

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIA E MATERIAIS
AVANÇADOS

Rennan Félix da Silva Barbosa

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS
ATIVOS CONTENDO CÁPSULAS DE ÓLEO ESSENCIAL E
NANOESTRUTURAS DE CELULOSE**

Santo André - SP

2020

Rennan Félix da Silva Barbosa

DESENVOLVIMENTO DE FILMES POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS ATIVOS
CONTENDO CÁPSULAS DE ÓLEO ESSENCIAL E NANOESTRUTURAS DE
CELULOSE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa

Santo André – SP

2020

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Felix da Silva Barbosa, Rennan

Desenvolvimento de filmes poliméricos biodegradáveis ativos contendo cápsulas de óleo essencial e nanoestruturas de celulose / Rennan Felix da Silva Barbosa. — 2020.

136 fls. : il.

Orientador: Derval dos Santos Rosa

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2020.

1. Óleos Essenciais. 2. Nanoestruturas de Celulose. 3. Polímero Biodegradável. 4. Encapsulamento. 5. Atividade Antimicrobiana. I. dos Santos Rosa, Derval. II. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2020. III. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca examinadora no dia da defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com a anuência do(a) (co)orientador(a).

Santo André , **04 de Fevereiro de 2021 .**

Rennan Felix da Silva Barbosa

Rennan Felix

Nome completo e Assinatura do(a) autor(a)

Derval dos Santos Rosa

Derval dos Santos Rosa

Nome completo e Assinatura do(a) (co)orientador(a)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato, **RENNAN FELIX DA SILVA BARBOSA** realizada em 09 de Dezembro de 2020:

p/ 
Prof.(a) **DANILO JUSTINO CARASTAN**
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

p/ 
Prof.(a) **LEDA COLTRO**

Prof.(a) **JULIANA DA SILVA BERNARDES**
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Prof.(a) **JULIANA MARCHI**
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) **SUEL ERIC VIDOTTI**
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC


Prof.(a) **DERVAL DOS SANTOS ROSA**
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Presidente

* Por ausência do membro titular, foi substituído pelo membro suplente descrito acima: nome completo, instituição e assinatura



Universidade Federal do ABC

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Alzira e Orlando, por todo apoio, força e amor. por ressaltarem a importância dos estudos, me auxiliando nos momentos de dúvida e permitindo eu percorrer essa jornada, acreditando em mim em todos os momentos. Ao meu irmão, Robson, que sempre me inspirou a novos desafios e experiências e sempre esteve animado e dando suporte às minhas decisões. À minha cunhada, Roberta, por proporcionar diversos momentos de alegria com sua espontaneidade e energia vibrante. À minha sobrinha, Lara, que trouxe muita felicidade em nossa família e fez os nossos dias mais leves.

Ao meu orientador, professor Dr. Derval dos Santos Rosa, pelos questionamentos, amizade e conselhos. Pela confiança e paciência nos momentos de dúvida, e pelo incentivo a sempre querer mais, nas provocações e discussões que em muito auxiliaram no meu desenvolvimento acadêmico. Pelas diversas parcerias que tivemos ao longo desse período, e das oportunidades de contínuo crescimento.

Aos meus amigos que auxiliaram de maneira fundamental ao longo da minha trajetória, compartilhando os momentos de alegria e aliviando os momentos de angústia. Alana, agradeço de coração por todo o auxílio que você fez para o meu crescimento desde o início da pesquisa e que até hoje me ajuda e me dá confiança e suporte. Rafaela, obrigado por todos os momentos de risadas e desabaços, e por ser uma companheira para todas as situações. Ao Leonardo pelas conversas, questionamentos e sugestões de atividades. Ao Giovanni, Fabiany, Daniel, Clara, Lucas, Paulo, Jéssica, Éder, Letícia, Sueli, Maurício e Nathan, que tornaram o ambiente do laboratório como uma segunda casa e fizeram meus dias mais felizes. Agradeço pelo carinho, pelas risadas, pelas conversas e brincadeiras, que sem dúvida tornaram os dias mais leves.

Agradeço a todos os familiares, amigos, colegas e técnicos de laboratórios, funcionários da UFABC e professores, que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

A todos, o meu muito obrigado.

*“Nothing in life is to be feared,
it is only to be understood.
Now is the time to understand more
so we may fear less.”*

Marie Curie

Resumo:

O desenvolvimento de produtos com atividade antimicrobiana é de interesse científico e comercial, em destaque no setor de produtos alimentícios, de modo a garantir a segurança do alimento e uma maior vida de prateleira. Os produtos usualmente empregados em embalagens são plásticos que ao serem descartados geram um problema ambiental. Nesse contexto, o desenvolvimento de novos sistemas que alinhem características biodegradáveis com propriedades antimicrobianas tem atraído a atenção nos últimos anos. Nesse estudo foram desenvolvidos filmes poliméricos utilizando um polímero biodegradável, o poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT), com incorporação de nanoestruturas de celulose (NECs) e cápsulas de óleos essenciais. As NECs foram obtidas a partir de resíduos de eucalipto, previamente tratada, por moagem mecânica durante 12 horas. Os resultados demonstraram que o tratamento foi eficaz para redução do teor de lignina e hemicelulose das fibras de eucalipto, apresentando estruturas nanométricas, com elevada cristalinidade e propriedades térmicas adequadas. Os óleos essenciais (OE) de pau rosa e canela cássia foram emulsionados utilizando o surfactante polisorbato 80, com posterior deposição de solução polimérica de PBAT e precipitação das cápsulas poliméricas. Foi observado que as cápsulas apresentaram morfologia esférica, e tamanho dependente do volume de solução utilizada. As cápsulas auxiliaram na estabilidade térmica dos OE, sendo observado um carregamento maior para as cápsulas de canela (29%). O perfil de liberação demonstrou uma curva logarítmica que se adequou matematicamente ao modelo de Korsmeyer-Peppas e demonstrou que o processo de difusão é associado ao transporte Fickiano. As cápsulas apresentaram atividade antimicrobiana contra *Escherichia coli*, sendo observados halos de inibição de 5,5 e 4,7 mm, para as cápsulas de OE de pau rosa e canela, respectivamente. As NECs e cápsulas foram incorporadas utilizando a técnica de *casting* ao PBAT, e foi observado que a presença de NEC aumentou a rigidez do filme, enquanto o OE promoveu um efeito plastificante, sendo que os compósitos apresentaram propriedades superiores ao do filme puro. A estrutura cristalina do filme foi alterada, indicando que NEC pode impor restrições a difusão do OE no filme, sendo corroborado pelos resultados de liberação de OE. O ensaio antimicrobiano demonstrou que os filmes contendo cápsulas inibiram o crescimento de *E. coli* na estrutura do filme. Esses resultados indicam o potencial dos filmes desenvolvidos visando aplicação com atividades antimicrobianas, sendo atrativas para produção de embalagens de produtos alimentícios.

Palavras-chave: óleos essenciais, nanoestruturas de celulose, polímero biodegradável, encapsulamento, atividade antimicrobiana.

Abstract:

The development of products with antimicrobial activity is of scientific and commercial interest, especially in the food products sector, to guarantee food safety and longer shelf life. The products usually used in packaging are plastics, which, when discarded, generate an environmental problem. In this context, the development of new systems that align biodegradable characteristics with antimicrobial properties has attracted attention in recent years. In this work, polymeric films were developed using a biodegradable polymer, poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), with the incorporation of cellulose nanostructures (NECs) and essential oil capsules. The NECs were obtained from eucalyptus residues, previously treated, by mechanical grinding for 12 hours. The results showed that the treatment effectively reduced the lignin and hemicellulose content of eucalyptus fibers, presenting nanometric structures with high crystallinity and good thermal properties. The essential oils (OE) of rosewood and cinnamon cassia were emulsified using the surfactant polysorbate 80, with subsequent deposition of the polymeric solution of PBAT and precipitation the polymeric capsules. It was observed that the capsules showed spherical morphology and size depending on the volume of solution used. The capsules helped in the OE's thermal stability, with a higher loading for the cinnamon capsules (29%). The release profile demonstrated a logarithmic curve that mathematically matched the Korsmeyer-Peppas model and demonstrated that the diffusion process is associated with Fickian transport. The capsules showed antimicrobial activity against *Escherichia coli*, with inhibition halos of 5.5 and 4.7 mm, for OE capsules of rosewood and cinnamon, respectively. The NECs and capsules were incorporated using the casting technique to PBAT, and it was observed that the presence of NEC increased the stiffness of the film, while the OE promoted a plasticizer effect, and the composites showed properties superior to that of the pure film. The film's crystalline structure was altered, indicating that NEC may impose restrictions on OE diffusion in the film, being corroborated by OE release results. The antimicrobial test showed that films containing capsules inhibited the growth of *E. coli* in the film structure. These results indicate the films' potential for application with antimicrobial activities, being attractive for food product packaging production.

Keywords: essential oils, cellulose nanostructures, biodegradable polymer, antimicrobial activity.

Sumário

1. Introdução.....	18
2. Fundamentação teórica	19
2.1. Embalagens alimentícias.....	19
2.2. Embalagens ativas	21
2.2.1. Sistemas Absorvedores	22
2.2.2. Sistemas Emissores.....	23
2.2.3. Agentes antimicrobianos	24
2.2.3.1. Óleos essenciais	25
2.2.3.2. Óleo de Canela	29
2.2.3.3. Óleo do Pau Rosa.....	31
2.2.3.4. Problema ao uso de óleos essenciais.....	33
2.2.4. Cápsulas de princípios ativos.....	34
2.2.4.1. Polimerização por emulsão	36
2.2.4.2. Emulsificação com evaporação de solvente	37
2.2.4.3. Emulsificação com difusão de solvente	38
2.2.4.4. <i>Salting-out</i>	38
2.2.4.5. Deposição interfacial.....	39
2.2.5. Estrutura do sistema encapsulado	39
2.2.6. Cinética de Liberação.....	40
2.3. Materiais para produção de Embalagens	43
2.3.1. Polímeros biodegradáveis.....	44
2.3.2. Poliésteres biodegradáveis: PBAT	45
2.4.1. Celulose e suas nanoestruturas.....	48
3. Objetivos.....	52
4. Materiais e métodos.....	53

4.1. Materiais.....	54
4.2. Preparação das nanoestruturas de celulose (NEC)	54
4.2.1. Tratamento – Etapa 1.....	54
4.2.2. Tratamento – Etapa 2.....	55
4.2.3. Isolamento das nanoestruturas de celulose	55
4.3. Desenvolvimento das cápsulas contendo óleo essencial	55
4.4. Preparação dos filmes poliméricos.....	56
4.5. Caracterização	57
4.5.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	57
4.5.2. Espalhamento dinâmico de luz (DLS) e espalhamento estático de luz (SLS)	57
4.5.3. Potencial Zeta	57
4.5.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	58
4.5.5. Análise termogravimétrica (TGA)	58
4.5.6. Difração de raios-X (DRX).....	58
4.5.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão	59
4.5.8. Eficiência de Carregamento	59
4.5.9. Ensaio de liberação do OE.....	59
4.5.10. Ensaio Microbiológico	60
4.5.11. Ensaio mecânicos	60
4.5.12. Ensaio de migração	60
4.5.13. Análise Estatística.....	61
5. Resultados e Discussão	62
5.1. Nanoestruturas de celulose	62
5.2. Cápsulas Poliméricas	72
5.3. Filmes Polimérico contendo cápsulas e nanoestruturas de celulose.....	94

6. Conclusões.....	113
7. Referências Bibliográficas	115

Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura dos principais componentes presentes no óleo essencial de canela (a) aldeído cinâmico e (b) eugenol.....	30
Figura 2 - Estrutura química do linalol, componente majoritário do óleo essencial de Pau Rosa.....	32
Figura 3 - Ilustração da estrutura química do poli(adipato-co-tereftalato de butileno).....	46
Figura 4 - Esquema representativo de uma fibra lignocelulósica, demonstrando o arranjo das nanoestruturas de celulose, e estrutura química básica. Autoria própria.	48
Figura 5 - Esquema geral da metodologia utilizada neste estudo. (a) Metodologia utilizada para o tratamento da fibra de eucalipto e obtenção das NECs, (b) Processo de obtenção das cápsulas poliméricas, (c) Produção dos filmes poliméricos utilizando a técnica de <i>casting</i>	53
Figura 6 - Espectro de FTIR amostras celulósicas com o espectro completo, e zoom nas regiões entre 1800 e 1300 cm^{-1} , e entre 1300 e 750 cm^{-1} , onde E indica a amostra de eucalipto como recebido, T1 e T2 são as amostras após o tratamento 1 e 2, respectivamente, e NEC são as nanoestruturas de celulose obtidas.	62
Figura 7 - Fotomicrografias obtidas por MEV da: a) fibra de eucalipto antes do tratamento; b) fibra após tratamentos químicos.	64
Figura 8 - Curva de distribuição de tamanhos obtida, obtida pela análise de DLS, para a NEC preparada.	66
Figura 9 - Curvas térmica, obtidas por análise termogravimétrica, das amostras E, T1, T2 e NEC (a) TG e (b) DTG, onde E indica a amostra de eucalipto como recebido, T1 e T2 são as amostras após o tratamento 1 e 2, respectivamente, e NEC são as nanoestruturas de celulose obtidas.	68
Figura 10 - Difratoograma da fibra de eucalipto e da amostra NEC, com destaque dos planos cristalográficos presentes na celulose.	71
Figura 11 – Resultado de DLS das cápsulas desenvolvidas para os óleos essenciais de: a) pau rosa; b) canela.....	73

Figura 12 - Imagens de TEM de a) cápsula contendo OE de pau rosa; b) cápsula contendo OE de canela.....	75
Figura 13 – Ilustração da interação química entre a estrutura do PBAT e a) Linalol, presente no OE de Pau Rosa; b) Cinamaldeído, presente no OE de Canela. ...	77
Figura 14 - Fotomicrografias de MEV das cápsulas desenvolvidas :a) cápsula contendo OE de Pau Rosa; b) cápsula contendo OE de Canela.	79
Figura 15 – Distribuição de tamanhos das cápsulas desenvolvidas: a) cápsula de OE de pau rosa; b) cápsula de OE de canela.	80
Figura 16 – Espectro de FTIR do PBAT, polisorbato 80, e das cápsulas de canela e pau rosa, com destaque para algumas bandas presentes na estrutura do PBAT.	82
Figura 17 – Termogramas do OE de pau rosa e da cápsula desenvolvida a) TGA das amostras, com destaque ao evento térmico introduzido na cápsula de OE de canela; b) DTG das amostras.....	83
Figura 18 – Termogramas do OE de canela e da cápsula desenvolvida a) TGA das amostras, com destaque ao evento térmico introduzido na cápsula de OE de canela; b) DTG das amostras.....	84
Figura 19 - Curva de calibração obtida para OE de (a) pau rosa, (b) canela.	86
Figura 20 – Curva de liberação dos OE em meio etanólico (50% de água e 50% de álcool etílico, em volume) para: a) cápsula de OE de pau rosa; b) cápsula de OE de canela.....	88
Figura 21 – Ajuste do perfil de liberação dos OE em meio etanólico (50% de água e 50% de álcool etílico, em volume) ao modelo de Korsmeyer-pepas para: a) cápsula de OE de pau rosa; b) cápsula de OE de canela.	90
Figura 22 - Resultado do ensaio antimicrobiano das cápsulas de OE de (a) pau rosa, (b) canela, com indicação do halo de inibição.....	92
Figura 23 – Termogramas dos filmes poliméricos desenvolvidos, contendo OE e cápsulas de OE de pau rosa, com a) TGA dos filmes e valores de T_{onset} ; b) DTG dos filmes e valores de T_{max}	97

Figura 24 – Termogramas dos filmes poliméricos desenvolvidos, contendo OE e cápsulas de OE de canela, com a) TGA dos filmes e valores de T_{onset} ; b) DTG dos filmes e valores de T_{max}	98
Figura 25 – Difractogramas obtidos para os filmes poliméricos desenvolvidos, onde se observa que não houve variação com adição da NEC ou das cápsulas em relação ao filme polimérico de PBAT.....	100
Figura 26 - Curva de liberação dos OE em meio meio etanoico (50% de água e 50% de álcool etílico, em volume) para: a) filmes de OE de pau rosa sem NEC; b) filmes de OE de pau rosa com NEC.....	103
Figura 27 – Ajuste do perfil de liberação dos OE em meio etanoico (50% de água e 50% de álcool etílico, em volume) ao modelo de Korsmeyer-pepas para: a) PBAT/OE-PR, b)PBAT/2% PR, c) PBAT/2% PR/NEC, d)PBAT/5% PR, e) PBAT/5% PR/NEC, f)PBAT/8% PR, g) PBAT/8% PR/NEC.....	104
Figura 28 - Curva de liberação dos OE em meio meio etanoico (50% de água e 50% de álcool etílico, em volume) para: a) filmes de OE de canela sem NEC; b) filmes de OE de canela com NEC.	106
Figura 29 - Ajuste do perfil de liberação dos OE em meio etanoico (50% de água e 50% de álcool etílico, em volume) ao modelo de Korsmeyer-pepas para: a) PBAT/OE-CC, b)PBAT/2% CC, c) PBAT/2% CC/NEC, d)PBAT/5% CC, e) PBAT/5% CC/NEC, f)PBAT/8% CC, g) PBAT/8% CC/NEC.....	107
Figura 30 – Resultado do ensaio antimicrobiano dos filmes contendo (a) PBAT, (b) PBAT/NEC, (c) PBAT/NEC/2%PR, (d) PBAT/NEC/5%PR, (e) PBAT/NEC/8%PR, (f) PBAT/NEC/2%CC, (g) PBAT/NEC/5%CC, (h) PBAT/NEC/8%CC, com destaque para regiões de alocação da bactéria no filme polimérico.....	110

Lista de Tabelas

Tabela 1. Nomenclaturas para as estruturas celulósicas antes e após tratamento	55
Tabela 2. Nomenclaturas dos filmes poliméricos desenvolvidos.....	56
Tabela 3. Informações associadas as curvas de degradação térmica para as amostras E, T1, T2 e NEC, onde E indica a amostra de eucalipto como recebido, T1 e T2 são as amostras após o tratamento 1 e 2, respectivamente, e NEC são as nanoestruturas de celulose obtidas.	69
Tabela 4. Parâmetros da curva de calibração do OE de pau rosa e canela em meio etanólico (50% de água e 50% de álcool etílico, em volume).	87
Tabela 5. Parâmetros ajustados perfil de liberação dos OE em meio etanólico (50% de água e 50% de álcool etílico, em volume) ao modelo de Korsmeyer-pepas.	90
Tabela 6. Resultados de módulo de elasticidade para os filmes desenvolvidos.	94
Tabela 7. Valor do índice de Cristalinidade dos filmes poliméricos desenvolvidos.	100
Tabela 8. Parâmetros ajustados do perfil de liberação dos filmes contendo OE de pau rosa, em meio etanólico (50% de água e 50% de álcool etílico, em volume), ao modelo de Korsmeyer-pepas.....	105
Tabela 9. Parâmetros ajustados do perfil de liberação dos filmes contendo OE de canela, em meio etanólico (50% de água e 50% de álcool etílico, em volume), ao modelo de Korsmeyer-Pepas.	108
Tabela 10. Resultados de migração em meio etanólico, após 10 dias de contato com o solvente, para os filmes contendo cápsulas de OE.	108
Tabela 11. Cálculo teórico da quantidade de OE e da concentração presente nos filmes desenvolvidos.	109

1. Introdução

A modernidade trouxe grande conforto para a sociedade, no entanto há uma demanda crescente para novos produtos, especialmente devido ao crescimento populacional. Uma grande preocupação está associada à demanda de alimentos que tem aumentado continuamente, com destaque aos países emergentes, principalmente na Ásia, Europa Oriental e América Latina (Swinnen e Kuijpers, 2019). A Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO, sigla do inglês para *Food and Agriculture Organization*) e o Instituto Internacional de Pesquisa em Políticas Alimentares (IFPRI) publicaram projeções da demanda global por alimentos até 2050, indicando um aumento de 50% para alimentos de origem vegetal e 76% para alimentos de origem animal neste período (Gouel e Guimbard, 2019). Além desse aumento na demanda, estimativas indicam que cerca de um terço dos alimentos produzidos mundialmente para consumo humano é perdido, chegando a totalizar aproximadamente 1,3 bilhão de toneladas de alimentos desperdiçados por ano, com a deterioração sendo uma das principais causas desse problema, sendo que os impactos econômicos podem chegar a 680 bilhões de dólares anualmente (Morone *et al.*, 2019).

As embalagens de alimentos englobam funções de contenção, proteção, conveniência e comunicação. O desafio para a indústria de alimentos é produzir alimentos seguros, de alta qualidade e com estabilidade nas prateleiras, porque a deterioração dos alimentos pode ocorrer pela ação de microrganismos, umidade, gases, poeira, odores e forças mecânicas (Majid *et al.*, 2018; Medina-Jaramillo *et al.*, 2017).

A maioria dos processos de deterioração ocorre devido a razões biológicas, como a auto-degradação dos tecidos por enzimas, contaminação viral, contaminação por protozoários e parasitas, contaminação microbiana e perda por roedores e insetos. O crescimento de microrganismos é o principal problema de deterioração dos alimentos, levando a redução de qualidade e menor vida útil, sendo que no caso de esses produtos serem consumidos podem promover mudanças na microflora natural e induzir problemas patogênicos (Bourathodoridou *et al.*, 2020; Zhong *et al.*, 2020).

As doenças transmitidas por alimentos são uma preocupação significativa para os consumidores, à indústria de alimentos e às autoridades de segurança alimentar. Além disso, os consumidores estão gradualmente exigindo que os alimentos sejam microbiologicamente seguros, com menor uso de conservantes químicos e com maior prazo de validade. Assim, o uso de agentes antimicrobianos naturais é interessante porque eles podem eliminar ou retardar a ação de microrganismos patogênicos e, assim, controlar os processos de deterioração dos alimentos (Campêlo, Medeiros e Silva, 2019). Nesse cenário, o uso de conservantes naturais obtidos de plantas, como os óleos essenciais, apresenta potencial de aplicação por possuírem excelente atividade antimicrobiana, podendo garantir as características organolépticas dos alimentos e sendo considerado como um agente "geralmente reconhecido como seguro" (GRAS), ou seja, podendo ser consumido sem risco à saúde (Anupama, Kk e Avinash, 2019; Feng *et al.*, 2017).

A produção de alimentos seguros, de alta qualidade e com maior vida de prateleira tornou-se um desafio para a indústria de alimentos e, com base nesse desafio novas tecnologias de embalagens foram pesquisadas, com destaque para novos conceitos conhecidos como embalagens ativas e inteligentes, sendo alternativas promissoras para lidar com esse novo cenário. Essas embalagens podem incorporar substâncias ativas, como os óleos essenciais visando diminuir a atividade microbiana e dessa forma garantir um alimento com maior vida útil (Atarés e Chiralt, 2016; Wu, C. *et al.*, 2019).

2. Fundamentação teórica

2.1. Embalagens alimentícias

A embalagem tradicional de alimentos é um sistema inerte que fornece suporte físico e proteção para um produto alimentício durante o processo de distribuição, transporte e armazenamento (Zhu, Lin e Goddard, 2019). Para instalar e proteger com sucesso um produto, o sistema de embalagem abordará as seguintes funções principais; contenção, proteção, conveniência e comunicação (Quesada *et al.*, 2016).

A função mais básica é a contenção, evitando a perda do produto e a sua contaminação durante o transporte. A principal função das embalagens de alimentos é a proteção do produto alimentício. A proteção eficiente das embalagens geralmente ajuda na preservação e na extensão do prazo de validade, fornecendo uma barreira física aos danos microbianos e físico-químicos. A conveniência de um sistema de embalagem refere-se à capacidade dos consumidores de armazenar e abrir convenientemente unidades de embalagem, de modo que a facilidade de uso deve ser considerada no projeto e na construção da mesma. A comunicação eficaz em um design de embalagem ajudará na identidade da marca e ao mesmo tempo fornecerá todas as informações necessárias sobre o produto. Além de cumprir as quatro funções principais, a embalagem também deve ser funcional no ambiente físico, ambiental e humano (Yildirim *et al.*, 2018). Isso significa que uma embalagem de alimentos deve ter a capacidade de resistir a choques mecânicos, compressão, gases, luz, temperatura, presença de microrganismos e poeira e ainda ser utilizável por consumidores com menor destreza, visão, força ou capacidade cognitiva. Um *design* ruim, que não pode ser executado nesses ambientes, resultará em reclamações e rejeição de parte dos consumidores (Wen *et al.*, 2016).

Mudanças nas práticas de varejo (como a globalização do mercado, resultando em maior distribuição de alimentos) ou no modo de vida dos consumidores (resultando em menos tempo gasto comprando alimentos frescos no mercado e cozinhando) apresentam grandes desafios para a indústria de embalagem de alimentos, atuando como força motriz para o desenvolvimento de conceitos de embalagens novas e aprimoradas, onde ocorre uma interação útil entre embalagem, ambiente e alimentos. Dessa motivação surge o conceito básico de embalagens ativas e inteligentes que se mostram como alternativas para as novas demandas de mercado da sociedade moderna (Lloyd, Miroso e Birch, 2019).

A embalagem inteligente de alimentos é uma extensão do *design* de embalagem tradicional. O objetivo é reduzir os riscos à segurança associados às embalagens tradicionais por meio de interação deliberada com o meio ambiente e o produto alimentício (Roohi *et al.*, 2018). Esse tipo de embalagem oferece propriedades e atributos que auxiliam na diferenciação do produto, enfatizando

qualidades únicas e garantindo a autenticidade do produto (Robertson, 2018). Do termo em inglês, dois conceitos podem ser confundidos ao se tratar de embalagens inteligentes, pois existem o conceito de *intelligent packaging* e o conceito de *smart packaging*, sendo que ambos podem ser traduzidos para embalagens inteligentes. Uma *intelligent packaging* pode ser definida como um sistema de embalagem capaz de executar funções inteligentes (como capacidades sensoriais, de detecção quanto à concentração de uma substância ou reação, capacidade de rastreamento, registro e comunicação) o que auxilia em decisões para prolongar a vida útil, melhorar a qualidade, aumentar a segurança, fornecer informações e alertar sobre problemas em potencial (Schaefer e Cheung, 2018). Já uma *smart packaging* engloba o conceito de duas tecnologias de embalagens: o de *intelligent packaging* e o de *active packaging*, ou embalagens ativas. Uma embalagem ativa pode ser definida pela incorporação de certos aditivos no sistema de embalagem que apresentam capacidade de liberação ou absorção de substâncias ao alimento ou para ambiente ao redor do mesmo com o objetivo de manter ou ampliar a qualidade do produto e o prazo de validade (Yildirim *et al.*, 2018).

2.2. Embalagens ativas

Atualmente, a embalagem ativa é uma das tecnologias mais dinâmicas que podem ser utilizadas para preservar a qualidade dos alimentos através da liberação de agentes ativos da embalagem. Esta é uma abordagem inovadora para manter ou prolongar o prazo de validade de produtos alimentícios, garantindo sua qualidade, segurança e integridade. As embalagens ativas compreendem sistemas de embalagem que interagem com os alimentos de forma a incorporar componentes nos filmes plásticos que liberem ou absorvam substâncias nos alimentos embalados ou ao ambiente externo. Esse tipo de embalagem pode ser dividida em sistemas de eliminação (absorvedores) e sistemas de liberação (emissores) (Yildirim *et al.*, 2018). Enquanto os primeiros removem compostos indesejáveis dos alimentos ou de seu ambiente, como umidade, dióxido de carbono, oxigênio, etileno ou odor, estes últimos adicionam compostos ao alimento embalado ou no *headspace*, como compostos antimicrobianos, dióxido de carbono, antioxidantes, sabores, etileno ou etanol (Shen e Kamdem, 2015).

Tradicionalmente, as substâncias ativas são adicionadas aos alimentos processados para prolongar a vida útil. Entretanto, a adição de tais aditivos nos alimentos pode comprometer outras propriedades, como sabor e cheiro. Assim, tem-se buscado reduzir ou minimizar a adição direta desses compostos, em busca de uma chamada “alimentação limpa”. Para que isso seja possível, a aplicação de embalagens ativas pode ser uma solução eficaz e colaborar com a saúde humana (Ribeiro-Santos, Andrade e Sanches-Silva, 2017).

Os agentes ativos podem ser introduzidos no sistema alimentar por meio de um sachê contendo materiais ativos ou pela adição de materiais ativos diretamente no filme/material de embalagem. Numerosas tecnologias de embalagem ativa foram desenvolvidas, com aplicações para sistemas alimentares específicos, permitindo um aumento substancial no prazo de validade (Bhardwaj, Alam e Talwar, 2019; Boura-Theodoridou *et al.*, 2020).

2.2.1. Sistemas Absorvedores

Um fator limitante chave na vida útil de um produto é a alta concentração de oxigênio (O_2). A oxidação pode causar sabores desagradáveis, odores indesejados, alterações de cor, destruição de nutrientes e crescimento de bactérias aeróbicas, bolores e insetos (Yildirim *et al.*, 2018). Os produtos alimentares sensíveis ao oxigênio frequentemente utilizam embalagens com atmosfera modificada (MAP) ou embalagens a vácuo, no entanto, a permeação ou exclusão completa de O_2 da embalagem não pode ser garantida por essas técnicas (Dey e Neogi, 2019). Com isso, o uso de um absorvedor de O_2 em uma embalagem minimizará o desenvolvimento de qualidades indesejáveis em produtos sensíveis ao oxigênio, pois esses sistemas podem reduzir o conteúdo de O_2 em valores menores que 0,01% (Mohan *et al.*, 2019). Os sistemas atuais de eliminação de oxigênio envolvem a oxidação de uma ou mais das seguintes substâncias: pó de ferro, ácido ascórbico, enzimas (glicose oxidase, etanol oxidase), ácidos graxos insaturados (oleico, linoleico, linolênico), extrato de arroz e levedura imobilizada em um substrato sólido, sendo aplicados usualmente em sachês (Cherpinski *et al.*, 2019; Dey e Neogi, 2019).

Outro gás que apresenta um efeito prejudicial para a conservação dos alimentos é o etileno (C_2H_4), que atua como um hormônio estimulador do

crescimento. Este gás apresenta geralmente efeitos prejudiciais sobre a qualidade e o prazo de validade de frutas e legumes, sendo responsável por distúrbios pós-colheita (Gaikwad, Singh e Negi, 2019). Isso ocorre devido à aceleração das taxas de respiração nas frutas e legumes climatéricos, levando à maturidade, senescência, amolecimento e amadurecimento (Singh *et al.*, 2016). Um sistema de eliminação de etileno comumente utilizado é o permanganato de potássio embutido em sílica. O permanganato de potássio não pode ser integrado à superfície de contato da embalagem de alimentos devido à sua toxicidade; portanto, a sílica é mantida em sachês com alta permeabilidade ao etileno. Esse sistema permite a absorção do etileno pela sílica, que será oxidada pelo permanganato de potássio em etileno glicol (Yildirim *et al.*, 2018).

A durabilidade do produto geralmente é comprometida pela umidade retida (ou gerada pelo produto) na embalagem. O excesso de umidade pode ser gerado pela respiração de produtos hortícolas, derretimento do gelo, flutuações de temperatura com umidade relativa ou gotejamento de fluido de tecido de carnes e produtos cortados (Gaikwad, Singh e Aji, 2019). A umidade retida pode resultar em condensação ou formação de filme nebuloso, crescimento microbiano, menor durabilidade do produto e baixo apelo do consumidor. O excesso de umidade pode ser reduzido através da absorção de água líquida ou através do buffer de umidade (Bovi e Mahajan, 2017).

2.2.2. Sistemas Emissores

O dióxido de carbono (CO₂) é um gás que em altas concentrações (60% a 80%) é capaz de criar uma atmosfera inerte, apresentando capacidade de inibir o crescimento microbiano e promovendo o aumento do prazo de validade do produto. Além disso, foi demonstrado que o aumento de CO₂ atrasa a taxa de respiração de frutas e vegetais, mas pode causar processos anaeróbicos indesejáveis nas frutas (Haghighi-Manesh e Azizi, 2017). A permeabilidade ao CO₂ é 3 a 5 vezes maior que a do O₂ na maioria dos filmes de embalagem, resultando na necessidade de produção contínua de CO₂ para manter o nível desejado dentro de um sistema de embalagem (Vilela *et al.*, 2018). A utilização de um sistema de dupla função, consistindo de um eliminador de oxigênio e um

emissor de dióxido de carbono, é uma forma para aumentar a vida útil de carnes frescas, aves, peixes e queijo (Yildirim *et al.*, 2018).

A pulverização de etanol em superfícies de produtos alimentícios, como pão, biscoitos e outros produtos de panificação, demonstrou ser um método eficaz de prolongar a vida útil dessas mercadorias através da supressão do crescimento, especialmente, de fungos (Vilela *et al.*, 2018). O etanol de qualidade alimentar pode ser absorvido ou encapsulado em material transportador, como um sachê ou filme emissor para sua aplicação em produtos alimentícios. A liberação de etanol no espaço útil da embalagem é regulada pela permeabilidade do material do sachê ao vapor de água (Lloyd, Miroso e Birch, 2019). O etanol no material transportador é trocado com a água absorvida pelo material. Além do etanol, alguns sachês contêm níveis vestigiais de substâncias aromatizantes, como baunilha, para mascarar o odor de álcool na embalagem. É caro incluir filmes embebidos em etanol nas embalagens; no entanto, essa é uma maneira mais eficaz de garantir a liberação controlada de etanol (Janjarasskul *et al.*, 2016).

2.2.3. Agentes antimicrobianos

Atualmente, o desenvolvimento de embalagens ativas antimicrobianas (EAA) é de grande interesse científico e comercial. Em termos simples, esse tipo de embalagem interage com o alimento ou com o espaço livre da embalagem, a fim de reduzir, retardar ou até inibir o crescimento de microrganismos patogênicos (Kapetanakou e Skandamis, 2016).

Geralmente, os agentes antimicrobianos utilizados na preparação de materiais de embalagens com essa finalidade incluem substâncias ativas inorgânicas, orgânicas ou biológicas. Em especial, os antimicrobianos caracterizados como agentes naturais eficientes e não tóxicos são os preferidos devido às preocupações com a saúde e a ecologia (Wen *et al.*, 2016).

Poverenov e colaboradores trabalharam com ácido propanóico para produção de filmes comestíveis com propriedades antimicrobianas, sendo avaliada a liberação e a capacidade de ação do ácido para inibição de microrganismos. Os autores observaram que a densidade do filme produzido é fundamental, sendo que densidades elevadas podem dificultar a liberação do composto ativo. Também foi observado o efeito de liberação por conta de agentes

ambientais, como temperatura e umidade, sendo essas características fundamentais, pois estão associadas com a atividade de microrganismos (Poverenov, Granit e Gabai, 2013).

Sun e colaboradores trabalharam com compostos antioxidantes como ácido clorogênico em filmes de quitosana. Os autores observaram melhores propriedades de barreira e controle da atividade antimicrobiana de bactérias e bolores, indicando como esses materiais podem ser utilizados para prolongar a vida de prateleira de alimentos (Sun *et al.*, 2017).

Uma alternativa para o controle da atividade antimicrobiana são óleos essenciais, sendo esses produtos naturais e reconhecidos como seguros para aplicação como aditivos pela *Food and Drug Administration* (FDA) (Ribeiro-Santos *et al.*, 2018). Abdeldaiem e colaboradores observaram como diferentes óleos essenciais como alecrim (*Rosmarinus officinalis*), canela (*Cinnamomum verum*), erva-doce (*Foeniculum vulgare*), e cardamomo (*Elettaria cardamomum*), podem auxiliar na preservação da carne de peixe e estender seu uso sem prejudicar sabor, odor, cor, textura e valor nutricional (Abdeldaiem, Ali e Ramadan, 2017).

2.2.3.1. Óleos essenciais

Dentre os compostos que podem ser empregados com atividade antimicrobiana que têm sido estudados, os óleos essenciais (OEs) se mostram promissores para esta aplicação, por apresentarem propriedades antimicrobianas e antioxidantes, além de também possuírem propriedades como antitoxigênica, antiparasitária, inseticida, anti-inflamatória, entre outras (Matos, Lucca e Koester, 2019; Ribeiro-Santos *et al.*, 2018; Wińska *et al.*, 2019). São substâncias que possuem aromas característicos de acordo com sua variedade, e são produzidos naturalmente como metabólitos secundários por espécies de planta específicas (Maisanaba *et al.*, 2017). Sua composição é, principalmente, de terpenóides, que são substâncias fenólicas e aromáticas, de concentração variada, dependendo das características e da parte da planta utilizada para a extração (flor, semente, folhas, frutos, caules e outros), e também o método de extração (Atarés e Chiralt, 2016).

Alguns dos componentes de OEs mais avaliados são cinamaldeído, eugenol, geraniol, timol, mentol e carvacrol, que são originários das plantas

Cinnamomum Cassia, *Eugenia aromatica*, *Cymbopogon winterianum*, *Lippia sidoides*, *Mentha arvensis* e *Origanum vulgare*, respectivamente (Atarés e Chiralt, 2016; Maes, Bouquillon e Fauconnier, 2019; Pathania *et al.*, 2018). A capacidade de se obter os OEs a partir de diferentes espécies abre diversas possibilidades de aplicações para a indústria de embalagens alimentícias (Majid *et al.*, 2018; Zhong *et al.*, 2020).

A ação dos OE está associada ao seu caráter lipofílico, que permite penetrar nas membranas até o interior das células, alterar a permeabilidade das células, causar a quebra das bombas de prótons e reduzir a produção de ATP, resultando em morte celular microbiana (Hyldgaard, Mygind e Meyer, 2012; Pimentel *et al.*, 2018).

Quesada e colaboradores trabalharam com filmes de quitosana incorporados com OE de tomilho para embalagens de carnes frescas, sendo observado uma redução o crescimento de leveduras com o filme desenvolvido (Quesada *et al.*, 2016).

Ribeiro-Santos e colaboradores mostraram que o OE de *Cinnamomum Cassia* possui uma ótima atividade antimicrobiana contra *E. coli*, *S. aureus* e *Penicillium spp*, sendo avaliadas condições de difusão, concentração mínima de inibição e atividades antioxidantes (Ribeiro-Santos, Andrade e Sanches-Silva, 2017).

