.

MORAES, J.O., SCHEIBE, A.S., CARCIOFI, B.A.M., LAURINDO, J.B. Conductive drying of starch-fiber films prepared by tape casting: Drying rates and film properties. **LWT Food Science and Technology**, v. 64, p. 356-366, 2015.

MORAES, J.O. **Produção e caracterização de filmes de amido-glicerol-fibras de celulose elaborados por tape-casting**. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

MORENO, O.; CÁRDENAS, J.; ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Influence of starch oxidation on the functionality of starch-gelatin based active films. **Carbohydrate Polymers**, v. 178, p. 147-158, 2017.

NISARA, T. et al. Characterization of citrus pectin films integrated with clove bud essential oil: Physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 670-680, 2017.

NISHIHORA, R.K.; QUADRI, M.G.N.; HOTZA, D.; REZWAN, K.; WILHELM, M. Tape casting of polysiloxane-derived ceramic with controlled porosity and surface properties. **Journal of the European Ceramic Society**, *In press*, 2018.

NORTHROP, D.M.; ROWE, W.F. Effect of the Soil Environment on the Biodeterioration of Man-Made Textiles. **Biodeterioration Research**, v. 1, p. 7-16, Springer, Boston, MA, 1987.

NUNES, R.W.; MARTIN, J.R.; JOHNSON, J.F. Influence of molecular weight and molecular weight distribution on mechanical properties of polymers. **Polymer Engineering and Science**, Vol. 22, N° 4, 1982.

PANDELE, A.M.; NEACSU P.; CIMPEAN A.; STARAS A.I.; MICULESCU F.; IORDACHE, A. VOICU, S.I.; THAKUR, V.K.; TOADER, O.D. Cellulose acetate membranes functionalized with resveratrol by covalent immobilization for improved osseointegration. **Applied Surface Science**, v. 438, p. 2-13, 2018.

PÉREZ-PÉREZ, C.; REGALDO-GONZÁLEZ, C.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, C. A.; BARBOSA-RODRÍGUEZ, J. R.; VILLASEÑOR-ORTEGA, F. **Incorporation of antimicrobial agents in food packaging films and coatings**. Universidad Autónoma de Querétaro Qro, México. 2006.

PHAIR, J.W.; LÖNNROTH, N.; LUNDBERG, M.; KAISER A. Characteristics of cerium-gadolinium oxide (CGO) suspensions as a function of dispersant and powder properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 341, p. 103-109, 2009.

PHUONG, v.T. Cellulose Acetate Blends – Effect of Plasticizers on Properties and Biodegradability. **Journal of renewable materials**, 10.7569/JRM.2013.634136, 2014.

POLA, C.C.; MEDEIROS, E.A.A.; PEREIRA, O.L.; SOUZA, V.G.L.; OTONI, C.G.; CAMILLOTO, G.P.; SOARES, N.F.F. Cellulose acetate active films incorporated with oregano (*Origanum vulgare*) essential oil and organophilic montmorillonite clay control the growth of phytopathogenic fungi. **Food Packaging and Shelf Life**, V. 9, P. 69-78, 2016.

POLFER, P.; FU, Z.; BREINLINGER, T.; ROOSEN, A.; KRAFT, T. Influence of the Doctor Blade Shape on Tape Casting—Comparison Between Analytical, Numerical, and Experimental Results. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, p. 3233–3240, 2016.

PÔLONIO, M.L.T. PERES, F. Food additive intake and health effects: Public health challenges in Brazil. *Cad Saúde Pública*, 25 (8) (2009), pp. 1653-1666

PULS, J.; WILSON, S.A.; HÖLTER, D. Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 1, p. 152-165, 2011.

RIBEIRO, E.A.M. et al. Caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose produzidas a partir do aproveitamento do resíduo da palha de milho para uso em ultrafiltração. **Química Nova**, v. 37, n.3, p. 385-391, 2014.

RODRIGUES, J.B.S. et al. Effects of oregano essential oil and carvacrol on biofilms of *Staphylococcus aureus* from food-contact surfaces. **Food Control**, v. 73, p. 1237-1246, 2017.

RUDAZ, C.; BUDTOVA, T. Rheological and hydrodynamic properties of cellulose acetate/ionic liquid solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1966-1971, 2013.

TEDESCHI, G.; GUZMAN-PUYOL, S.; PAUL, U.C.; BARTHEL, M.J.; GOLDONI, L.; CAPUTO, G.; CESERACCIU, L.; ATHANASSIOU, A.; HEREDIA-GUERRERO, J.A. Thermoplastic cellulose acetate oleate films with high barrier properties and ductile behaviour. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, p. 840-849, 2018.

