



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DOMÉSTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS



**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE FILME ATIVO A BASE DE PVC INCORPORADO
COM ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck).**

CARLA FABIANA DA SILVA

Recife
2016

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DOMÉSTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

CARLA FABIANA DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE FILME ATIVO A BASE DE PVC INCORPORADO
COM ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck).**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito para obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

ORIENTADORA: Samara Alvachian Cardoso Andrade

CO-ORIENTADORA: Glória Maria Vinhas

Recife
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Biblioteca Central, Recife-PE, Brasil

S586d Silva, Carla Fabiana da
Desenvolvimento e avaliação de filme ativo a base de
PVC incorporado com óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis* (L.)
Osbeck) / Carla Fabiana da Silva . – 2016.
90 f. : il.

Orientadora: Samara Alvachian Cardoso Andrade.
Coorientadora: Glória Maria Vinhas.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural
de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Tecnologia de Alimentos, Recife, BR-PE, 2016.
Inclui referências.

1. Poli(cloreto de vinila) 2. Óleo essencial de laranja
3. Embalagem ativa 4. Migração do óleo essencial 5. Planejamento
fatorial I. Andrade, Samara Alvachian Cardoso, orient. II. Vinhas,
Glória Maria, coorient. III. Título

CDD 664

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DOMÉSTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE FILME ATIVO A BASE DE PVC INCORPORADO
COM ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck).**

Por Carla Fabiana da Silva

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos e aprovada em __/__/__ pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimento em sua forma final.

Banca Examinadora:

Profª Drª. Andrelina Maria Pinheiro Santos
Universidade Federal de Pernambuco

Profª Drª. Enayde de Almeida Melo
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof Dr. Rodrigo de Oliveira Simões
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus pela vida maravilhosa que tenho, por sempre olhar por mim e iluminar meu caminho e até mesmo nas horas mais turbulentas apaziguar meu coração.

À minha família, principalmente minha amada mãe, “Dona Maria Luiza”, quero agradecer pela confiança, carinho, apoio e incentivo. Ao meu pai, Carlos José da Silva, irmãos e sobrinhos pelos momentos descontraídos e de afeto. Aos meus amados animais de estimação por serem a minha alegria todos os dias.

As minhas queridas professoras Samara Alvachian e Glória Maria Vinhas, minhas orientadoras, pela oportunidade, orientação e apoio concedido.

Aos meus queridos e sempre presentes amigos, Renato Wagner, Rosiane Maria, Edson Ferreira e Williana Vanderley, obrigada pelo carinho especial.

A minha turma do PGCTA (Erika, Maria, Marília Paiva, Natália, Regina e Ricardo) e também aos amigos dessa jornada Augusto, Fabiana, Jaqueline, Jocelane, Robson e Tatiana, por todas experiências trocadas e pelos bons momentos de amizade.

Aos amigos de laboratório, principalmente Viviane Caetano, Tiago Araújo, Ivo Diego, José Carlos, Anailda Pereira, Gelsoneide Gois, Yeda Medeiros, Grasielly Karine, Magno Felipe, por todos os momentos que passamos juntos, por todas as ajudas, conversas, brincadeiras, ensinamentos, vocês serão sempre lembrados!

As minhas queridas Erklaylle Gabriely Custódio, Flávia Suellen Melo de Oliveira, Maria Clara de Moraes Giló e Rebeca Valença Araújo, pela disposição e ajuda na execução das análises.

Aos Laboratórios de Materiais Poliméricos e Caracterização – DEQ/UFPE e Laboratório de Análises Físico – Química de Alimentos – DCD/UFRPE por ceder toda a infraestrutura para realização desta pesquisa.

Ao meu amigo Alan Jonas pela contribuição com as análises microbiológicas.

A empresa AGROTERRAS S.A. CITRUS pela doação do óleo essencial de laranja e a empresa TELETRON pela doação do poli(cloreto de vinila) – PVC em pó.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos - UFRPE.

À Central Analítica – DQF/UFPE, pela realização da análise de cromatografia (GC – MS).

À banca avaliadora pelas contribuições pertinentes que foram utilizadas no enriquecimento deste trabalho.

A todos que me ajudaram, incentivaram e conviveram comigo neste período, muito obrigada!