Embora as plantas tenham sido amplamente usadas em medicina, agricultura e perfumes há muitos anos, o interesse em seus OEs aumentou enormemente nos últimos anos, graças às suas propriedades. Na maioria das vezes, a composição química dos OE é muito complexa e consiste em uma mistura de isoprenóides (monoterpenos e sesquiterpenos) que podem ser representados por um composto principal ou compostos diferentes na mesma proporção (Maes, Bouquillon e Fauconnier, 2019). Os métodos de extração de OE são específicos para sua natureza hidrofóbica e volátil. Os métodos convencionais incluem hidrodestilação e destilação a vapor para a maioria das partes das plantas, e extração a frio para casca de citros (Matos, Lucca e Koester, 2019). Existem outras técnicas inovadoras para obter a fração hidrofóbica e volátil das plantas, como extração com fluido supercrítico de dióxido de carbono (scCO₂) ou

extração assistida por micro-ondas (Razzaghi *et al.*, 2019). Mesmo que a mesma fração seja obtida, esses produtos não podem ser chamados de OE, porque a norma (ISO 9235) reserva esse termo para produtos obtidos por métodos convencionais (Vel, Van de, Sampers e Raes, 2019). O nome genérico dado a esses produtos hidrofóbicos e voláteis é “extrato vegetal” (precedido pelo nome da técnica utilizada, para ser mais específico) (Maes, Bouquillon e Fauconnier, 2019). O progresso tecnológico melhorou a eficiência dessas técnicas inovadoras ao longo do tempo, mas a destilação a vapor continua sendo o processo mais utilizado, porque é eficiente, ecológico e barato (Morsy, 2017). Como mencionado anteriormente, o principal componente da composição química dos OE é uma mistura complexa de terpenos de hidrocarbonetos e terpenóides. A maioria do primeiro grupo consiste em monoterpenos e sesquiterpenos, e o segundo grupo consiste em derivados oxigenados de terpenos de hidrocarbonetos (Maes, Bouquillon e Fauconnier, 2019). Foi demonstrado que vários critérios impactam essa composição. Primeiro, o OE de uma espécie pode variar, dependendo do quimiótipo. Um quimiótipo descreve as subespécies de uma planta que possuem as mesmas características morfológicas (relacionadas à forma e estrutura), mas produzem diferentes quantidades de componentes químicos em seus óleos essenciais. A composição dos OE também pode variar dependendo do órgão extraído. Em segundo lugar, as mesmas plantas que crescem em lugares diferentes podem produzir OE com uma composição química ligeiramente diferente. De fato, a composição do solo, exposição, clima, práticas de cultivo (pré e pós-colheita), chuva e presença de insetos ou outro estresse biótico e abiótico influenciam a composição do OE (Campêlo, Medeiros e Silva, 2019). O interesse em OE é explicado pelo grande número de atividades biológicas. Muitas pesquisas foram realizadas para determinar seus efeitos antimicrobianos, inseticidas, antioxidantes e herbicidas (Corrales, Fernández e Han, 2013; Fang *et al.*, 2017; Saifullah *et al.*, 2019).

Os OEs são amplamente utilizados em aromaterapia, cosméticos e massagem, sendo que do ponto de vista industrial, os OEs também são usados como conservantes e sabores nos alimentos, bem como em fragrâncias em sabonetes e perfumes (Hanif *et al.*, 2019). No entanto, a utilização como agente antimicrobiano vem ganhando destaque, sendo que já foram observadas

atividades contra *Escherichia Coli*, *Staphylococcus aureus* e *Bacillus subtilis*. Além disso, propriedades antifúngicas também foram relatadas, onde o crescimento de *Penicillium parasiticus* e *Aspergillus niger* foi inibido (Osanloo, Arish e Sereshti, 2019; Ribeiro-Santos, Andrade, Melo, de, *et al.*, 2017; Wan *et al.*, 2019). Alguns efeitos inseticidas específicos também foram observados. Todas essas atividades podem ser utilizadas para criar biopesticidas (Maes, Bouquillon e Fauconnier, 2019).

O mecanismo real da atividade antimicrobiana baseada em OE ainda não é conhecido, mas eles tendem a se acumular nas membranas celulares, perturbando as estruturas e causando um aumento da permeabilidade. Pode ocorrer vazamento de constituintes intracelulares e comprometimento dos sistemas de enzimas microbianas, e uma extensa perda de conteúdo celular causando a morte celular (Borges *et al.*, 2019; Rao, Chen e McClements, 2019; Zhang *et al.*, 2016). Diferentes OEs e suas misturas podem agir de algumas maneiras diferentes contra vários microrganismos. Um exemplo é o uso óleos de cravo, orégano e tomilho que juntos são capazes de perturbar a camada externa de diferentes tipos de organismos microscópicos gram-negativos, aumentando a eficácia antimicrobiana (Pathania *et al.*, 2018).

A atividade dos OE pode ser afetada pela composição, grupos funcionais presentes e suas interações sinérgicas. O efeito da OE é mais pronunciado para bactérias Gram-positivas do que para Gram-negativas. Essa diferença decorre do fato de que as bactérias Gram-negativas possuem uma membrana externa rígida, rica em lipopolissacarídeo e mais complexa, limitando assim a difusão de compostos hidrofóbicos através dela (Hamad *et al.*, 2018; King, Osmond-McLeod e Duffy, 2018). Essa membrana externa é ausente nas bactérias Gram-positivas, que são cercadas apenas por uma parede peptidoglicana espessa, não sendo densa o suficiente para resistir a pequenas moléculas antimicrobianas, facilitando o acesso à membrana celular. Além disso, bactérias Gram-positivas podem facilitar a infiltração de compostos hidrofóbicos de OE devido às extremidades lipofílicas do ácido lipoteicoico presentes na membrana celular (Chouhan, Sharma e Guleria, 2017; Vilela *et al.*, 2018)

Odor, aroma e sabor são atributos sensoriais críticos, cuja percepção pode afetar significativamente a decisão geral do consumidor (Mariod, 2016). Quando

um antimicrobiano volátil natural é aplicado, espera-se que evapore dentro do espaço da embalagem e se difunda nos alimentos. Consequentemente, antes do desenvolvimento e comercialização de uma embalagem ativa antimicrobiana é crucial monitorar o perfil de volatilização e migração do antimicrobiano aplicado (Bajpai *et al.*, 2018; Gallochio, Belluco e Ricci, 2015; Kapetanakou e Skandamis, 2016).

2.2.3.2. Óleo de Canela

O óleo essencial da canela cassia (*Cinnamomum Cassia*) apresenta diversas ações terapêuticas e atividade inibitória contra uma ampla gama de microrganismos. Segundo Matan e colaboradores, o óleo de canela pode inibir o crescimento de bolores, leveduras e bactérias, sendo relatado ações contra *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes* e *Salmonella enterica*, *Lactobacillus sp.*, *Bacillus thermoacidurans*, entre outros (Matan *et al.*, 2006).

A canela é uma planta natural que cresce no Sri Lanka e nos países tropicais da Ásia. É uma planta de especiarias importante amplamente utilizada em todo o mundo. Mais de 250 espécies do gênero *Cinnamomum* são conhecidas. O óleo de canela, conhecido por suas propriedades curativas, é um produto da destilação com vapor de água de três matérias-primas: (i) folhas e galhos jovens de canela chinesa (*Cinnamomum cassia*); (ii) folhas de canela do Ceilão (*Cinnamomum zeylanicum*) e (iii) casca de canela do Ceilão (Pathania *et al.*, 2018).

Esses tipos de canela variam em aparência, sabor e local de cultivo. A *Cinnamomum Cassia* é cultivada principalmente na China e é caracterizada por uma cor marrom-avermelhada escura e um sabor forte e amargo, enquanto *Cinnamomum zeylanicum* cultivada no Sri Lanka é caracterizada por uma cor marrom-avermelhada brilhante a média-escura e sabor doce. Além disso, existem diferenças na classificação em relação às matérias-primas utilizadas na medicina. Na Índia e no Sri Lanka, *Cinnamomum cassia* é considerado um substituto para *Cinnamomum zeylanicum*. Por sua vez, as farmacopeias chinesas, coreanas, taiwanesas e japonesas permitem o uso apenas da primeira (Wińska *et al.*, 2019).

Os principais componentes do OE de canela são trans-cinamaldeído, o-metoxi-cinamaldeído, aldeído cinâmico (cinamaldeído), benzaldeído, feniletanol,

borneol, eugenol, cumarina e ácido cinâmico (Brnawi *et al.*, 2019; Wen *et al.*, 2016). Dependendo da matéria-prima (folhas ou cascas) da qual o OE foi obtido, a proporção dos dois componentes principais, eugenol e cinamaldeído, difere significativamente. O OE obtido a partir da casca de canela, é caracterizado por uma baixa quantidade de eugenol (5 a 10%) e abundância de aldeído cinâmico (65 a 80%), enquanto o OE obtido a partir de folhas de canela é rico em eugenol (10 a 95%) e pobre em aldeído cinâmico (1–5%) (Wińska *et al.*, 2019). A Figura 1 apresenta a estrutura química dos dois principais compostos encontrados no OE de canela.

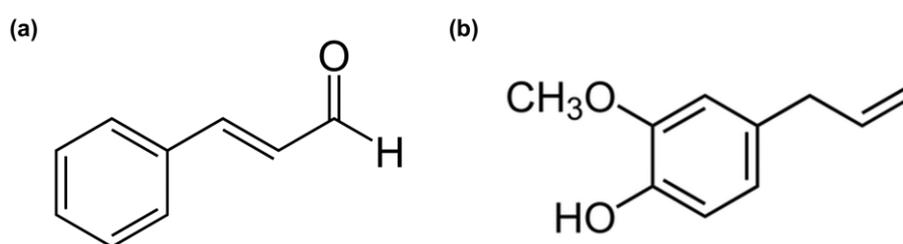


Figura 1 - Estrutura dos principais componentes presentes no óleo essencial de canela (a) aldeído cinâmico e (b) eugenol.

O OE de canela é reportado em numerosos estudos destacando o seu grande potencial antimicrobiano. O OE de *Cinnamomum zeylanicum* exibiu 100% de atividade inibitória na concentração de 3,1 µL/mL contra o vírus influenza (H1N1) com 30 min de exposição. Eugenol, o principal componente do OE de *Cinnamomum zeylanicum*, possui atividade anti-influenza (Wińska *et al.*, 2019). Brochot e colaboradores investigaram a atividade antiviral de uma mistura composta por *Eucalyptus globulus* (folha), *Cinnamomum zeylanicum* (casca), *Rosmarinus officinalis* (folha), *Daucus carota* (semente) e *Camelina sativa* (semente). Esta mistura reduziu significativamente as unidades virais de H1N1 e HSV1. Para ambos os vírus, uma redução superior a 99% foi observada com 1% de mistura e 60 minutos de tempo de contato (Brochot *et al.*, 2017). Intorasoot realizou estudos envolvendo OE de canela rica em aldeído cinâmico, observando um efeito inibitório superior quando comparado a outros óleos essenciais usados (incluindo OE de cravo, erva-cidreira, *tea tree*, gengibre, manjeriço), contra *S. aureus*, *E. coli*, *A. baumannii*, *P. aeruginosa* e *B. burgdorferi* (Intorasoot *et al.*, 2017).

Recentemente, o OE de canela foi usado para modificar um filme de zeína usado para embalagens de alimentos, contendo nanopartículas de quitosana. Os resultados mostraram que a combinação de OE com nanopartículas não apenas apresentou propriedades antimicrobianas capazes de inibir o crescimento de *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, mas também melhorou a resistência à tração e diminuiu o alongamento do filme composto de zeína (Vahedikia *et al.*, 2019)

Diversos estudos recentes destacam o potencial inibitório do OE de canela, indicando que a presença de cinamaldeído é extremamente eficaz para inibição microbiana, pois este apresenta valores de concentração inibitória mínima (CIM) relativamente baixos, o que indica a alta capacidade antimicrobiana do mesmo (Brnawi *et al.*, 2019; Chuesiang *et al.*, 2019; Feng *et al.*, 2017).

2.2.3.3. Óleo do Pau Rosa

O Pau rosa (*Aniba Rosaeodora*) é uma espécie arbórea pertencente à família *Lauraceae* e ocorre na floresta amazônica. É conhecido por seu aroma doce de óleo essencial de madeira e tem atraído interesse da indústria de perfumaria. Uma das características marcantes do óleo essencial de pau rosa é a presença de linalol (3,7-dimetil-octa-1,6-dien-3-ol) como composto principal, fornecendo à fragrância um aroma único (Lara *et al.*, 2018). O interesse no uso do linalol como agente ativo vem das suas propriedades que incluem, propriedades fungicidas e bactericidas, atividades analgésicas e anti-inflamatórias, além de atividade antiviral, e efeitos na ação de relaxamento do sistema nervoso central (Herman, Tambor e Herman, 2016; Pereira *et al.*, 2018; Sakkas e Papadopoulou, 2017). Apesar desse potencial, a produção e o comércio de linalol ainda estão diretamente ligados à indústria de cosméticos e perfumaria fina (Lara *et al.*, 2018).

O linalol (C₁₀H₁₈O) é um álcool terciário monoterpeneo acíclico, conforme apresentado na Figura 2, sendo encontrado em óleos essenciais de várias espécies de plantas (Pereira *et al.*, 2018). O linalol pode ser encontrado nos óleos essenciais de mais de 200 espécies de plantas monocotiledôneas e dicotiledôneas amplamente espalhadas pelo mundo (Neto *et al.*, 2010). Em termos de famílias de plantas, o linalol está presente principalmente nas

Lamiaceae (gênero *Lavandula*), *Lauraceae* (gênero *Cinnamomum*) e *Apiaceae* (gênero *Coriandrum*). A predominância do linalol na composição das espécies vegetais pode variar de acordo com vários fatores, incluindo o órgão da planta, época da colheita, clima local, método de extração e fatores abióticos, que determinam o quimiótipo das espécies vegetais (Duarte *et al.*, 2016).

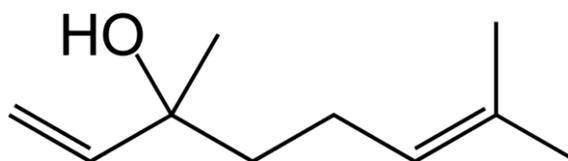


Figura 2 - Estrutura química do linalol, componente majoritário do óleo essencial de Pau Rosa.

À temperatura ambiente, o linalol é um composto aromático líquido incolor ou levemente amarelado. Este monoterpreno acíclico tem um aroma forte, semelhante ao óleo de bergamota ou lavanda francesa, que é descrito como uma mistura de aromas amadeirados e florais com um toque de especiarias (Lara *et al.*, 2018). O linalol é uma molécula com um pequeno peso molar funcionalizado com um grupo hidroxil. O grupo funcional do álcool presente na estrutura química do linalol confere polaridade ao composto, tornando-o quimicamente reativo. Em termos de solubilidade, o linalol é pouco solúvel em água devido à estrutura apolar de hidrocarbonetos. Por outro lado, o linalol é altamente solúvel em solventes orgânicos (álcool, clorofórmio, éter, etc.), óleos fixos e propilenoglicol (Pereira *et al.*, 2018).

O linalol é propenso a modificações químicas (oxidação, glicosilação, esterificação e metilação), devido às ligações duplas e ao grupo hidroxila encontrado em sua estrutura. A modificação química mais comum no linalol é a oxidação, que produz furanóide e piranóide (óxidos de linalol) normalmente encontrados em vinhos, aromas florais e mamões. A partir desses óxidos de linalol, aldeídos e álcoois estereoisoméricos ("composto lilás") podem ser produzidos (Yuan *et al.*, 2019)..

O linalol exibe propriedades quirais devido ao grupo hidroxila no terceiro carbono (C3). Os dois enantiômeros do linalol são: 3R-(-)-linalol e 3S-(+)-linalol. Linalol é uma mistura racêmica de ambos os enantiômeros, estando presente não

apenas no óleo essencial das plantas, mas também em alguns frutos, como maracujá e damasco (Neto *et al.*, 2010).

Park e colaboradores, visando aplicações para cremes dentais testaram esse monoterpeneo em diferentes cepas mutantes de bactérias de: *Porphyromonas gingivalis*, *Prevotella intermedia*, *Prevotella nigrescens*, *Fusobacterium nucleatum*, *Aggregatibacter actinomycetemcomitans*, *Streptococcus mutans* e *Streptococcus sobrinus*. Segundo os mesmos, o linalol afeta a parede celular bacteriana, inibindo a atividade enzimática e suprimindo a tradução de certos produtos gênicos reguladores. No entanto, se o linalol se destina a ser usado como componente de uma pasta de dentes ou solução de gargarejo, precauções devem ser tomadas, pois uma concentração de linalol superior a 0,4 mg/mL pode ser irritante para a mucosa oral (Park *et al.*, 2012).

O linalol apresenta potencial para aplicação contra patógenos que contaminam os alimentos. As doenças transmitidas por alimentos são causadas pela ingestão e/ou contato com alimentos contaminados principalmente pelos patógenos: *Salmonella*, *Escherichia coli* e *Campylobacter*. Duarte e colaboradores relataram que o óleo essencial de coentro, cujo seu principal componente é o linalol, mostram atividade antimicrobiana contra as cepas de *Campylobacter jejuni* e *Campylobacter coli* (Duarte *et al.*, 2016). A atividade do linalol contra outros patógenos comuns a produtos alimentícios também são reportados na literatura (Lara *et al.*, 2018; Silva *et al.*, 2019). O uso de óleo essencial de linalol pode aumentar a vida útil e aumentar a segurança dos alimentos, sendo extremamente benéfico para a indústria de alimentos, dada a origem natural desses compostos (Mostafa *et al.*, 2018).

Herman e colaboradores relataram que o linalol tem o potencial de aumentar significativamente a eficácia antimicrobiana de outros óleos essenciais, exibindo efeitos sinérgicos, permitindo a redução da concentração de óleos essenciais nos produtos finais (Herman, Tambor e Herman, 2016).

2.2.3.4. Problema ao uso de óleos essenciais

Apesar das propriedades excepcionais dos componentes bioativos naturais, eles são instáveis e propensos à oxidação, que é catalisada pela exposição à luz, sendo sensíveis também ao calor, pH e teor de umidade. Como

tal, a indústria de alimentos está interessada em tecnologias de estabilização para a preservação das propriedades funcionais de materiais bioativos durante o processamento e armazenamento, além de compreender o processo de liberação de modo a garantir uma ação prolongada ao longo do tempo (Chellaram *et al.*, 2014; Pathania *et al.*, 2018).

No trabalho de Abdeldaiem e colaboradores foi observado que a ação dos óleos foi eficaz apenas em um período de 12 dias (Abdeldaiem, Ali e Ramadan, 2017). No entanto, esse é um tempo relativamente curto considerando o uso de embalagens de maneira comercial. Dessa forma a investigação de métodos de liberação controlada se mostram necessárias e uma forma de realizar isso é por meio do uso de cápsulas contendo o princípio ativo de interesse. Além disso, um estudo aprofundado sobre a interação dos OE com as cápsulas pode ser uma forma de garantir um maior controle do sistema.

O encapsulamento é um processo no qual pequenas partículas são englobadas em transportadores sólidos para aumentar sua proteção, reduzir a evaporação, promover um manuseio mais fácil e controlar sua liberação durante o armazenamento e aplicação (Feng *et al.*, 2017).

O controle da alta volatilidade dos OE é o principal desafio para o desenvolvimento de técnicas de encapsulamento. O encapsulamento pode reter OEs por uma interação física ou química com uma matriz, que retém o óleo essencial por mais tempo (Dini, 2016). Quase todas as aplicações de OEs exigem um aumento nos tempos de retenção e diferentes perfis de liberação. Por exemplo, em cosméticos, é apropriado desenvolver um método de encapsulamento no qual os OE são liberados por efeitos mecânicos (Dusankova, Pummerova e Sedlarik, 2019). Por outro lado, o encapsulamento de sabores para aplicações em alimentos exige uma liberação moderada controlada (Maes, Bouquillon e Fauconnier, 2019).

2.2.4. Cápsulas de princípios ativos

O processo de encapsulamento pode ser definido como uma técnica capaz de revestir partículas através de uma cobertura polimérica. O produto final pode ser classificado como macrocápsulas (>5000µm), microcápsulas (0,2-5000 µm) e nanocápsulas (<0,2 µm) (Rao e Geckeler, 2011). Entre os principais objetivos e

vantagens estão: o manuseio de um líquido como um sólido, facilitando aplicação e uso, controle de reações indesejadas com o meio, a capacidade de mascarar odores e sabores, proteger contra oxigênio, umidade, calor e luz, evitar a volatilidade da substância, além de reduzir a taxa de migração de um material com o ambiente externo, e controlar a liberação do material encapsulado em relação ao meio (Silva, Andrade e Neves, 2012)

Desse modo, o encapsulamento dos OE se mostra como uma maneira de otimizar a sua eficácia e garantir sua aplicação para o desenvolvimento de embalagens ativas com maior durabilidade (Espitia e Otoni, 2018).

Uma variada gama de surfactantes e polímeros naturais podem ser utilizados para a formação de cápsulas, nas quais os princípios ativos (nesse caso, os óleos essenciais) ficam armazenados no interior. Esse método pode facilitar a sua incorporação em matrizes poliméricas e permitir a liberação controlada desse composto. Por meio da liberação controlada, é possível retardar a liberação do composto ativo, e, assim, ampliar a aplicabilidade do material para embalagens (Bahreini *et al.*, 2014; Benjemaa *et al.*, 2018; Sukhpal, Awasthy e Sarethy, 2018).

A escolha da técnica de preparação de cápsulas depende das características do composto bioativo, como hidrofiliabilidade ou lipofiliabilidade, solubilidade e estabilidade, além das propriedades desejadas do produto, como tamanho de partícula e biodisponibilidade, entre outras (Zanetti *et al.*, 2018).

É importante proteger e reter os OEs para prolongar sua vida útil e atividade antimicrobiana. Para esse fim, um grande número de métodos de encapsulamento foi desenvolvido nos últimos anos (Milián *et al.*, 2017). As técnicas de encapsulamento podem ser divididas em sistemas onde ocorrem interfaces líquido-ar ou líquido-líquido (Martins *et al.*, 2017).

Além disso, para trabalhar com os OEs, o uso de surfactantes é relatado pela necessidade de emulsionar o óleo em sistema aquoso, uma vez que naturalmente este apresenta baixa solubilidade. Dentre os possíveis materiais para homogeneização e posterior encapsulamento, pode-se citar o uso do surfactante polisorbato 80, conhecido comercialmente por Tween[®] 80, um surfactante não iônico com excelentes propriedades emulsificantes. É um material

inodoro e sem sabor, geralmente considerado não tóxico e não irritante e, portanto, é amplamente usado como emulsificante, solubilizante e umectante (Grabarek *et al.*, 2020). Alguns usos recentes do polisorbato incluem aplicações em medicamentos para uso em regiões de aplicação específica e liberação controlada (Ray *et al.*, 2018; Wei *et al.*, 2018). Dessa forma, o polisorbato se mostra como interessante agente emulsificante para a produção de sistemas encapsulados de OEs.

Dentre as diversas técnicas é possível citar a polimerização por emulsão, a emulsificação com evaporação de solvente, a deposição interfacial, a emulsificação com difusão de solvente e *salting-out*, entre outras, dependendo da classificação utilizada (Martins *et al.*, 2017; Yu *et al.*, 2017).

2.2.4.1. Polimerização por emulsão

Este tipo de emulsão consiste em óleo ou glóbulos de óleo/polímero, dispersos em uma fase aquosa. Essas estruturas formadas são inovadoras porque encapsulam alguns aditivos que são incompatíveis. O controle do tamanho da esfera e da distribuição do tamanho tem implicação direta no processo de liberação do composto encapsulado (Schmidt *et al.*, 2017). Nesta técnica, o monômero é adicionado a uma solução aquosa contendo um surfactante sob agitação mecânica vigorosa para polimerizar a temperatura ambiente. Durante o processo de polimerização, estabilizadores e surfactantes são adicionados à formulação, e o tipo e a concentração desses constituintes são responsáveis pelo tamanho das partículas e pela massa das cápsulas obtidas; os solventes são usados para dispersar o óleo na fase aquosa e servir como veículo para os monômeros (Truong *et al.*, 2017). O composto de interesse é incorporado por solubilização no meio de polimerização ou por adsorção após polimerização completa. Após a concentração sob pressão reduzida à temperatura ambiente, a suspensão deve ser purificada para remover estabilizadores e surfactantes por ultracentrifugação e, em seguida, as partículas são suspensas em um meio sem surfactante (Ribeiro-Santos, Andrade, Melo, de, *et al.*, 2017)

O monômero deve apresentar uma taxa de polimerização rápida entre a fase orgânica e a fase aquosa, a fim de produzir as cápsulas. Como exemplo, o poli(cianoacrilato de alquila) apresenta uma taxa de polimerização rápida, sendo

também um material biodegradável e biocompatível. Além disso, a polimerização deve ser realizada em meio ácido para produzir um material de alta massa, bem como cápsulas estáveis (Gaitzsch, Huang e Voit, 2016).

No entanto, reações indesejáveis entre monômeros e os compostos de interesse podem ocorrer durante o processo de polimerização. A possível presença de monômeros residuais ou produtos indesejáveis formados após a polimerização pode ser tóxica e limitar o uso potencial desses tipos de cápsulas. As principais aplicações da técnica de polimerização de monômeros em compostos bioativos estão associadas apenas a proteínas e peptídeos (Santos, dos *et al.*, 2016).

2.2.4.2. Emulsificação com evaporação de solvente

Esta técnica tem como objetivo sintetizar cápsulas mais estáveis e resistentes à sedimentação e tem sido amplamente utilizada para sintetizar cápsulas contendo princípios ativos (Teo *et al.*, 2016; Xie *et al.*, 2015).

Nessa técnica, a fase orgânica contém o polímero dissolvido em um solvente volátil. A fase orgânica é então adicionada a uma fase aquosa que contém um emulsionante/surfactante adequado para preparar uma emulsão. Durante o processo de formação da cápsula, o solvente evapora gradualmente das gotículas orgânicas e a composição das gotículas orgânicas muda gradualmente. A evaporação do solvente pode ser acelerada diminuindo a pressão e aumentando a temperatura da emulsão (Ahangaran, Navarchian e Picchioni, 2019). Quando o solvente volátil evapora totalmente das gotículas orgânicas, as fases ricas em polímero migram para a interface da gotícula orgânica e da fase aquosa. Com isso, a emulsão se converte em suspensão e as cápsulas são formadas. A separação de fases das partes ricas em polímero é causada pela interação da tensão interfacial entre o núcleo, o polímero e as fases aquosas. As tensões interfaciais do sistema de emulsão também afetam o grau de espalhamento das partes ricas em polímero na interface óleo/água (Farrag *et al.*, 2018; Molavi, Barzegar-Jalali e Hamishehkar, 2020).

O tamanho das partículas produzidas é diretamente relacionado a dimensão das gotículas da emulsão, de modo que devem ser utilizados surfactantes adequados, além de homogenizador de alta energia para obter

menores partículas. Outros fatores que influenciam o tamanho das cápsulas obtidas incluem: concentração do polímero e sua massa molar; a proporção de composto ativo e polímero; a viscosidade do sistema; a razão dos solventes orgânicos e aquosos; e a concentração e tipo do surfactante empregado (Stella, Marengo e Arpicco, 2017).

2.2.4.3. Emulsificação com difusão de solvente

O processo é baseado em solventes orgânicos onde o polímero usado para preparar a emulsão precisa ser parcialmente solúvel em água. Primeiro, o polímero é dissolvido em um solvente parcialmente solúvel em água e saturado com água para garantir o equilíbrio termodinâmico inicial de ambos os líquidos. Ao adicionar um excesso de água ao sistema, ocorre a difusão do solvente e a emulsificação da solução, levando à formação de esferas maciça ou cápsulas, dependendo da razão óleo/polímero. Com a evaporação ou filtração, o solvente é removido do sistema (Baena-aristizábal *et al.*, 2016; Imbrogno *et al.*, 2015).

As vantagens incluem altas eficiências de encapsulamento, sem necessidade de homogeneização, alta reprodutibilidade de lote para lote, facilidade de expansão, simplicidade e distribuição de tamanho restrita. As desvantagens são os volumes de água e o possível vazamento de medicamento que pode reduzir a eficiência dos processos (Santos, dos *et al.*, 2016).

2.2.4.4. Salting-out

Este método deriva do método de difusão do solvente e baseia-se na separação do solvente miscível em água da solução aquosa pelo efeito de *salting-out* que consiste no uso de eletrólitos para dessolvatação do polímero. O polímero e o aditivo (por exemplo, um medicamento) são inicialmente dissolvidos em um solvente, sendo subsequentemente emulsionados em um gel aquoso contendo um sal. Ao diluir a emulsão com um volume suficiente de água ou solução aquosa, ocorre o *salting-out* e a difusão do solvente orgânico, induzindo a formação de cápsulas. A seleção do agente de *salting-out* é crucial porque ele participa de um papel essencial para a eficiência do encapsulamento. A filtração de fluxo cruzado pode ser usada para eliminar o solvente e o agente de *salting-out* (Sharma *et al.*, 2018; Stella, Marengo e Arpicco, 2017).

2.2.4.5. Deposição interfacial

A técnica mais utilizada para preparar cápsulas com compostos bioativos é a deposição interfacial, também denominada precipitação, e é baseada na deposição de um polímero após o deslocamento de um solvente semi-polar (miscível em água) de uma solução lipofílica (Santos, dos *et al.*, 2016).

Na técnica de deposição interfacial, a fase orgânica contendo o polímero e o composto de interesse são injetados em uma fase aquosa contendo água e um composto tensoativo sob agitação magnética. Depois disso, a deposição de polímeros ocorre imediatamente na interface entre a água e o solvente orgânico, induzida pela rápida difusão do solvente, levando à formação instantânea de cápsulas (Liu, W. *et al.*, 2016; Zhao, Li e Gao, 2017).

Esse processo também pode ocorrer forçando a solução de polímero através de um bico. Dessa maneira, o método pode ser usado em escala industrial para produzir partículas de biopolímeros rapidamente. Em escala de laboratório, a solução de biopolímero é carregada em uma seringa e extrudada através de uma agulha para a solução aquosa (Mergel *et al.*, 2017). O tamanho das partículas obtidas depende do diâmetro da agulha, da taxa de fluxo e viscosidade da solução e do tensoativo usado (Joye e McClements, 2014).

2.2.5. Estrutura do sistema encapsulado

O sistema de revestimento dos compostos ativos pelo material de parede pode apresentar uma estrutura de cápsula ou de esfera. A diferença entre elas decorre de sua estrutura interna e morfologia: as cápsulas são ocas internamente e possuem um sistema de reservatórios, enquanto as esferas são sistemas matriciais maciços (Bajpai *et al.*, 2018; Zanetti *et al.*, 2018).

O tamanho e a estrutura da formação de nanopartículas dependem dos materiais da parede e das propriedades físico-químicas do núcleo utilizado. Esse sistema pode aumentar os mecanismos passivos de absorção celular, proteger os compostos ativos de condições ambientais adversas, reduzir as resistências à transferência de massa e aumentar a atividade antimicrobiana devido ao seu tamanho subcelular (Dini, 2016; Santos, dos *et al.*, 2016).

O material encapsulado precisa de um material de parede que possua diferentes estruturas químicas e propriedades físico-químicas, sendo que estas influenciam a eficiência do processo de encapsulamento. Dessa forma, sua seleção correta é uma etapa essencial devido ao seu efeito direto na estabilidade, na eficiência da retenção de material do núcleo e no prazo de validade. O material da parede deve ter propriedades reológicas adequadas em altas concentrações e a capacidade de emulsionar o material ativo, estabilizar as emulsões produzidas e manter o material do núcleo dentro de sua estrutura durante o processamento ou armazenamento (Chellaram *et al.*, 2014; Wen *et al.*, 2016).

2.2.6. Cinética de Liberação

A finalidade dos sistemas de liberação controlada é manter a concentração do fármaco, ou substância que se deseja entregar, em um valor desejado pelo maior tempo possível. Em outras palavras, eles são capazes de exercer um controle sobre a taxa de liberação do princípio ativo (Kwan e Davidov-Pardo, 2018; Saifullah *et al.*, 2019). Para este fim, geralmente, o sistema de liberação controlada libera inicialmente uma quantia razoável do material encapsulado, de modo a atingir rapidamente a concentração ideal para o meio. Então, a cinética de liberação segue um comportamento bem definido, a fim de fornecer doses de manutenção e manter a concentração constante (Benjemaa *et al.*, 2018).

Vários estudos são relatados na literatura com foco no estudo e modelagem de dispositivos de liberação de medicamentos para aplicações farmacêuticas. A descrição quantitativa dos fenômenos que controlam a cinética de liberação é fundamental para projetar adequadamente um dispositivo eficiente. O benefício prático de um modelo matemático consiste na possibilidade de simular os efeitos dos parâmetros de projeto no desempenho do sistema de liberação (Irfan *et al.*, 2018).

Para modelar o processo de liberação de compostos ativos, usualmente é considerado o processo de difusão Fickiana, através da primeira e segunda lei de Fick, que estabelecem uma relação da difusão com o gradiente de concentração do sistema. Em certos sistemas, o processo de difusão é o dominante, de modo que a aplicação da lei de Fick é coerente com os resultados (Irfan *et al.*, 2018). No entanto, diversos casos em que ocorrem fluxo de massa impulsionado por

gradiente de pressão, dissolução, relaxação da cadeia, entre outros processos, promovem desvios com relação à difusão fickiana. Esses processos resultam em um mecanismo de transporte não-Fickiano (Saifullah *et al.*, 2019).

Para estudar a cinética e o mecanismo de liberação do princípio ativo dos filmes produzidos, os resultados de teste *in vitro* podem ser ajustados em diferentes equações cinéticas. O primeiro modelo conhecido como cinética de ordem zero é expresso pela Equação 1

Equação 1
$$\frac{M_t}{M_\infty} = K_0 t + b$$

Nesta equação M_t representa a quantidade absoluta de fármaco liberada no tempo t e M_∞ a quantidade total de fármaco liberado num tempo infinito, a qual deverá corresponder à quantidade total de fármaco incorporado ao sistema; K_0 é uma constante cinética e b é a quantidade inicial de fármaco na solução (Shetta, Kegere e Mamdouh, 2019). Este modelo considera uma liberação constante do fármaco, formando uma solução saturada. No entanto, esta situação de liberação é ideal e difícil de obter na prática, o que limita as aplicações deste modelo (Martins *et al.*, 2017).

Uma expansão deste modelo é o modelo de primeira ordem, apresentado na Equação 2.

Equação 2
$$Q_t = Q_0 \cdot e^{-kt}$$

Onde Q_t é a quantidade acumulada de composto ativo liberado no tempo t , Q_0 é a quantidade inicial de composto ativo, K é uma constante de liberação de primeira ordem e t é o tempo de liberação. Este modelo consegue, diferentemente do modelo de ordem zero, correlacionar o perfil de liberação de compostos ativos em matrizes porosas, onde a taxa de liberação é proporcional a concentração do composto ativo que permanece na matriz (Tan, Zhong e Langrish, 2020).

O modelo de Higuchi permite compreender a fase inicial da liberação mais detalhadamente. Este modelo é definido pela Equação 3:

Equação 3
$$\frac{M_t}{M_\infty} = K_H \sqrt{t}$$

Onde M_t representa a quantidade composto liberada no tempo t e M_∞ a quantidade total liberada num tempo infinito, K_H corresponde à constante de

liberação de Higuchi. Este modelo descreve o mecanismo de liberação segundo a difusão Fickiana. Porém, o uso desta relação em sistemas que podem intumescer torna-se inválida. Assim, a equação de Higuchi apresenta algumas limitações na interpretação dos mecanismos de liberação controlada, sendo necessário avaliar se o sistema pode apresentar o relaxamento das cadeias antes de utilizar esta equação (Saadatmand *et al.*, 2018; Seray, Skender e Hadj-Hamou, 2020).

Um modelo que considera o intumescimento da matriz polimérica é baseado na equação semi-empírica de Korsmeyer-Peppas, conforme apresentado na Equação 4:

Equação 4
$$\frac{M_t}{M_\infty} = K \cdot t^n$$

Nesta equação M_t representa a quantidade do composto liberada no tempo t e M_∞ a quantidade total liberada num tempo infinito, K é uma constante relacionada às características estruturais e geométricas da matriz e n é o expoente difusional que indica o mecanismo de liberação envolvido.

Esta equação permite a interpretação do mecanismo quando este não é bem conhecido ou resulta da combinação de dois processos aparentemente independentes: um devido à difusão Fickiana, e outro relacionado a um processo não-Fickiano. Essa avaliação permite uma compreensão mais aprofundada de como o processo de liberação ocorre uma vez que não considera apenas um processo de difusão, como os outros modelos (Mishra *et al.*, 2019; Wu, I. Y. *et al.*, 2019).

Saadatmand e colaboradores utilizaram os modelos cinéticos de ordem zero, primeira ordem e de Higuchi e estudaram o perfil de liberação de um fármaco, encontrando boa concordância dos dados com esses modelos (Saadatmand *et al.*, 2019). Já Mishra e colaboradores avaliaram a cinética de liberação óleo de erva-cidreira com o modelos de Korsmeyer-Peppas e investigou como o mecanismo de difusão pode ser avaliado por um mecanismo pseudo Fickano (Mishra *et al.*, 2018). No entanto, ainda são poucos os estudos onde estão bem descritos o comportamento cinético para diversos óleos, sendo esse um fator essencial para a produção de um produto com aplicações industriais utilizando óleos essenciais.

2.3. Materiais para produção de Embalagens

Diferentes materiais podem ser utilizados em embalagens, como metais, vidros, plásticos, papel e papelão. Os vidros e os metais têm sido grandemente utilizados por apresentarem boas propriedades mecânicas e de barreira, e também possuem uma vida útil extensa, o que auxilia na vida de prateleira. No entanto, são caros e/ou pesados, o que não é interessante para determinadas aplicações. O papel e o papelão são materiais baratos, mas que apresentam uso limitado por não possuírem propriedades mecânicas apropriadas e apresentarem elevada permeabilidade (Roohi *et al.*, 2018).

Os materiais plásticos são aplicados em uma ampla gama de setores (agricultura, telecomunicações, eletrônicos, etc.), devido ao seu baixo custo e a possibilidade de modelagem de suas propriedades térmicas e mecânicas. São materiais versáteis, que podem ser combinados ou reforçados para mudanças de propriedades. Sua produção mundial atingiu, em 2015, cerca de 322 milhões de toneladas, das quais mais de 40% foi empregada no setor de embalagens (Ajay *et al.*, 2018). Plásticos como o polipropileno (PP), polietileno (PE), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(cloreto de vinila) (PVC) e poliestireno (PS) são alguns exemplos que apresentam elevado consumo no setor de embalagens (Altenhofen Da Silva *et al.*, 2011). As propriedades que os tornam únicos para a embalagem de alimentos são: baixo custo, excelentes propriedades físicas (densidade, massa molar), propriedades mecânicas (resistência à tração), propriedades de barreira (O₂, CO₂) e elevada estabilidade (Ajay *et al.*, 2018).

Devido a essas características, o uso de materiais plásticos (polímeros) sofreu um aumento considerável nas últimas décadas. No entanto, esse elevado consumo resulta em uma geração de resíduos igualmente crescente, sendo que, é estimado um descarte anual de 275 milhões de toneladas métricas de materiais poliméricos (Jambeck *et al.*, 2015; Law, 2016).