TSIMOGIANNIS, D.; OREOPOULOU, V. A kinetic study of essential oil components distillation for the recovery of carvacrol rich fractions. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**, v. 9, p. 117-123, 2018.

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

TUREK, C.; STINTZING, F.C. Stability of essential oils: a review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 12, p. 40-53, 2013.

VALENCIA-SULLCA, C.; VARGAS, M.; ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Thermoplastic cassava starch-chitosan bilayer films containing essential oils. *Food Hydrocolloids*, v. 75, p. 107-115, 2018.

VAN DEN BROEK, L.A.M.; KNOOP, R.J.I.; KAPPEN, F.H.J.; BOERIU, C.G. Chitosan films and blends for packaging material. **Carbohydrate Polymers**, v. 116, p. 237-242, 2015.

VIRTANEN, S.; TALJA, R.; VUOTI, S. Synthesis and melt processing of cellulose esters for preparation of thermoforming materials and extended drug release tablets. **Carbohydrate Polymers**, v. 177, p. 105-115, 2017.

WENG, Y.M. e HOTCHKISS, J.H. Anhydrides as antimycotic agents added to polyethylene films for food packaging. **Packaging Technology and Science**, v. 6, p. 123-128, 1993.

World Packaging Organisation. Position Paper-market Trends and Developments, 2008. www.worldpackaging.org (acesso 4 de agosto de 2018).

YUAN, J. et al. Characterization of cellulose acetate films: formulation effects on the thermal-mechanical properties and permeability of free films and coating films. **Pharmaceutical Technology**, v. 33, p. 88-100, 2009.

YOUNG, A.C.; LIN, J.; YEH, T.; CHERNG, C. Characteristics of tape casting slurries containing forsterite, PVB and organic solvent. **Materials Chemistry and Physics**, v. 34, p. 147-153, 1993.

ZHONG, Y.; SONG, X.; LI, Y. Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu

starch-chitosan composite films as a function of acid solvent types. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 335-342, 2011.

CAPÍTULO 7

Anexos

Tabela 7.1: Avaliação qualitativa de filmes produzidos em diferentes concentrações de AC e água na solução filmogênica ([AC],%), condições de alturas de *gap* do *doctor blade* (hDB, mm), velocidade de espalhamento (v , cm/s), temperatura da placa (T , °C), nível da solução no reservatório (Hres, cm) e condições de secagem

n°	[AC] (%)	Fração de água	hDB (mm)	v (cm/s)	T (°C)	Hres (cm)	Condições de secagem	Nota na avaliação qualitativa
1	10	0	1	4,3	25	<1	Tampa de vidro	4
2	10	0	1	1,4	25	<1	Protegido de ventilação	3
3	10	0	1	7	10	<1	Sistema aberto	3
4	10	0	0,8	1,4	15	<1	Protegido de ventilação	2
5	10	0	0,8	4,3	20	<1	Sistema de exaustão	2
6	10	0	0,8	1,4	20	<1	Sistema aberto	3
7	10	0	0,6	1,4	40	<1	Sistema de exaustão	3
8	10	0	0,8	4,3	20	<1	Protegido de ventilação	3
9	15	0	0,8	1,4	20	<1	Protegido de ventilação	4
10	10	1/50	0,8	4,3	20	<1	Protegido de ventilação	3
11	10	0	0,8	1	20	<1	Protegido de ventilação	4
12	12	0	0,5	1,4	25	<1	Protegido de ventilação	2
13	10	0	0,6	4,3	25	2	Protegido de ventilação	2
14	7,5	0	0,6	4,3	25	2	Protegido de ventilação	4
15	12,5	0	0,6	4,3	25	2	Protegido de ventilação	4
16	15	0	0,6	4,3	25	2	Protegido de ventilação	4
17	15	0	0,5	1,4	50	3	Protegido de ventilação	3
18	12,5	0	0,75	4,3	30	3	Protegido de ventilação	4
19	15	0	0,5	1,4	20	3	Protegido de ventilação	4

Tabela 7.2: Avaliação qualitativa dos filmes de AC produzidos em níveis de *gap* do *doctor balde* entre 0,3 e 0,9 mm e velocidades de espalhamento variando entre 0,6 e 12,7 cm/s

	hDB (mm)			
	0,3	0,5	0,7	0,9
0,6	5			
1,4	5*	5		
2,9	3	5		
4,3	3	5*	5	
5,8		4		
7,0	3	4	5	5
7,9		3		
8,7		2	5	
9,2		3		
9,8		3	5	5
9,6				
10,2				
10,5				
10,9			5*	
11,3			3	
11,5			4	5
11,7				
11,9			4	
12,4				
12,7				5**

* Velocidade limite

** Velocidade máxima do equipamento