RESUMO

Uma alternativa promissora no setor de embalagens é a substituição de aditivos sintéticos por componentes naturais, como os óleos essenciais, que além de atuarem como possíveis agentes plastificantes também podem conferir atividades diferenciadas à embalagem, sem comprometer a segurança alimentar, como por exemplo com ação antimicrobiana. Dentre os óleos essenciais podemos citar o óleo de laranja (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck). Este óleo tem como componente majoritário o D-Limoneno que além de ser um composto biodegradável e atóxico, atua na prevenção da desidratação e na inibição de crescimento microbiano. Uma vez incorporados nos polímeros, o OEL pode desempenhar suas propriedades em embalagens para alimentos, inibindo o crescimento de patógenos através de um processo de migração do óleo da embalagem para a superfície do alimento. Neste contexto, este trabalho teve como principal finalidade desenvolver filmes plásticos elaborados a base de poli(cloreto de vinila)-PVC aditivados com óleo essencial de laranja e avaliar suas propriedades. Os filmes foram elaborados pelo método *solution casting*, seguindo as combinações de um delineamento central composto rotacional de 2ª ordem, com duas variáveis independentes, a concentração e o tempo de mistura do óleo essencial. As variáveis de respostas analisadas foram as propriedades mecânicas (módulo de Young's, tensão máxima e alongamento), opacidade, cor e permeabilidade ao vapor d'água. O óleo essencial de laranja (OEL) foi caracterizado quanto aos seus constituintes principais pelo método de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa e sua atividade antimicrobiana para os microrganismos *E.coli* e *S.aureus*. Também foram avaliadas a migração do óleo essencial de laranja nos filmes de PVC em meios simulantes de alimentos, bem como as propriedades mecânicas após submissão a esterilização por radiação gama na dose de 25 kGy. Foi constatado que o constituinte majoritário encontrado no OEL foi o D-Limoneno. O OEL apresentou atividade antimicrobiana em ambos microrganismos estudados e conferiu características plastificantes aos filmes de PVC, tornando-os mais flexíveis e transparentes. Esta característica plastificante também se apresentou nos filmes de PVC após esterilização por radiação gama. A migração do OEL ocorreu nos meios de água, etanol e oliva em tempos diferenciados, nos filmes com maiores concentrações de OEL, a velocidade de migração ocorreu mais rapidamente do que em relação aos filmes com menores concentrações do óleo. Diante dos resultados, a aditivação do OEL pode ser considerada promissora para estudos com embalagens ativas a partir de polímeros sintéticos e também como plastificante natural.

Palavras chaves: Poli(cloreto de vinila), Óleo essencial de laranja, Embalagem ativa, Migração do óleo essencial, Planejamento fatorial.

ABSTRACT

A promising alternative the packaging industry is the substitution of synthetic additives of natural components such as essential oils, which addition to acting as potential plasticizing agents can also confer activities differentiated packaging, without compromising food security, as for example with antimicrobial action. Among the essential oils we can cite the orange oil (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck). This oil has as its major constituent d-limonene which besides being biodegradable, is atoxic compound, acts in the prevention of dehydration and in the inhibition of microbial growth. Once incorporated in the polymers, the OEO can perform its properties in the food packaging, inhibiting the growth of pathogens due the oil migration process to the surface of the packaging of food. In this context, this study had the main aim develop plastic films prepared of poly(vinyl chloride) - PVC additivated with orange essential oil and evaluate their properties. The films were prepared by solution casting method, following the combinations of a central composite rotational design the type second-order with two independent variables: the concentration of the essential oil and of the mixing time. The response variables analyzed were the mechanical properties (Young's modulus, maximum stress and elongation), opacity, color, and permeability to water vapor. The orange essential oil (OEO) was characterized how much its main constituents by gas chromatography coupled with mass spectrometry and its antimicrobial activity for *E. coli* and *S. aureus* microorganisms. Were also evaluated migration orange essential oil in the PVC films in food simulants means and the mechanical properties after sterilization by gamma radiation at the dose of 25 kGy. It was noted that the major constituent found in OEO was d-limonene. The OEO presented antimicrobial activity in both microorganisms studied and conferred plasticizers characteristics of PVC films, making them more flexible and transparent. This plasticizer characteristic also performed in PVC films after sterilization by gamma radiation. The migration of OEO occurred on water, ethanol and olive oil means at different times, the films with higher concentrations of OEO migration velocity was faster than about films with lower oil concentrations. Face of the results, the additivation of the OEO can be considered promising for studies of active packaging from synthetic polymers as well as natural plasticizer.

Key words: Poly(vinyl chloride), oil essential of orange, active packaging, essential oil migration, factorial design.