Esse descarte traz à tona uma problemática associada à elevada resistência à degradação dos materiais plásticos. Apesar da resistência ser altamente atrativa durante a aplicação destes materiais, surge uma preocupação quando estes são descartados no meio ambiente, gerando um problema ambiental devido ao acúmulo desses materiais, com formação de bolsões de

plásticos espalhados em diferentes localizações, e até mesmo com formação de ilhas de plásticos no oceano (Eriksen *et al.*, 2014; Roohi *et al.*, 2018).

Os materiais poliméricos apresentam potencial para reciclagem, sendo que diversas iniciativas buscam aproveitar essa possibilidade de modo a reduzir os resíduos plásticos no meio ambiente. Uma dificuldade, no entanto, decorre do fato de que durante a reciclagem é comum ocorrer uma redução da massa molar da cadeia polimérica, o que pode reduzir propriedades mecânicas e a estabilidade da cadeia polimérica. Com essa perspectiva, tem sido crescentes o número de pesquisas que buscam desenvolver materiais com características similares, porém com caráter biodegradável e não tóxico que possam ser fabricados com a utilização de matérias-primas ambientalmente amigáveis (Atarés e Chiralt, 2016).

2.3.1. Polímeros biodegradáveis

A crescente preocupação ambiental com o descarte de resíduos sólidos, principalmente dos materiais plásticos *commodities*, como polipropileno e polietileno, tem chamado atenção para o uso de polímeros biodegradáveis, devido ao seu caráter ambientalmente amigável e menor tempo de decomposição (Pinheiro *et al.*, 2017). Essa substituição visa à minimização da acumulação de resíduos e da poluição gerada, além dos impactos ambientais atrelados ao descarte incorreto, como contaminação dos rios e mares e prejuízo a biosistemas (Law, 2016). Porém, para que uma embalagem seja aceita industrialmente, propriedades como baixo custo, excelentes propriedades mecânicas e de barreira são requeridas (Yildirim *et al.*, 2018). Uma alternativa para minimizar os impactos de produtos rapidamente descartados, como as embalagens, é a utilização de materiais biodegradáveis, podendo estes utilizar nanotecnologia para funcionalização, e assim, obter embalagens biodegradáveis ativas (Morelli *et al.*, 2015).

Polímeros biodegradáveis são os materiais que sofrem degradação que resultam em substâncias inorgânicas através do processo de mineralização pela ação enzimática de microrganismos. Uma diferenciação significativa a ser feita é sobre os biopolímeros que são sintetizados com base em um substrato renovável, enquanto existem polímeros sintéticos biodegradáveis (dos Santos *et al.*, 2016; Fanar *et al.*, 2018; Srivastava *et al.*, 2018).

2.3.2. Poliésteres biodegradáveis: PBAT

Os poliésteres são uma classe importante de polímeros que apresentam um grupo éster interligando a cadeia polimérica. Eles podem ocorrer de maneira natural ou podem ser sintetizados. Os poliésteres naturais tendem a apresentar um caráter biodegradável, enquanto os sintéticos usualmente apresentam caráter não-biodegradável (Kausar, 2019). Dependendo da estrutura química, eles podem ser alifáticos ou aromáticos, podendo também ser termoplásticos ou termofixos. Usualmente, a presença de grupos aromáticos na cadeia polimérica aumenta a estabilidade térmica, propriedades mecânicas, temperatura de transição vítrea, e a estabilidade química (Molavi, Barzegar-Jalali e Hamishehkar, 2020). Eles podem ser preparados por diferentes métodos, como por meio de reação de policondensação de diácido, hidroxiácido ou anidrido e um álcool secundário ou via polimerização de abertura de anel. Alguns exemplos comuns incluem: poliadipato de etileno (PEA), poli(tereftalato de etileno)(PET), poli(tereftalato de butileno)(PBT), poli(naftalato de etileno)(PEN), poli-hidroxialcanoato (PHA), poli(ácido láctico)(PLA), poli(e-caprolactona)(PCL), poli(ácido glicólico) (PGA) (Zia *et al.*, 2016).

Entre os diferentes poliésteres, um novo polímero que vem ganhando destaque é o poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT), devido as suas propriedades como módulo de Young de 40 a 60 MPa, resistência à tração de 32 a 36 MPa e elevado alongamento na ruptura (perto de 700%) (Ferreira *et al.*, 2019). Essas propriedades do PBAT são comparáveis às do polietileno de baixa densidade (PEBD) e tornam o PBAT um material biodegradável muito promissor para uma ampla gama de aplicações como dispositivos médicos, filmes agrícolas e de embalagens, entre outras (Pinheiro *et al.*, 2017).

O PBAT pode ser produzido pela reação de policondensação do 1,4-butanodiol com ácidos adípico e tereftálico (ou adipato de butileno). Dessa forma, sua estrutura é composta por dois dímeros: o primeiro é rígido, composto por uma unidade de repetição de 1,4 butanodiol e monômeros de ácido tereftálico, e o segundo é flexível, composto pelo 1,4 butanodiol e monômeros de ácido adípico (Kijchavengkul *et al.*, 2010; Marinho *et al.*, 2017). A estrutura do PBAT é ilustrada na Figura 3. Compostos de terras raras ou acetato de zinco podem ser usados como catalisadores durante a policondensação. A preparação do PBAT requer

longo tempo de reação, alto vácuo e temperatura geralmente superiores a 190 °C. Essas condições são necessárias para favorecer as reações de condensação e remover as moléculas mais leves (água) geradas como produto (Ferreira *et al.*, 2019).

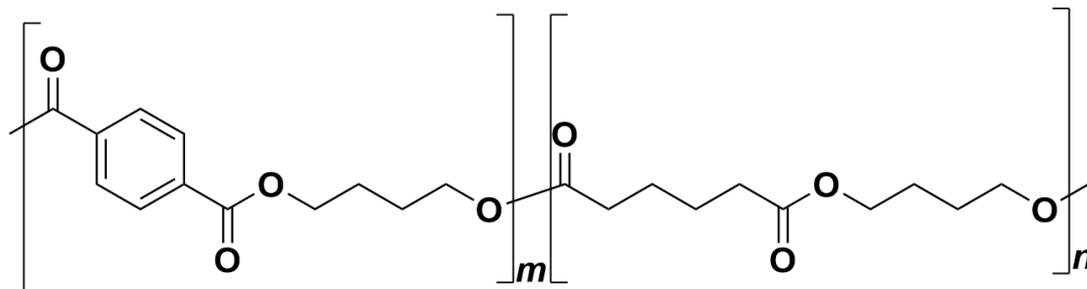


Figura 3 - Ilustração da estrutura química do poli(adipato-co-tereftalato de butileno).

As propriedades mecânicas do PBAT podem ser modificadas com base nas proporções dos monômeros durante o processo de polimerização. Além disso, as variáveis do processo, como pressão e temperatura também podem alterar a massa molar do PBAT, e conseqüentemente, suas propriedades (Ferreira *et al.*, 2019).

Apesar de o PBAT apresentar características atrativas, seu uso ainda é limitado por suas propriedades mecânicas e de barreira inferiores às dos polímeros tradicionais, o que resulta em uma menor gama de aplicações. Também é um polímero de elevado custo, o que tem comprometido seu uso em larga escala (Pinheiro *et al.*, 2017). A incorporação de nanoestruturas de celulose em polímeros biodegradáveis tem sido uma maneira de aperfeiçoar o desempenho desse material, não apenas controlando e melhorando o desempenho final, mas também aumentando as possibilidades de aplicações industriais e de engenharia (Flauzino Neto *et al.*, 2013).

Mariano e colaboradores produziram compósitos de PBAT e nanoestruturas de celulose. Os autores observaram ganhos nas propriedades mecânicas, sendo observado uma grande influência da cristalinidade do compósito pela presença das nanoestruturas (Mariano *et al.*, 2016). Morelli e colaboradores incorporaram nanocelulose modificadas com butil isocianato em PBAT e observaram também aumentos nas propriedades mecânicas (resistência e rigidez), permeabilidade a vapor de água e maior estabilidade térmica. Além disso os autores observaram que o processo de biodegradação da matriz não foi

afetado pela incorporação, sendo interessante para ampliar as aplicações desse material (Morelli, Belgacem, Branciforti, Bretas, *et al.*, 2016).

2.4. Reaproveitamento florestal

Os resíduos florestais gerados pelo corte da madeira utilizadas na indústria de papel e celulose são uma fonte de biomassa celulósica que tem grande destaque, principalmente a madeira de eucalipto de reflorestamento. O eucalipto é cultivado em quase todos os estados brasileiros, apresentando uma área de cultivo equivalente a 5.102.030 hectares, sendo que 53% desta área está concentrada na Região Sudeste (Damasceno *et al.*, 2011; Kakran *et al.*, 2012; Rao e Geckeler, 2011). Em termos residuais, são gerados anualmente cerca de 47 milhões de toneladas de resíduos madeireiros florestais (galhos, cascas, folhas e serragem), sendo que este é preferencialmente destinado à queima para geração de energia elétrica. Apesar de a queima estar associada a geração de CO₂, sendo considerada uma queima limpa, o resíduo florestal apresenta grande potencial de reaproveitamento e produção de materiais de elevado desempenho, devido aos componentes constituintes destes resíduos.

Para seu reaproveitamento, diversas tecnologias estão sendo aplicadas, como a conversão térmica, bioquímica, agroquímica e termoquímica destas fontes renováveis (Sibaja *et al.*, 2015). Atualmente, tem-se investigado a obtenção de nanocelulose a partir de fontes celulósicas (Dufresne, 2017). Diversas fontes de celulose podem ser usadas para a obtenção das nanoestruturas de celulose (NECs), alcançando diferentes tipos de morfologia e cristalinidade, ou seja, desde nanofibrilas até nanocristais de alta cristalinidade (entre 70% e 85%). Alguns exemplos de fontes de celulose são facilmente citados pela literatura, tais como, algodão, celulose bacteriana, bambu, soja, madeira, milho, entre outros (Costa Correia, Da *et al.*, 2016; Luan *et al.*, 2018; Mariano, Kissi, El e Dufresne, 2014; Tezcan e Atıcı, 2017; Wang *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2014; Zimmermann *et al.*, 2017).

2.4.1. Celulose e suas nanoestruturas

A celulose é o biopolímero de maior abundância e de caráter renovável da natureza; é um polissacarídeo de elevada massa molar, composta por unidades de β -1,4-anidro-D-glicopirranose, de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$, sendo que essas unidades assumem conformação em cadeira, conforme apresentado na Figura 4. É um material com excelentes propriedades mecânicas, renovável, biodegradável, com baixo custo e com elevada disponibilidade (Habibi, 2014; Moon *et al.*, 2011).

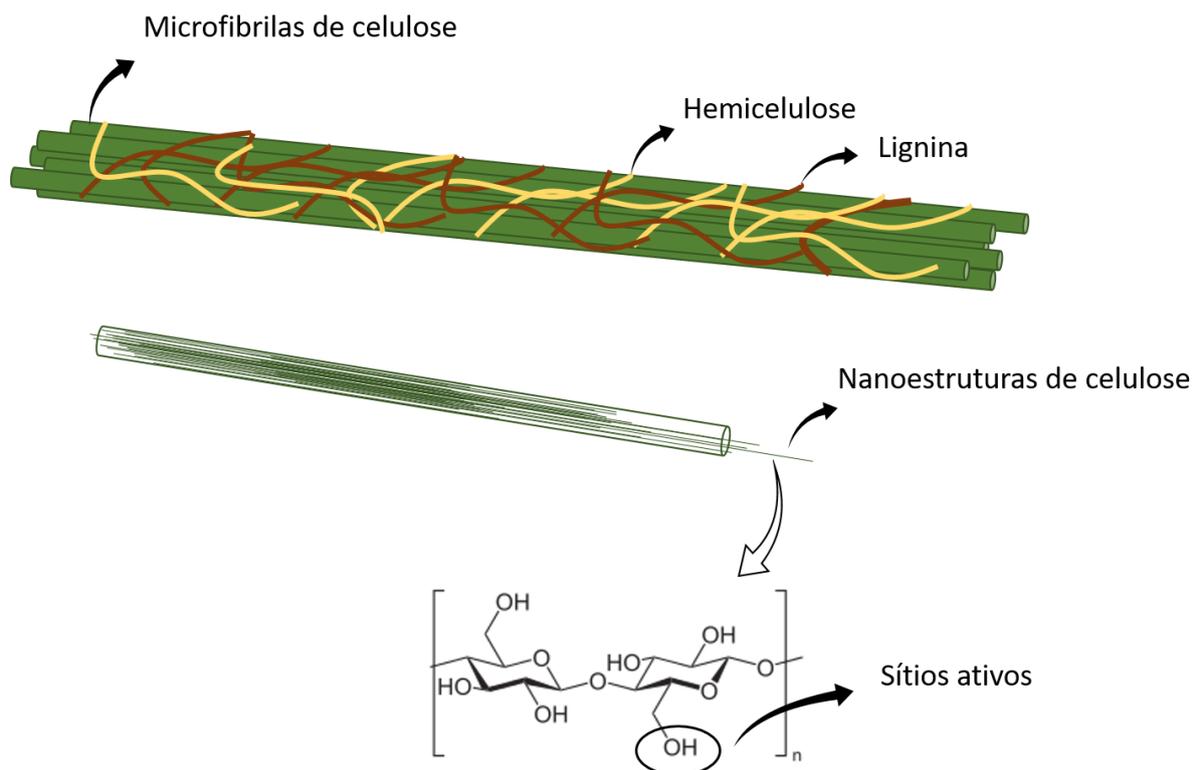


Figura 4 - Esquema representativo de uma fibra lignocelulósica, demonstrando o arranjo das nanoestruturas de celulose, e estrutura química básica. Autoria própria.

Na natureza, em geral, fibras celulósicas se apresentam na forma microfibrilar, sendo que essas são um aglomerado arranjado de fibras elementares, ou nanofibrilas, compostas por regiões amorfas (desordenadas) e regiões cristalinas (altamente ordenadas). Pela dissociação/remoção controlada da região amorfa e quebra dos domínios cristalinos, é possível obter as nanoestruturas de celulose (NECs) (Lu *et al.*, 2013). A busca por materiais com dimensões no regime nanométrico (10^{-9} m) é interessante pois estes possuem propriedades únicas como elevada área superficial e maiores atividades catalíticas (Ghasemzadeh *et al.*, 2014).

Tonoli (2012) e Syverud (2011) avaliaram a obtenção de micro e nanofibras por três diferentes processos: refinamento, sonificação e hidrólise ácida (Syverud *et al.*, 2011; Tonoli *et al.*, 2012). Os resultados mostraram que altos teores de hemicelulose (em torno de 30%) podem facilitar a liberação de nanofibrilas durante o tratamento mecânico da polpa, sendo que o processo de hidrólise levou à nanofibras de celulose com elevado grau de cristalinidade (82%).

O desenvolvimento de materiais com base em nanoestruturas de celulose (NEC) tem atraído muito interesse nos últimos anos pois apresentam uma diversidade de propriedades que permitem seu uso em diversas aplicações. Como já conhecido, a celulose é o biopolímero biodegradável mais abundante e, além disso, a sua hierarquia estrutural pode ser utilizada para preparar as nanofibrilas de alta resistência e excelente compatibilidade com outros polímeros (Matos, De *et al.*, 2018; Mishra, Sabu e Tiwari, 2018). Uma literatura que cresce exponencialmente tem sido dedicada às NECs obtida de diversos tipos de resíduos florestais que são utilizados como fonte para a extração da celulose. As características finais das nanopartículas formadas dependem da fonte de que a celulose foi extraída, nas quais, as dimensões de diâmetro e comprimento podem variar de 5 a 10 nm e de 100 a 500 nm, respectivamente (Barbosa *et al.*, 2019; Castro, De *et al.*, 2016; Follain *et al.*, 2013).

Dentre os métodos mais utilizados para o tratamento e separação das estruturas de celulose (nanocristais de celulose, nanofibras de celulose e nanocelulose bacteriana), pode-se destacar a moagem mecânica, polpação química (remoção de lignina por processo Kraft), hidrólise ácida (ácidos sulfúrico e/ou clorídrico), hidrólise enzimática, micro-ondas assistido por hidrólise e ultrassonificação de alta intensidade (Barbosa *et al.*, 2019; Bauli *et al.*, 2019; Kunaver, Anžlovar e Žagar, 2016).

A hidrólise ácida é a metodologia mais comum e consolidada, em que ocorre a quebra das regiões não cristalinas da celulose, resultando em celulose com cristalitos bem definidos (Flauzino Neto *et al.*, 2013; Kallel *et al.*, 2016). A moagem mecânica é uma metodologia alternativa que vem se destacando por apresentar menores impactos ambientais em relação às demais. O isolamento mecânico pode ser subdividido em homogeneização a alta pressão, moagem em um moinho de bolas, quebra criogênica e ultrassonificação de alta intensidade

(Abdul Khalil, Bhat e Ireana Yusra, 2012). A moagem por moinho de bolas é o método mais simples, de baixo custo, sendo possível de aplicar industrialmente. Entre suas maiores vantagens, tem-se a produção de nanoestruturas de celulose em grandes quantidades, à pressão e temperatura ambientes. O isolamento das NECs ocorre por forças de fricção, atrito, cisalhamento e outras ações mecânicas que modificam/quebram a estrutura amorfa dos materiais lignocelulósicos (Nuruddin *et al.*, 2016).

A literatura apresenta diversos trabalhos promissores, os quais realizam o isolamento de nanofibras de celulose com diâmetros médios entre 8-100 nm e com estabilidade térmica semelhante às dos materiais puros (Abbasi e Baheti, 2018; Abdul Khalil *et al.*, 2014; Missoum, Belgacem e Bras, 2013). O estudo apresentado por Nuruddin e colaboradores avalia o isolamento de NECs com uso de etanol durante a moagem. A adição do solvente facilita o intumescimento intrafibrilar e promove a quebra de regiões não cristalinas, preservando as regiões cristalinas. O estudo em função do tempo foi realizado, sendo que em 120 minutos de moagem a celulose foi totalmente convertida em nanocelulose (Nuruddin *et al.*, 2016). Outros trabalhos realizaram estudos para obtenção de nanofibras com elevada cristalinidade por meio de moagem mecânica da celulose (Habibi, 2014; Sofla *et al.*, 2016).

Como já citado, um problema para a aplicação de polímeros biodegradáveis está associado à necessidade de adequar suas propriedades mecânicas às aplicações desejadas, sem a perda do seu caráter ambiental. Uma alternativa interessante nesse contexto é o uso de nanoestruturas de celulose (Abdul Khalil *et al.*, 2014; Mariano *et al.*, 2016).

As NECs apresentam baixo custo, baixa densidade e alta razão de aspecto, alto módulo de elasticidade e considerável resistência à tração. Estas propriedades justificam sua incorporação em muitas matrizes poliméricas sintéticas e naturais (Abdul Khalil, Bhat e Ireana Yusra, 2012), seu uso em materiais de embalagem (Shen e Kamdem, 2015), bem como em aplicações de transporte de automóveis e entrega de medicamentos (Lam *et al.*, 2012).

Com a adição das NECs como agentes de reforço é possível obter nanocompósitos com melhores propriedades mecânicas, térmicas e de barreira,

(Espino-Pérez *et al.*, 2013). As vantagens destes nanocompósitos, quando comparados com os compósitos convencionais, são suas propriedades superiores com menores níveis de reforço, bem como sua melhor reciclagem, transparência e baixo peso (Abdul Khalil, Bhat e Ireana Yusra, 2012). Para que essas propriedades sejam superiores, é necessário que haja boa dispersão e adesão das nanoestruturas na matriz polimérica, além de um material homogêneo (Mabrouk *et al.*, 2011).

3. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi investigar o encapsulamento de óleos essenciais e isolamento de nanoestruturas de celulose para desenvolvimento de filmes biodegradáveis de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) com atividade antimicrobiana.

Dentre os objetivos específicos pode-se citar:

- Avaliar o uso de resíduos florestais de eucalipto como matéria-prima para isolamento de nanoestruturas de celulose (NECs);
- Desenvolvimento de uma metodologia, simples e de baixo custo, de encapsulamento de óleos essenciais;
- Avaliar o efeito da incorporação das cápsulas ativas na atividade antimicrobiana;
- Desenvolvimento de filmes ativos de poli(adipato-co-tereftalato de butileno).

4. Materiais e métodos

Para o desenvolvimento dos filmes foram realizadas diferentes etapas de experimentos laboratoriais, conforme ilustrado na Figura 5.

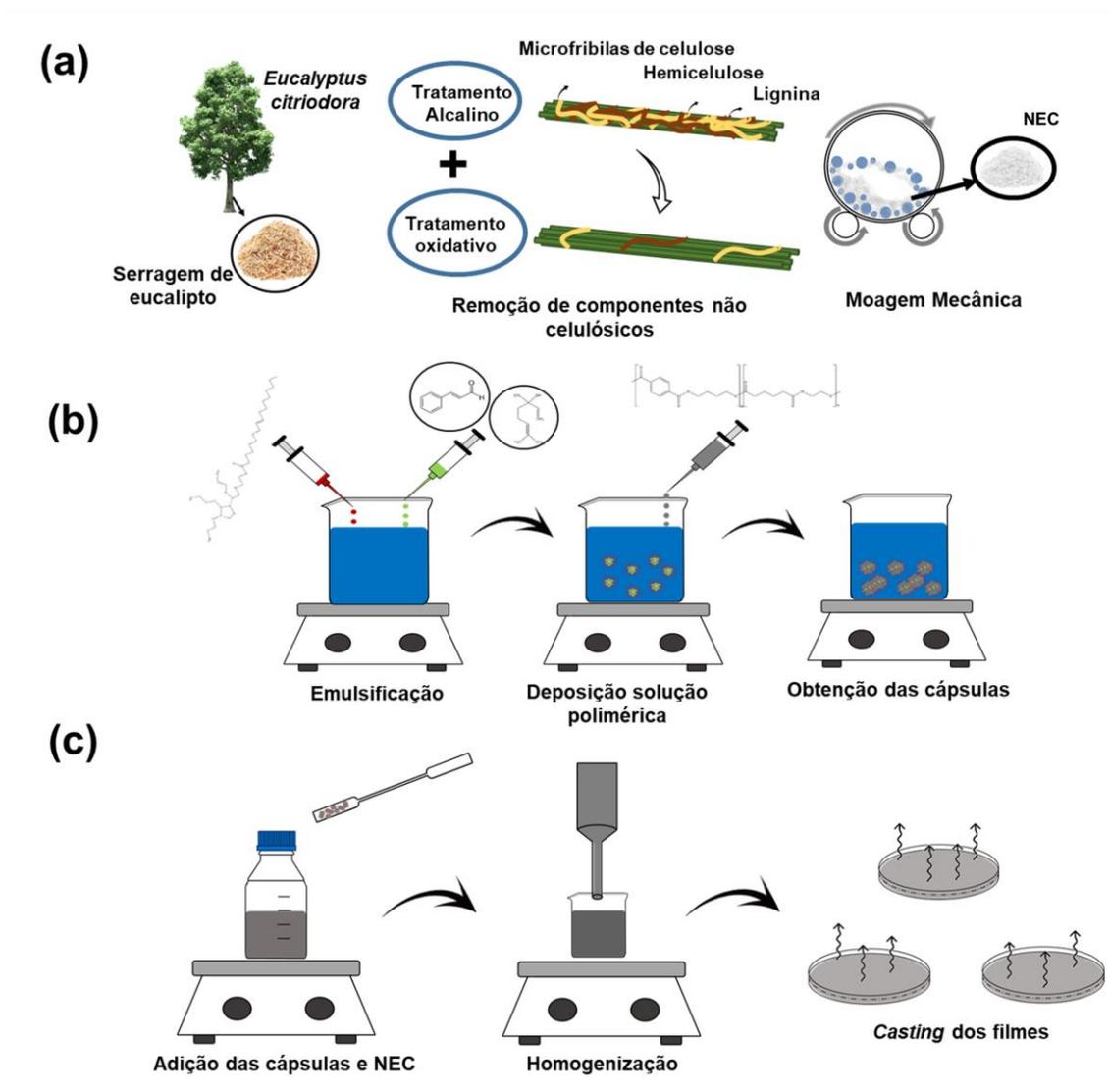


Figura 5 - Esquema geral da metodologia utilizada neste estudo. (a) Metodologia utilizada para o tratamento da fibra de eucalipto e obtenção das NECs, (b) Processo de obtenção das cápsulas poliméricas, (c) Produção dos filmes poliméricos utilizando a técnica de *casting*.

A primeira etapa foi o tratamento de resíduos de eucalipto, seguido do processo de isolamento das nanoestruturas de celulose (NEC), seguido por ensaios de caracterização. A segunda etapa envolveu a processo de encapsulamento dos OE de pau rosa e de canela, sendo as mesmas avaliadas com relação à ao formato, eficiência de encapsulamento e processo de liberação. Na terceira etapa foi então realizada a incorporação das NECs e cápsulas desenvolvidas em filmes poliméricos. A incorporação de NEC foi realizada na

proporção de 2% em massa (em relação ao PBAT) (Jasmani e Adnan, 2017), e as cápsulas foram incorporadas em valores de 2, 5 e 8% em massa (em relação ao PBAT) (Boura-Theodoridou *et al.*, 2020), sendo os filmes então caracterizados.

4.1. Materiais

Resíduos de eucalipto (*Eucalyptus citriodora*), na forma de serragem, foram obtidos após a colheita e corte no Mato Grosso. Os resíduos foram moídos em moinho de facas, modelo TE-625 (Tecnal, Piracicaba, Brasil). Foram selecionados para o estudo os óleos essenciais de pau rosa e canela cássia (Ferquima Indústria e Comércio LTDA, Vargem Grande Paulista, Brazil)

Para produção das cápsulas e produção dos filmes foi utilizado o polímero poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT), de nome comercial Ecoflex[®], produzido e fornecido pela Basf com massa molar ponderal média de 66.500 g.mol⁻¹.

Os demais reagentes utilizados foram: clorito de sódio (PA), hidróxido de sódio (PA), hidróxido de potássio (PA), polisorbato 80 (PA), de nome comercial Tween[®] 80, e clorofórmio(PA) (Labsynth, Diadema, Brasil). Água destilada foi utilizada para o preparo das soluções.

4.2. Preparação das nanoestruturas de celulose (NEC)

As NECs foram preparadas utilizando a metodologia de moagem mecânica dos resíduos de eucalipto, seguido de um tratamento, em duas etapas, para a remoção de extrativos, hemicelulose e lignina, e posteriormente o isolamento das nanoestruturas.

4.2.1. Tratamento – Etapa 1

Os resíduos de eucalipto foram secos em estufa com circulação de ar, a 60 °C, por 24 horas, para eliminação da umidade. Em seguida, as amostras foram submetidas à solução de 3,2% (m/v) de clorito de sódio, utilizando a proporção de fibras para a solução de 1:20 (m/v), sendo mantidas sob agitação constante a 70 °C por 2 h. O material obtido foi lavado com água destilada até pH neutro e secas em estufa a 60 °C por 12 h.

4.2.2. Tratamento – Etapa 2

Em sequência a Etapa 1, o material foi submetido a uma solução aquosa de 10% (m/v) de hidróxido de sódio (NaOH) e 10% (m/v) de hidróxido de potássio (KOH), na proporção de fibras para a solução de 1:20 (m/v), sendo mantidas sob agitação constante a temperatura ambiente por 2 h. O material obtido foi lavado com água destilada até pH neutro e secas em estufa a 60 °C por 12 h.

4.2.3. Isolamento das nanoestruturas de celulose

Após a realização do tratamento, a amostra foi submetida à metodologia de isolamento para obtenção das nanoestruturas de celulose. Utilizou-se o moinho de bolas da marca Marconi, modelo MA500. Foi utilizado uma razão de massa bola/amostra de 70:1, com dois tamanhos distintos de bolas, com a razão bola grande:bola pequena equivalente a 9:1 (m/m). Estas bolas são de alumina, e apresentam diâmetro de 21,0 mm e 11,5 mm para bola grande e para bola pequena, respectivamente. Foram adicionados no jarro cerca de 10,0 g de amostra tratada umedecidas com etanol 80% (v/v), na proporção 1:1 (gramas de amostra e mililitro de etanol), preenchendo cerca de um terço do jarro. Após adicionar a amostra e as bolas no jarro, foi realizada a moagem, com duração de 12 horas. A Tabela 1 apresenta a nomenclatura utilizada das amostras obtidas durante os processos de tratamento e isolamento.

Tabela 1. Nomenclaturas para as estruturas celulósicas antes e após tratamento

Amostra	Nomenclatura
Matéria prima de Eucalipto	E
Amostra após tratamento 1 (Clorito de sódio)	T1
Amostra após tratamento 2 (NaOH e KOH)	T2
Amostra após moagem mecânica de 12 horas	NEC

4.3. Desenvolvimento das cápsulas contendo óleo essencial

O PBAT foi dissolvido em clorofórmio para preparar uma solução de polímero orgânico, utilizando a razão 5% massa:volume, por agitação magnética por 24 horas. Uma solução aquosa foi preparada com polisorbato 80 com agitação por 15 minutos. Em seguida, foi adicionado OE, na proporção 1:3 (polisorbato:OE) e o sistema foi agitado durante 2 horas.

A solução de polímero orgânico foi adicionada à solução aquosa usando uma seringa (diâmetro de 0,3 mm) a 0,3 mL por minuto. Esta mistura foi agitada por 10 horas para remoção do clorofórmio. As cápsulas obtidas foram então separadas do sistema aquoso por filtração e lavadas com etanol para remoção de OE adsorvido na superfície.

4.4. Preparação dos filmes poliméricos

Os filmes foram desenvolvidos utilizando a técnica de *casting*. O polímero (PBAT) foi solubilizado em clorofórmio durante 6 horas na proporção de 2 g de PBAT para 25 mL de clorofórmio. Depois de solubilizado, foram preparadas as diferentes formulações, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Nomenclaturas dos filmes poliméricos desenvolvidos.

Amostra	Nomenclatura
PBAT Puro	PBAT
PBAT + 2% NEC	PBAT/NEC
PBAT + Óleo Essencial de Pau Rosa	PBAT /OE-PR
PBAT + 2% Cápsula de Pau Rosa	PBAT/2%PR
PBAT + 5% Cápsula de Pau Rosa	PBAT/5%PR
PBAT + 8% Cápsula de Pau Rosa	PBAT/8%PR
PBAT + 2% Cápsula de Pau Rosa + 2% NEC	PBAT/2%PR/NEC
PBAT + 5% Cápsula de Pau Rosa + 2% NEC	PBAT/5%PR/NEC
PBAT + 8% Cápsula de Pau Rosa + 2% NEC	PBAT/8%PR/NEC
PBAT + Óleo Essencial de Canela Cássia	PBAT/OE-CC
PBAT + 2% Cápsula de Canela Cássia	PBAT/2%CC
PBAT + 5% Cápsula de Canela Cássia	PBAT/5%CC
PBAT + 8% Cápsula de Canela Cássia	PBAT/8%CC
PBAT + 2% Cápsula de Canela Cássia + 2% NEC	PBAT/2%CC/NEC
PBAT + 5% Cápsula de Canela Cássia + 2% NEC	PBAT/5%CC/NEC
PBAT + 8% Cápsula de Canela Cássia + 2% NEC	PBAT/8%CC/NEC

Para os filmes contendo NEC, foi utilizada uma proporção de 2% de NEC massa:massa, em relação ao PBAT. Os filmes contendo cápsulas foram produzidos utilizando proporções de 2%, 5% e 8% massa:massa, em relação ao PBAT. Por fim, foram formulados filmes contendo a maior concentração de óleo presente nas cápsulas para comparação. As concentrações de OE presente são apresentadas na discussão dos resultados.

Após a homogeneização do sistema, o mesmo foi vertido em placa de *Petri* e acondicionado de modo que o solvente evaporasse lentamente. Os filmes obtidos

foram então retirados da placa e armazenados em geladeira para caracterizações futuras. A nomenclatura dos filmes produzidos é apresentada na Tabela 2.

4.5. Caracterização

4.5.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi utilizada para identificação dos principais grupos funcionais da estrutura química dos componentes lignocelulósicos presentes nas amostras e avaliar suas alterações após suas modificações. O equipamento utilizado foi o Frontier 94942 (PerkinElmer, EUA). Utilizando refletância total atenuada, os espectros foram registrados na faixa de 550-4000 cm^{-1} , com 64 *scans*. Os dados foram tratados com o *software* Origin 8.

4.5.2. Espalhamento dinâmico de luz (DLS) e espalhamento estático de luz (SLS)

As amostras foram analisadas pelo equipamento ALV-CGS3 (ALV-GmbH, Langen, Alemanha). Para o DLS a análise foi realizada com ângulo fixo de 90°, enquanto que para a análise de SLS foi realizado uma variação na faixa de 30 a 150°. As amostras foram previamente passadas em ultrassom, modelo Cuba 2.5-25 da Sppencer, por 7 minutos. Foi utilizado laser de HeNe polarizado (22 mW), com comprimento de onda 633 nm, e um par de detectores APD operando em modo de pseudo-correlação. Os dados foram tratados com o *software* Origin 8.

4.5.3. Potencial Zeta

O potencial zeta (ζ) das nanopartículas foi determinado por meio das medidas de mobilidade eletroforética e da conversão dos valores utilizando-se a equação de Helmholtz-Smoluchowski (Equação 5), em que ζ é o potencial zeta, η é a viscosidade do meio de dispersão, v_e é a mobilidade eletroforética, ϵ_r é a constante dielétrica do meio e ϵ_0 é a permissividade elétrica do ar ($8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$) (Daltin, 2011).

Equação 5

$$\zeta = \frac{4\pi\eta v_e}{\epsilon_r \epsilon_0}$$

Foi utilizado o equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Malvern, Reino Unido). Os materiais moídos foram diluídos em água destilada (solução de 0,5% m/v) e colocados em cubetas e então o potencial zeta foi medido.

4.5.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica foi realizada por um microscópio eletrônico de varredura (JEOL – JCM 600, 20 kV). As amostras foram previamente recobertas com ouro pela técnica de *sputtering* (SCANCOAT, PIRANI 501), com deposição de 30 nm de ouro sobre a superfície.

4.5.5. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica analisou o comportamento de perda de massa do material em função de um aumento progressivo de temperatura. Foi utilizado o equipamento de modelo STA 449 F3 Jupiter da Netzsch em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, com temperatura de 30 a 600 °C. Os dados foram tratados com o *software* Origin 8.

4.5.6. Difração de raios-X (DRX)

As amostras foram caracterizadas por meio de um difratômetro de raios X por policristais, modelo STADI-P (Stoe®, Darmstadt, Alemanha), operando em modo de transmissão, com radiação CuK_α (λ = 1,54056 Å), selecionada por um monocromador curvo de Ge(111), utilizando um range de 0 – 40 °C, com passo de 0,015°.

Para avaliar o índice de cristalinidade (IC) das NECs, foi utilizada a Equação 6, baseada na teoria desenvolvida por Segal e colaboradores (Segal *et al.*, 1959).

Equação 6

$$CI = \frac{(I_{200} - I_{am})}{I_{200}}$$

Em que I₂₀₀ é o pico de maior intensidade (2θ~22,5) e I_{am} é o vale com menor intensidade (2θ~20°).

Para avaliar o IC dos filmes produzidos foi utilizada a razão entre a área cristalina e o halo amorfo, de acordo com a Equação 7.

Equação 7
$$CI = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100\%$$

Onde I_c é correspondente à área dos picos cristalinos e I_a está relacionada à área do halo amorfo.

4.5.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A estrutura e morfologia das nanocápsulas foram investigadas pelo microscópio eletrônico de transmissão (JEM2010, JEOL, Tóquio, Japão). Para isso, as amostras foram diluídas em água, ultrassonificadas e uma gota foi depositada em grades de cobre revestidas com carbono. A grade foi deixada até secar e posteriormente foi realizada a análise.

4.5.8. Eficiência de Carregamento

Para avaliar a eficiência de carregamento das cápsulas foi utilizada a técnica de TGA, avaliando a presença de um evento de variação de massa correspondente à degradação do óleo essencial. Para calcular o carregamento foi utilizada a Equação 8:

Equação 8
$$EC(\%) = \frac{m_{OE}}{m_{cápsula}} \times 100\%$$

Onde m_{OE} e $m_{cápsula}$ se referem à perda de massa referente à presença de óleo essencial, determinado pelo TGA, e a massa inicial de cápsula, respectivamente.

4.5.9. Ensaio de liberação do OE

Para avaliar a cinética de liberação foi utilizado um equipamento espectrofotômetro UV-vis, sendo realizada uma curva de calibração para cada óleo essencial. Para o óleo de pau rosa foi utilizado o comprimento de onda de 202 nm (Jabir, Taha e Sahib, 2018), enquanto que para o óleo de canela foi utilizado o comprimento de onda de 286 nm (Ramasamy, Lee e Lee, 2017).

Para o ensaio de liberação foram considerados os tempos de 10, 20, 30, 45 minutos, e 1, 2, 4, 6, 24 e 48 horas. As cápsulas e os filmes desenvolvidos foram avaliados e para ambos foi considerada uma massa de 100 mg que foi disperso em 30 mL de solução etanólica (50% água e 50% álcool etílico, em volume).

Os dados obtidos foram plotados e posteriormente ajustados segundo o modelo de Korsmeyer-Peppas de acordo com a Equação 9:

Equação 9
$$\frac{M_t}{M_\infty} = K \cdot t^n$$

Onde $\frac{M_t}{M_\infty}$ é a fração de OE liberado no tempo t, k é constante de liberação, e n é o expoente de liberação (Wu, I. Y. *et al.*, 2019). O ensaio foi realizado em duplicata.

4.5.10. Ensaio Microbiológico

Para avaliar o potencial de aplicação das cápsulas e dos filmes poliméricos foi realizado o ensaio microbiológico. Este constituiu na inoculação de uma amostra, sendo utilizada uma massa conhecida de 100 mg para as cápsulas e de um pedaço de tamanho de 1 cm² para os filmes. Estes foram inseridos em placas de petri de 90 mm em meio de cultura agar nutriente, sendo então inoculado com suspensão de bactérias da espécie *Escherichia coli* de forma que a contagem estivesse em 10⁵ UFC.ml⁻¹. Após 48 horas de inoculação, em estufa microbiológica a 37 °C, verificou-se a presença de halos de inibição, para avaliar o efeito biocida dos sistemas desenvolvidos.

4.5.11. Ensaio mecânicos

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a ASTM D882, com adaptações, para avaliar módulo de elasticidade, a resistência máxima à tração e o alongamento na ruptura em um equipamento MST Tryton 250, com uma carga de operação de 50 N. Foi utilizada uma velocidade de ensaio de 50 mm.min⁻¹. Devido a limitações do equipamento o ensaio foi interrompido antes da ruptura em caso de elevado alongamento. O ensaio foi realizado para 5 amostras e então foi calculada a média e desvio padrão.

4.5.12. Ensaio de migração

Os filmes foram submetidos à um ensaio de liberação realizado em conjunto com o Centro de Tecnologia de Embalagem (CETEA). Para o teste, os filmes foram cortados em corpos de prova de 6 x 6 cm, sendo imersos em solução etanoica (50% água e 50% álcool etílico, em volume) a 40 °C por 10 dias. Após

esse período, o sistema foi avaliado em um equipamento de Cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massa (GC-MS), sendo o realizado em triplicata.

4.5.13. Análise Estatística

Os resultados experimentais foram submetidos a análise estatística utilizando o teste-t ou análise de variância (ANOVA) em conjunto ao teste Tukey para avaliar as diferenças significativas entre as amostras. Foi utilizado um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$) para avaliar os sistemas. A análise estatística foi realizada utilizando o *software* PAST (versão 4.03).

5. Resultados e Discussão

5.1. Nanoestruturas de celulose

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A análise de FTIR foi realizada para avaliar a estrutura química do eucalipto antes e após os tratamentos químicos e do processo de moagem mecânica, conforme demonstrado na Figura 6. A banda em 3350 cm^{-1} apresenta-se para todas as amostras e está associada ao grupo -OH da celulose, indicando o caráter hidrofílico do material. Com relação a essa banda, observa-se que com o processo de tratamento, há um pequeno aumento de intensidade, o que representa uma maior exposição das fibras de celulose. (Chen *et al.*, 2016; Kallel *et al.*, 2016; Sofla *et al.*, 2016). A banda em 2900 cm^{-1} está associada ao estiramento C-H da celulose, sendo observada em todas as amostras (Kos *et al.*, 2014). Além disso, verificou-se a presença de picos característicos da celulose na região do *fingerprint*, entre 1200 e 800 cm^{-1} .

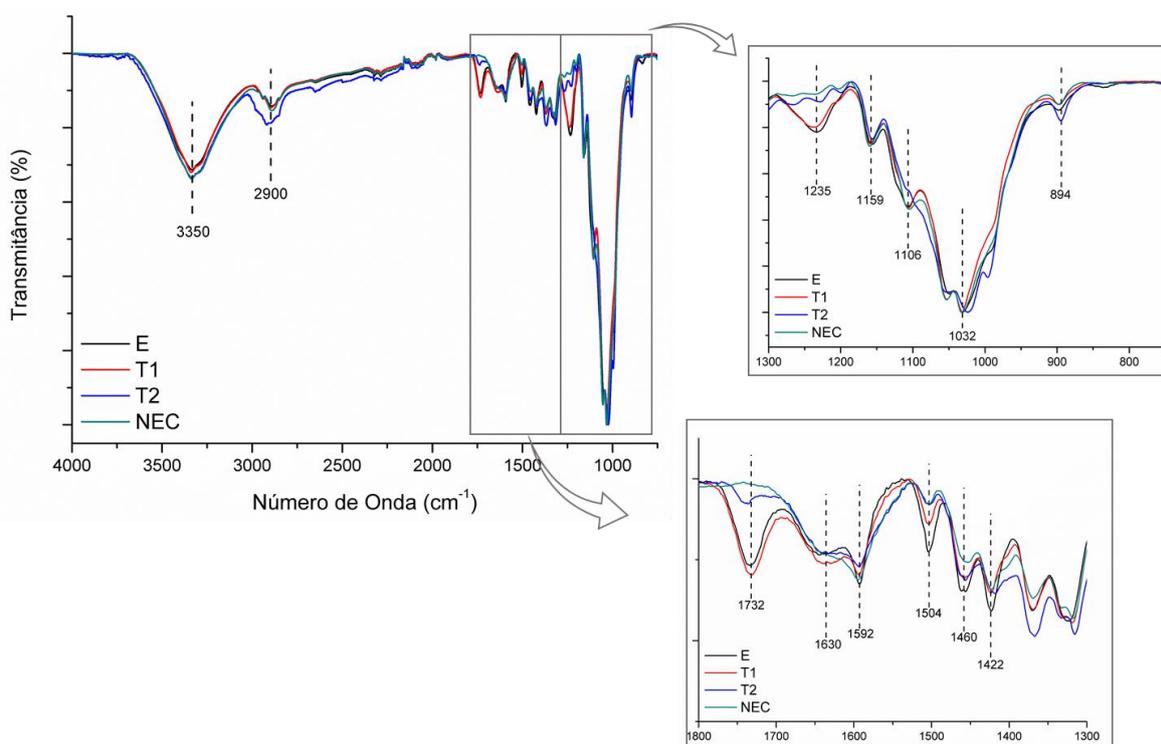


Figura 6 - Espectro de FTIR amostras celulósicas com o espectro completo, e zoom nas regiões entre 1800 e 1300 cm^{-1} , e entre 1300 e 750 cm^{-1} , onde E indica a amostra de eucalipto como recebido, T1 e T2 são as amostras após o tratamento 1 e 2, respectivamente, e NEC são as nanoestruturas de celulose obtidas.

Após os tratamentos, foi possível verificar a remoção da lignina e da hemicelulose pela diminuição ou desaparecimento de picos característicos de

componentes não celulósicos, conforme indicados na imagem. Observa-se a diminuição da banda em 1732 cm^{-1} , sendo este associado com grupos acetil e ester urônico da hemicelulose (Flauzino Neto *et al.*, 2013; Ilyas *et al.*, 2017; Jiang e Hsieh, 2015; Sofla *et al.*, 2016) e da banda 1504 cm^{-1} , associado a componentes fenólicos da lignina. O mesmo acontece para as bandas 1460 e 1235 cm^{-1} , associados à ligação assimétrica $-\text{CH}_3$ da lignina e da celulose, e vibrações do anel aromático da lignina, respectivamente (Popescu *et al.*, 2007; Taherdanak e Zilouei, 2014; Yue *et al.*, 2015). Esses resultados indicam que os tratamentos utilizados foram eficazes para obtenção de uma estrutura de celulose purificada.

A presença das bandas em 1160 e 1110 cm^{-1} , são indicativos do alto teor de celulose e de que o processo de tratamento não degradou a estrutura da celulose presente (Lee *et al.*, 2017). A banda em 1428 cm^{-1} e 896 cm^{-1} também são relacionados a estrutura celulósica, e podem ser relacionados com a estrutura da mesma, sendo o primeiro referente ao domínio cristalino, e o segundo ao domínio amorfo presente na estrutura celulósica (Yue *et al.*, 2015). Também é possível observar na imagem que o espectro obtido para a NEC foi bastante similar ao apresentado as demais amostras, indicando que o processo de moagem foi adequado para a redução de tamanho sem prejuízo para a estrutura celulósica (Phanthong *et al.*, 2016).

Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 7 apresenta as fotomicrografias, obtidas por MEV, da amostra de eucalipto antes e após as etapas de tratamento.

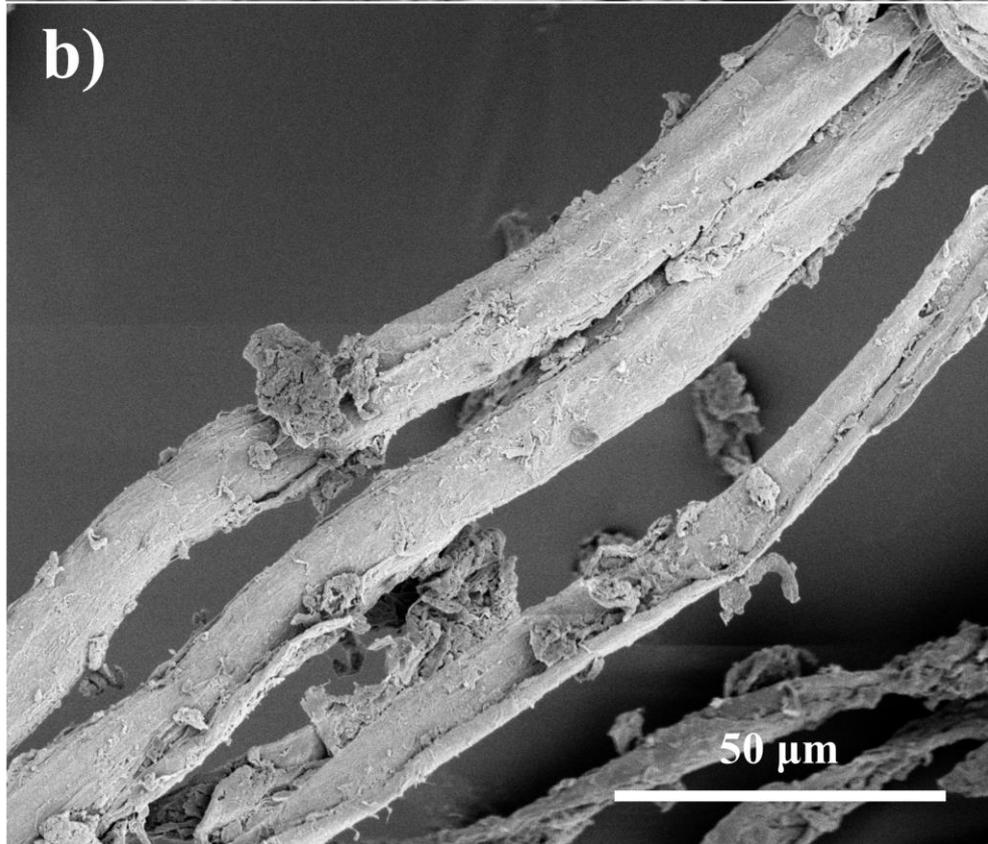
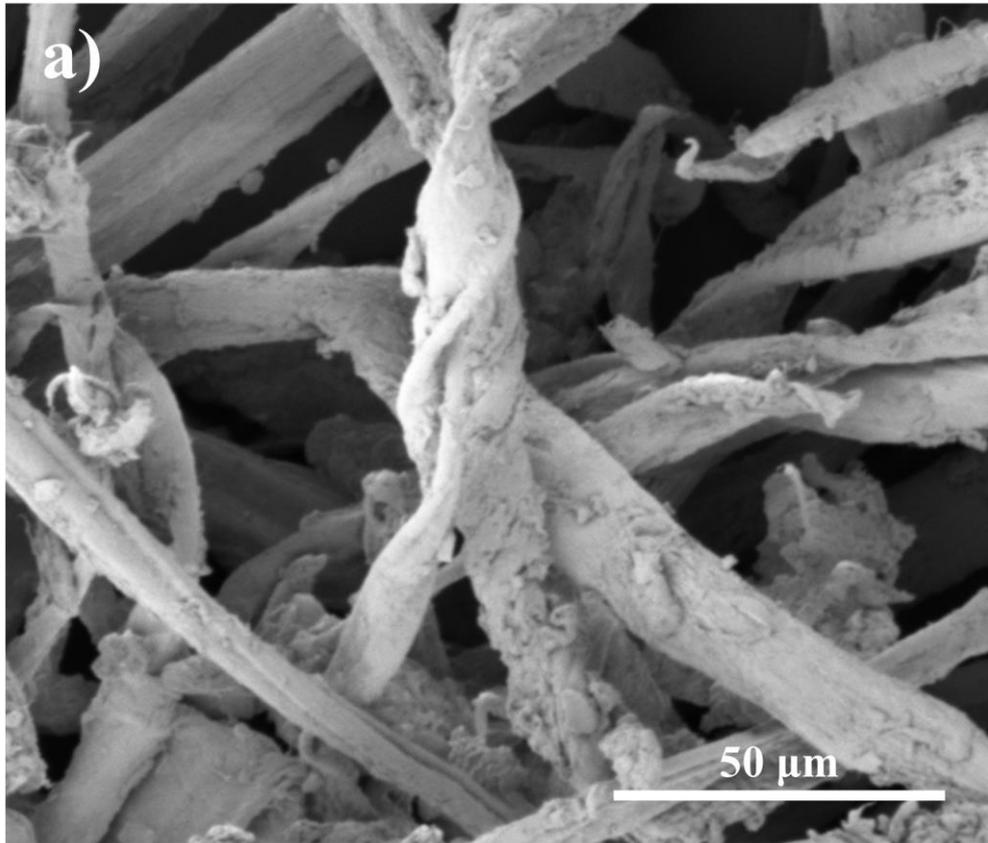


Figura 7 - Fotomicrografias obtidas por MEV da: a) fibra de eucalipto antes do tratamento; b) fibra após tratamentos químicos.

Na Figura 7 a) é possível observar que antes do processo de tratamento, a fibra apresenta um caráter fibroso, caracterizado pelo comprimento da fibra ser consideravelmente maior que o diâmetro da mesma. Além disso, a fibra apresenta um sistema altamente aglomerado, devido à estrutura lignocelulósica e do caráter hidrofílico. A rugosidade superficial pode ser associada à presença de lignina e hemicelulose. Com o processo de tratamento químico, observa-se uma menor aglomeração das fibras, o que indica uma mudança do caráter superficial, além da fibra apresentar uma menor rugosidade. Uma vez que a rugosidade apresentada pela fibra está associada à presença de lignina e hemicelulose, essa alteração observada indica que a fibra pós-tratamento apresenta menor teor desses componentes e corrobora as observações do FTIR. Destaca-se que com essa alteração, houve um menor efeito de aglomeração e uma maior exposição da fibra, o que corrobora processos posteriores de hidrólise, como a moagem mecânica. Resultados similares são observados na literatura como destacado por Dietzel, e por Zhang (Ditzel *et al.*, 2017; Zhang, Tsuzuki e Wang, 2015).

Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

O DLS é uma técnica analítica usada para analisar o tamanho de partículas e a sua curva de distribuição na escala nanométrica (Kian *et al.*, 2018). O equipamento detecta flutuações da intensidade do espalhamento da luz causadas pelo movimento Browniano das partículas em meio aquoso (Daltin, 2011). Por meio do DLS é possível obter o raio hidrodinâmico (R_H) das partículas, de maneira rápida e fácil. No entanto, flutuações podem ocorrer uma vez que não é possível distinguir o comprimento do diâmetro (Antonioli *et al.*, 2020). Para efetuar a análise, as amostras obtidas após a moagem, foram diluídas em água e a solução foi submetida a um equipamento de ultrassom para sua dispersão. A Figura 8 apresenta a curva de distribuição de tamanho das NECs.

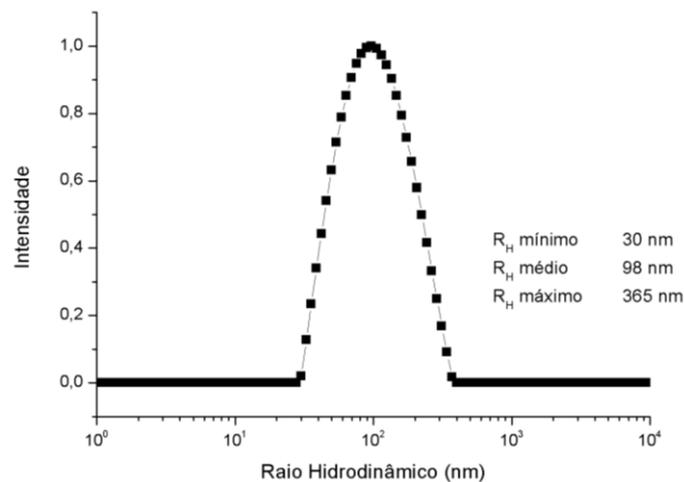


Figura 8 - Curva de distribuição de tamanhos obtida, obtida pela análise de DLS, para a NEC preparada.

Observa-se que a amostra apresenta partículas com raio hidrodinâmico médio de 98 nm, sendo que as menores se apresentam com 30 nm, e as maiores com 365 nm. Baheti e colaboradores realizaram a moagem mecânica de resíduos de juta durante 3 h e obtiveram NECs com tamanho médio de 500 nm (Baheti, Abbasi e Militky, 2012). Osong, Norgren e Engstrand isolaram nanoestruturas de celulose, a partir de resíduos de eucalipto e encontraram fibras com tamanho médio de 500 nm (Osong, Norgren e Engstrand, 2016). Já Sofla e colaboradores utilizaram bagaço de cana-de-açúcar para isolar nanocelulose, encontrando partículas na faixa de 100 a 1000 nm (Sofla *et al.*, 2016).

A técnica de isolamento mecânico resulta na diminuição de tamanhos por meio de forças de fricção, colisão e cisalhamento, sendo uma técnica muito utilizada devido ao seu baixo custo e por não empregar reagentes químicos, porém tem como característica a quebra randômica das fibras, o que pode resultar em certa heterogeneidade de tamanho (Nuruddin *et al.*, 2016). Destaca-se no entanto, que as NECs obtidas apresentaram tamanhos coerentes com a literatura o que demonstra que o método de moagem foi adequado.

Potencial Zeta

A análise do potencial zeta permite avaliar a mobilidade eletroforética de nanopartículas em suspensão, sendo mensurada por uma relação entre a velocidade da partícula e o campo elétrico aplicado. Essa medida permitiu interpretações sobre a estabilidade eletrostática das NECs em meio aquoso, ou

seja, estabilização gerada por cargas que induzem a formação de uma camada elétrica ao redor da partícula (Ilyas, Sapuan e Ishak, 2018). Baixos valores absolutos (entre 30 mV a -30 mV) indicam baixa estabilidade, ou seja, tendência de aglomeração. Para obter uma suspensão eletrostaticamente estável, valores absolutos (ou seja, em módulo) maiores que 30 mV são necessários (Mohaiyiddin et al., 2016).

Foi observado um valor potencial zeta de -30 ± 2 mV, indicando que as NECs obtidas apresentaram uma pequena estabilidade eletrostática, que pode ser atribuída aos grupos hidroxilas da celulose ou grupos carboxílicos residuais de hemicelulose e lignina que podem estar presentes na superfície da fibra (Mohaiyiddin et al., 2016). De acordo com Ilyas, Sapuan e Ishak, a presença de cargas negativas, resultantes dos grupos hidroxila da superfície da celulose, induz a formação de uma dupla camada elétrica que é responsável pela carga observada nesse tipo de estrutura (Daltin, 2011; Ilyas et al., 2017). Além disso, as cargas superficiais da fibra podem ser oriundas do cisalhamento mecânico promovido durante o processo de moagem, por conta do atrito gerado durante essa etapa (Teo e Wahab, 2020).

Por apresentarem dimensões na escala nano, as partículas apresentam uma grande tensão superficial o que pode promover sua aglomeração, de modo a estabilizar essas estruturas (Liu, C. et al., 2016). Dessa forma, mesmo que o processo de moagem seja efetivo para obtenção de NECs, visto que o sistema não apresenta grande estabilidade eletrostática, é esperado que exista uma tendência de aglomeração do sistema. Dessa forma deve-se realizar a dispersão para remoção de aglomerados antes do processo de incorporação dessas estruturas (Jiang e Hsieh, 2013).

Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica permite avaliar a degradação de um material com a variação de temperatura, sendo um parâmetro fundamental para avaliar a estabilidade térmica de amostras (Zhang et al., 2018). A Figura 9, apresenta as curvas térmicas, obtidas por TG e suas respectivas DTG, das amostras E, T1, T2 e NEC.

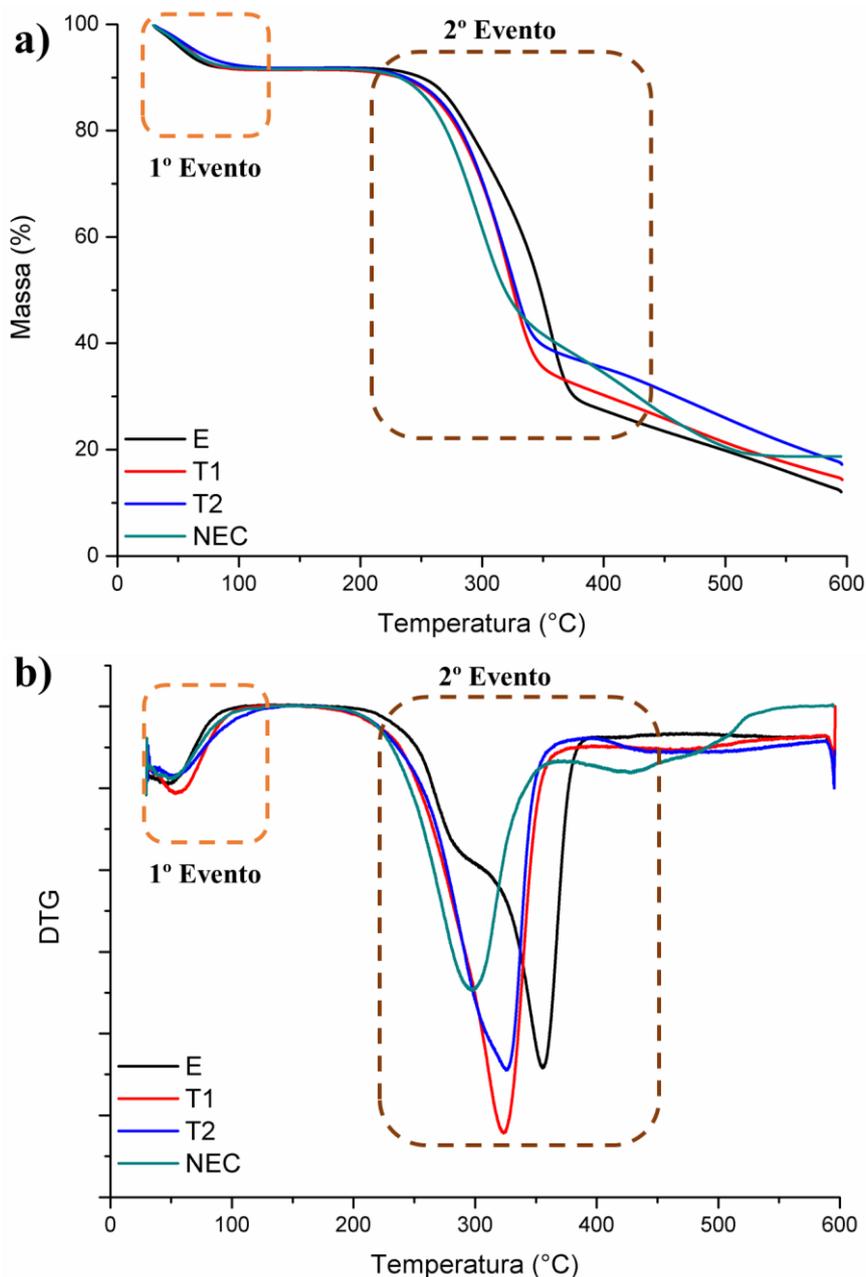


Figura 9 - Curvas térmica, obtidas por análise termogravimétrica, das amostras E, T1, T2 e NEC (a) TG e (b) DTG, onde E indica a amostra de eucalipto como recebido, T1 e T2 são as amostras após o tratamento 1 e 2, respectivamente, e NEC são as nanoestruturas de celulose obtidas.

Observa-se que a degradação das amostras ocorre em dois eventos principais de perda de massa, sendo o primeiro entre 30 e 130 °C, associado a evaporação da água absorvida nas fibras, extrativos voláteis e componentes de baixa massa molar, e o segundo, entre 230 e 400°C, referente a degradação, desidratação e decomposição da celulose, hemicelulose e início de degradação das cadeias de lignina (Chen *et al.*, 2016; Flauzino Neto *et al.*, 2013; Ilyas *et al.*, 2017; Ilyas, Sapuan e Ishak, 2018; Lu *et al.*, 2013).

A partir das curvas obtidas foram calculados os valores de $T_{10\%}$, T_{onset} , $T_{m\acute{a}x}$, T_{offset} e teor de cinzas das amostras, e os dados obtidos s\~{a}o apresentados na Tabela 3. A an\~{a}lise de $T_{10\%}$ est\~{a} associado a temperatura em que a amostra perde cerca de 10% da sua massa inicial, sendo um indicativo da presen\~{c}a de componentes vol\~{a}teis na estrutura. A temperatura T_{onset} , $T_{m\acute{a}x}$, T_{offset} est\~{a}o relacionadas a temperatura de in\~{i}cio, maior intensidade e t\~{e}rmino de degrada\~{c}\~{a}o, respectivamente, do principal evento de perda de massa da amostra. O teor de cinza permite avaliar o teor de material carbonizado restante, sendo este um material residual ap\~{o}s o ciclo de an\~{a}lise.

Tabela 3. Informa\~{c}\~{o}es associadas as curvas de degrada\~{c}\~{a}o t\~{e}rmica para as amostras E, T1, T2 e NEC, onde E indica a amostra de eucalipto como recebido, T1 e T2 s\~{a}o as amostras ap\~{o}s o tratamento 1 e 2, respectivamente, e NEC s\~{a}o as nanoestruturas de celulose obtidas.

Amostra	$T_{10\%}$ (°C)	T_{onset} (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	T_{offset} (°C)	Cinzas
E	249	248	355	372	12%
T1	233	230	323	347	14%
T2	234	226	327	346	17%
NEC	230	223	296	326	18%

Observa-se que com o processo de tratamento da fibra, esta passou a apresentar menores valores de $T_{10\%}$, onde se observa uma diminui\~{c}\~{a}o de 249 para 230 °C para as amostras E e NEC, respectivamente. Esse resultado \~{e} um indicativo da presen\~{c}a de \u00e1gua adsorvida na fibra, e a diminui\~{c}\~{a}o do seu valor demonstra uma maior quantidade de \u00e1gua na superf\~{i}cie da fibra. Esse resultado est\~{a} associado com a maior exposi\~{c}\~{a}o dos grupos hidroxilas superf\~{i}ciais da celulose decorrente do processo de tratamento e isolamento das nanoestruturas.

Pelos dados da Tabela 3 observa-se tamb\~{e}m uma diminui\~{c}\~{a}o do valor de T_{onset} ao longo do processo de tratamento, com valores de 248 °C para a fibra de eucaliptos e de 223 °C ap\~{o}s o processo de tratamento, sendo um indicativo de que o tratamento \~{e} respons\~{a}vel por diminuir a estabilidade t\~{e}rmica da fibra. Esse efeito ocorre pela remo\~{c}\~{a}o de componentes lignocelul\~{o}sicos que apresentam maior estabilidade t\~{e}rmica, como a lignina (Ilyas *et al.*, 2017; Julie Chandra, George e Narayanankutty, 2016).

Com relação a NEC foi observada uma menor estabilidade em relação a fibra tratada conforme observada pela redução da T_{onset} e T_{max} . Esse resultado está associado com a redução da estrutura celulósica para a dimensão nano, o que aumenta a área superficial específica e aumenta a energia de superfície, o que facilita o processo de absorção da energia térmica (Sofla *et al.*, 2016). Além disso há um aumento na quantidade de grupos finais de cadeia e uma diminuição da massa molar da amostra, tornando-a mais sensível termicamente (Ilyas, Sapuan e Ishak, 2018). Ainda assim, a estabilidade térmica apresentada por esse material se mostra adequada para processamento com materiais poliméricos, pois diferentes métodos de processamento podem ser utilizados nessa faixa de temperatura o que permite a aplicação deste material para diferentes produtos.

Difração de raios-X

A difração de raios-X avalia o perfil de interação dos raios-X com os planos cristalográficos da amostra, sendo possível obter informações sobre o sistema cristalino e o grau de cristalinidade da amostra. A cristalinidade da NEC é um fator importante que determina e influencia em propriedades mecânicas e térmicas, além da sua capacidade de reforço em materiais compósitos (Naduparambath *et al.*, 2018).

Para materiais celulósicos é recorrente observar picos característicos em 2θ em $14,9^\circ$, $16,3^\circ$ e $22,5^\circ$, sendo associados aos planos cristalográficos (110), $(\bar{1}\bar{1}0)$ e (200), respectivamente (Achaby *et al.*, 2018). A Figura 10 apresenta as curvas de DRX das amostras de eucalipto e NEC.

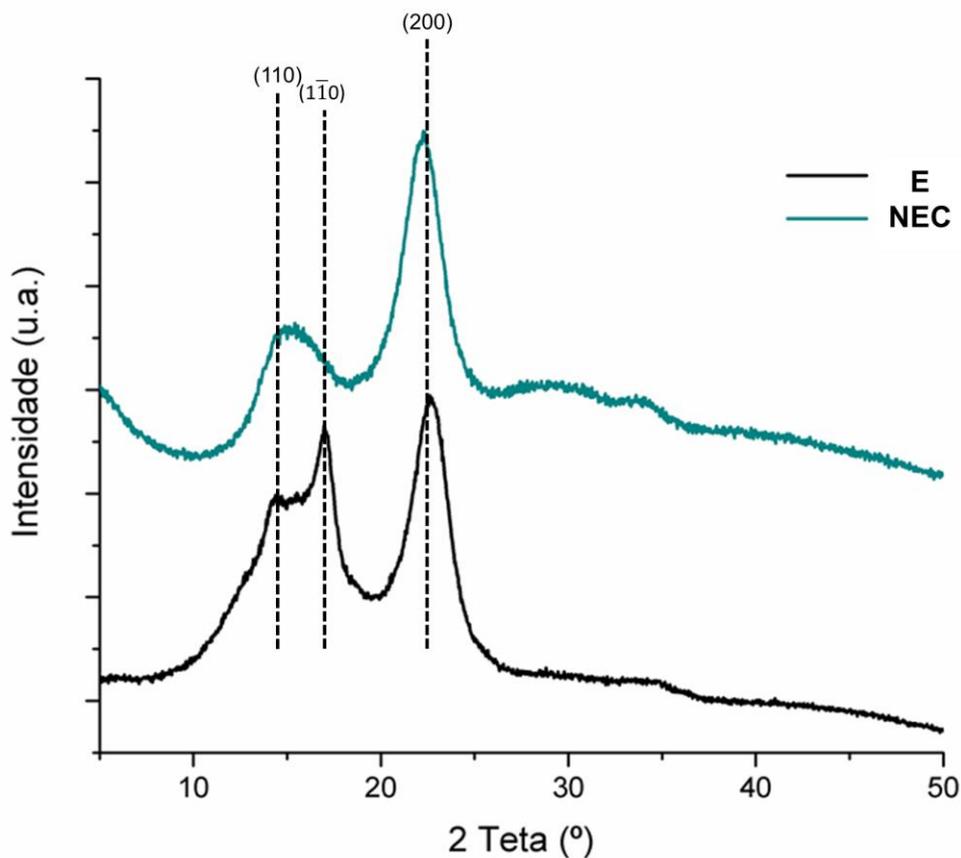


Figura 10 - Difratograma da fibra de eucalipto e da amostra NEC, com destaque dos planos cristalográficos presentes na celulose.

A partir das curvas foi calculado o índice de cristalinidade (IC), de acordo com a equação de Segal, sendo encontrados valores para a fibra macro e para a fibra nano de 51% e 67%, respectivamente. Essa diferença ocorre devido à remoção dos materiais não celulósicos, como lignina, hemicelulose e extrativos, que apresentam um caráter amorfo. Com a remoção destes componentes, ocorre a ordenação dos domínios cristalinos de celulose o que reflete no aumento da cristalinidade da estrutura (Sisti *et al.*, 2016). O pico referente ao plano (200) apresenta um caráter bem definido e largo, o que é característico para amostras com caráter fibroso, tipicamente observado para esse tipo de material e que é corroborado pelas imagens de MEV obtidas (Robles *et al.*, 2018).

5.2. Cápsulas Poliméricas

Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

A retenção de óleos essenciais dentro de um material depende de várias variáveis e é governada pela natureza química do núcleo, ou seja, funcionalidade química e grupos ativos, polaridade, massa molar e as propriedades dos materiais (Martins et al., 2014). Além disso, o caráter hidrofóbico do OE afeta o processo de encapsulamento. Os surfactantes podem ser utilizados para garantir um equilíbrio hidrofílico-hidrofóbico e, conseqüentemente, auxiliar o processo de encapsulamento. O polisorbato 80 é um surfactante convencional com propriedades estabilizadoras que permite uma redução da tensão interfacial/superficial entre dois fluidos adjacentes.

A adição de polisorbato 80 em um sistema contendo OE e água, e a energia fornecida pela agitação do sistema permite a obtenção de uma emulsão estável, onde o grupo hidrofóbico do surfactante interage com o OE e o estabiliza no meio aquoso devido a região hidrofílica do mesmo. Após a formação da emulsão e estabilização do sistema, a adição de solução polimérica perturba o estado de equilíbrio. O material polimérico é introduzido em um sistema aquoso e altamente polar, e devido ao caráter hidrofóbico do polímero há uma repulsão ao sistema e com isso efeitos de aglomeração podem ser observados. No entanto, a adição controlada do material polimérico permite que o mesmo possa ser difundido na emulsão formada e com a evaporação do solvente, ocorre o processo de deposição do polímero. Nessa etapa, a região de interface da emulsão de óleo/surfactante/água atua como ponto preferencial para deposição do material polimérico e com isso ocorre o recobrimento e formação de cápsulas (Saifullah *et al.*, 2019; Santos *et al.*, 2019).

Uma caracterização inicial do sistema desenvolvido foi realizada, com uma pequena adição (cerca de 0,5ml) da solução polimérica no sistema de modo a avaliar o desenvolvimento inicial das cápsulas. Esse sistema foi avaliado pela técnica de DLS, e a Figura 11 apresenta o raio hidrodinâmico (R_H) obtido (Bhattacharjee, 2016).

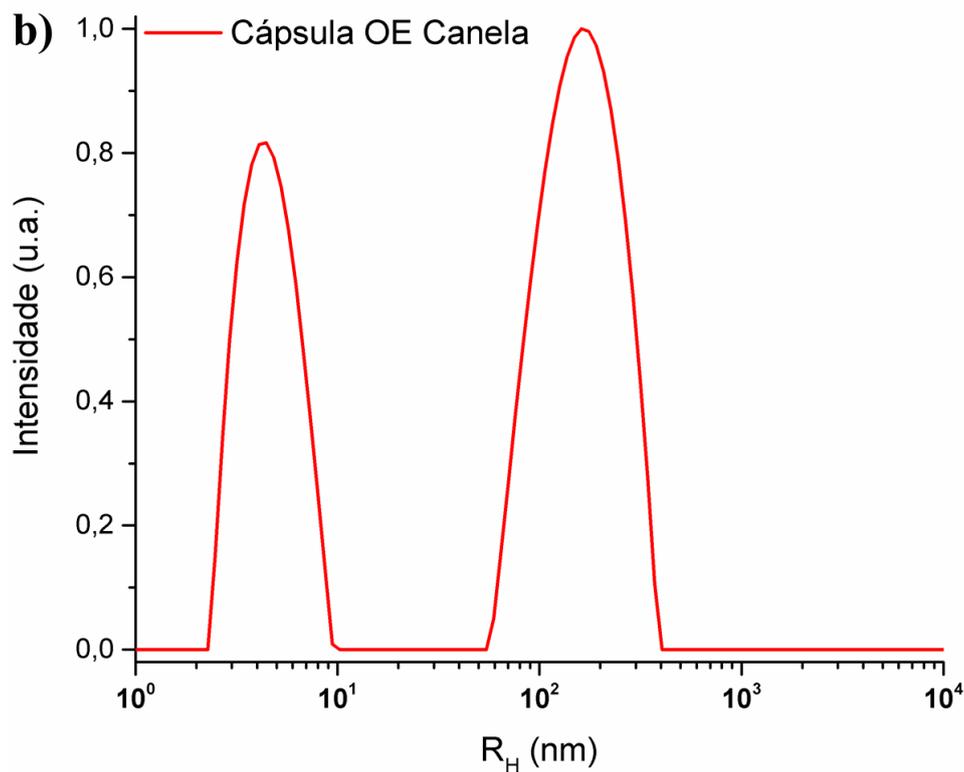
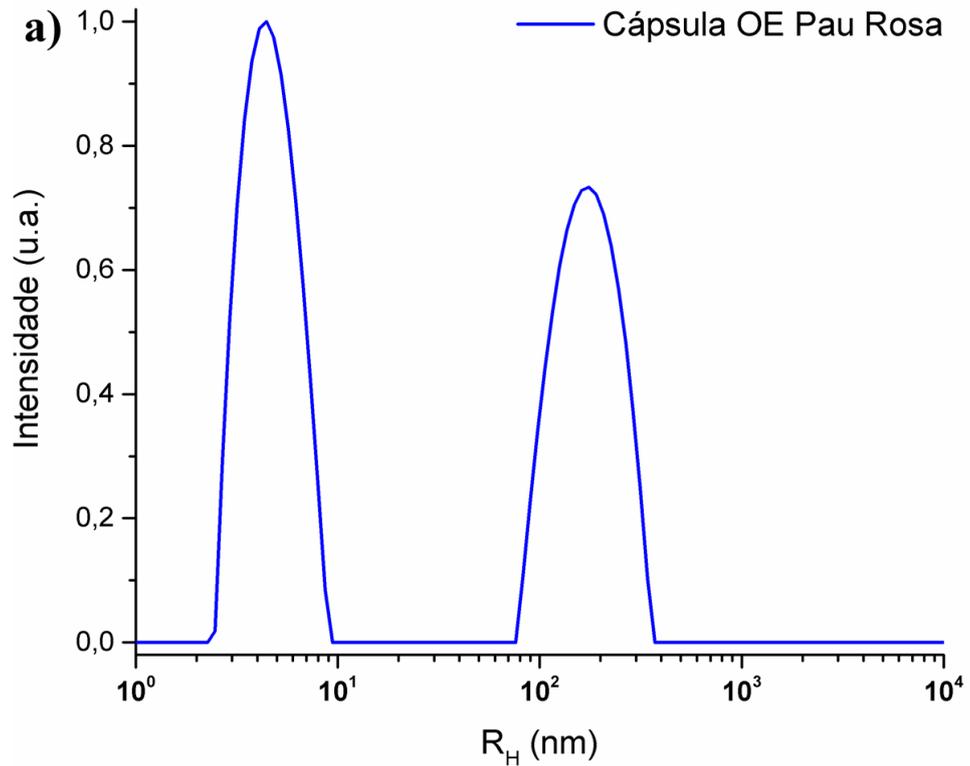


Figura 11 – Resultado de DLS das cápsulas desenvolvidas para os óleos essenciais de: a) pau rosa; b) canela.

A Figura 11 demonstra que os sistemas possuem dois picos. Para o sistema contendo óleo de pau rosa foram observado R_H de 4,1 nm e 167,3 nm, enquanto que para o sistema utilizando óleo de canela os valores de R_H foram de

4,3 e 164,5 nm, demonstrando que os valores foram semelhantes e que o processo de obtenção das cápsulas se mostra estável. Esse comportamento pode estar associado à presença de dois sistemas distintos no meio: ao sistema de emulsão e as cápsulas.

Conforme apresentado por Zhang e colaboradores, um sistema de emulsão de óleo essencial em água costuma apresentar tamanho na ordem de 5 a 30 nm, sendo consistente com as observações obtidas neste trabalho (Zhang *et al.*, 2017). Esse resultado indica que parte da emulsão não foi recoberto pelo polímero, se mantendo em solução.

O segundo pico está relacionado à presença de cápsulas desenvolvidas com o processo de deposição interfacial. Nesse processo, a solução orgânica é adicionada em gotas (através de uma seringa) e com o processo de evaporação do solvente orgânico a estrutura polimérica se deposita na região interfacial das gotículas da emulsão, o que promove o recobrimento da emulsão produzida com a produção das cápsulas. Vale ressaltar que como a deposição depende da presença da emulsão, é necessário um excesso de emulsão não recoberto para evitar efeitos de aglomeração, sendo, portanto, que a presença do primeiro pico não é algo indesejado no processo.