LISTA DE FIGURAS

REVISÃO DE LITERATURA

FIGURA 1 - ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS CONSTITUINTES MAIS COMUNS IDENTIFICADOS NO ÓLEO ESSENCIAL DAS CASCAS DE <i>CITRUS SINENSIS</i> (L.) OSBECK	22
FIGURA 2 - ESTRUTURAS ENANTIOMÉTRICAS DO LIMONENO	23
FIGURA 3 - ESQUEMA DO MODO DE ATRAÇÃO DIPOLO-DIPOLO ENTRE DUAS CADEIAS POLIMÉRICAS DO PVC	29
FIGURA 4 - FORMA DE ATUAÇÃO DA MOLÉCULA DE PLASTIFICANTE NO PVC	30
FIGURA 5 - ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO	32
FIGURA 6 - COMPORTAMENTO FRÁGIL E DÚCTIL NA CURVA DE TENSÃO X DEFORMAÇÃO .	32
FIGURA 7 - SISTEMA DE CORES CIELAB L*, A*, B*	34

ARTIGO 1

FIGURE 1 - GC-MS CHROMATOGRAM OF ORANGE ESSENTIAL OIL.	54
FIGURE 2 - FTIR SPECTRA OF THE ESSENTIAL OIL OF ORANGE, PURE PVC FILM AND PVC FILMS ADDITIVATED WITH 2, 10 AND 30% OF ESSENTIAL OIL OF ORANGE. ...	56
FIGURE 3 - FTIR SPECTRA OF THE FILMS IN THE REGION OF 1616 - 1670 CM ⁻¹	57
FIGURE 4 - MIGRATION IN FILMS ADDITIVATED WITH 2% OF EO IN THE SIMULANTS: (A) ETHANOL, (B) OLIVE AND (C) WATER BY INFRARED.	58
FIGURE 5 - MIGRATION IN FILMS ADDITIVATED WITH 30% OF EO IN THE SIMULANTS: (A) ETHANOL, (B) OLIVE AND (C) WATER BY INFRARED.	59
FIGURE 6 - ANTIMICROBIAL TEST THROUGH THE ZONE OF INHIBITION FOR <i>S. AUREUS</i> (GRAM POSITIVE) AND <i>E. COLI</i> (GRAM-NEGATIVE).	60

ARTIGO 2

FIGURA 1 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO OEL E DO TEMPO DE MISTURA SOBRE O MÓDULO DE YOUNG'S (MPa) AVALIADA NA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (A) E NO DIAGRAMA DE PARETO (B).....	76
FIGURA 2 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO OEL E DO TEMPO DE MISTURA SOBRE O ALONGAMENTO (%) AVALIADA NA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (A) E NO DIAGRAMA DE PARETO (B).....	77

FIGURA 3 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO OEL E DO TEMPO DE MISTURA SOBRE A TENSÃO MÁXIMA (MPa) AVALIADA NA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (A) E NO DIAGRAMA DE PARETO (B).....	78
FIGURA 4 - ASPECTO VISUAL DE FRAGMENTOS DOS FILMES FORMULADOS	79
FIGURA 5 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO OEL E DO TEMPO DE MISTURA SOBRE A COR AVALIADA NA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (A) E NO DIAGRAMA DE PARETO (B)..	81
FIGURA 6 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO OEL E DO TEMPO DE MISTURA SOBRE A OPACIDADE AVALIADA NA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (A) E NO DIAGRAMA DE PARETO (B).....	81
FIGURA 7 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO OEL E DO TEMPO DE MISTURA SOBRE A PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA AVALIADA NA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (A) E NO DIAGRAMA DE PARETO (B)	81

LISTA DE TABELAS

ARTIGO 1

TABLE 1 - MAJOR COMPONENTS ORANGE ESSENTIAL OIL DETERMINED BY GC-MS.....	55
TABLE 2 - AVERAGE VALUES OBTAINED FOR THE MECHANICAL PROPERTIES TENSILE STRENGTH, PERCENTAGE ELONGATION AT BREAK AND ELASTIC MODULUS.....	61
TABLE 3 - AVERAGE VALUES OBTAINED FOR THE MECHANICAL PROPERTIES TENSILE STRENGTH, PERCENTAGE ELONGATION AT BREAK AND ELASTIC MODULUS OF THE IRRADIATED SAMPLES.....	62

ARTIGO 2

TABELA 1 - MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL UTILIZADA PARA O DESENVOLVIMENTO DE FILMES PVC/OEL.....	71
TABELA 2 - VALORES MÉDIOS DOS ENSAIOS MECÂNICOS EM FILMES DE PVC ADICIONADOS COM ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA.....	74
TABELA 3 - ANOVA PARA A RESPOSTA DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	75
TABELA 4 - VALORES MÉDIOS DOS ENSAIOS DE COR, OPACIDADE E PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA EM FILMES DE PVC ADICIONADOS COM ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA.....	80
TABELA 5 - ANOVA PARA A RESPOSTA COR, OPACIDADE E PVA DO PLANEJAMENTO FATORIAL.....	81