Complementar à análise DLS, o SLS permite a avaliação da forma das partículas usando o raio de giro (R_G), que relaciona a distância média quadrática e a média ponderada do peso em relação ao centro de massa da amostra. segundo a Equação 10 (Burchard, 2003; Xu, 2015):

$$\text{Equação 10} \quad \left(\frac{K_c}{R_\theta}\right)^{1/2} = \left(\frac{1}{M_w(NP_s)}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{R_G^2 q^2}{6}\right)$$

Através do gráfico de $(K_c/R_\theta)^{1/2}$ por q^2 é possível obter o valor de R_G pelo coeficiente angular da reta. Como afirmado por Kassalainen e colaboradores, o R_G é mais sensível à estrutura e geometria da partícula que o R_H (Kaasalainen *et al.*, 2017). Uma análise da estrutura formada pode ser obtida pela razão r_G/r_H , onde valores de 0,775, ~ 1, 1,78 e > 2 de R_G são relatados para esferas maciças, esferas ocas, novelos e cilindros, respectivamente (Burchard, 2003). Considerando os sistemas, foi calculada a relação R_G/R_H e ambos os sistemas apresentaram $R_G/R_H \cong 0,7$, o que é um forte indício de que eles estão organizados

em esferas maciças. Esse resultado indica que as esferas desenvolvidas apresentam uma estrutura maciça com a emulsão de óleo essencial incorporada na fase polimérica.

Microscopia Eletrônica de Transmissão

De modo a investigar com mais detalhes as dimensões e morfologia na fase inicial do desenvolvimento das cápsulas foi realizada a análise de microscopia eletrônica por transmissão e as imagens obtidas são apresentadas na Figura 12.

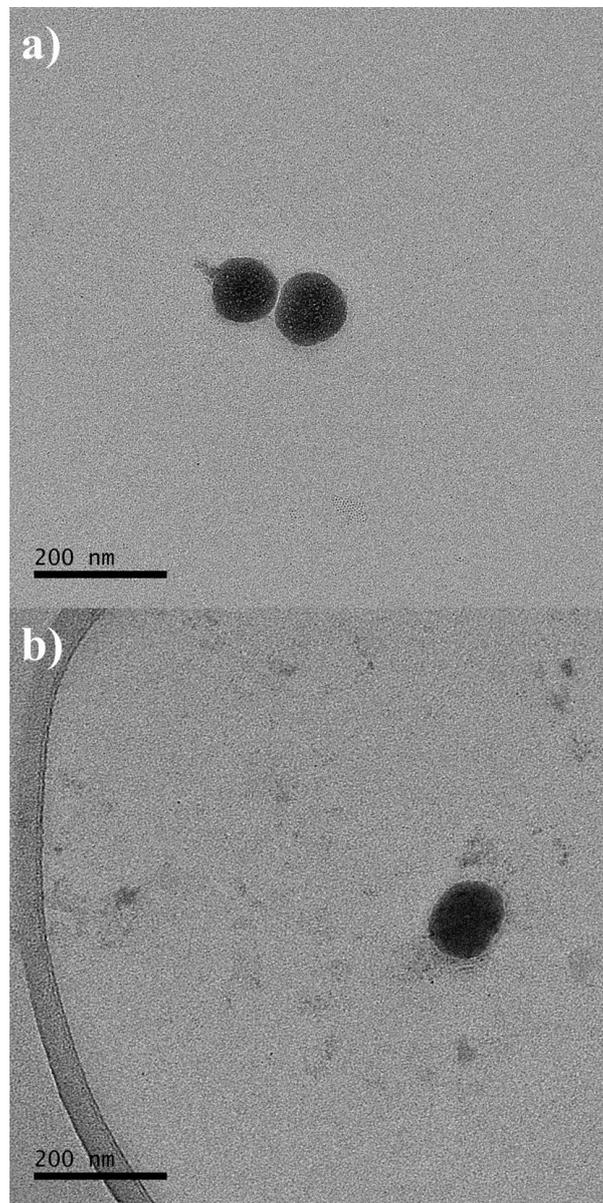


Figura 12 - Imagens de TEM de a) cápsula contendo OE de pau rosa; b) cápsula contendo OE de canela.

É possível observar que as cápsulas apresentam dimensões em nanoescala, sendo que para o caso das cápsulas de pau rosa é possível observar um diâmetro da ordem de 105 nm, enquanto que para o caso da cápsula de canela observa-se um diâmetro de cerca de 120 nm. As dimensões observadas pelas imagens de TEM estão na ordem de grandeza observada pelos resultados de DLS, assim como o formato apresentado é coerente com a análise do SLS pela relação do raio hidrodinâmico e raio de giro.

O método de desenvolvimento das cápsulas, e seu preparo para análise pode influenciar significativamente nos tamanhos observados. No entanto, observa-se que a formação das cápsulas para ambos os OE apresentou similaridades e demonstra que o processo de encapsulamento se mostra adequado.

Para entender a afinidade dos OEs com a estrutura do PBAT, e dessa forma justificar seu encapsulamento é necessário avaliar a natureza química dos compostos. O OE de pau rosa apresenta como componente majoritário o linalol, sendo este um álcool de cadeia alifática. Já o OE de canela apresenta o cinamaldeído como estrutura principal em sua composição, e este é um aldeído com a presença de um grupo aromático. Além disso, a estrutura do PBAT é constituída de regiões alifáticas, grupos ésteres e grupos aromáticos.

A interação do linalol com a estrutura do PBAT pode acontecer através de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas, do linalol, e os grupos carbonilas, presentes na estrutura do PBAT. Observa-se que o linalol pode interagir com diversos grupos carbonilas ao longo da cadeia polimérica. A interação do cinamaldeído com o PBAT pode ocorrer por ligações de hidrogênio, assim como, pela formação de ligações π - π entre os anéis benzênicos (Tavares *et al.*, 2018). De maneira similar, o cinamaldeído pode interagir em diferentes pontos da cadeia polimérica, podendo inclusive interagir com ambas as extremidades de sua estrutura.

As interações propostas para ambos os compostos majoritários e o PBAT são ilustradas na Figura 13.

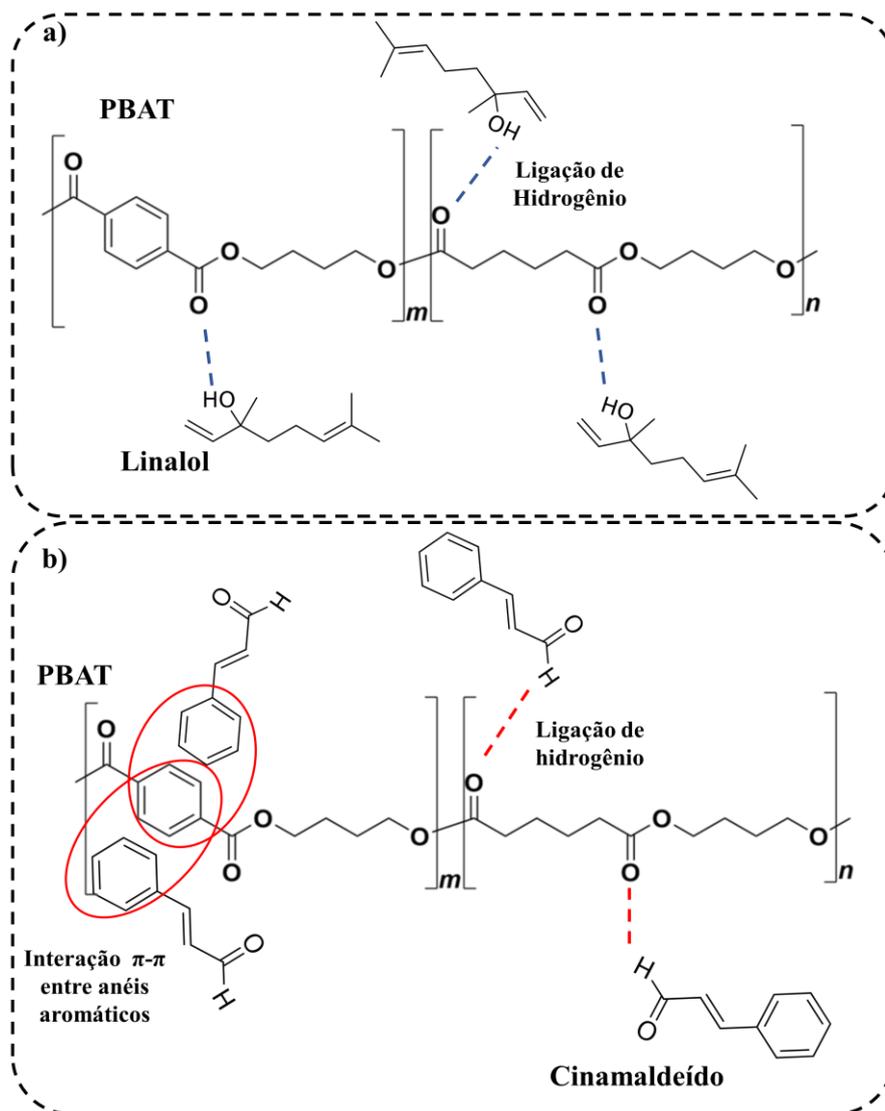


Figura 13 – Ilustração da interação química entre a estrutura do PBAT e a) Linalol, presente no OE de Pau Rosa; b) Cinamaldeído, presente no OE de Canela.

Além da avaliação da estrutura química dos compostos, também é necessário avaliar a afinidade dos OEs com a estrutura do PBAT por meio da análise do parâmetro de Hildebrand-Hanson (δ). Para calcular δ , foi considerada a Equação 11, proposta no trabalho de Chatterjee e colaboradores (Chatterjee e Bhattacharjee, 2013).

Equação 11
$$\delta = \left(\frac{\sum \Delta E_v}{\sum \Delta V_i} \right)^{1/2}$$

Na Equação 11 $\sum(\Delta E_v)$ é a energia coesiva, e $\sum(\Delta V_i)$ é o volume molar do OE, ou do seu componente majoritário. A energia coesiva foi avaliada segundo a energia de ativação dos OEs (Hazra *et al.*, 2004), de modo que o δ para o OE de pau rosa e para OE de canela foi de 7,8 and 6,6 MPa^{1/2}, respectivamente. O PBAT

apresenta um parâmetro de solubilidade de $9,3 \text{ MPa}^{1/2}$, enquanto a água apresenta um valor próximo a $48 \text{ MPa}^{1/2}$. A proximidade do δ da estrutura polimérica aos OEs, bem como a presença de interações apresentadas na Figura 13 auxiliam a explicar o porquê de o OE ser encapsulado na matriz polimérica.

Woranuch e Yoksan relataram nanopartículas de quitosana com tamanho de partícula variando de 80 a 100 nm. No entanto, essas nanopartículas foram sintetizadas por emulsão óleo em água seguida de gelificação iônica (Woranuch e Yoksan, 2013). Por outro lado, Lozano relatou um valor médio de tamanho de $151,2 \pm 1,5 \text{ nm}$ para nanocápsulas de quitosana, preparado pela degradação oxidativa da quitosana usando a técnica de deslocamento de solvente (Lozano *et al.*, 2008). Portanto, a diferença no tamanho das nanocápsulas depende do método de preparação e das condições experimentais (Molavi, Barzegar-Jalali e Hamishehkar, 2020). Ishizuka e colaboradores obtiveram nanocápsulas poliméricas com variação de tamanho entre 120 a 320 nm, utilizando polimerização tipo RAFT para produção das nanocápsulas (Ishizuka *et al.*, 2018). Dessa forma observa-se que os valores obtidos para as nanocápsulas estão de acordo com os encontrados na literatura.

Após o estudo inicial, com a adição de uma pequena quantidade de solução polimérica, a produção das cápsulas foi realizada com a adição de maior volume de solução visando um maior rendimento das cápsulas desenvolvidas. As cápsulas foram então isoladas e lavadas para remoção de óleo adsorvido superficialmente, secas em temperatura ambiente e armazenadas em geladeira para análises posteriores. Então foi realizada a análise por microscopia eletrônica de varredura de modo a verificar a morfologia após esse processo. A Figura 14 apresenta as microscopias obtidas.

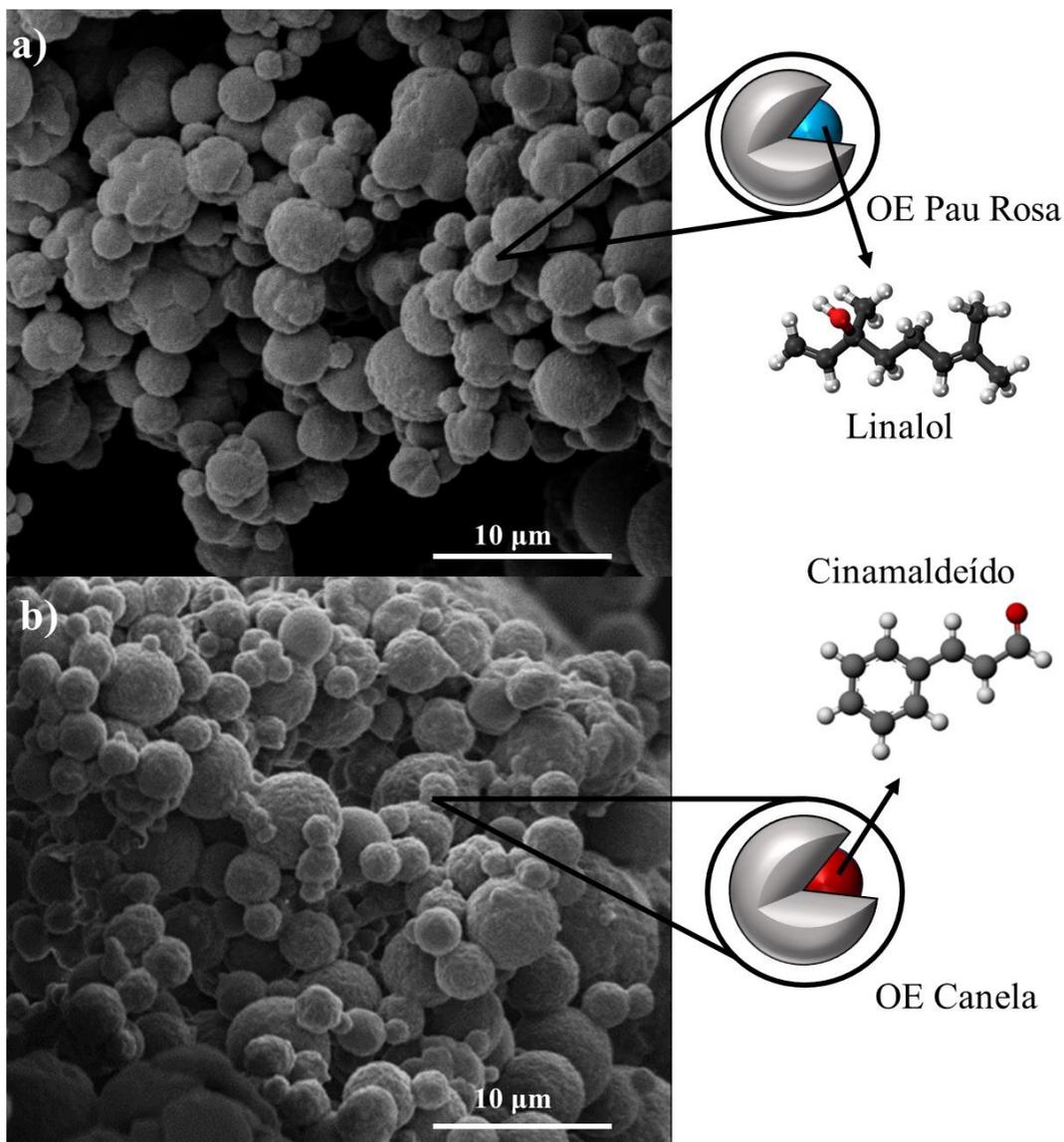


Figura 14 - Fotomicrografias de MEV das cápsulas desenvolvidas :a) cápsula contendo OE de Pau Rosa; b) cápsula contendo OE de Canela.

Ambas as cápsulas não apresentavam fissuras ou porosidades na superfície, o que evidencia que o processo de evaporação foi lento e adequado. Em trabalho anterior, Hosseini mencionou que a presença de poros na superfície das cápsulas é uma característica prejudicial, pois permite a evaporação mais fácil do OE (Hosseini *et al.*, 2013). Observa-se que para ambos os OEs, as cápsulas obtidas apresentaram uma geometria esférica, porém com a observação de regiões de coalescência entre as cápsulas. A Figura 15 apresenta a distribuição de tamanhos obtida para as cápsulas de OE.

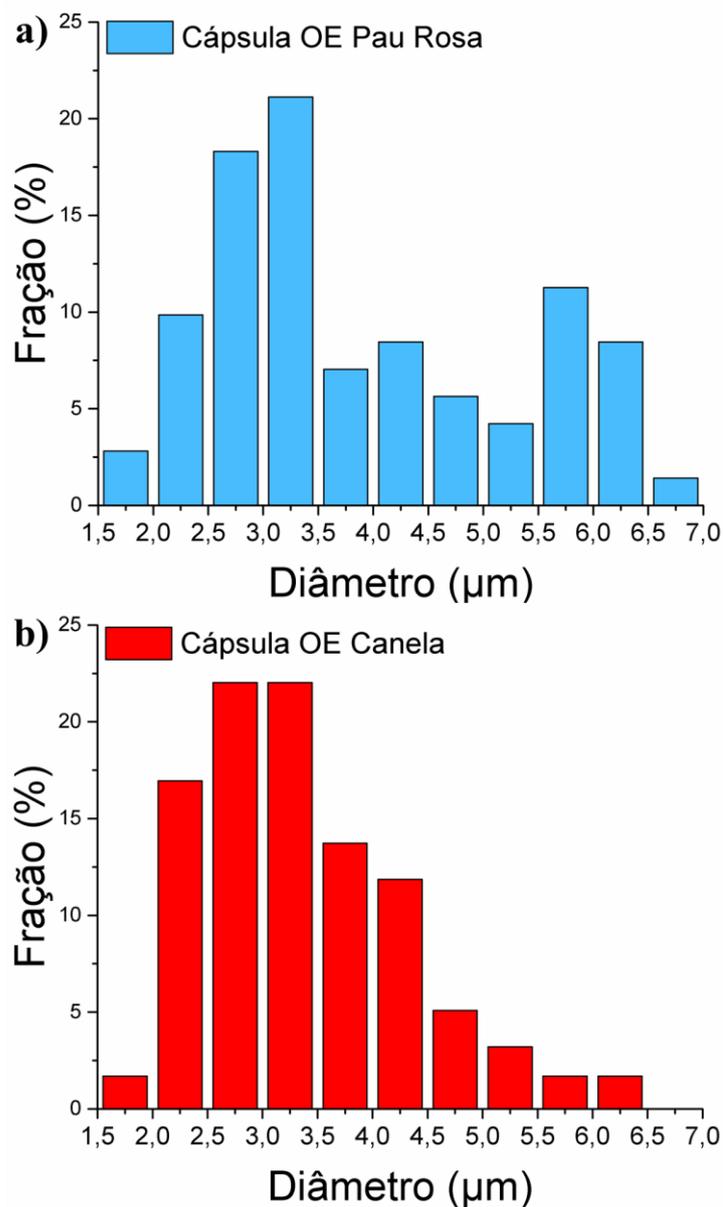


Figura 15 – Distribuição de tamanhos das cápsulas desenvolvidas: a) cápsula de OE de pau rosa; b) cápsula de OE de canela.

O diâmetro médio da cápsula de pau rosa foi de $3,9 \pm 1,3 \mu\text{m}$, enquanto a cápsula de canela apresentou $3,4 \pm 0,6 \mu\text{m}$, indicando que as cápsulas apresentaram tamanho comparável com a cápsula de canela sendo ligeiramente menor. Além disso, é possível observar que as cápsulas de pau rosa apresentaram uma pequena distribuição bimodal, com tamanhos em torno de 5,5-6 μm , podendo estar associada aos efeitos de coalescência observados (Xue *et al.*, 2019). A análise do teste t mostrou que as cápsulas de pau rosa apresentaram intervalos com 95% de confiança de entre 3,6 a 4,3 μm , enquanto as cápsulas de canela apresentaram intervalos de 3,2 a 3,7 μm . Além disso, o valor-p foi de 0,029,

indicando que o tamanho da cápsula foi estatisticamente diferente. Este resultado demonstra que a natureza química do óleo essencial impacta o tamanho da cápsula, uma vez que o processo de obtenção foi similar para ambos os OEs.

Spagnol obteve microcápsulas de quitosana com valores que variaram de 1 a 5 μm usando um método de secagem por *spray-drying* (Spagnol *et al.*, 2018). Boi trabalhou com PLLA/PLDA e obteve partículas com tamanhos em torno de 1,3 e 1,7 μm , mas usaram concentrações poliméricas menores do que as apresentadas neste trabalho (Boi *et al.*, 2019).

Como apresentado por Ahangaran, cápsulas de PMMA com tamanhos da ordem de 12 micrometros foram desenvolvidas, onde um dos principais fatores para o controle do tamanho médio e distribuição de tamanhos é afetado pela razão de massa do núcleo (*core*) e da casca (*shell*) aplicados (Ahangaran, Navarchian e Picchioni, 2019). Além disso o tamanho médio é influenciado diretamente pelo tamanho das gotas produzidas pela emulsão durante o preparo do sistema. Essa análise permite destacar que variando a fração de solução polimérica adicionada ao sistema é possível obter cápsulas maiores ou menores.

Recentemente foi reportado a produção de cápsulas de PLA utilizando o método de evaporação por solvente com soluções poliméricas de 0,5% e 2% massa/volume em relação ao solvente e obtiveram cápsulas com tamanho médio de 7 micrometros (Boi *et al.*, 2019). Não há relatos da utilização de PBAT como material de parede na formulação de cápsulas, mas as cápsulas obtidas apresentaram a maioria de tamanho na região abaixo de 5 μm , que são muito semelhantes aos valores encontrados na literatura e podem expandir as aplicações de PBAT. Além disso, cápsulas com dimensão de poucos micrometros se mostram como interessantes pois podem ser aplicadas diretamente em filmes poliméricos.

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Como maneira de verificar a presença de compostos residuais na superfície das cápsulas foi realizada análise de FTIR, sendo os espectros obtidos apresentados na Figura 16.

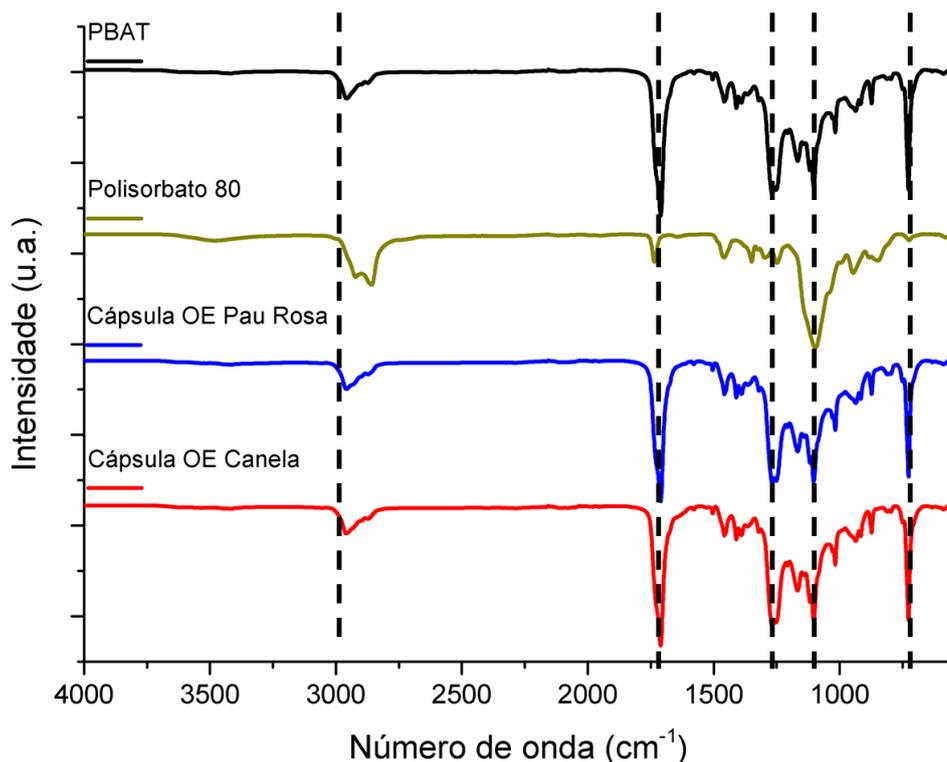


Figura 16 – Espectro de FTIR do PBAT, polisorbato 80, e das cápsulas de canela e pau rosa, com destaque para algumas bandas presentes na estrutura do PBAT.

As principais bandas do PBAT foram observadas em 3065, 2958, 2875, 1710, 1410, 1366, 1267 e 726 cm^{-1} , que podem ser atribuídas ao alongamento do grupo =C-H; alongamento de CH_3 e CH_2 ; ligação C=O de grupos éster; deformação angular da ligação - CH_2 -; Grupo C-O; e deformações fora do plano do anel benzeno, respectivamente (Li *et al.*, 2018; Mohanty e Nayak, 2012; Nobrega *et al.*, 2012; Wu, 2012).

As bandas características do polisorbato 80 podem ser encontrados em 3462 cm^{-1} (vibrações de alongamento -OH), 2938 e 2869 cm^{-1} (vibrações de alongamento assimétricas e simétricas de metileno (- CH_2)), 1730 cm^{-1} (alongamento C = O de o grupo éster) e as linhas de absorção na faixa de 850 a 1100 cm^{-1} referem-se à cadeia de polioxietileno do surfactante (Krstonošić, Milanović e Dokić, 2019; Zheng, Eli e Li, 2009).

Ao analisar o espectro das cápsulas observa-se que estas apresentaram picos semelhantes ao da estrutura do PBAT, que é o material da parede (Zhang *et al.*, 2019). A ausência de alterações significativas pode ser atribuída ao processo de encapsulamento, indicando que o OE se encontra interno a matriz

polimérica. Observa-se que para ambas as cápsulas não foi possível observar alterações, indicando que matriz de PBAT foi adequada ao processo de encapsulamento.

Análise Termogravimétrica e Eficiência de Encapsulamento

Para verificar a carga de óleo incorporado a estrutura da cápsula foi realizada a análise termogravimétrica. Como comparação foi realizado o TGA dos óleos e do material de parede (PBAT) e todos os resultados são apresentados nas Figuras 17 e 18.

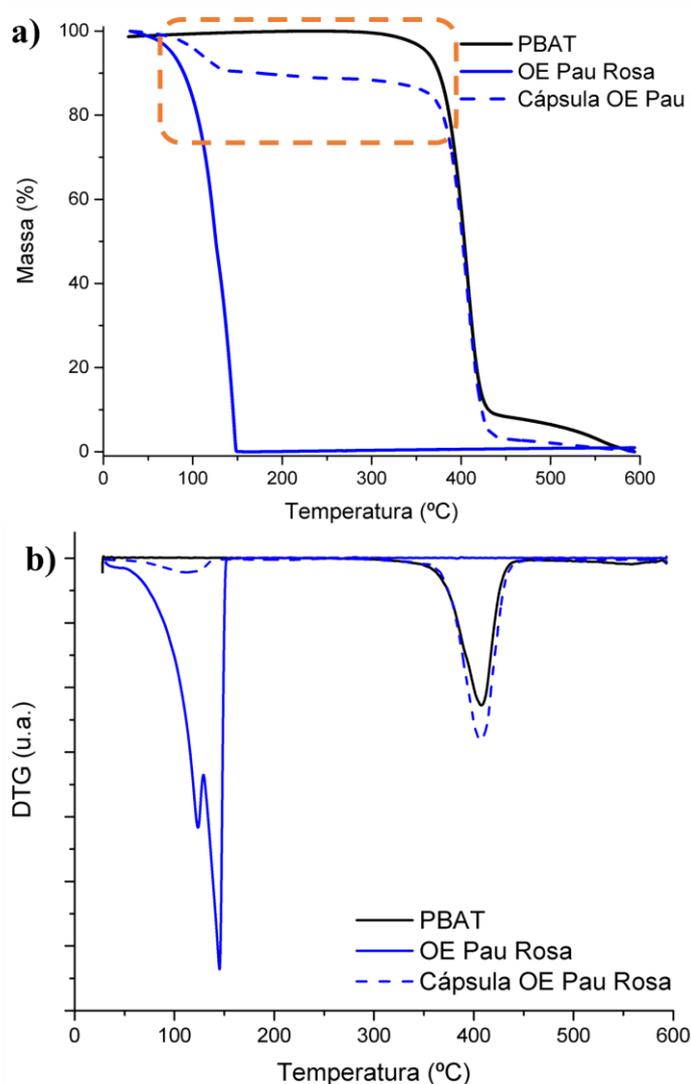


Figura 17 – Termogramas do OE de pau rosa e da cápsula desenvolvida a) TGA das amostras, com destaque ao evento térmico introduzido na cápsula de OE de canela; b) DTG das amostras.

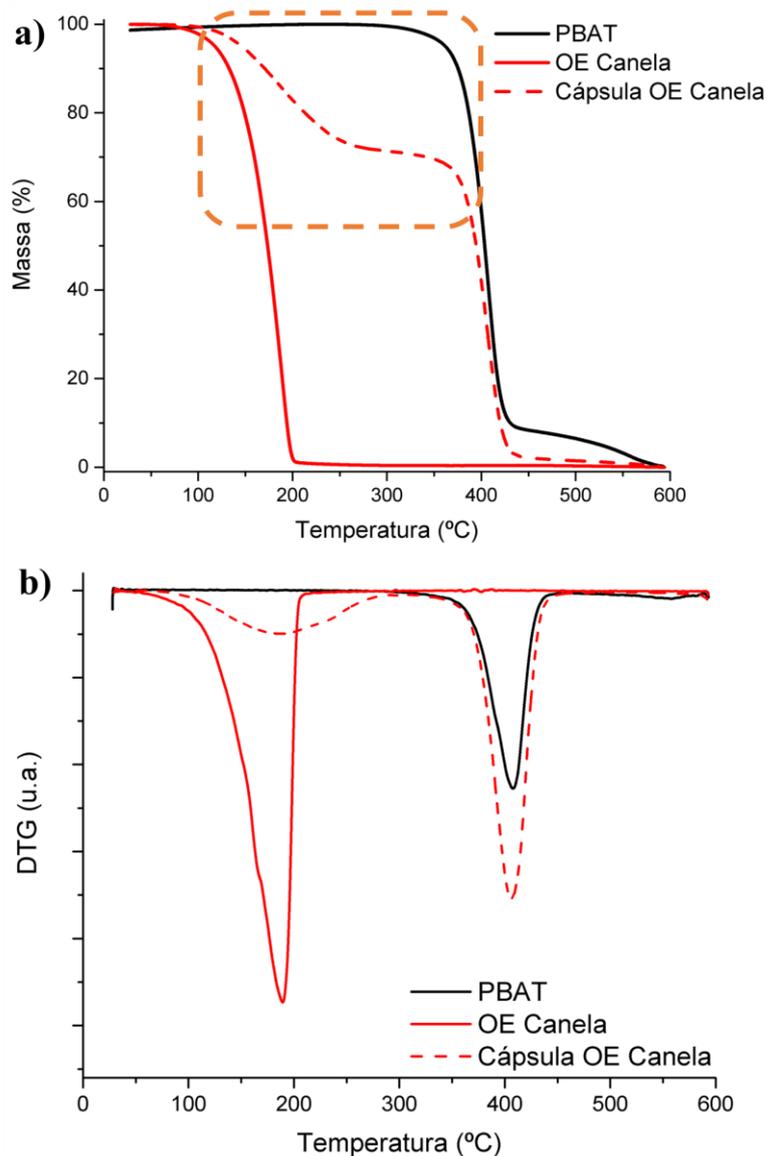


Figura 18 – Termogramas do OE de canela e da cápsula desenvolvida a) TGA das amostras, com destaque ao evento térmico introduzido na cápsula de OE de canela; b) DTG das amostras.

Na Figura 17 pode-se observar que o óleo de pau rosa apresenta início de degradação em baixas temperaturas, com T_{onset} e T_{onset} de 67 °C e 109 °C, respectivamente. Já na Figura 18 observa-se que o óleo de canela apresenta T_{onset} e T_{onset} de 105 °C e 202 °C, respectivamente. Esses valores indicam a sensibilidade que estes compostos apresentam frente a estímulos térmicos e indica a dificuldade de manipulação dos mesmos.

Observa-se que o material de parede apresenta um único evento de degradação térmico, correspondente a degradação do PBAT. O comportamento de degradação do PBAT envolve um único evento de perda de massa, que se inicia na temperatura de 328 °C e apresenta máxima temperatura de degradação

em 402 °C, sendo esses valores coerentes com os encontrados na literatura (Mohanty e Nayak, 2012; Mukherjee *et al.*, 2014). Segundo Al-Itry e colaboradores a degradação térmica ocorre pela cisão aleatória da cadeia principal nas regiões oriundas do ácido adípico e 1,4-butanodiol (Al-Itry, Lamnawar e Maazouz, 2012; Silva, Kano e Rosa, 2019).

As cápsulas poliméricas apresentaram a introdução de um evento térmico em temperaturas intermediárias. Para a cápsula de pau rosa observou-se valores de T_{onset} e T_{offset} de 85 °C e 130 °C, respectivamente. Já a cápsula de canela apresentou T_{onset} e T_{offset} de 128 °C e 250 °C, respectivamente. Dessa forma, houve uma proteção do OE devido ao processo de encapsulamento, o que auxilia no seu manuseio e possíveis aplicações.

Pela análise de TGA também é possível verificar o carregamento de óleo essencial apresentado pelas cápsulas, considerando a diferença de massa promovida pelo evento térmico relacionado ao OE. No caso da cápsula de pau rosa foi observado um carregamento de 11,1%, enquanto que a cápsula de canela apresentou carregamento de 29,2%. A diferença observada para o carregamento dos OE pode estar relacionada à natureza química dos compostos majoritários do OE, pois como indicado previamente o OE de canela apresenta maior afinidade com a estrutura química do PBAT o que possivelmente favoreceu o encapsulamento de maior quantidade de OE.

Além disso, avaliando o volume molar do linalol e do cinamaldeído, cada um apresenta valores de 179,7 cm³.mol⁻¹ e 125,9 cm³.mol⁻¹, respectivamente. Como o cinamaldeído apresenta um volume molar menor, este tem o potencial para apresentar um maior número de moléculas em um volume similar, quando comparado ao linalol.

Hu e colaboradores observaram taxas de carregamento variando entre 12,4% e 20,6% para cápsulas de quitosana (Hu *et al.*, 2018). Segundo o autor, nanocápsulas maiores apresentaram maior capacidade de carregamento, o que foi coerente ao observado para as cápsulas de pau rosa e canela observadas neste trabalho. Munhuweyi e colaboradores realizaram o encapsulamento de óleo de canela e orégano e obtiveram valores de carregamento de 5 e 2%, respectivamente (Munhuweyi *et al.*, 2018), enquanto Esmaeili e colaboradores

observaram taxas de carregamento de até 19,5% (Esmaeili e Asgari, 2015). Esses resultados indicam que as cápsulas desenvolvidas se encontram na faixa observada pela literatura, porém com destaque à cápsula de canela que apresentou carregamento maior que o usualmente observado.

Ensaio de Liberação

A análise no equipamento de UV-Vis permite obter a relação entre a absorvância e a concentração de um composto, de modo que é possível adequar uma curva de calibração a partir de pontos com concentração conhecida e dessa forma calcular a concentração em uma nova solução ou ao longo do tempo para acompanhar o processo de liberação. Para realizar o ensaio de liberação foi preparada previamente uma curva de calibração, apresentada na Figura 19.

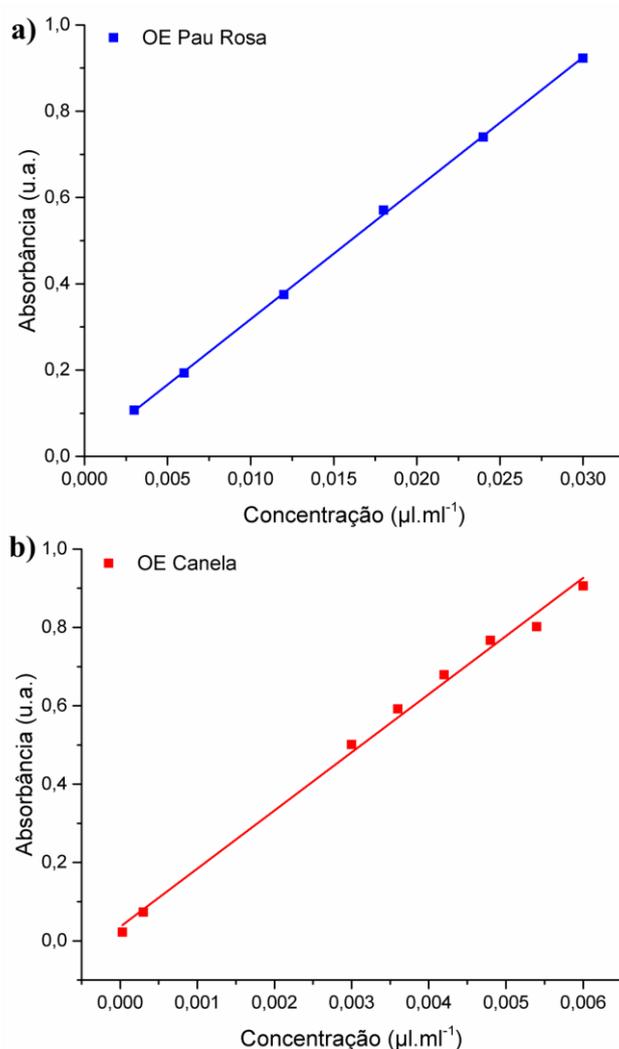


Figura 19 - Curva de calibração obtida para OE de (a) pau rosa, (b) canela.

O ajuste linear é apresentado na Tabela 4, podendo ser observado uma correlação linear adequada, conforme observado que os valores R^2 foram 0,999 e 0,994 para o OE de pau rosa e canela, respectivamente, e demonstra que a análise por UV-vis é uma técnica adequada e bastante sensível quanto à concentração de OE presente no meio.

Tabela 4. Parâmetros da curva de calibração do OE de pau rosa e canela em meio etanólico (50% de água e 50% de álcool etílico, em volume).