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	12
PROBLEMA DE PESQUISA E HIPÓTESE	15
REVISÃO DE LITERATURA	12
1.Embalagens Ativas.....	17
2.Óleos Essenciais.....	18
2.1 Atividade Antimicrobiana	20
2.2 Óleo essencial de Laranja	21
2.3 D-Limoneno	22
3.Filmes incorporados com óleos essenciais	24
4.Poli (cloreto de vinila) - PVC.....	26
5.Efeito Plastificante	28
6.Caracterização de Filmes Poliméricos	31
6.1 Propriedades mecânicas	31
6.2 Propriedades de barreira	33
6.3 Propriedades ópticas	33
7.Migração do Aditivo	34
8.Esterilização por Radiação Gama (γ)	35
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	36
RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
Artigo 1: Orange essential oil as antimicrobial additives in poly (vinylchloride) films	48
Abstract	48
1. Introduction	49
2. Material and methods	50
2.1 Material	50
2.2 Characterization of the OEO by GC-MS	50
2.3 Production of polymer films	51
2.4 Mechanical properties	51
2.5 Mid-infrared spectra acquisition (FTIR)	51
2.6 Migration test.....	52
2.7 Antimicrobial activity of OEL	52
2.8 Radiolytic sterilization of films	53
2.9 Statistical analysis.....	53
3. Results and discussion	53
3.1 GC-MS of orange essential oil	53

3.2 Mid-Infrared spectra (FTIR) of PVC / OEO films	56
3.3 Migration test of the orange essential oil	57
3.4 Antimicrobial activity of OEL	60
3.5 Mechanical properties	60
4. Conclusions	63
Acknowledgments	63
References	64
Artigo 2: Orange essential oil as a potential plasticizer to poly(vinyl chloride) films	67
Graphical abstract	67
Abstract	68
1. Introdução	69
2. Material e Métodos	70
2.1 Material	70
2.2 Delineamento Experimental	70
2.3 Produção dos filmes poliméricos	71
2.4 Propriedades mecânicas	72
2.5 Cor	72
2.6 Opacidade aparente	72
2.7 Permeabilidade ao vapor d'água	73
2.8 Análise estatística	74
3. Resultados e discussões	74
3.1 Propriedades Mecânicas dos Filmes	74
3.2 Cor, Opacidade e Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)	79
4. Conclusões	85
Referências	86
CONCLUSÕES FINAIS	89

INTRODUÇÃO

Ao longo da cadeia de abastecimento alimentar ocorre uma grande perda de produtos alimentícios causadas pela ação de micro-organismos, gerando prejuízos financeiros e expondo os consumidores às doenças transmitidas por alimentos. Assim, a segurança alimentar é uma preocupação constante para a indústria. Este cenário é favorável para a indústria de embalagens oferecer soluções inovadoras para enfrentar estes e outros problemas do setor alimentício (REALINI, MARCOS, 2014).

O material para embalagem, geralmente, era selecionado com a finalidade de ter a mínima interação com o alimento embalado. No entanto, tem-se destacado cada vez mais o desenvolvimento de diversos sistemas de embalagens que têm uma interação positiva entre o produto, a embalagem e o ambiente – denominadas embalagens ativas, que são um grupo de embalagens desenvolvidas para proteger e interagir com o produto, como forma de preservar a sua qualidade e segurança durante o armazenamento ou ainda atribuir algumas características desejáveis tanto para embalagem como para o alimento (SARANTÓPOULOS, MORAES, 2009; REALINI, MARCOS, 2014). Entre estas embalagens estão as antimicrobianas que atuam reduzindo, inibindo ou retardando o crescimento de micro-organismos no alimento embalado. Este tipo de embalagem além de prolongar a vida de prateleira do produto também se torna uma alternativa mais saudável no sentido de diminuir a necessidade do uso de agentes conservantes artificiais (MEDEIROS et al., 2011).

Algumas formas de obter as embalagens antimicrobianas incluem a adição de sachês contendo agentes antimicrobianos voláteis, aplicação de revestimentos comestíveis, contendo a substância bioativa e a incorporação de agentes antimicrobianos diretamente no material da embalagem (SOARES, SANTIAGO-SILVA, SILVA, 2008; MEDEIROS et al., 2011). Entretanto, o uso do aditivo diretamente na embalagem, pode contribuir para o desenvolvimento de materiais plásticos (poliméricos) com propriedades mais atrativas para essa aplicação. Nestas embalagens, ocorre uma lenta migração do composto ativo do material da embalagem para a superfície do produto. Se esta liberação ocorrer por um longo período de tempo, a embalagem terá sua propriedade antimicrobiana conservada

e poderá ser utilizada desde o transporte até o armazenamento, garantindo sua ação por todo o tempo em que o produto está embalado (PIRES et al, 2014).