Amostra	Parâmetro da equação		
	a	b	R^2
OE Pau Rosa	30,3	0,0144	0,999
OE Canela	148,4	0,0358	0,994

O ensaio de liberação de óleo foi realizado em meio etanólico (50% de água e 50% de álcool etílico, em volume), de acordo com a Legislação Europeia que indica os meios de ensaios para simulação de sistemas alimentícios (European Commission, 2011). Para o ensaio foi utilizado 100 mg de cápsula em 30 ml de solução, sendo que em intervalos regulares a amostra foi analisada no equipamento de UV-Vis. Para as medidas foi realizada uma diluição de 100 vezes antes da medida no equipamento, de modo a adequar os valores observados à curva de calibração obtida. O resultado do ensaio de liberação para as cápsulas é apresentado na Figura 20.

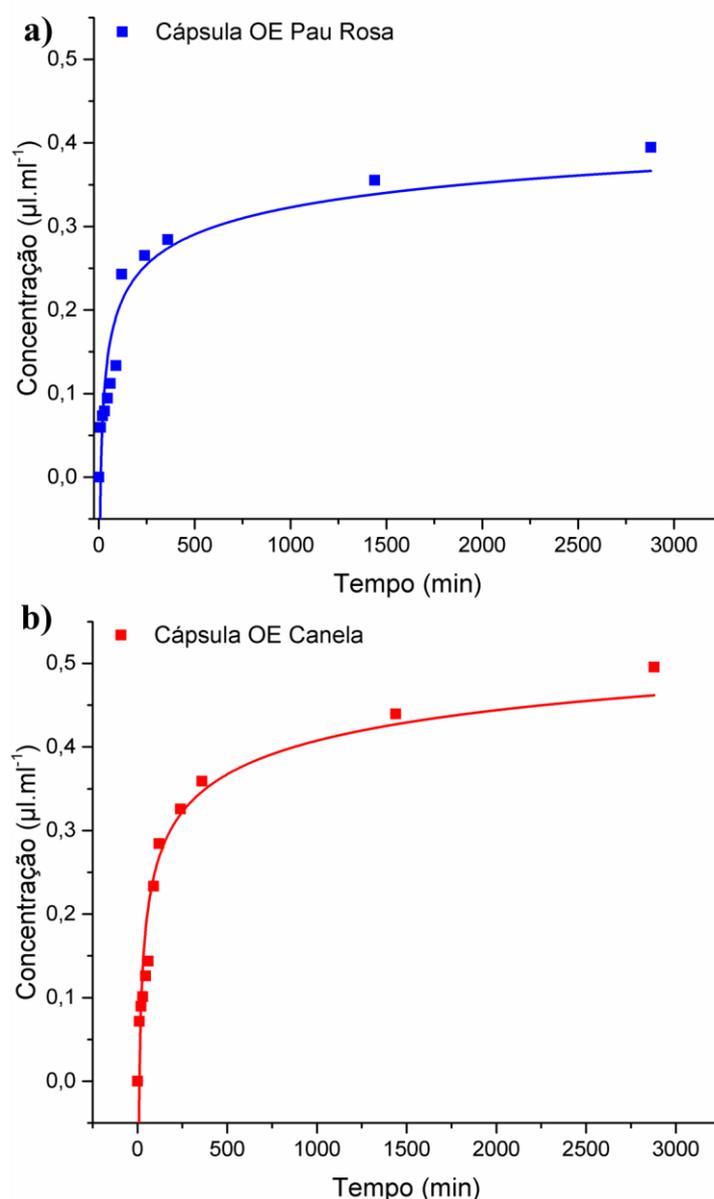


Figura 20 – Curva de liberação dos OE em meio meio etanoico (50% de água e 50% de álcool etílico, em volume) para: a) cápsula de OE de pau rosa; b) cápsula de OE de canela.

Observa-se que o perfil de liberação em ambos os casos é bastante similar, apresentando um perfil de liberação logarítmico, onde é possível destacar duas regiões na curva. No primeiro estágio ocorre uma liberação rápida, conhecida como efeito de explosão, e que está relacionado ao alto teor de óleo presente na região superficial da cápsula e que pode ser liberado ao meio mais facilmente.

Após essa etapa inicial, verifica-se uma segunda etapa na qual a concentração de OE liberado torna-se constante e se mantém com o tempo. Esse segundo estágio está relacionado ao OE armazenado na região interna da cápsula e que leva um tempo maior para difundir ao meio externo. A liberação do

OE dessa região está associado ao processo de intumescimento da matriz polimérica, o que leva à relaxação das cadeias e facilita a permeação do OE até a superfície da cápsula, no entanto é um processo que leva um tempo para ser atingido (Maderuelo, Zarzuelo e Lanao, 2011).

O perfil de liberação de OE pode ser modelado matematicamente de modo a obter informações sobre o mecanismo associado ao processo. Para tal, o perfil de liberação de OE da cápsula foi ajustado com os parâmetros na equação do modelo de Korsmeyer-Peppas (Equação 12).

Equação 12:
$$\frac{M_t}{M_\infty} = K \cdot t^n$$

Na Equação 12, $\frac{M_t}{M_\infty}$ é a porcentagem acumulada de óleo essencial liberado no tempo t ; k é uma constante relacionada às características estruturais e geométricas da matriz e n é o expoente difusional que indica o mecanismo de liberação do óleo essencial. A partir dos valores de n é possível indicar que o mecanismo de liberação está associado a:

- para $n < 0,45$: o mecanismo de liberação dominante é a difusão Fickiana (caso de transporte I);
- para $0,45 < n < 0,89$ indica a contribuição da difusão Fickiana e do processo de relaxação da cadeia polimérica, que é associado ao transporte não-fickiano ou anômalo;
- e para $n > 0,89$: o mecanismo de liberação dominante é o transporte não-fickiano (caso de transporte II)

A curva de ajuste segundo o modelo de Korsmeyer-Peppas para as é apresentada na Figura 21 e os dados do ajuste matemático são apresentados na Tabela 5. É possível observar um bom ajuste dos dados ao modelo de Korsmeyer-Peppas, como pode ser verificado pelo valor R^2 . Além disso, pelo coeficiente angular da reta obtida, é possível obter o valor de n do sistema, e conforme pode ser observado na Tabela 5, o valor de n foi menor que 0,45, indicando que o processo dominante é um sistema de difusão Fickiano.

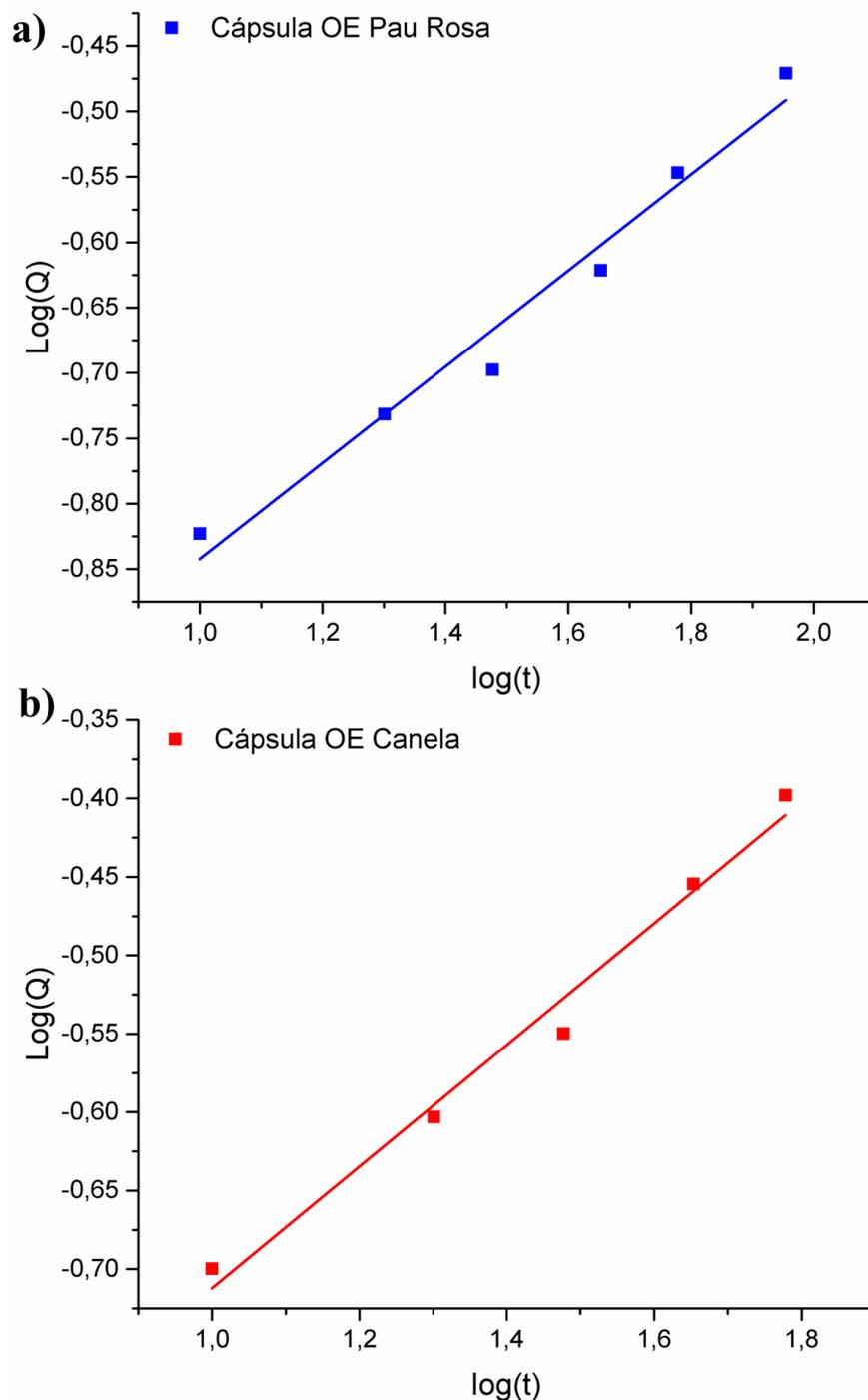


Figura 21 – Ajuste do perfil de liberação dos OE em meio etanólico (50% de água e 50% de álcool etílico, em volume) ao modelo de Korsmeyer-pepas para: a) cápsula de OE de pau rosa; b) cápsula de OE de canela.

Tabela 5. Parâmetros ajustados perfil de liberação dos OE em meio etanólico (50% de água e 50% de álcool etílico, em volume) ao modelo de Korsmeyer-pepas.

Amostra	Parâmetros Ajustados		
	n	k	R ²
Cápsula OE Pau Rosa	0,367	0,061	0,986
Cápsula OE Canela	0,387	0,079	0,992

Nesse tipo de sistema de difusão, as partículas atravessam a matriz polimérica pelos domínios preenchidos com solvente entre as cadeias da rede. O comprimento médio do caminho livre e o tempo de permanência são grandemente dependentes de fatores como mobilidade da cadeia polimérica, tamanho e grupos funcionais dos polímeros, interações entre o permeante e a matriz. Esse fenômeno cria um caminho mais dificultado pela rede polimérica, na qual a difusão é mais restrita, diminuindo a taxa de difusão de áreas de alta concentração (no bulk do polímero) para áreas de baixa concentração (as moléculas de solvente nas proximidades da rede de polímeros) (Sibaja, 2015).

Ensaio Microbiológico

Os óleos essenciais utilizados apresentam uma marcante atividade antimicrobiana, conforme relatado por diversos autores (Kumar, Kumari e Mishra, 2019; Ribeiro-Santos, Andrade e Sanches-Silva, 2017; Silva *et al.*, 2019). Uma preocupação que existe com o processo de encapsulamento é que o mesmo permita a liberação do OE em níveis suficientes para promover a inibição microbiana. Dessa forma, o ensaio microbiológico foi realizado de modo a verificar a eficácia das cápsulas desenvolvidas frente a presença de microrganismos. O ensaio foi realizado contra *Escherichia coli*, sendo realizada a inoculação de 10^5 UFC.ml⁻¹ utilizando uma alça de platina, e o sistema inoculado durante 48 horas. O resultado do ensaio microbiológico é apresentado na Figura 22.

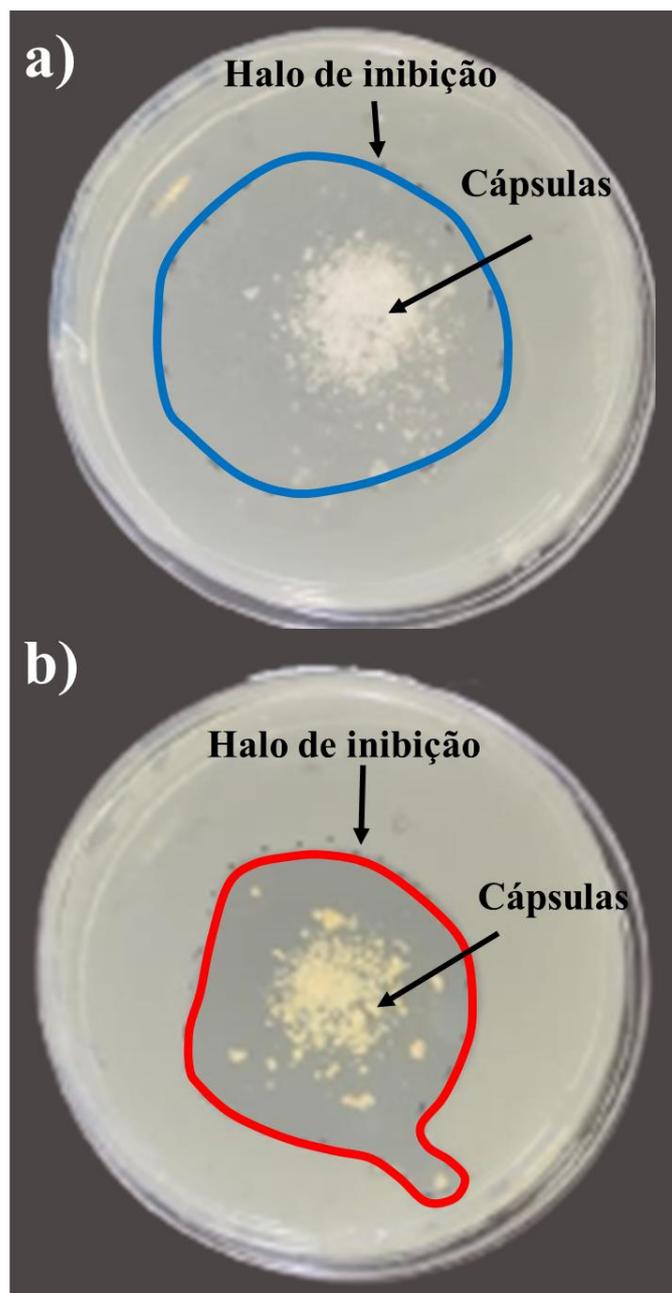


Figura 22 - Resultado do ensaio antimicrobiano das cápsulas de OE de (a) pau rosa, (b) canela, com indicação do halo de inibição.

Conforme é possível observar na Figura 22, existe uma região ao redor das cápsulas onde não há crescimento de microrganismos, sendo conhecido como halo de inibição. O halo de inibição foi de 5,5 e 4,7 para as cápsulas de OE de pau rosa e canela, respectivamente.

A propriedade antimicrobiana é associada com a habilidade de um reagente de penetrar pela parede celular e destruir a membrana citoplasmática, levando perda de material celular (Esmaeili *et al.*, 2020). A *E. coli* é uma bactéria

gram-negativa, e portanto apresenta uma membrana externa contendo lipopolissacarídeos que protegem o microorganismo de agentes ativos (Corrales, Fernández e Han, 2013; Evangelho, do *et al.*, 2019). No entanto, foi possível observar uma grande ação antimicrobiana das cápsulas.

O linalol, presente no OE de pau rosa, apresenta a capacidade de danificar a parede celular dos microorganismos, assim como promover mudanças metabólicas, e essas alterações são responsáveis por promover a morte da célula do microorganismo (Chen *et al.*, 2020; Gao *et al.*, 2019). Já o cinamaldeído, presente no OE de canela, interfere em processos biológicos, especialmente nas proteínas e ácidos nucleicos, além de afetar a divisão celular de microorganismos, o que pode promover a morte do mesmo (Vasconcelos, Croda e Simionatto, 2018; Wang *et al.*, 2018).

Vale destacar que houve uma diferença na turbidez promovida pelo crescimento bacteriano com base no óleo essencial, conforme é possível observar na Figura 22. A cápsula de OE de Pau Rosa apresentou a capacidade de eliminar a *E. coli* na região do halo, porém também pode ter atuado na inibição do crescimento na região externa ao halo formado, resultado em uma menor distinção entre a região interna e externa do halo. Já para o OE de Canela esse efeito não é observado, sendo possível definir o halo de inibição mais facilmente. Esse resultado destaca o caráter de ação do OE de Pau Rosa sendo altamente eficiente contra a *E. coli*, mesmo a cápsula apresentando menor carregamento do óleo. Sotelo-Boyas obteve halos de inibição de até 3 cm contra *Escherichia coli* utilizando OE de lima (Sotelo-Boyás *et al.*, 2017). Amor e colaboradores relatam zonas de até 2,2 cm utilizando OE de *Artemisia herba-alba* e *Origanum majorana* (Amor *et al.*, 2019). Santos também obteve valores de disco de inibição de 4,2 cm (Santos *et al.*, 2019). Esses resultados indicam a excelente capacidade das cápsulas para a inibição de microorganismos.

5.3. Filmes Polimérico contendo cápsulas e nanoestruturas de celulose

Ensaio Mecânico

As propriedades mecânicas são uma classe de propriedades amplamente utilizadas para fazer uma primeira avaliação de um material compósito, e permitem ter uma visão geral em termos de adesão interfacial e dispersão do reforço em uma matriz, visto que são bem sensíveis quanto à interação do reforço com a matriz (Espino-Pérez *et al.*, 2013).

A Tabela 6 apresenta os resultados mecânicos em termos de módulo de elasticidade para o PBAT puro e para os filmes contendo NEC e cápsulas de OE. À exceção do filme PBAT/NEC que apresentou ruptura com deformação de 149 ± 22 %, não foi possível atingir a ruptura dos demais filmes devido à uma limitação do equipamento utilizado, que não permite exceder o alongamento além de 400%. Dessa forma não possível obter o alongamento máximo e a resistência à tração dos demais filmes.

Tabela 6. Resultados de módulo de elasticidade para os filmes desenvolvidos.

Composição	Módulo de Elasticidade (E) (MPa)	Composição	Módulo de Elasticidade (E) (MPa)
PBAT	51 ± 2 ^{ai}	PBAT/NEC	77 ± 2 ^b
PBAT/OE-PR	24 ± 2 ^c	PBAT/OE-CC	29 ± 2 ^d
PBAT/2% PR	44 ± 1 ^a	PBAT/2% CC	46 ± 2 ^{ik}
PBAT/5% PR	40 ± 3 ^f	PBAT/5% CC	37 ± 2 ^j
PBAT/8% PR	30 ± 3 ^g	PBAT/8% CC	36 ± 3 ^j
PBAT/2% PR/NEC	66 ± 1 ^h	PBAT/2% CC/NEC	65 ± 3 ^l
PBAT/5% PR/NEC	56 ± 2 ^{ae}	PBAT/5% CC/NEC	60 ± 5 ^l
PBAT/8% PR/NEC	53 ± 2 ^{ae}	PBAT/8% CC/NEC	54 ± 2 ^{ik}

Observa-se que o módulo de elasticidade obtido para o PBAT puro está em concordância com a literatura que apresenta valores típicos entre 40 e 60 MPa (Pinheiro *et al.*, 2017). O reforço promovido pelas NECs pode ser constatado devido ao aumento no módulo de elasticidade, apresentando uma variação de cerca de 51%. O ganho de propriedades mecânicas pode ser atribuído à boa dispersão das nanoestruturas na matriz polimérica, e pela interação entre os grupos superficiais da celulose com o PBAT. Uma vez que as NECs apresentam um valor teórico de módulo de elasticidade da ordem de 140 MPa, a interação das

hidroxilas superficiais das NECs com os grupos carbonilas do PBAT permite a formação de ligações de hidrogênio entre as estruturas e permitem uma boa transferência de tensão da matriz para as NECs (Santana *et al.*, 2019). Além disso, destaca-se que com a incorporação da NEC o filme apresentou menor ductilidade, sendo o único filme a apresentar uma ruptura na faixa de trabalho utilizada para o equipamento. A redução do alongamento na ruptura está associada com as interações na interface do PBAT e NEC, limitando o deslizamento e alongamento das cadeias de PBAT (Rahimi *et al.*, 2017).

Para os filmes contendo OE disperso diretamente na matriz polimérica, foi observado uma redução substancial do módulo de elasticidade. Para o sistema PBAT/OE-PR a redução foi de 53%, enquanto que para o sistema PBAT/OE-CC foi de 43%. Abdollahi e colaboradores observam comportamento similar após inserção de OE, indicando que o mesmo pode atuar como um plastificante da matriz polimérica (Abdollahi *et al.*, 2019). Conforme ilustrado previamente, o OE apresenta grupos capazes de interagir com a estrutura polimérica, o que por sua vez pode reduzir as interações intermoleculares do polímero, promovendo a redução das propriedades mecânicas. Resultados similares foram observados por diferentes autores com a incorporação de óleos essenciais (Evangelho, *do et al.*, 2019; Hasheminya *et al.*, 2019; Vahedikia *et al.*, 2019).

Os filmes contendo cápsulas de OE apresentaram um comportamento intermediário: com o aumento do teor de cápsulas ocorre uma redução mais acentuada do módulo elástico, sendo coerente com o maior carregamento do OE. Para os filmes contendo cápsulas de pau rosa a redução foi de 14, 22 e 41%, para o carregamento de 2, 5 e 8% de cápsulas, respectivamente. Já para os filmes contendo cápsulas de canela a redução foi de 10, 27 e 29%, para o carregamento de 2, 5 e 8% de cápsulas, respectivamente. Observa-se que os filmes são consideravelmente influenciados pela natureza química do OE, sendo a redução mais acentuada para os filmes contendo OE de pau rosa. Essa diferença possivelmente surge das interações químicas de cada OE com a estrutura polimérica, e como destacado anteriormente, o OE de canela pode interagir melhor com a estrutura do PBAT, e por conta disso o efeito plastificante pode ser levemente atenuado. No entanto, vale destacar que a incorporação direta do OE

ou das cápsulas de OE apresentaram uma redução significativa nas propriedades mecânicas o que impacta diretamente na aplicação destes materiais.

Ao realizar a incorporação das cápsulas de OE juntamente com as NECs houve, no entanto, uma variação considerável do comportamento mecânico, sendo observado um aumento considerável no módulo de elasticidade em relação ao PBAT. Para os filmes contendo NEC e cápsulas de pau rosa o aumento foi de 29, 10, 4%, para o carregamento de 2, 5 e 8% de cápsulas, respectivamente. Já para os filmes contendo NEC e cápsulas de canela o aumento foi de 27, 17, 6% para o carregamento de 2, 5 e 8% de cápsulas, respectivamente. Além disso, todos os filmes apresentaram maior flexibilidade quando comparado ao filme contendo apenas NEC, demonstrando novamente o efeito plastificante que o mesmo promove na cadeia polimérica.

Foi realizada a avaliação estatística do sistema por meio da análise de variância (ANOVA) e pelo teste de Tukey para avaliar as interações par a par e verificar os sistemas com diferença estatisticamente significativa, dentro de um intervalo de confiança de 95%. Os resultados são apresentados na Tabela 6, pela indicação das letras ao lado dos valores de módulos dos filmes. As composições que apresentam a mesma letra indicam similaridade estatística, enquanto os demais sistemas são diferentes estatisticamente, com um valor- $p < 0,05$.

Observa-se que a maioria dos sistemas apresentam grande diferença entre as composições indicando que tanto a NEC quanto as cápsulas de OE afetaram a propriedade mecânica do filme, sendo que o primeiro atuou de maneira a reforçar a estrutura polimérica e o segundo foi responsável por um efeito plastificante que conferiu maior flexibilidade ao filme. Esses resultados são promissores de modo a desenvolver um material com propriedades superiores a matriz original.

Análise Termogravimétrica

Além de conhecer as propriedades mecânicas é necessário compreender o comportamento térmico de compósitos poliméricos, uma vez que isso permite evitar processos de degradação durante o processamento do mesmo. Dessa forma, foi realizada a análise de TGA dos filmes produzidos e os resultados são apresentados nas Figuras 23 e 24.

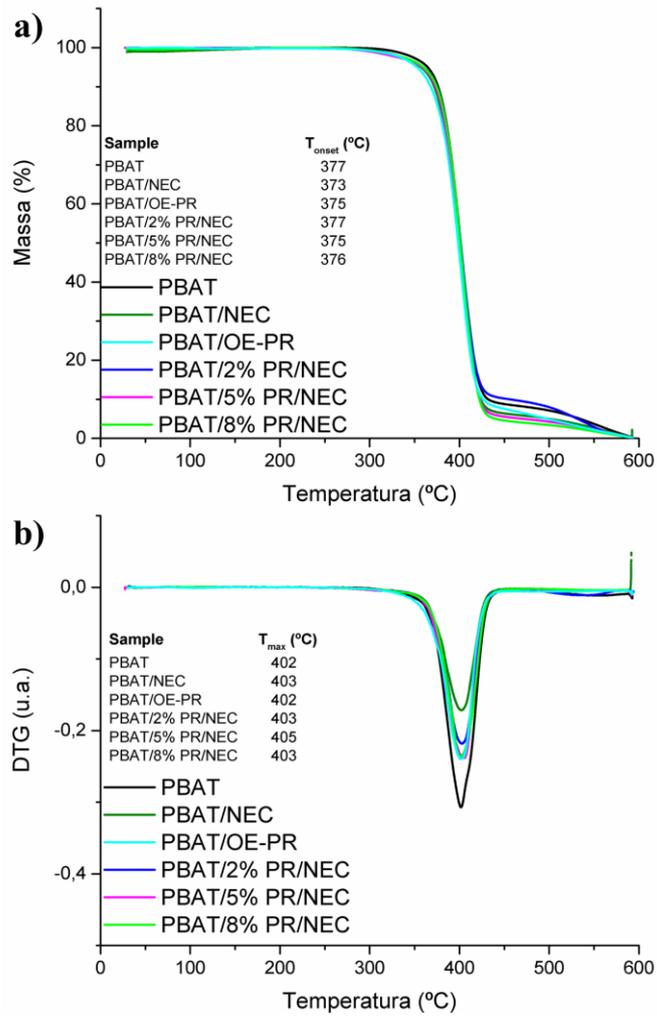


Figura 23 – Termogramas dos filmes poliméricos desenvolvidos, contendo OE e cápsulas de OE de pau rosa, com a) TGA dos filmes e valores de T_{onset} ; b) DTG dos filmes e valores de T_{max} .

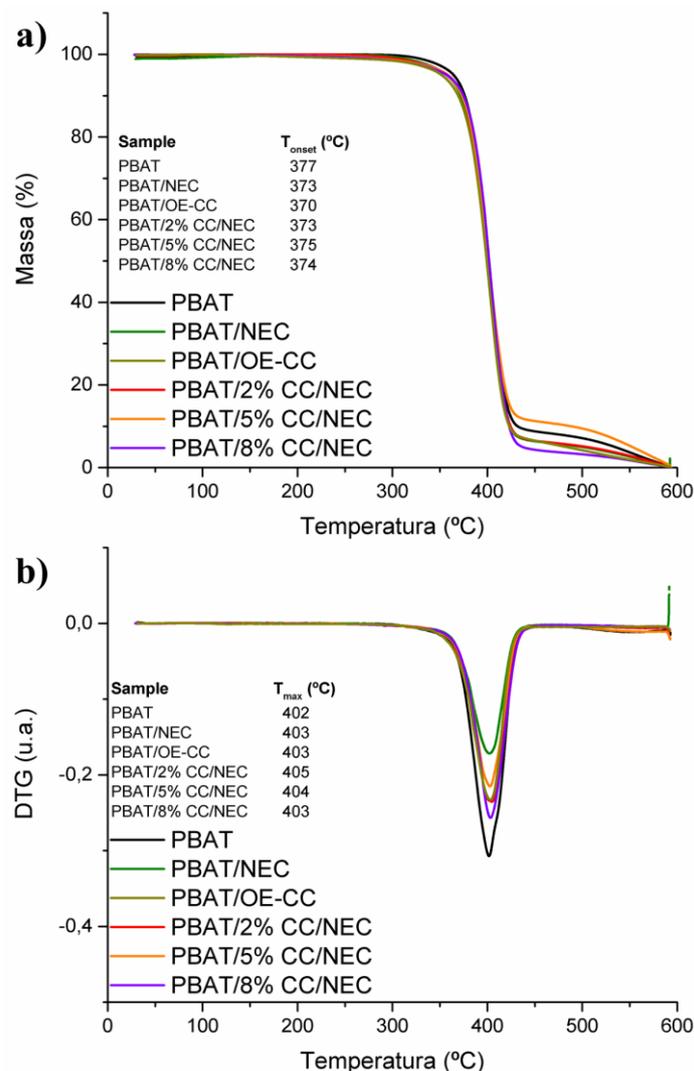


Figura 24 – Termogramas dos filmes poliméricos desenvolvidos, contendo OE e cápsulas de OE de canela, com a) TGA dos filmes e valores de T_{onset} ; b) DTG dos filmes e valores de T_{max} .

Conforme apresentado anteriormente, o comportamento de degradação do PBAT envolve um único evento de perda de massa devido a cisão aleatória da cadeia principal nas regiões oriundas do ácido adípico e 1,4-butanodiol, iniciando em 315 °C (Mohanty e Nayak, 2012; Mukherjee et al., 2014).

Observa-se que a presença de NEC e das cápsulas não altera significativamente o comportamento de degradação térmica da matriz, apresentando início de decomposição na mesma temperatura. Pelo resultado da DTG, pode-se observar uma pequena variação, de 1 a 2 °C, na temperatura de degradação máxima. Esse resultado é coerente com o observado por Morelli e colaboradores, e está associado com a degradação do elemento em maior quantidade, uma vez que a decomposição térmica de compósitos é dependente

da quantidade de cada fase utilizada e indica que as NECs não alteram a degradação máxima da matriz polimérica (Morelli, Belgacem, Branciforti, C. B. Salon, *et al.*, 2016).

Da mesma forma, os filmes contendo OE ou cápsulas dos OEs não apresentaram alteração sensíveis na T_{onset} ou na T_{max} dos filmes desenvolvidos, o que pode ser associado com a baixa concentração do OE incorporado ao sistema, de modo que não é possível observar variação do comportamento térmico.

Difração de Raios X

A Figura 25 apresenta os difratogramas dos filmes obtidos. É possível observar a presença de cinco picos característicos do PBAT em cerca de $16,3^\circ$; $17,4^\circ$; $20,2^\circ$; $23,1^\circ$ e $25,2^\circ$ que correspondem aos planos (011), (010), (110), (100) e (111), respectivamente. Esses resultados são coerentes com trabalhos observados na literatura (Marques *et al.*, 2015; Mukherjee *et al.*, 2014). De acordo com Li e colaboradores a baixa intensidade e forma ampla dos picos de difração indicam a baixa cristalinidade do polímero, o que é consistente com o fato de PBAT ser semicristalino, com ampla região amorfa (Li *et al.*, 2018).

Para os difratogramas dos filmes contendo NEC e cápsulas de OE observa-se que não houve uma alteração significativa e/ou aparecimento de novos picos de difração. Mukherjee observou que em compósitos de PBAT com nanofibras de celulose há pouca ou nenhuma mudança na estrutura cristalina, pois não há fase transcristalina importante na interface do sistema (Mukherjee *et al.*, 2014). Morelli e colaboradores também encontraram resultados similares (Morelli, Belgacem, Branciforti, C. B. Salon, *et al.*, 2016).

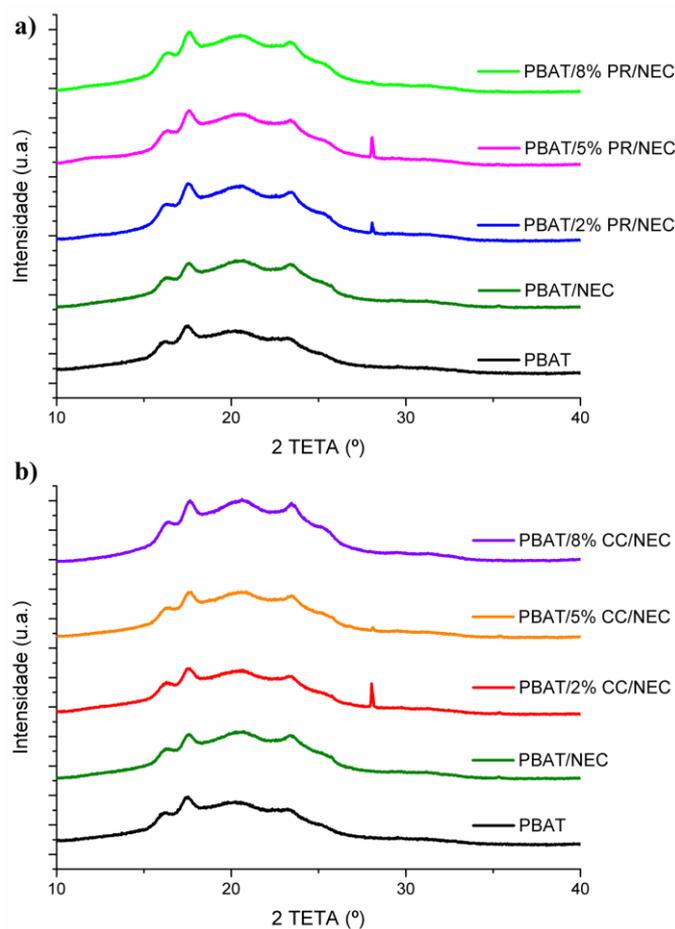


Figura 25 – Difratogramas obtidos para os filmes poliméricos desenvolvidos, onde se observa que não houve variação com adição da NEC ou das cápsulas em relação ao filme polimérico de PBAT.

De modo a avaliar a influência da NEC e das cápsulas na estrutura do filme, foi calculado o índice de cristalinidade (IC), por meio da avaliação dos picos cristalinos e do halo amorfo e o resultado é apresentado na Tabela 7.

Tabela 7. Valor do índice de Cristalinidade dos filmes poliméricos desenvolvidos.

Amostra	Índice de Cristalinidade (%)
PBAT	4,6
PBAT/NEC	10,4
PBAT/2% PR/NEC	5,1
PBAT/5% PR/NEC	4,5
PBAT/8% PR/NEC	2,2
PBAT/2% CC/NEC	10,7
PBAT/5% CC/NEC	11,4
PBAT/8% CC/NEC	6,1

Pelos dados apresentados na Tabela 7, observa-se que o PBAT apresenta um baixo IC, o que é esperado para um polímero semicristalino. No entanto, este valor é menor do que o reportado usualmente na literatura que apresenta valores em torno de 30% (Li *et al.*, 2018; Morelli, Belgacem, Branciforti, C. B. Salon, *et*

al., 2016). Essa diferença pode estar associada ao método de produção dos filmes poliméricos, uma vez que em processos tradicionais como processamento via extrusora, o gradiente térmico que o material passa ao longo do processo induz a formação de cristalitos e com isso o material pode apresentar maior cristalinidade (Baeckmann, von *et al.*, 2019; Northcutt *et al.*, 2018). Ao realizar a incorporação de NEC, observa-se que houve um aumento de cristalinidade do filme. O aumento de cristalinidade com a presença de NEC é devido ao fato de que a NEC tende a atuar como um agente nucleante, o que favorece o processo de nucleação da matriz, aumentando o IC do filme (Morelli, Belgacem, Branciforti, C. B. Salon, *et al.*, 2016; Pinheiro *et al.*, 2017).

Ao realizar a incorporação de NEC com as cápsulas de OE e observa-se que houve uma variação considerável do IC o que indica que a presença de óleo altera a estrutura polimérica e corrobora o efeito plastificante observado. Para as cápsulas de pau rosa observa-se que com 2% de cápsulas houve um impacto considerável no IC, e o aumento da concentração acentuou esse efeito. Já no caso das cápsulas de canela foi observado que para 2 e 5% de cápsulas não houve um efeito significativo no IC, mantendo valores próximos ao do filme com NEC, e com 8% de cápsulas o IC foi reduzido, porém se mantendo em valores superiores ao do PBAT puro, o que não foi observado para o caso das cápsulas de Pau Rosa.

Como o OE impacta diretamente o IC, este é um indicativo do efeito plastificante que o mesmo provoca na estrutura polimérica, e dessa forma há uma interferência quanto ao processo de cristalização durante a produção do filme (Pereira *et al.*, 2019). A diferença observada com relação aos óleos essenciais pode estar associada a estrutura dos principais compostos presentes nos OEs.

No caso do OE de pau rosa, o linalol apresenta uma estrutura alifática que interage com a estrutura do PBAT por meio de ligações de hidrogênio, conforme indicado previamente. No entanto, estas interações são limitadas, o que pode facilitar sua difusão ao longo da matriz polimérica, o que permite que este influencie no processo de cristalização do filme e promove a diminuição da cristalinidade do filme. Já no caso do OE de canela, o cinamaldeído pode interagir também pelos anéis aromáticos, o que auxiliar a reduzir a mobilidade do mesmo.

Dessa forma, apenas em elevada concentração, este promove uma diminuição do IC dos filmes (Noshirvani *et al.*, 2017).

A variação do IC observado também permite realizar uma análise com relação ao processo de permeação e difusão. Conforme reportado na literatura, o transporte de produtos voláteis ocorre predominantemente na fração amorfa da estrutura polimérica (Celina e Quintana, 2018). Isso porque as regiões cristalinas são regiões ordenadas que atuam como blocos que podem afetar o caminho tortuoso que o OE experimenta ao difundir no material (Castillo, Hernández e Compañ, 2017). Dessa forma, pode-se associar que os filmes contendo OE de pau rosa tendem a apresentar uma liberação facilitada, pois a cristalinidade desses filmes é menor quando comparados aos filmes com OE de canela. Essas diferenças podem ser levadas em consideração com relação ao material alvo para aplicação, pois os filmes com OE de pau rosa seriam indicados para produtos com menor vida de prateleira, enquanto os filmes com OE de canela podem ser aplicados para produtos com maior vida de prateleira.

Ensaio Liberação e Migração

Similar ao estudo realizado para as cápsulas poliméricas, os filmes foram submetidos a ensaio de liberação em meio etanoico (50% de água e 50% de álcool etílico, em volume). A curva do ensaio de liberação para os filmes contendo OE de pau rosa é apresentada na Figura 26.

Na Figura 26 a) são apresentados os resultados para os filmes contendo o OE e as cápsulas de OE de pau rosa sem incorporação de NEC, e na Figura 26 b) são apresentados os filmes contendo cápsulas e NECs. Observa-se que o perfil de liberação tem um compartimento similar ao observado nas cápsulas, apresentando um perfil logarítmico com a presença de uma liberação inicial mais acentuada até o estabelecimento de um platô. Comparando com a liberação do OE das cápsulas isoladas, existe uma diferença considerável na quantidade de OE liberado, sendo coerente com a menor concentração de OE, em relação às cápsulas, e a distribuição do OE no bulk do filme, de modo que para ser liberado ao meio, este deve difundir ao longo do filme e esse processo leva um maior tempo para acontecer.