Uma das grandes vantagens da aplicação ou imobilização de aditivos no material polimérico da embalagem é a redução ou substituição de aditivos antimicrobianos sintéticos no alimento. Este benefício pode ganhar a preferência do consumidor devido a menor ingestão desses compostos. Neste contexto, tem-se buscado substâncias naturais capazes de substituir os aditivos sintéticos utilizados pelas indústrias alimentícias (RAMOS et al., 2012).

Uma opção de agentes naturais antimicrobianos que podem ser incorporados às embalagens são os óleos essenciais. De uma forma geral, os óleos essenciais apresentam diferentes propriedades biológicas, como atividade antioxidante, ação larvicida e ação antimicrobiana (WANNES *et al.*, 2010; AQUINO *et al.*, 2010). Possuem forte propriedade bactericida contra patógenos alimentares, vem sendo amplamente explorado (BODINI, 2011; GEROMINI *et al.*, 2012; PIRES E PICCOLI, 2012; FERREIRA *et al.*, 2014; YOKOMIZO E NAKAOKA-SAKITA, 2014). O óleo essencial extraído da laranja (*Citrus sinensis*) possui reconhecida propriedade antimicrobiana (GARGANO, 2007), além de ser rico em D-Limoneno (em torno de 90% a 95%), um componente biodegradável e também atóxico (LEITE et al, 2009; MÜLLER, 2011).

Os materiais plásticos são bastante utilizados em embalagens devido a sua alta durabilidade e características físicas, mecânicas, versatilidade de uso e preço atrativos. Os plásticos sintéticos (polímeros) possuem excelentes propriedades de desempenho na utilização em embalagens rígidas ou flexíveis (KUORWEL *et al.*, 2011). Assim, a aplicação de agentes com função antimicrobiana em filmes de polímeros sintéticos, como o óleo essencial de laranja, possibilitará a produção de um material promissor, que podem evitar ou prevenir o crescimento de microorganismos indesejáveis ao alimento e, conseqüentemente, aumentando a vida útil do produto e proporcionando maior segurança ao consumidor.

Diante do exposto, o objetivo geral deste trabalho foi desenvolver filmes de Poli (cloreto de vinila) - PVC aditivados com óleo essencial de laranja (OEL) que detenham boas propriedades físicas, mecânicas, ação antimicrobiana e resistente à esterilização por radiação gama.

Os objetivos específicos:

- Avaliar a influência da concentração do OEL e do tempo de agitação nas propriedades mecânicas, de permeabilidade ao vapor d'água, cor e opacidade dos filmes;
- Caracterizar as propriedades dos filmes PVC/OEL;
- Determinar e quantificar o componente majoritário do OEL;
- Averiguar a atividade antimicrobiana do OEL e do filme de PVC/OEL frente a *E.coli* e *S.aureus* do OEL;
- Analisar a migração do OEL nos meios de água, ácido acético e etanol através dos espectros de infravermelho.
- Avaliar propriedades mecânicas dos filmes PVC/OEL após esterilização por radiação gama.

PROBLEMA DE PESQUISA E HIPÓTESE

Uma preocupação constante das indústrias alimentícias são as perdas de seus produtos causadas por contaminações microbianas, portanto se faz necessário buscar alternativas para reduzir estas perdas, aumentando a segurança alimentar e que preservem ou agreguem características desejáveis do alimento. Diversos estudos vêm sendo desenvolvidos com a associação de compostos naturais, como os óleos essenciais, com materiais de embalagens, de modo que proporcionem ações bioativas, que visam proteger o alimento embalado. Segundo a literatura, o óleo essencial de laranja possui atividade antimicrobiana, e ao ser incorporado ao filme de PVC, poderá se tornar uma embalagem ativa com potencial ação antimicrobiana, agregando, desta forma, maior valor comercial ao produto. Aliado a isso, acredita-se que será desenvolvido um novo material de embalagens que tenham propriedades estáveis após esterilização radiolítica e que o óleo essencial possa conferir características plastificantes ao filme, tornando-o mais flexível e transparente, gerando dessa forma um material com boas propriedades físicas e mecânicas e, principalmente, bioativas.

REVISÃO
DE
LITERATURA

1. Embalagens Ativas

A função principal da embalagem de alimentos é manter a qualidade e segurança dos produtos durante seu armazenamento e transporte, além de prolongar sua validade comercial. Este processo se dá pelo impedimento do contato com fatores ou condições desfavoráveis, tais como micro-organismos, contaminantes químicos, oxigênio, umidade, luz, força externa dentre outros. Dessa forma, os materiais de embalagem fornecem proteção física e criam condições adequadas para obtenção de uma vida útil satisfatória para os alimentos, além de manter a qualidade e segurança alimentar (RHIM; PARK; HA, 2013).

A deterioração de produtos alimentares, principalmente a causada pela ação de micro-organismos, se tornou uma grande preocupação para a indústria alimentícia (KUORWEL et al., 2011). Fato pelo qual a indústria de embalagem para alimentos vem investindo na aplicação de métodos eficazes para conferir ações funcionais a estes invólucros, como inativar ou eliminar a deterioração por agentes patogênicos sobre a superfície dos alimentos (MENSITIERI *et al.* 2011). Desta forma, a embalagem passa a proporcionar vantagens competitivas ao produto, agregando valor ao produto e oferecendo uma ação funcional, influenciando na preferência do consumidor (SARANTOPOULIS; GATTI; DANTAS, 2010).

Os sistemas de embalagens de alimentos convencionais são formulados para funcionar como barreiras passivas, protegendo o alimento contra o ambiente externo. No entanto, as embalagens ativas propõem uma interação positiva entre o alimento e alguma substância com propriedade funcional incorporado no material da embalagem (AZEREDO, 2013).

As embalagens ativas não apenas podem proporcionar características de segurança alimentar, mas também podem promover melhores condições sensoriais ao alimento (ZINOVIADOU *et al.*, 2010). Existem diversos tipos de embalagens ativas que são utilizadas em função da aplicação e necessidade do produto a ser embalado.

Um dos tipos mais promissores de embalagens ativas, são as embalagens antimicrobianas, pois visam aumentar a validade comercial dos alimentos promovendo maior segurança ao consumidor (BONILLA e FERNANDEZ, 2012; SUNG *et al.*, 2013; KERRY, 2014). Neste tipo de sistema, os agentes antimicrobianos são liberados na superfície dos alimentos, inibindo ou retardando

o crescimento microbiano e a deterioração dos alimentos (AZEREDO,2013; ZINOVIADOU *et al*, 2010).

É esperado um crescimento de mercado para embalagem ativas com maior perspectiva para as embalagens com ações absorventes de umidade, absorventes de oxigênio, substâncias absorventes para embalagens de micro-ondas e a embalagem antimicrobiana (REALINI e MARCOS, 2014).

Embora muitos estudiosos estejam se dedicando à aplicação de polímeros naturais para embalagens ativas, as propriedades apresentadas por tais matrizes, ainda que reforçados, não conseguem concorrer com os polímeros sintéticos, pois esses proporcionam as embalagens, resistência mecânica e propriedades de barreira a gases e vapor d'água que contribuem diretamente na manutenção da qualidade e conservação do alimento. (DEBIAGI *et al.*, 2010; BRITO *et al.*, 2011; JAMSHIDIAN *et al.*, 2012; WIHODO e MORARU, 2013).

2. Óleos Essenciais

Óleos essenciais são produtos voláteis de origem vegetal, obtidos por processo físico, como destilação por arraste a vapor de água, destilação a pressão reduzida, entre outros. Podem se apresentar como um único constituinte isoladamente ou diversos constituintes misturados entre si, podem ser desterpenados (sem os compostos chamados terpenos) ou concentrados (que tenham sido parcialmente desterpenados) (BRASIL, 2007). Esses podem ser aplicados em vários segmentos, como antibacterianos, antivirais, antifúngicos, inseticidas e contra o ataque de herbívoros, bem como nos setores de higiene pessoal, perfumaria, cosmética, com um mercado mundial gerando em torno de US\$ 1,8 bilhão, onde a participação do Brasil correspondente a 0,1% deste valor, sendo 80% referente ao comércio de óleo de laranja (COSTA, 2008; MOHAMMADI *et al.*, 2014).

Óleos são metabolitos secundários produzidos e armazenados nos órgãos secretores das plantas aromáticas, podendo ser encontradas em várias partes destas plantas, como folhas, frutos, flores, gomos, sementes, ramos, cascas, raízes e caules, sendo sua composição variável dependendo da localização (CHRISTAKI *et al.*, 2012, CUNHA *et al.*, 2012). A variedade de moléculas originadas do metabolismo secundário das plantas teria sido resultado de milhões de anos de

evolução, como forma de proteção, atração de polinizadores, adaptações ao estresse ambiental ou defesa química contra micro-organismos (PIMENTEL *et al.*, 2010).

Seus constituintes podem variar desde hidrocarbonetos terpênicos, álcoois simples e terpênicos, aldeídos, cetonas, fenóis, ésteres, óxidos, peróxidos, furanos, ácidos orgânicos, lactonas, cumarinas, até compostos com enxofre. Na mistura, esses compostos apresentam-se em diferentes concentrações; normalmente, um deles é o composto majoritário, existindo outros em menores teores, e alguns em baixíssimas quantidades em forma de traços (SIMÕES *et al.*, 2007).

Geralmente, o constituinte em maior concentração é aquele que detêm a atividade biológica do óleo essencial, no entanto, muitas vezes essa atividade resulta do sinergismo entre vários (CUNHA *et al.*, 2012).