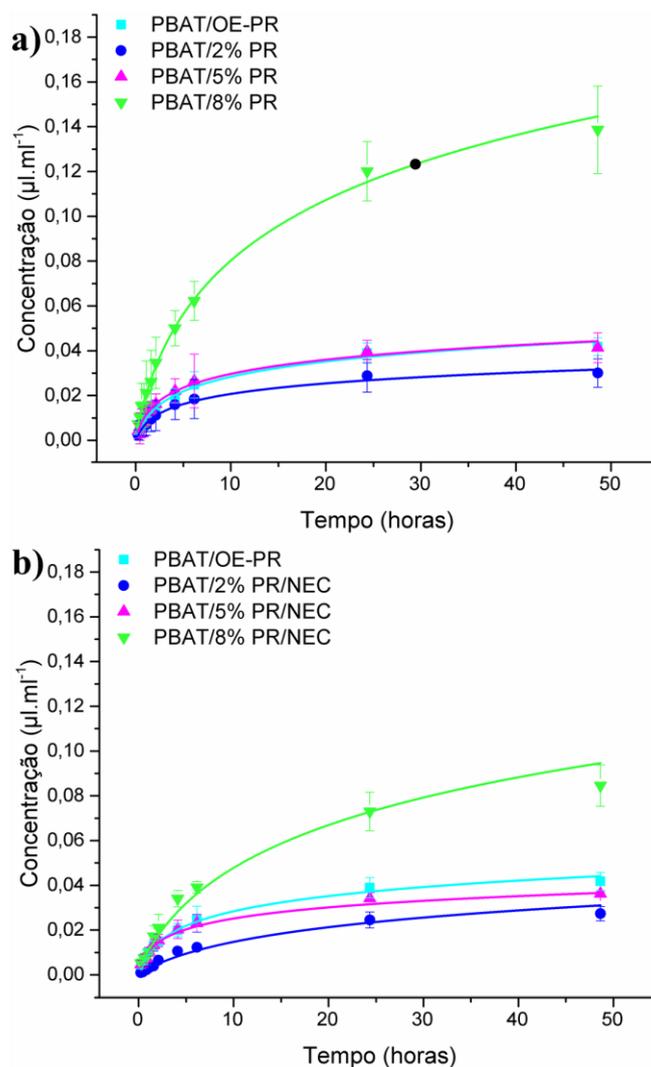


Figura 26 - Curva de liberação dos OE em meio meio etanólico (50% de água e 50% de álcool etílico, em volume) para: a) filmes de OE de pau rosa sem NEC; b) filmes de OE de pau rosa com NEC.

A Figura 26 também permite comparar a quantidade de OE liberado pelos filmes. Pela comparação do sistema PBAT/OE-PR e PBAT/8% PR, observa-se que a liberação é maior no sistema contendo as cápsulas, apesar de a concentração de OE ser equivalente. Esse resultado indica que a incorporação do OE de maneira não encapsulada pode levar a volatilização previa do OE, enquanto que as cápsulas garantem que o OE permaneça no filme por um período maior de tempo. Destaca-se também que os filmes sem NEC apresentaram uma liberação de maior quantidade de OE no período, com destaque ao sistema PBAT/8% PR o qual atingiu concentrações de $0,14 \mu\text{L.mL}^{-1}$ em 24 horas, enquanto o filme PBAT/8% PR/NEC atingiu $0,09 \mu\text{L.mL}^{-1}$, com uma redução de 36% do OE liberado com a presença de NEC. Esse resultado é interessante para garantir uma maior vida de prateleira para os filmes desenvolvidos.

Os resultados de liberação de OE foram ajustados segundo o modelo matemático de Korsmeyer-Peppas e o resultado é apresentado na Figura 27 e na Tabela 8, que apresenta os principais parâmetros da equação segundo o ajuste realizado.

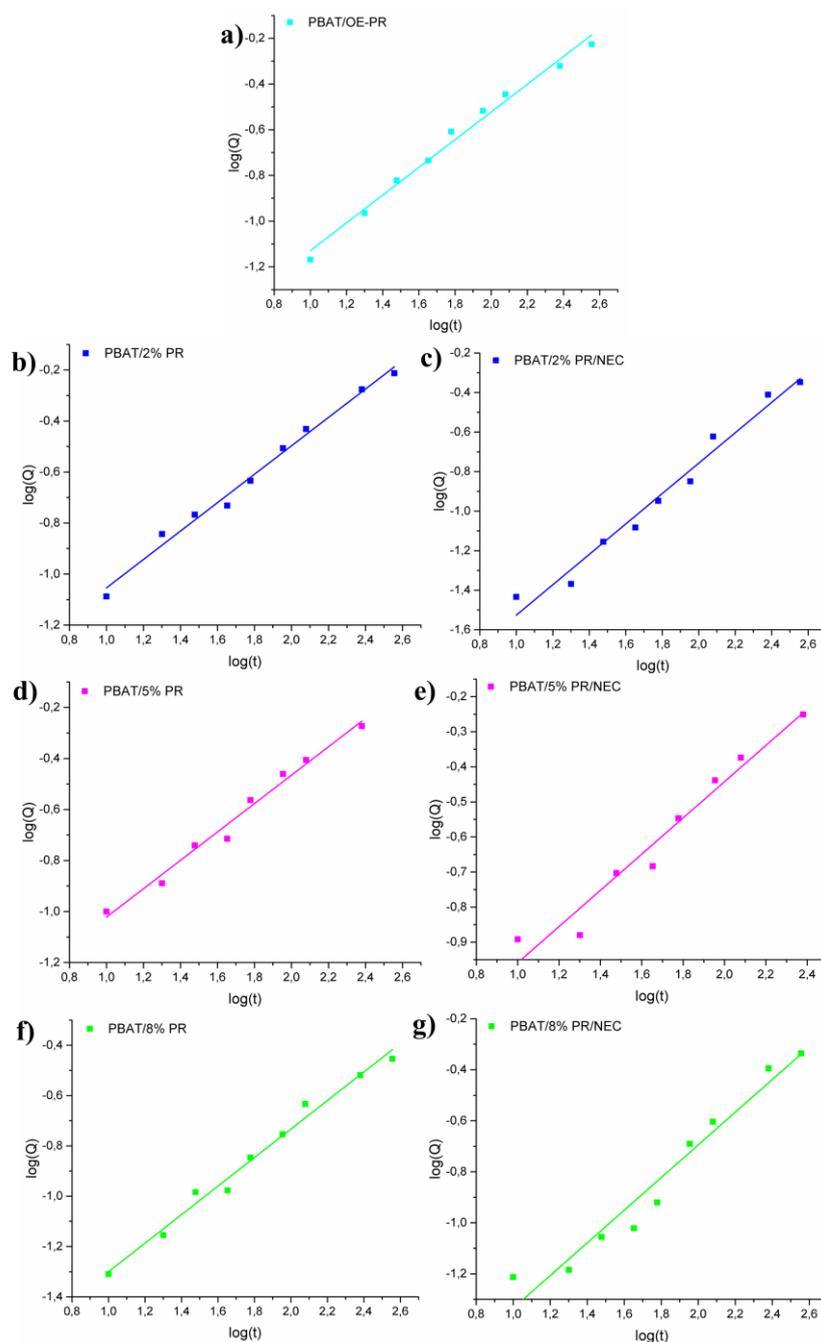


Figura 27 – Ajuste do perfil de liberação dos OE em meio etanólico (50% de água e 50% de álcool etílico, em volume) ao modelo de Korsmeyer-peppas para: a) PBAT/OE-PR, b) PBAT/2% PR, c) PBAT/2% PR/NEC, d) PBAT/5% PR, e) PBAT/5% PR/NEC, f) PBAT/8% PR, g) PBAT/8% PR/NEC.

Pela Figura 27 observa-se que existe uma boa correlação entre o modelo e o perfil de liberação, com o perfil linear apresentado pela curva, e que é corroborado pelo valor de R^2 apresentado na Tabela 8. Avaliando os parâmetros ajustados, observa-se que o valor de n se enquadra na faixa entre 0,45 e 0,89, sendo um indicativo da existência simultânea de processos Fickianos e não-Fickianos, indicando que nesse sistema deve ser considerado o processo de intumescimento da matriz polimérica do filme, o que retarda o processo de liberação do OE (Wu, I. Y. *et al.*, 2019; Xue *et al.*, 2019).

Tabela 8. Parâmetros ajustados do perfil de liberação dos filmes contendo OE de pau rosa, em meio etanólico (50% de água e 50% de álcool etílico, em volume), ao modelo de Korsmeyer-pepas.

Amostra	Parâmetros		
	n	k	R^2
PBAT/OE-PR	0,61 ^a	1.8E-02	0.993
PBAT/2% PR	0,56 ^b	2.4E-02	0.994
PBAT/5% PR	0,56 ^b	2.6E-02	0.991
PBAT/8% PR	0,57 ^b	1.4E-02	0.992
PBAT/2% PR/NEC	0,77 ^c	5.0E-03	0.988
PBAT/5% PR/NEC	0,52 ^d	3.3E-02	0.979
PBAT/8% PR/NEC	0,64 ^e	1.1E-02	0.976

O resultado de liberação dos filmes contendo OE e cápsulas de OE de canela é apresentado na Figura 28.

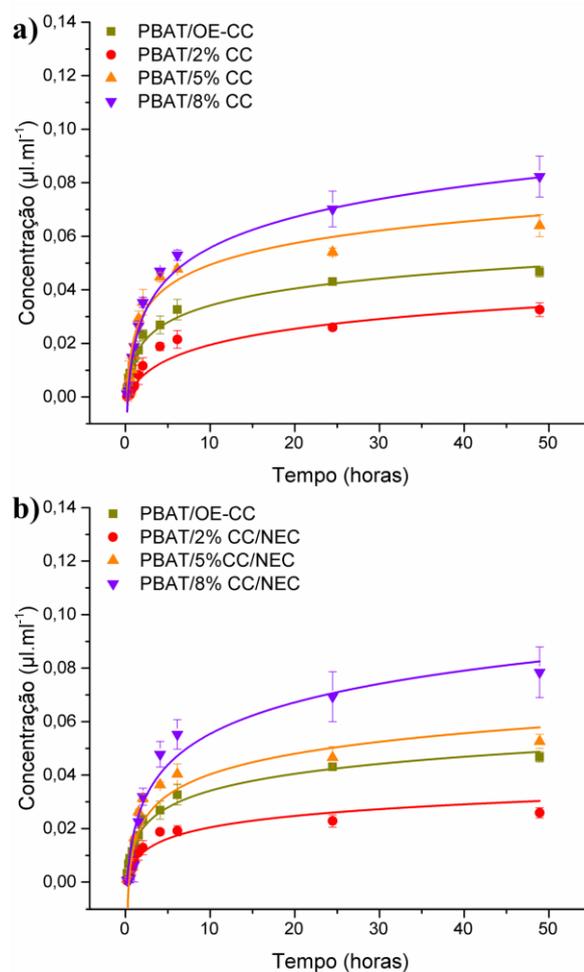


Figura 28 - Curva de liberação dos OE em meio meio etanoico (50% de água e 50% de álcool etílico, em volume) para: a) filmes de OE de canela sem NEC; b) filmes de OE de canela com NEC.

Novamente observa-se um comportamento de liberação que obedece uma tendência logarítmica. Destaca-se que existe uma menor diferença entre o total de OE liberado nos filmes sem e com a presença de NECs, diferente do observado para o sistema contendo OE de pau rosa, sendo que essa diferença pode ser associada aos grupos químicos do principal componente da estrutura química. No caso do OE de pau rosa temos o linalol que é um álcool que pode realizar interações de hidrogênio com os grupos hidroxilas superficiais da celulose. Já para o OE de canela o cinamaldeído apresenta um grupo aldeído com um anel aromático, sendo que este grupo apresenta baixa interação com a estrutura da celulose e promove um maior impedimento estérico para interação com os grupos hidroxilas superficiais da celulose. Dessa forma, a NEC auxilia na retenção, de maneira mais significativa, do OE de pau rosa, e indica que a modificação de grupos superficiais pode ser aplicada em sua estrutura para aumentar a afinidade com a estrutura dos componentes majoritários dos OEs.

Os resultados foram novamente ajustados pelo modelo de Korsmeyer-Peppas, sendo apresentado na Figura 29 .

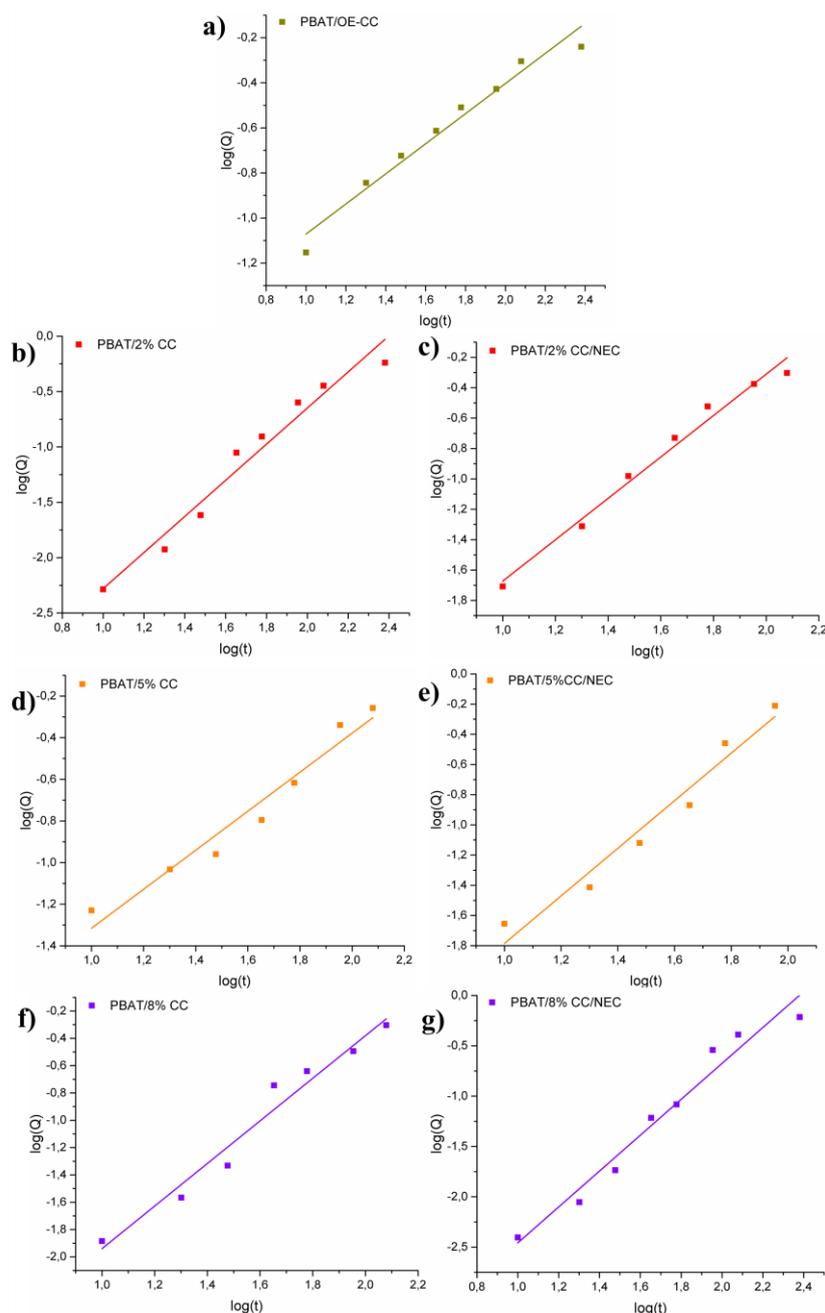


Figura 29 - Ajuste do perfil de liberação dos OE em meio etanólico (50% de água e 50% de álcool etílico, em volume) ao modelo de Korsmeyer-peppas para: a) PBAT/OE-CC, b)PBAT/2% CC, c) PBAT/2% CC/NEC, d)PBAT/5% CC, e) PBAT/5% CC/NEC, f)PBAT/8% CC, g) PBAT/8% CC/NEC.

O ajuste linear segundo o modelo de Korsmeyer-Peppas é apresentado na Tabela 9. É observado que o ajuste é adequado ao sistema, sendo corroborado pelo valor de R^2 apresentado na Tabela 9. Avaliando os termos da equação ajustados, no caso dos filmes contendo cápsulas de canela o valor de n passa a ser superior a 0,89, sendo um indicativo de que o principal mecanismo de

liberação é não-fickiano e está associado a um fenômeno de intumescimento e relaxamento da matriz polimérica (Mohammadi e Moghaddas, 2020; Wu, I. Y. *et al.*, 2019).

Tabela 9. Parâmetros ajustados do perfil de liberação dos filmes contendo OE de canela, em meio etanólico (50% de água e 50% de álcool etílico, em volume), ao modelo de Korsmeyer-Pepas.

Amostra	Parâmetros		
	n	k	R ²
PBAT/OE-CC	0.668 ^a	1.8E-02	0.983
PBAT/2% CC	1.631 ^b	1.2E-04	0.982
PBAT/5% CC	0.938 ^c	5.6E-03	0.978
PBAT/8% CC	1.559 ^d	3.2E-04	0.983
PBAT/2% CC/NEC	1.362 ^e	9.2E-04	0.992
PBAT/5% CC/NEC	1.575 ^d	4.4E-04	0.979
PBAT/8% CC/NEC	1.782 ^f	5.8E-05	0.982

O resultado de liberação demonstra que existe uma diferença do comportamento observado nas cápsulas e nos filmes poliméricos, indicando que o tipo de OE pode influenciar diretamente no mecanismo envolvido durante a liberação, devido às interações promovidas pelos componentes do OE e da estrutura química da cápsula e do filme polimérico.

De modo a corroborar os resultados de liberação, foi realizado o ensaio de migração em meio etanólico durante 10 dias, para mensurar de maneira quantitativa o OE liberado em cada filme durante esse período e o resultado é apresentado na Tabela 10. Pode-se observar que a quantidade OE presente em cada filme é coerente com a porcentagem de cápsulas incorporadas, seguindo uma tendência similar à observada no ensaio de liberação.

Tabela 10. Resultados de migração em meio etanólico, após 10 dias de contato com o solvente, para os filmes contendo cápsulas de OE.

Amostra	Migração (mg.kg ⁻¹)	Amostra	Migração (mg.kg ⁻¹)
PBAT/2% PR	90,4 ± 19,4 ^a	PBAT/2% CC	199,2 ± 7,6 ^f
PBAT/5% PR	194,6 ± 15,2 ^b	PBAT/5% CC	451,3 ± 20,3 ^g
PBAT/8% PR	230,3 ± 24,5 ^d	PBAT/8% CC	669,0 ± 62,5 ^h
PBAT/2% PR/NEC	121,9 ± 8,5 ^{ac}	PBAT/2% CC/NEC	184,2 ± 44,7 ^f
PBAT/5% PR/NEC	162,6 ± 33,9 ^{bc}	PBAT/5% CC/NEC	438,1 ± 33,9 ^g
PBAT/8% PR/NEC	339,2 ± 18,7 ^e	PBAT/8% CC/NEC	688,4 ± 21,6 ^h

Os resultados foram avaliados por análise de variância (ANOVA) e teste Tukey para avaliar as diferenças estatísticas entre os filmes, dentro de um intervalo de confiança de 95%. Os resultados são apresentados na Tabela 10, pela indicação das letras ao lado dos valores de módulos dos filmes. As composições que apresentam a mesma letra indicam similaridade estatística, enquanto os demais sistemas são diferentes estatisticamente, com um valor- $p < 0,05$.

Observou-se uma similaridade na quantidade de OE mensurado pelo ensaio de migração com a concentração de cápsulas incorporadas na estrutura, sendo possível verificar uma influência da presença de NEC na estrutura dos filmes contendo OE de Pau Rosa, indicando possíveis interações que podem auxiliar na retenção do óleo nesse sistema, sendo que esse efeito não foi observado para os filmes contendo OE de Canela.

Com base na taxa de carregamento que as cápsulas apresentaram e utilizando a porcentagem de massa de cápsulas utilizadas durante a produção dos filmes, foi calculada o valor teórico de OE incorporado e a concentração do mesmo no filme, e os resultados são apresentados na Tabela 11. Observa-se que a quantidade de OE incorporado é relativamente pequena, porém a concentração de OE no filme é consideravelmente alta. Além disso, observa-se que os valores são superiores aos obtidos durante o ensaio de migração, sendo um forte indicativo de que durante esse período não foi liberado todo o OE presente nos filmes. Esse resultado se mostra interessante pois sugere longos períodos de liberação do OE da estrutura do filme, podendo ampliar as aplicações dos OEs.

Tabela 11. Cálculo teórico da quantidade de OE e da concentração presente nos filmes desenvolvidos.

Composição	OE incorporado (μl)	Concentração de OE (mg.kg^{-1})	Composição	OE incorporado (μl)	Concentração de OE (mg.kg^{-1})
PBAT /OE-PR	22,37	2896	PBAT/OE-CC	48,23	7617
PBAT/2%PR	5,25	680	PBAT/2%CC	11,32	1788
PBAT/5%PR	13,54	1753	PBAT/5%CC	29,19	4611
PBAT/8%PR	22,37	2896	PBAT/8%CC	48,23	7617
PBAT/2%PR/NEC	5,36	694	PBAT/2%CC/NEC	11,55	1825
PBAT/5%PR/NEC	13,83	1790	PBAT/5%CC/NEC	29,82	4710
PBAT/8%PR/NEC	22,87	2960	PBAT/8%CC/NEC	49,30	7787

Ensaio Microbiológico

De modo a avaliar a eficácia dos filmes desenvolvidos foi realizado o ensaio microbiológico e o resultado após 48 horas de incubação é apresentado na Figura 30.

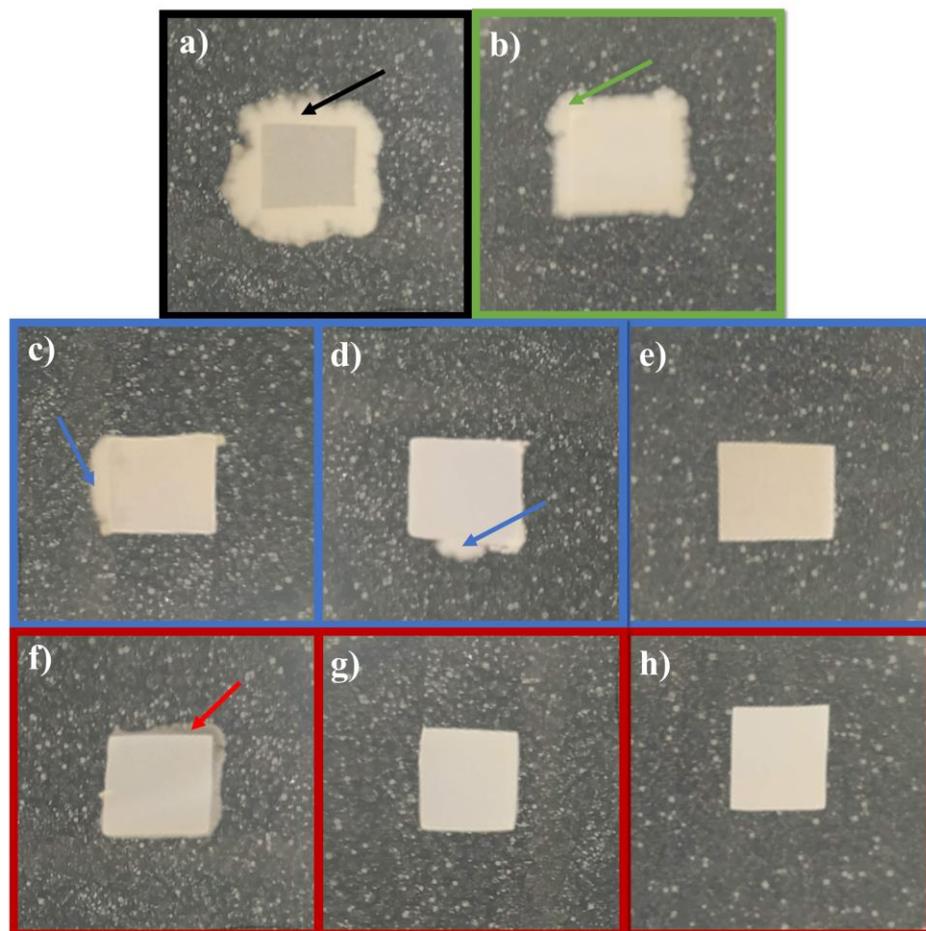


Figura 30 – Resultado do ensaio antimicrobiano dos filmes contendo (a) PBAT, (b) PBAT/NEC, (c) PBAT/NEC/2%PR, (d) PBAT/NEC/5%PR, (e) PBAT/NEC/8%PR, (f) PBAT/NEC/2%CC, (g) PBAT/NEC/5%CC, (h) PBAT/NEC/8%CC, com destaque para regiões de alocação da bactéria no filme polimérico.

Em nenhum dos casos apresentados é possível observar um halo de inibição, porém isso é decorrente do ensaio realizado ser uma adaptação onde ao invés da inoculação ser apenas superficialmente por meio de alça de platina, os microrganismos foram inoculados pelo método *pour plate*, que dispersa os mesmos em todo o meio.

É possível verificar, em especial, para o PBAT e para o filme contendo NEC, que os microrganismos apesar de não apresentarem enzimas específicas para a degradação do filme polimérico, encontram na superfície do mesmo uma região

de ancoragem e, portanto, se aloca nessa região. Esse resultado indica que os filmes sem a presença de cápsula se mostram susceptíveis a presença de bactérias, de modo que o uso direto desse filme em embalagens pode apresentar um risco com a presença destes microrganismos.

Ao analisar o resultado para os filmes contendo cápsulas de pau rosa e canela, observa-se que em baixas concentrações ainda ocorre o alojamento de microrganismos no mesmo, no entanto há uma redução da presença do mesmo. Em destaque, quando o filme apresenta 8% de cápsulas de OE (e 5% para o caso de cápsulas de canela), o filme não demonstrou alojamento de bactérias no mesmo, indicando que apesar de não inibir a presença do mesmo ao redor, ele é capaz de impedir a presença das bactérias no próprio filme, induzindo um efeito bactericida no mesmo. Esse resultado demonstra a eficácia da utilização dos OE e se mostra extremamente interessante por dois motivos: (i) o ensaio é realizado em condições ótimas de crescimento bacteriano; (ii) a concentração inicial de unidade formadoras de colônia é elevada; que não são condições esperadas em armazenamento de alimento e mesmo nessas condições os filmes apresentaram capacidade de impedir o crescimento bacteriano no mesmo.

Kapetanakou e Skandamis demonstraram que a incorporação de OE em matriz polimérica costuma variar entre 0,5 e 10% (Kapetanakou e Skandamis, 2016). Ribeiro-Santos e colaboradores demonstraram que 4% de OE no filme é capaz de inibir um grande número de microorganismos (Ribeiro-Santos, Andrade, Melo, *et al.*, 2017). Pérez-Córdoba e colaboradores utilizaram concentrações de 5% de OE de canela e obtiveram inibição contra *P. aeruginosa* and *L. monocytogenes* (Pérez-Córdoba *et al.*, 2018). No entanto, a adição direta do OE no filme se mostra desvantajosa uma vez que o mesmo pode adquirir um odor acentuado, assim como apresentar uma elevada taxa de difusão que pode impactar o período ativo do filme. Além disso, a proporção de OE adicionada no sistema é superior ao comparado neste trabalho, indicando que o processo de encapsulamento é uma maneira eficaz para proteger e garantir o potencial antimicrobiano do óleo essencial.

Esses resultados indicam que os filmes produzidos apresentam potencial de aplicação no desenvolvimento de embalagens ativas. No entanto, vale

ressaltar que para contato com produtos alimentícios, testes adicionais devem ser realizados de modo a garantir que o mesmo não apresente efeitos adversos. Além disso, destaca-se que inicialmente o filme apresenta atividade antimicrobiana, porém com o passar no tempo e a perda dos óleos essenciais, o mesmo tende a perder essa característica e nesse momento torna-se susceptível à ação de microorganismos que vão promover a sua biodegradação.

6. Conclusões

O presente trabalho apresentou o desenvolvimento de filmes ativos de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) contendo nanoestruturas de celulose (NEC) e óleo essencial (OE) encapsulado.

As NECs foram obtidas a partir de resíduo de eucalipto, sendo realizado previamente um tratamento alcalino para remoção de lignina e hemicelulose, com posterior moagem em moinho de bolas. As caracterizações indicaram que o tratamento foi eficaz para remoção de componentes não celulósicas e a que a moagem permitiu obter um material nanométrico com elevada cristalinidade. Destaca-se que o isolamento por moinho de bolas é um processo sem geração de efluentes tóxicos, o que evidencia o caráter ambientalmente amigável da metodologia aplicada no presente trabalho.

Foram avaliados os OEs de pau rosa e canela cassia utilizando o polisorbato 80 para emulsificação dos óleos e O PBAT como material de parede. Foi observado que a concentração da solução polimérica influencia nas dimensões observadas e que o composto químico presente na estrutura do óleo essencial impacta na estabilidade e carregamento da cápsula. A liberação do OE da cápsula foi ajustada matematicamente ao modelo de Korsmeyer-Peppas e apresentou um comportamento de difusão Fickiano para ambos os sistemas. As cápsulas apresentaram também excelente propriedade antimicrobianas frente a *E. coli*. Esses resultados indicam que as cápsulas de OEs desenvolvidas apresentam grande potencial para aplicação em embalagens ativas.

Os filmes foram desenvolvidos com a incorporação de NEC e cápsulas de OE por meio da técnica de *casting*. Foi observado o reforço nos filmes poliméricos com adição de NECs enquanto os OEs apresentaram um efeito plastificante na estrutura polimérica. Além do efeito na matriz polimérica, a presença de NECs podem auxiliar na retenção do OE na estrutura polimérica, por impor barreiras difusionais a liberação do óleo, ou por apresentar grupos químicos que auxiliam a fixar o OE. Foi observado que a quantidade de OE liberado é coerente com o carregamento de cápsulas, no entanto os filmes não apresentaram a liberação completa, sendo interessante para aplicações com maiores tempos de vida de prateleira. O ensaio microbiológico demonstrou que apesar da *Escherichia coli*

não apresentar enzimas específicas para degradação do filme de PBAT, esta se alojou e cresceu a partir da estrutura do filme, sendo que a presença de NECs não inibiu seu crescimento. No entanto, a incorporação de cápsulas contendo OE demonstraram capacidade de inibição das bactérias no filme, e o aumento da concentração do OEs apresentou melhores propriedades de inibição. Esses resultados indicam que os sistemas estudados apresentam potencial para o desenvolvimento de embalagens ativas com atividade antimicrobiana, aliando o uso de materiais biodegradáveis e agentes ativos naturais.

7. Referências Bibliográficas

ABBASI, R.; BAHETI, V. Preparation of nanocellulose from jute fiber waste. **Journal of Textile Engineering & Fashion Technology**, v. 4, n. 1, p. 102–105, 2018.

ABDELDAIEM, M. H. M.; ALI, H. G. M.; RAMADAN, M. F. Impact of different essential oils on the characteristics of refrigerated carp (*Cyprinus carpio*) fish fingers. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 11, n. 3, p. 1412–1420, 2017.

ABDOLLAHI, M. *et al.* Carboxymethyl cellulose-agar biocomposite film activated with summer savory essential oil as an antimicrobial agent. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, p. 561–568, 2019.

ABDUL KHALIL, H. P. S. *et al.* Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649–665, 2014.

ABDUL KHALIL, H. P. S.; BHAT, A. H.; IREANA YUSRA, A. F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 963–979, 2012.

ACHABY, M. E. *et al.* Industrial Crops & Products Alfa fibers as viable sustainable source for cellulose nanocrystals extraction: Application for improving the tensile properties of biopolymer nanocomposite films. v. 112, p. 499–510, 2018.

AHANGARAN, F.; NAVARCHIAN, A. H.; PICCHIONI, F. Material encapsulation in poly(methyl methacrylate) shell: A review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 41, p. 1–21, 2019.

AJAY, S. M. *et al.* Application of Biodegradable Polymers in Food Packaging Industry: A Comprehensive Review. **Journal of Packaging Technology and Research**, n. 0123456789, 2018.

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 10, p. 1898–1914, 2012.

ALTENHOFEN DA SILVA, M. *et al.* Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid. **Polymer Testing**, v. 30, n. 5, p. 478–484, 2011.

AMOR, G. *et al.* Chemical composition and antimicrobial activity of artemisia herba-alba

and organum majorana essential oils from Morocco. **Molecules**, v. 24, n. 22, 2019.

ANTONIOLI, G. *et al.* Poly(lactic acid) nanocapsules containing lemongrass essential oil for postharvest decay control: In vitro and in vivo evaluation against phytopathogenic fungi. **Food Chemistry**, v. 326, n. May, p. 126997, 2020.

ANUPAMA, G.; KK, D.; AVINASH, M. Essential oils : A novel source for food preservation. v. 8, n. 1, p. 2098–2101, 2019.

ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging. **Trends in Food Science and Technology**, v. 48, p. 51–62, 2016.

BAECKMANN, C. VON *et al.* The influence of crystallization conditions on the macromolecular structure and strength of γ -polypropylene. **Thermochimica Acta**, v. 677, n. March, p. 131–138, 2019.

BAENA-ARISTIZÁBAL, C. M. *et al.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Biodegradable microparticles preparation by double emulsification — Solvent extraction method: A Systematic study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 492, p. 213–229, 2016.

BAHETI, V.; ABBASI, R.; MILITKY, J. Ball milling of jute fibre wastes to prepare nanocellulose. **World Journal of Engineering**, v. 9, n. 1, p. 45–50, 2012.

BAHREINI, E. *et al.* Preparation and nanoencapsulation of l-asparaginase II in chitosan-tripolyphosphate nanoparticles and in vitro release study. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 1–13, 2014.

BAJPAI, V. K. *et al.* Prospects of using nanotechnology for food preservation, safety, and security. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 26, n. 4, p. 1201–1214, 2018.

BARBOSA, R. F. S. *et al.* Isolation and acetylation of cellulose nanostructures with a homogeneous system. **Carbohydrate Polymers**, v. 218, p. 208–217, 2019.

BAULI, C. R. *et al.* Cellulose nanostructures from wood waste with low input consumption. **Journal of Cleaner Production**, v. 211, p. 408–416, 2019.

BENJEMAA, M. *et al.* Nanoencapsulation of Thymus capitatus essential oil: Formulation process, physical stability characterization and antibacterial efficiency monitoring. **Industrial Crops and Products**, v. 113, n. July 2017, p. 414–421, 2018.

BHARDWAJ, A.; ALAM, T.; TALWAR, N. Recent advances in active packaging of agri-

food products : a review. **Journal of Postharvest Technology**, v. 07, n. 1, p. 33–62, 2019.

BOI, S. *et al.* Encapsulated functionalized stereocomplex PLA particles: An effective system to support mucolytic enzymes. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 179, n. December 2018, p. 190–198, 2019.

BORGES, R. S. *et al.* Rosmarinus officinalis essential oil: A review of its phytochemistry, anti-inflammatory activity, and mechanisms of action involved. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 229, n. October 2018, p. 29–45, 2019.

BOURA-THEODORIDOU, O. *et al.* Performance of ZnO/chitosan nanocomposite films for antimicrobial packaging applications as a function of NaOH treatment and glycerol/PVOH blending. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 23, n. May 2019, p. 100456, 2020.

BOVI, G. G.; MAHAJAN, P. V. **Regulation of Humidity in Fresh Produce Packaging**. [s.l.] Elsevier, 2017.

BRNAWI, W. I. *et al.* Antimicrobial activity of leaf and bark cinnamon essential oils against *Listeria monocytogenes* and *Salmonella typhimurium* in broth system and on celery. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 43, n. 3, p. 1–8, 2019.

BROCHOT, A. *et al.* Antibacterial, antifungal, and antiviral effects of three essential oil blends. **MicrobiologyOpen**, v. 6, n. 4, p. 1–6, 2017.

CAMPÊLO, M. C. S.; MEDEIROS, J. M. S.; SILVA, J. B. A. Natural products in food preservation. **International Food Research Journal**, v. 26, n. 1, p. 41–46, 2019.

CASTILLO, L. F.; HERNÁNDEZ, S. I.; COMPAÑ, V. Obtaining the Tortuosity Factor as a Function of Crystallinity in Polyethylene Membranes. *In*: **Membranes**. Cham: Springer International Publishing, 2017. p. 77–86.

CASTRO, D. O. DE *et al.* Surface grafting of cellulose nanocrystals with natural antimicrobial rosin mixture using a green process. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 1–8, 2016.

CELINA, M. C.; QUINTANA, A. Oxygen diffusivity and permeation through polymers at elevated temperature. **Polymer**, v. 150, p. 326–342, 2018.

CHATTERJEE, D.; BHATTACHARJEE, P. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Eugenol from Clove Buds: Process Optimization and Packed Bed Characterization. **Food and Bioprocess Technology**, v. 6, n. 10, p. 2587–2599, 2013.

CHELLARAM, C. *et al.* Significance of Nanotechnology in Food Industry. **APCBEE Procedia**, v. 8, n. Caas 2013, p. 109–113, 2014.

CHEN, J. *et al.* Metabolomics analysis to evaluate the antibacterial activity of the essential oil from the leaves of *Cinnamomum camphora* (Linn.) Presl. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 253, n. February, p. 112652, 2020.

CHEN, Y. W. *et al.* Production of new cellulose nanomaterial from red algae marine biomass *Gelidium elegans*. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 1210–1219, 2016.

CHERPINSKI, A. *et al.* Preparation and evaluation of oxygen scavenging nanocomposite films incorporating cellulose nanocrystals and Pd nanoparticles in poly(ethylene-co-vinyl alcohol). **Cellulose**, v. 26, n. 12, p. 7237–7251, 2019.

CHOUHAN, S.; SHARMA, K.; GULERIA, S. Antimicrobial Activity of Some Essential Oils—Present Status and Future Perspectives. **Medicines**, v. 4, n. 3, p. 58, 8 ago. 2017.

CHUESIANG, P. *et al.* Antimicrobial activity and chemical stability of cinnamon oil in oil-in-water nanoemulsions fabricated using the phase inversion temperature method. **Lwt**, v. 110, n. January, p. 190–196, 2019.

CORRALES, M.; FERNÁNDEZ, A.; HAN, J. H. Antimicrobial Packaging Systems. **Innovations in Food Packaging: Second Edition**, p. 133–170, 2013.

COSTA CORREIA, V. DA *et al.* Macro, micro and nano scale bamboo fiber as a potential reinforcement for composites. **Key Engineering Materials**, v. 668, p. 11–16, 2016.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. [s.l.] São Paulo: Blucher, 2011.