Esses metabolitos possuem um largo espectro de atividades biológicas. Uma das atividades mais conhecida é o poder antimicrobiano dos óleos essenciais. Grande número de pesquisas citam as propriedades antibacterianas e antifúngicas das especiarias *in natura*, seus óleos essenciais e seus extratos como, por exemplo, louro, manjerona, manjeriço, cravo, canela, coentro, melissa, limão, laranja, alecrim, menta, alho, entre outras (BEUCHAT e GOLDEN, 1989; CUNHA *et al.*, 2012).

De acordo com Sharafi *et al.* (2010) os óleos essenciais são uma alternativa para substituir ou reduzir o uso de conservantes químicos, pois representam uma fonte de substâncias antimicrobianas naturais, que podem ser utilizadas na indústria alimentícia como bioconservantes para evitar a deterioração dos alimentos e aumentar a vida útil dos produtos.

Dependendo do tipo e concentração, os óleos essenciais apresentam efeitos citotóxicos em células vivas, tal atividade é de grande interesse para aplicações contra alguns agentes patogênicos e parasitas, assim como para a conservação de produtos agrícolas (BAKKALI *et al.*, 2008).

Óleos essenciais têm grande aplicação industrial, como no setor de alimentos e bebidas e na indústria cosmética onde são utilizados em perfumes, pele e cabelos, aromaterapia, enquanto a indústria farmacêutica faz o uso pelas suas propriedades funcionais (LUBBE, VERPOORTE, 2011).

2.1 Atividade Antimicrobiana

As substâncias químicas dos óleos essenciais apresentam compostos capazes de inibir direta ou indiretamente os sistemas enzimáticos microbianos. Seu comportamento é semelhante ao dos antibióticos, mas a caracterização do micro-organismo é decisiva para essa aplicação. Assim a inativação desses sistemas no metabolismo celular tem efeitos letais (KURYLOWICZ, 1981; ERNANDES, CRUZ, 2007).

Existem óleos essenciais capazes de inibir o crescimento de bactérias Gram positivas (Gram +), Gram negativas (Gram -) e fungos. O modo de atuação dos óleos com atividade antimicrobiana está associado com a presença de determinados compostos que têm a capacidade de alterar a permeabilidade da membrana externa dos micro-organismos e/ou inibir enzimas importantes para o crescimento e sobrevivência dos mesmos (CUNHA *et al.*, 2012).

PANGHAL *et al.* (2011) e SHARAFI *et al.* (2010) em pesquisas demonstraram elevada capacidade antimicrobiana de óleos essenciais contra bactérias Gram negativas.

A hidrofobicidade dos óleos essenciais e seus componentes é uma característica importante que permite que estas substâncias possam se acumular na camada lipídica da membrana celular e mitocondriais, causando uma perturbação nas estruturas celulares, tornando-as mais permeáveis (SANTOS, NOVALES, 2012).

O mecanismo antimicrobiano de alguns óleos essenciais é a perturbação da homeostasia celular, que consiste no processo de regulação através do qual um organismo consegue manter o seu equilíbrio, levando à inibição do crescimento e à morte celular (DEVI *et al.*, 2010). Alguns autores, propõem que a estrutura química, tais como a presença do grupo funcional hidroxila (OH⁻) e a aromaticidade são alguns dos responsáveis pela atividade antibacteriana (GIANNENAS, 2008; BOWLES, MILLER, 1993). Os compostos fenólicos, devido ao grupo hidroxila ligado ao anel aromático, tem maior atividade antimicrobiana entre os metabolitos secundários encontrados em óleos essenciais (DORMAN, DEANS, 2000; LAMBERT *et al.*, 2001). Alguns exemplos são os monoterpenos carvacrol, timol e o fenilpropeno eugenol (BENCHAAR *et al.*, 2009).

Como lipofílicos, os óleos essenciais passam através da parede celular e da membrana citoplasmática, afetam a estrutura das suas diferentes camadas de polissacáridos, ácidos graxos e os fosfolipídios tornando-os mais permeáveis (PANGHAL *et al.*, 2011; SHARAFI *et al.*, 2010). Nas bactérias, esta permeabilização das membranas está associada à perda de íons e da redução do potencial da membrana que ocasiona uma redução do pH, originando um colapso de prótons e esgotamento de ATP, causando insuficiência bioenergética (DI PASQUA *et al.*, 2006; TURINA *et al.*, 2006).

2.2 Óleo essencial de Laranja

O gênero *Citrus* é nativo da região sudeste do continente asiático, compreendendo um grupo de plantas pertencente à família Rutaceae, representado, principalmente, por laranjas (*Citrus sinensis*). O Brasil é o terceiro maior produtor de frutas frescas e o maior produtor mundial de frutas cítricas, sendo essas as mais cultivadas no mundo (INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS, 2015).