DAMASCENO, E. I. T. *et al.* Antioxidant capacity and larvicidal activity of essential oil and extracts from *Lippia grandis*. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 21, n. 1, p. 78–85, 2011.

DEY, A.; NEOGI, S. Oxygen scavengers for food packaging applications: A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 90, n. April, p. 26–34, 2019.

DINI, I. **Use of essential oils in food packaging**. [s.l.] Elsevier Inc., 2016.

DITZEL, F. I. *et al.* Nanocrystalline cellulose extracted from pine wood and corncob. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1577–1585, 2017.

DUARTE, A. *et al.* Antioxidant properties of coriander essential oil and linalool and their potential to control *Campylobacter* spp. **Food Control**, v. 61, p. 115–122, 2016.

DUFRESNE, A. Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 29, p. 1–8, 2017.

DUSANKOVA, M.; PUMMEROVA, M.; SEDLARIK, V. Microspheres of essential oil in polylactic acid and poly(methyl methacrylate) matrices and their blends. **Journal of Microencapsulation**, v. 36, n. 3, p. 305–316, 2019.

ERIKSEN, M. *et al.* Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. **PLoS ONE**, v. 9, n. 12, p. 1–15, 2014.

ESMAEILI, A.; ASGARI, A. In vitro release and biological activities of Carum copticum essential oil (CEO) loaded chitosan nanoparticles. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 81, p. 283–290, 2015.

ESMAEILI, H. *et al.* Incorporation of nanoencapsulated garlic essential oil into edible films: A novel approach for extending shelf life of vacuum-packed sausages. **Meat Science**, v. 166, n. March, p. 108135, 2020.

ESPINO-PÉREZ, E. *et al.* Influence of chemical surface modification of cellulose nanowhiskers on thermal, mechanical, and barrier properties of poly(lactide) based bionanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 10, p. 3144–3154, 2013.

ESPITIA, P. J. P.; OTONI, C. G. Nanotechnology and Edible Films for Food Packaging Applications. **Bio-based Materials for Food Packaging**, p. 125–145, 2018.

EUROPEAN COMMISSION. Commission Regulation (EU) N° 10/2011. **of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. Official Journal of the European Union**, n. L 12, p. 1–89, 2011.

EVANGELHO, J. A. DO *et al.* Antibacterial activity, optical, mechanical, and barrier properties of corn starch films containing orange essential oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 222, n. June, p. 114981, 2019.

FANG, Z. *et al.* Active and intelligent packaging in meat industry. **Trends in Food Science and Technology**, v. 61, n. 2, p. 60–71, 2017.

FARRAG, Y. *et al.* Preparation and characterization of nano and micro particles of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) via emulsification / solvent evaporation and nanoprecipitation techniques. 2018.

FENG, K. *et al.* Enhancement of the antimicrobial activity of cinnamon essential oil-loaded electrospun nanofilm by the incorporation of lysozyme. **RSC Advances**, v. 7, n. 3, p. 1572–1580, 2017.

FERREIRA, F. V. *et al.* An overview on properties and applications of poly(butylene adipate-co-terephthalate)–PBAT based composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 59, n. s2, p. E7–E15, 2019.

FLAUZINO NETO, W. P. *et al.* Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 1, p. 480–488, 2013.

FOLLAIN, N. *et al.* Water transport properties of bio-nanocomposites reinforced by *Luffa cylindrica* cellulose nanocrystals. **Journal of Membrane Science**, v. 427, p. 218–229, 2013.

GAIKWAD, K. K.; SINGH, S.; AJJI, A. Moisture absorbers for food packaging applications. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 2, p. 609–628, 2019.

GAIKWAD, K. K.; SINGH, S.; NEGI, Y. S. Ethylene scavengers for active packaging of fresh food produce. **Environmental Chemistry Letters**, n. 0123456789, 2019.

GAITZSCH, J.; HUANG, X.; VOIT, B. Engineering Functional Polymer Capsules toward Smart Nanoreactors. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 3, p. 1053–1093, 2016.

GALLOCCCHIO, F.; BELLUCO, S.; RICCI, A. Nanotechnology and Food: Brief Overview of the Current Scenario. **Procedia Food Science**, v. 5, p. 85–88, 2015.

GAO, Z. *et al.* Anti-listeria Activities of Linalool and Its Mechanism Revealed by Comparative Transcriptome Analysis. **Frontiers in Microbiology**, v. 10, n. December, 2019.

GHASEMZADEH, G. *et al.* Applications of nanomaterials in water treatment and environmental remediation. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 8, n. 4, p. 471–482, 2014.

GOUEL, C.; GUIMBARD, H. Nutrition transition and the structure of global food demand. **American Journal of Agricultural Economics**, v. 101, n. 2, p. 383–403, 2019.

GRABAREK, A. D. *et al.* What Makes Polysorbate Functional? Impact of Polysorbate 80 Grade and Quality on IgG Stability During Mechanical Stress. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 109, n. 1, p. 871–880, 2020.

HABIBI, Y. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 5, p. 1519–1542, 2014.

HAGHIGHI-MANESH, S.; AZIZI, M. H. Active packaging systems with emphasis on its

applications in dairy products. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 5, 2017.

HAMAD, A. F. *et al.* The intertwine of nanotechnology with the food industry. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 25, n. 1, p. 27–30, 2018.

HANIF, M. A. *et al.* Essential Oils. *In*: [s.l: s.n.]. .

HASHEMINYA, S. M. *et al.* Development and characterization of biocomposite films made from kefiran, carboxymethyl cellulose and Satureja Khuzestanica essential oil. **Food Chemistry**, v. 289, n. November 2018, p. 443–452, 2019.

HAZRA, A. *et al.* Characterization of some essential oils and their key components. Thermoanalytical techniques. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, n. 1, p. 317–330, 2004.

HERMAN, ANNA; TAMBOR, K.; HERMAN, ANDRZEJ. Linalool Affects the Antimicrobial Efficacy of Essential Oils. **Current Microbiology**, v. 72, n. 2, p. 165–172, 2016.

HOSSEINI, S. F. *et al.* Two-step method for encapsulation of oregano essential oil in chitosan nanoparticles: Preparation, characterization and in vitro release study. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 1, p. 50–56, 2013.

HU, J. *et al.* Preparation and properties of cinnamon-thyme-ginger composite essential oil nanocapsules. **Industrial Crops and Products**, v. 122, n. October 2017, p. 85–92, 2018.

HYLDGAARD, M.; MYGIND, T.; MEYER, R. L. Essential oils in food preservation: Mode of action, synergies, and interactions with food matrix components. **Frontiers in Microbiology**, v. 3, n. JAN, p. 1–24, 2012.

ILYAS, R. A. *et al.* Effect of delignification on the physical, thermal, chemical, and structural properties of sugar palm fibre. **BioResources**, v. 12, n. 4, p. 8734–8754, 2017.

ILYAS, R. A.; SAPUAN, S. M.; ISHAK, M. R. Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from sugar palm fibres (*Arenga Pinnata*). **Carbohydrate Polymers**, v. 181, n. November 2017, p. 1038–1051, 2018.

IMBROGNO, A. *et al.* Polycaprolactone multicore-matrix particle for the simultaneous encapsulation of hydrophilic and hydrophobic compounds produced by membrane emulsification and solvent diffusion processes. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 135, p. 116–125, 2015.

INTORASOOT, A. *et al.* Bactericidal activity of herbal volatile oil extracts against multidrug-resistant acinetobacter baumannii. **Journal of Intercultural**

Ethnopharmacology, v. 6, n. 2, p. 218–222, 2017.

IRFAN, S. A. *et al.* A review of mathematical modeling and simulation of controlled-release fertilizers. **Journal of Controlled Release**, v. 271, p. 45–54, 2018.

ISHIZUKA, F. *et al.* Polymeric Nanocapsules for Enzyme Stabilization in Organic Solvents. **Macromolecules**, v. 51, n. 2, p. 438–446, 2018.

JABIR, M. S.; TAHA, A. A.; SAHIB, U. I. Linalool loaded on glutathione-modified gold nanoparticles: a drug delivery system for a successful antimicrobial therapy. **Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology**, v. 46, n. sup2, p. 345–355, 2018.

JAMBECK, J. R. *et al.* Plastic waste inputs from land into the ocean. **Science**, v. 347, n. 6223, p. 768–771, 2015.

JANJARASSKUL, T. *et al.* Shelf life extension of sponge cake by active packaging as an alternative to direct addition of chemical preservatives. **LWT - Food Science and Technology**, v. 72, p. 166–174, 2016.

JASMANI, L.; ADNAN, S. Preparation and characterization of nanocrystalline cellulose from Acacia mangium and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**, v. 161, p. 166–171, 2017.

JIANG, F.; HSIEH, Y. LO. Cellulose nanocrystal isolation from tomato peels and assembled nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 60–68, 2015.

JOYE, I. J.; MCCLEMENTS, D. J. Current Opinion in Colloid & Interface Science Biopolymer-based nanoparticles and microparticles : Fabrication , characterization , and application. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 19, n. 5, p. 417–427, 2014.

JULIE CHANDRA, C. S.; GEORGE, N.; NARAYANANKUTTY, S. K. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from arecanut husk fibre. **Carbohydrate Polymers**, v. 142, p. 158–166, 2016.

KAKRAN, M. *et al.* Fabrication of quercetin nanoparticles by anti-solvent precipitation method for enhanced dissolution. **Powder Technology**, v. 223, p. 59–64, 2012.

KALLEL, F. *et al.* Isolation and structural characterization of cellulose nanocrystals extracted from garlic straw residues. **Industrial Crops and Products**, v. 87, p. 287–296, 2016.

KAPETANAKOU, A. E.; SKANDAMIS, P. N. Applications of active packaging for

increasing microbial stability in foods: Natural volatile antimicrobial compounds. **Current Opinion in Food Science**, v. 12, p. 1–12, 2016.

KAUSAR, A. Review of fundamentals and applications of polyester nanocomposites filled with carbonaceous nanofillers. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, v. 35, n. 1, p. 22–44, 2019.

KIAN, L. K. *et al.* Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from roselle-derived microcrystalline cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 54–63, 2018.

KIJCHAVENGKUL, T. *et al.* Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 12, p. 2641–2647, 2010.

KING, T.; OSMOND-MCLEOD, M. J.; DUFFY, L. L. Nanotechnology in the food sector and potential applications for the poultry industry. **Trends in Food Science and Technology**, v. 72, n. November 2017, p. 62–73, 2018.

KOS, T. *et al.* Fast preparation of nanocrystalline cellulose by microwave-assisted hydrolysis. **Cellulose**, v. 21, n. 4, p. 2579–2585, 2014.

KRSTONOŠIĆ, V.; MILANOVIĆ, M.; DOKIĆ, L. Food Hydrocolloids Application of different techniques in the determination of xanthan gum- SDS and xanthan gum-Tween 80 interaction. **Food Hydrocolloids**, v. 87, n. April 2018, p. 108–118, 2019.

KUMAR, S.; KUMARI, R.; MISHRA, S. Pharmacological properties and their medicinal uses of Cinnamomum: a review. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 71, n. 12, p. 1735–1761, 2019.

KUNAVER, M.; ANŽLOVAR, A.; ŽAGAR, E. The fast and effective isolation of nanocellulose from selected cellulosic feedstocks. **Carbohydrate Polymers**, v. 148, p. 251–258, 2016.

KWAN, A.; DAVIDOV-PARDO, G. Controlled release of flavor oil nanoemulsions encapsulated in filled soluble hydrogels. **Food Chemistry**, v. 250, n. December 2017, p. 46–53, 2018.

LAM, E. *et al.* Applications of functionalized and nanoparticle-modified nanocrystalline cellulose. **Trends in Biotechnology**, v. 30, n. 5, p. 283–290, 2012.

LARA, C. S. *et al.* Linalool enantiomeric distribution in rosewood-reminiscent populations in Central Amazon. **Journal of Essential Oil Research**, v. 30, n. 6, p. 464–469, 2018.

- LAW, K. L. *Plastics in the Marine Environment*. n. August, p. 1–25, 2016.
- LEE, B. M. *et al.* Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from different precursor materials. **Fibers and Polymers**, v. 18, n. 2, p. 272–277, 2017.
- LI, X. *et al.* Effect of surface property of halloysite on the crystallization behavior of PBAT. **Applied Clay Science**, v. 157, n. December 2017, p. 218–226, 2018.
- LIU, C. *et al.* Properties of nanocellulose isolated from corncob residue using sulfuric acid, formic acid, oxidative and mechanical methods. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 716–724, 2016.
- LIU, W. *et al.* Systematic synthesis of polyimide@inorganics core-shell microspheres via ion-exchange and interfacial reaction. **Materials Letters**, v. 177, p. 30–33, ago. 2016.
- LLOYD, K.; MIROSA, M.; BIRCH, J. **Active and Intelligent Packaging**. [s.l.] Elsevier, 2019. v. 3
- LOZANO, M. V. *et al.* Highly efficient system to deliver taxanes into tumor cells: Docetaxel-loaded chitosan oligomer colloidal carriers. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 8, p. 2186–2193, 2008.
- LU, H. *et al.* Morphological, crystalline, thermal and physicochemical properties of cellulose nanocrystals obtained from sweet potato residue. **Food Research International**, v. 50, n. 1, p. 121–128, 2013.
- LUAN, Q. *et al.* Cellulose-Based Composite Macrogels from Cellulose Fiber and Cellulose Nanofiber as Intestine Delivery Vehicles for Probiotics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 1, p. 339–345, 2018.
- MABROUK, A. BEN *et al.* Synthesis and characterization of cellulose whiskers/polymer nanocomposite dispersion by mini-emulsion polymerization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, n. 1, p. 129–136, 2011.
- MADERUELO, C.; ZARZUELO, A.; LANA O, J. M. Critical factors in the release of drugs from sustained release hydrophilic matrices. **Journal of Controlled Release**, v. 154, n. 1, p. 2–19, 2011.
- MAES, C.; BOUQUILLON, S.; FAUCONNIER, M. L. Encapsulation of essential oils for the development of biosourced pesticides with controlled release: A review. **Molecules**, v. 24, n. 14, p. 1–15, 2019.
- MAISANABA, S. *et al.* New advances in active packaging incorporated with essential oils

or their main components for food preservation. **Food Reviews International**, v. 33, n. 5, p. 447–515, 2017.

MAJID, I. *et al.* Novel food packaging technologies: Innovations and future prospective. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 17, n. 4, p. 454–462, 2018.

MARIANO, M. *et al.* Impact of cellulose nanocrystal aspect ratio on crystallization and reinforcement of poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 54, n. 22, p. 2284–2297, 2016.

MARIANO, M.; KISSI, N. EL; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 52, n. 12, p. 791–806, 2014.

MARINHO, V. A. D. *et al.* Degradation and recovery in poly(butylene adipate-co-terephthalate)/ thermoplastic starch blends. **Polymer Testing**, v. 58, p. 166–172, 2017.

MARIOD, A. A. **Effect of essential oils on organoleptic (smell, taste, and texture) properties of food**. [s.l.] Elsevier Inc., 2016.

MARQUES, M. F. V. *et al.* Thermal and Mechanical Properties of Sustainable Composites Reinforced with Natural Fibers. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, n. 2, p. 251–260, 2015.

MARTINS, E. *et al.* Oil encapsulation techniques using alginate as encapsulating agent: applications and drawbacks. **Journal of Microencapsulation**, v. 34, n. 8, p. 754–771, 2017.

MATAN, N. *et al.* Antimicrobial activity of cinnamon and clove oils under modified atmosphere conditions. **International Journal of Food Microbiology**, v. 107, n. 2, p. 180–185, 2006.

MATOS, M. DE *et al.* Use of Biogenic Silica in Porous Alginate Matrices for Sustainable Fertilization with Tailored Nutrient Delivery. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2716–2723, 2018.

MATOS, S. P. DE; LUCCA, L. G.; KOESTER, L. S. Essential oils in nanostructured systems: Challenges in preparation and analytical methods. **Talanta**, v. 195, n. July 2018, p. 204–214, abr. 2019.

MEDINA-JARAMILLO, C. *et al.* Active and smart biodegradable packaging based on starch and natural extracts. **Carbohydrate Polymers**, v. 176, n. May, p. 187–194, 2017.

MERGEL, O. *et al.* Influence of Polymer Architecture on the Electrochemical Deposition of Polyelectrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 232, p. 98–105, 2017.

MILIÁN, Y. E. *et al.* A review on encapsulation techniques for inorganic phase change materials and the influence on their thermophysical properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, n. June 2016, p. 983–999, 2017.

MISHRA, D. *et al.* Retention of antibacterial and antioxidant properties of lemongrass oil loaded on cellulose nanofibre-poly ethylene glycol composite. **Industrial Crops and Products**, v. 114, n. December 2017, p. 68–80, 2018.

MISHRA, M. *et al.* Prospects, challenges and need for regulation of nanotechnology with special reference to India. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 171, n. September 2018, p. 677–682, 2019.

MISHRA, R. K.; SABU, A.; TIWARI, S. K. Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: Status and prospect. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 949–978, 2018.

MISSOUM, K.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Nanofibrillated cellulose surface modification: A review. **Materials**, v. 6, n. 5, p. 1745–1766, 2013.

MOHAIYIDDIN, M. S. *et al.* Characterization of nanocellulose recovery from *Elaeis guineensis* frond for sustainable development. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 18, n. 8, p. 2503–2512, 2016.

MOHAMMADI, A.; MOGHADDAS, J. Mesoporous starch aerogels production as drug delivery matrices: synthesis optimization, ibuprofen loading, and release property. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 44, n. 3, p. 614–633, 2020.

MOHAN, C. O. *et al.* Effect of Vacuum and Active Packaging on the Biochemical and Microbial Quality of Indian Oil Sardine (*Sardinella longiceps*) During Iced Storage. **Journal of Packaging Technology and Research**, v. 3, n. 1, p. 43–55, 2019.

MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Biodegradable Nanocomposites of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and Organically Modified Layered Silicates. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20, n. 1, p. 195–207, 2012.

MOLAVI, F.; BARZEGAR-JALALI, M.; HAMISHEHKAR, H. Polyester based polymeric nano and microparticles for pharmaceutical purposes: A review on formulation approaches. **Journal of Controlled Release**, v. 320, n. October 2019, p. 265–282, 2020.

MOON, R. J. *et al.* Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941, 2011.

MORELLI, C. L. *et al.* Natural copaiba oil as antibacterial agent for bio-based active packaging. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 134–141, 2015.

MORELLI, C. L.; BELGACEM, M. N.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S.; *et al.* Supramolecular aromatic interactions to enhance biodegradable film properties through incorporation of functionalized cellulose nanocrystals. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 83, p. 80–88, 2016.

MORELLI, C. L.; BELGACEM, M. N.; BRANCIFORTI, M. C.; C. B. SALON, M.; *et al.* Nanocomposites of PBAT and cellulose nanocrystals modified by in situ polymerization and melt extrusion. **Polymer Engineering & Science**, v. 56, n. 12, p. 1339–1348, dez. 2016.

MORONE, P. *et al.* Food waste: Challenges and opportunities for enhancing the emerging bio-economy. **Journal of Cleaner Production**, v. 221, p. 10–16, 2019.

MORSY, N. F. S. Chemical Structure, Quality Indices and Bioactivity of Essential Oil Constituents. **Active Ingredients from Aromatic and Medicinal Plants**, 2017.

MOSTAFA, A. A. *et al.* Antimicrobial activity of some plant extracts against bacterial strains causing food poisoning diseases. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 25, n. 2, p. 361–366, 2018.

MUKHERJEE, T. *et al.* Dispersion study of nanofibrillated cellulose based poly(butylene adipate-co-terephthalate) composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, n. 1, p. 537–542, 2014.

MUNHUWEYI, K. *et al.* Physical and antifungal properties of β -cyclodextrin microcapsules and nanofibre films containing cinnamon and oregano essential oils. **LWT - Food Science and Technology**, v. 87, p. 413–422, 2018.

NADUPARAMBATH, S. *et al.* Isolation and characterisation of cellulose nanocrystals from sago seed shells. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, n. April 2017, p. 13–20, 2018.

NETO, A. M. J. C. *et al.* R-(-)linalool UV spectroscopy: The experimental and theoretical study. **Journal of Computational and Theoretical Nanoscience**, v. 7, n. 2, p. 414–417, 2010.

NOBREGA, M. M. *et al.* Biodegradable Starch-Based Films Containing Saturated Fatty Acids: Thermal, Infrared And Raman Spectroscopic Characterization. **Polimeros-Ciencia**

E Tecnologia, v. 22, n. 5, p. 475–480, 2012.

NORTHCUTT, L. A. *et al.* Effect of processing conditions on crystallization kinetics during materials extrusion additive manufacturing. **Polymer (United Kingdom)**, v. 154, n. June, p. 182–187, 2018.

NOSHIRVANI, N. *et al.* Cinnamon and ginger essential oils to improve antifungal, physical and mechanical properties of chitosan-carboxymethyl cellulose films. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 36–45, 2017.

NURUDDIN, M. *et al.* A novel approach for extracting cellulose nanofibers from lignocellulosic biomass by ball milling combined with chemical treatment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 9, p. 1–10, 2016.

OSANLOO, M.; ARISH, J.; SERESHTI, H. Developed methods for the preparation of electrospun nanofibers containing plant-derived oil or essential oil: a systematic review. **Polymer Bulletin**, n. 0123456789, 2019.

OSONG, S. H.; NORGRÉN, S.; ENGSTRAND, P. Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review. **Cellulose**, v. 23, n. 1, p. 93–123, 2016.

PARK, S. N. *et al.* Antimicrobial effect of linalool and α -terpineol against periodontopathic and cariogenic bacteria. **Anaerobe**, v. 18, n. 3, p. 369–372, 2012.

PATHANIA, R. *et al.* Essential oil nanoemulsions and their antimicrobial and food applications. **Current Research in Nutrition and Food Science**, v. 6, n. 3, p. 626–643, 2018.

PEREIRA, I. *et al.* Linalool bioactive properties and potential applicability in drug delivery systems. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 171, n. August, p. 566–578, 2018.

PEREIRA, L. A. S. *et al.* Antimicrobial zein coatings plasticized with garlic and thyme essential oils. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 22, p. 1–14, 2019.

PÉREZ-CÓRDOBA, L. J. *et al.* Physico-chemical, antimicrobial and antioxidant properties of gelatin-chitosan based films loaded with nanoemulsions encapsulating active compounds. **Food Hydrocolloids**, v. 79, p. 544–559, 2018.

PHANTHONG, P. *et al.* Effect of ball milling on the production of nanocellulose using mild acid hydrolysis method. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 60, p. 617–622, 2016.

PIMENTEL, R. B. Q. *et al.* Variability and antifungal activity of volatile compounds from *Aniba rosaeodora* Ducke, harvested from Central Amazonia in two different seasons. **Industrial Crops and Products**, v. 123, n. June, p. 1–9, 2018.

PINHEIRO, I. F. *et al.* Mechanical, rheological and degradation properties of PBAT nanocomposites reinforced by functionalized cellulose nanocrystals. **European Polymer Journal**, v. 97, p. 356–365, 2017.

POPESCU, C. M. *et al.* Spectral characterization of eucalyptus wood. **Applied Spectroscopy**, v. 61, n. 11, p. 1168–1177, 2007.

POVERENOV, E.; GRANIT, R.; GABAI, S. Encapsulation and controlled release of antifungal propionic acid utilizing biodegradable active films based on natural polymers. **European Food Research and Technology**, v. 237, n. 1, p. 19–26, 2013.

QUESADA, J. *et al.* Antimicrobial Active Packaging including Chitosan Films with *Thymus vulgaris* L. Essential Oil for Ready-to-Eat Meat. **Foods**, v. 5, n. 3, p. 57, 2016.

RAHIMI, S. K. *et al.* Structure and Biocompatibility of Bioabsorbable Nanocomposites of Aliphatic-Aromatic Copolyester and Cellulose Nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 18, n. 7, p. 2179–2194, 2017.

RAMASAMY, M.; LEE, J. H.; LEE, J. Direct one-pot synthesis of cinnamaldehyde immobilized on gold nanoparticles and their antibiofilm properties. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 160, p. 639–648, 2017.

RAO, J.; CHEN, B.; MCCLEMENTS, D. J. Improving the Efficacy of Essential Oils as Antimicrobials in Foods: Mechanisms of Action. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 10, n. 1, p. 365–387, 2019.

RAO, J. P.; GECKELER, K. E. Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 7, p. 887–913, 2011.

RAY, S. *et al.* Polysorbate 80 coated crosslinked chitosan nanoparticles of ropinirole hydrochloride for brain targeting. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 48, n. August, p. 21–29, 2018.

RAZZAGHI, S. E. *et al.* Operational efficiencies of six microwave based extraction methods for orange peel oil. **Journal of Food Engineering**, v. 241, n. July 2018, p. 26–32, 2019.

RIBEIRO-SANTOS, R.; ANDRADE, M.; MELO, N. R. DE; *et al.* Biological activities and

major components determination in essential oils intended for a biodegradable food packaging. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 201–210, 2017.

RIBEIRO-SANTOS, R.; ANDRADE, M.; MELO, N. R. DE; *et al.* Use of essential oils in active food packaging: Recent advances and future trends. **Trends in Food Science and Technology**, v. 61, p. 132–140, 2017.

RIBEIRO-SANTOS, R. *et al.* Essential Oils for Food Application: Natural Substances with Established Biological Activities. **Food and Bioprocess Technology**, v. 11, n. 1, p. 43–71, 2018.

RIBEIRO-SANTOS, R.; ANDRADE, M.; SANCHES-SILVA, A. Application of encapsulated essential oils as antimicrobial agents in food packaging. **Current Opinion in Food Science**, v. 14, p. 78–84, 2017.

ROBERTSON, G. L. **Definitions, Functions, Attributes and Environments of Food Packaging**. [s.l.] Elsevier, 2018.

ROBLES, E. *et al.* Production of cellulose nanoentities from blue agave waste treated with environmentally friendly processes. **Carbohydrate Polymers**, v. Submitted, 2018.

ROOHI *et al.* Biodegradable Smart Biopolymers for Food Packaging: Sustainable Approach Toward Green Environment. **Bio-based Materials for Food Packaging**, p. 197–216, 2018.

SAADATMAND, M. M. *et al.* Patterning the Surface Roughness of a Nano Fibrous Scaffold Fortransdermal Drug Release. **International Journal of Nano Dimension**, v. 10, n. 1, p. 78–88, 2018.

____. Patterning the surface roughness of a nano fibrous scaffold for transdermal drug release. v. 10, n. 1, p. 78–88, 2019.

SAIFULLAH, M. *et al.* Micro and nano encapsulation, retention and controlled release of flavor and aroma compounds: A critical review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 86, n. December 2017, p. 230–251, 2019.

SAKKAS, H.; PAPADOPOULOU, C. Antimicrobial activity of basil, oregano, and thyme essential oils. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 27, n. 3, p. 429–438, 2017.

SANTANA, J. S. *et al.* Morphological, barrier, and mechanical properties of cassava starch films reinforced with cellulose and starch nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 4, p. 1–10, 2019.

SANTOS, J. D. C. *et al.* Chemical composition and antimicrobial activity of *Satureja montana* byproducts essential oils. **Industrial Crops and Products**, v. 137, n. May, p. 541–548, 2019.

SANTOS, P. P. DOS *et al.* Biodegradable polymers as wall materials to the synthesis of bioactive compound nanocapsules. **Trends in Food Science and Technology**, v. 53, p. 23–33, 2016.

SCHAEFER, D.; CHEUNG, W. M. Smart Packaging: Opportunities and Challenges. **Procedia CIRP**, v. 72, p. 1022–1027, 2018.

SCHMIDT, B. V. K. J. *et al.* Lignin-based polymeric surfactants for emulsion polymerization. **Polymer**, v. 112, p. 418–426, 2017.

SEGAL, L. *et al.* An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.

SERAY, M.; SKENDER, A.; HADJ-HAMOU, A. S. Kinetics and mechanisms of Zn²⁺ release from antimicrobial food packaging based on poly (butylene adipate-co-terephthalate) and zinc oxide nanoparticles. **Polymer Bulletin**, n. 0123456789, 2020.

SHARMA, P. *et al.* FORMULATION AND EVALUATION OF NANOPARTICLES. **World Journal of Pharmaceutical Research**, v. 7, n. 1, p. 785–798, 2018.

SHEN, Z.; KAMDEM, D. P. Antimicrobial activity of sugar beet lignocellulose films containing tung oil and cedarwood essential oil. **Cellulose**, v. 22, n. 4, p. 2703–2715, 2015.

SHETTA, A.; KEGERE, J.; MAMDOUH, W. Comparative study of encapsulated peppermint and green tea essential oils in chitosan nanoparticles: Encapsulation, thermal stability, in-vitro release, antioxidant and antibacterial activities. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, p. 731–742, 2019.

SIBAJA, B. *et al.* Preparation of alginate-chitosan fibers with potential biomedical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 598–608, 2015.

SILVA, C. G.; KANO, F. S.; ROSA, D. S. Thermal stability of the PBAT biofilms with cellulose nanostructures/essential oils for active packaging. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 138, n. 4, p. 2375–2386, 2019.

SILVA, F. *et al.* Encapsulation of coriander essential oil in cyclodextrin nanosponges: A new strategy to promote its use in controlled-release active packaging. **Innovative Food**

Science and Emerging Technologies, v. 56, n. May, p. 102177, 2019.

SILVA, I. P.; ANDRADE, C. J.; NEVES, E. NCAPSULAMENTO DE ÓLEO DE BURITI PARA PRODUÇÃO DE ALIMENTOS FUNCIONAIS. v. 2, n. 3, p. 18–27, 2012.

SINGH, S. *et al.* Antimicrobial seafood packaging: a review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 53, n. 6, p. 2505–2518, 2016.

SISTI, L. *et al.* Evaluation of the retting process as a pre-treatment of vegetable fibers for the preparation of high-performance polymer biocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 81, p. 56–65, 2016.

SOFLA, M. R. K. *et al.* A comparison of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibres extracted from bagasse using acid and ball milling methods. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 7, n. 3, 2016.

SOTELO-BOYÁS, M. E. *et al.* Physicochemical characterization of chitosan nanoparticles and nanocapsules incorporated with lime essential oil and their antibacterial activity against food-borne pathogens. **LWT - Food Science and Technology**, v. 77, p. 15–20, 2017.

SPAGNOL, C. M. *et al.* Release and permeation profiles of spray-dried chitosan microparticles containing caffeic acid. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 26, n. 3, p. 410–415, 2018.

STELLA, B.; MARENGO, A.; ARPICCO, S. Nanoparticles: an Overview of the Preparation Methods From Preformed Polymers. **Istituto Lombardo - Accademia di Scienze e Lettere - Incontri di Studio**, 2017.

SUKHPAL, H.; AWASTHY, S.; SARETHY, I. P. Nanotechnology in the Food Industry: Perspectives and Prospects. **Functional Food and Human Health**, p. 425–445, 2018.

SUN, L. *et al.* Preparation and characterization of chitosan film incorporated with thinned young apple polyphenols as an active packaging material. **Carbohydrate Polymers**, v. 163, p. 81–91, 2017.

SWINNEN, J.; KUIJPERS, R. Value chain innovations for technology transfer in developing and emerging economies: Conceptual issues, typology, and policy implications. **Food Policy**, v. 83, n. July 2017, p. 298–309, 2019.

SYVERUD, K. *et al.* A comparative study of Eucalyptus and Pinus radiata pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 3, p. 1033–1038, 2011.

TAHERDANAK, M.; ZILOUEI, H. Improving biogas production from wheat plant using alkaline pretreatment. **Fuel**, v. 115, p. 714–719, 2014.

TAN, S.; ZHONG, C.; LANGRISH, T. Pre-gelation assisted spray drying of whey protein isolates (WPI) for microencapsulation and controlled release. **Lwt**, v. 117, n. September 2019, p. 108625, 2020.

TAVARES, L. B. *et al.* PBAT/kraft lignin blend in flexible laminated food packaging: Peeling resistance and thermal degradability. **Polymer Testing**, v. 67, n. January, p. 169–176, 2018.

TEO, A. *et al.* Kinetic stability and cellular uptake of lutein in WPI-stabilised nanoemulsions and emulsions prepared by emulsification and solvent evaporation method. **Food Chemistry**, p. 1–8, 2016.

TEO, H. L.; WAHAB, R. A. Towards an eco-friendly deconstruction of agro-industrial biomass and preparation of renewable cellulose nanomaterials: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 161, p. 1414–1430, 2020.

TEZCAN, E.; ATICI, O. G. A new method for recovery of cellulose from lignocellulosic bio-waste: Pile processing. **Waste Management**, v. 70, p. 181–188, 2017.

TONOLI, G. H. D. *et al.* Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 1, p. 80–88, 2012.

TRUONG, N. P. . *et al.* Surfactant-free RAFT emulsion polymerization using a novel biocompatible thermoresponsive polymer. 2017.

VAHEDIKIA, N. *et al.* Biodegradable zein film composites reinforced with chitosan nanoparticles and cinnamon essential oil: Physical, mechanical, structural and antimicrobial attributes. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 177, n. December 2018, p. 25–32, 2019.

VASCONCELOS, N. G.; CRODA, J.; SIMIONATTO, S. Antibacterial mechanisms of cinnamon and its constituents: A review. **Microbial Pathogenesis**, v. 120, n. April, p. 198–203, 2018.

VEL, E. VAN DE; SAMPERS, I.; RAES, K. A review on influencing factors on the minimum inhibitory concentration of essential oils. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 59, n. 3, p. 357–378, 2019.

VILELA, C. *et al.* A concise guide to active agents for active food packaging. **Trends in Food Science and Technology**, v. 80, n. July, p. 212–222, 2018.

- WAN, J. *et al.* Physical properties, antifungal and mycotoxin inhibitory activities of five essential oil nanoemulsions: Impact of oil compositions and processing parameters. **Food Chemistry**, v. 291, n. March, p. 199–206, 2019.
- WANG, H. *et al.* Acetylation of microcrystalline cellulose by transesterification in amimcl/DMSO cosolvent system. **Molecules**, v. 22, n. 9, 2017.
- WANG, Y. W. *et al.* Output formation-containment of interacted heterogeneous linear systems by distributed hybrid active control. **Automatica**, v. 93, p. 26–32, 2018.
- WEI, H. *et al.* A novel delivery system of cycloviobuxine D for brain targeting: Angiopep-conjugated polysorbate 80-coated liposomes via intranasal administration. **Journal of Biomedical Nanotechnology**, v. 14, n. 7, p. 1252–1262, 2018.
- WEN, P. *et al.* Encapsulation of cinnamon essential oil in electrospun nanofibrous film for active food packaging. **Food Control**, v. 59, p. 366–376, 2016.
- WIŃSKA, K. *et al.* Essential oils as antimicrobial agents—myth or real alternative? **Molecules**, v. 24, n. 11, p. 1–21, 2019.
- WORANUCH, S.; YOKSAN, R. Eugenol-loaded chitosan nanoparticles: I. Thermal stability improvement of eugenol through encapsulation. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, n. 2, p. 578–585, 2013.
- WU, C. *et al.* Enhanced functional properties of biopolymer film incorporated with curcumin-loaded mesoporous silica nanoparticles for food packaging. **Food Chemistry**, v. 288, n. October 2017, p. 139–145, 2019.
- WU, C. S. Characterization of cellulose acetate-reinforced aliphatic-aromatic copolyester composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1249–1256, 2012.
- WU, I. Y. *et al.* Interpreting non-linear drug diffusion data: Utilizing Korsmeyer-Peppas model to study drug release from liposomes. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 138, n. July, p. 105026, 2019.
- XIE, Y. *et al.* Synchronous microencapsulation of multiple components in silymarin into PLGA nanoparticles by an emulsification / solvent evaporation method. v. 7450, p. 1–8, 2015.
- XUE, F. *et al.* Encapsulation of essential oil in emulsion based edible films prepared by soy protein isolate-gum acacia conjugates. **Food Hydrocolloids**, v. 96, n. January, p. 178–189, 2019.

YILDIRIM, S. *et al.* Active Packaging Applications for Food. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 17, n. 1, p. 165–199, 2018.

YU, F. *et al.* Influence of encapsulation techniques on the structure, physical properties, and thermal stability of fish oil microcapsules by spray drying. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 6, p. 1–9, 2017.

YUAN, C. *et al.* Physicochemical characterization and antibacterial activity assessment of lavender essential oil encapsulated in hydroxypropyl-beta-cyclodextrin. **Industrial Crops and Products**, v. 130, n. December 2017, p. 104–110, 2019.

YUE, Y. *et al.* Cellulose fibers isolated from energycane bagasse using alkaline and sodium chlorite treatments: Structural, chemical and thermal properties. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 355–363, 2015.

ZANETTI, M. *et al.* Use of encapsulated natural compounds as antimicrobial additives in food packaging: A brief review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 81, n. August, p. 51–60, 2018.

ZHANG, K. *et al.* Enzyme-assisted mechanical production of cellulose nanofibrils: thermal stability. **Cellulose**, v. 25, n. 9, p. 5049–5061, 2018.

ZHANG, L.; TSUZUKI, T.; WANG, X. Preparation of cellulose nanofiber from softwood pulp by ball milling. **Cellulose**, v. 22, n. 3, p. 1729–1741, 2015.

ZHANG, S. *et al.* Preparation and characterization of blended cloves/cinnamon essential oil nanoemulsions. **LWT - Food Science and Technology**, v. 75, p. 316–322, 2017.

ZHANG, Y. *et al.* Antibacterial activity and mechanism of cinnamon essential oil against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. **Food Control**, v. 59, p. 282–289, 2016.

ZHANG, Y. *et al.* Polysaccharide assisted microencapsulation for volatile phase change materials with a fluorescent retention indicator. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, p. 1234–1243, 2019.

ZHAO, M.; LI, J.; GAO, X. Eliminating Diffusion Limitations at the Solid – Liquid Interface for Rapid Polymer Deposition. 2017.

ZHENG, Y.; ELI, W.; LI, G. FTIR study of Tween80/1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate/ toluene microemulsions. **Colloid and Polymer Science**, v. 287, n. 7, p. 871–876, 2009.

ZHONG, Y. *et al.* Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging

materials: A mini-review. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, n. 1, p. 27–35, 2020.

ZHOU, Y. *et al.* Use of carboxylated cellulose nanofibrils-filled magnetic chitosan hydrogel beads as adsorbents for Pb(II). **Carbohydrate Polymers**, v. 101, n. 1, p. 75–82, 2014.

ZHU, P.; LIN, Z.; GODDARD, J. M. Performance of photo-curable metal-chelating active packaging coating in complex food matrices. **Food Chemistry**, v. 286, n. October 2018, p. 154–159, 2019.

ZIA, K. M. *et al.* Recent developments and future prospects on bio-based polyesters derived from renewable resources: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 82, p. 1028–1040, 2016.

ZIMMERMANN, M. V. G. *et al.* Effect of nanocellulose fibers and acetylated nanocellulose fibers on properties of poly(ethylene-co-vinyl acetate) foams. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 17, p. 1–12, 2017.