Cerca de 98% de todo suco concentrado produzido no Brasil é exportado, fato este explicado pelo amplo consumo por este produto pelos países EUA, Japão e Europa. No Brasil há uma baixa comercialização deste produto, pois depois de diluído, o suco de laranja não tem um sabor e aroma semelhantes com o suco feito da fruta *in natura*. Além disso, o óleo essencial de laranja possui alto valor agregado, pois é amplamente utilizado na produção de alimentos, fármacos e cosméticos (WEDAN, 2015).

Os óleos essenciais cítricos são encontrados em glândulas localizadas na superfície da casca da fruta e podem ser removidos por diferentes métodos de extração. Os métodos mais comuns são hidrodestilação ou destilação por arraste de vapor, extração por solvente, prensagem a frio e extração supercrítica (FIGUEIREDO, 2010).

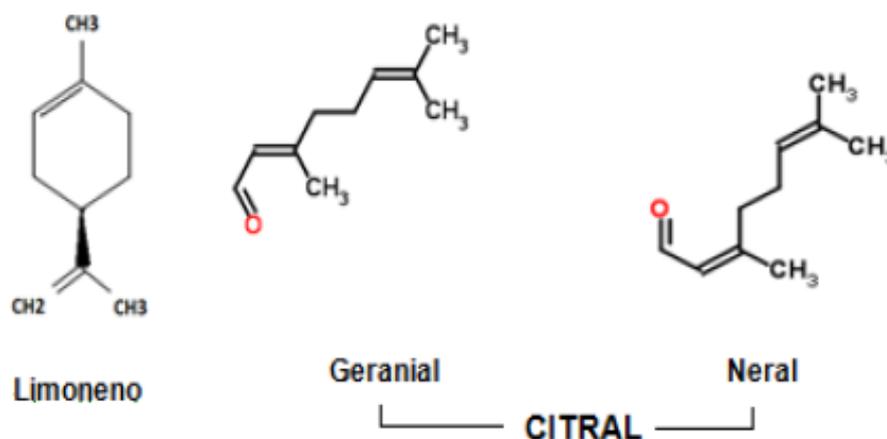
O método de prensagem a frio, é aplicado, exclusivamente, aos frutos das espécies que pertencem ao gênero *Citrus*, que apresentam os seus óleos essenciais em bolsas no pericarpo. Esta técnica de extração de óleos essenciais consiste num processo mecânico de prensagem ou picotagem do fruto seguida de centrifugação, de onde resulta a libertação dos óleos essenciais (CUNHA *et al.*, 2012).

Comumente, o óleo essencial de laranja é um subproduto obtido da extração do suco de laranja, originado da prensagem de resíduo úmido da laranja (bagaço, casca e sementes), sendo utilizado nas indústrias alimentícias para dar sabor a bebidas, sorvetes e outros alimentos, como biscoitos, e farmacêutica em medicamentos e cosméticos (AGROTERENAS, 2015).

O óleo essencial da laranja, extraído do resíduo obtido durante a produção do suco da fruta, é rico em D-Limoneno, biodegradável, atóxico, o qual é o constituinte majoritário do óleo, podendo variar de 90 a 95% (MULLER, 2011; SCHLISCHTING, 2008).

Os principais responsáveis pelo aroma e qualidade do óleo essencial dos cítricos são os componentes D-limoneno e os isômeros neral e geranial (citrал) (Figura 1), os dois últimos na proporção de 2,4 a 4% do óleo (LADANIYA, 2008).

Figura 1 - estruturas químicas dos constituintes mais comuns identificados no óleo essencial das cascas de *Citrus sinensis* (L.) Osbeck



Fonte: Assunção (2013).

2.3 D-Limoneno

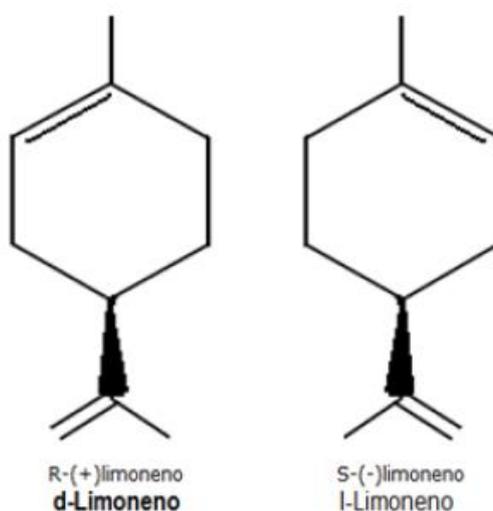
O D-Limoneno pode ser obtido isoladamente através da destilação do óleo essencial de laranja. Este processo acontece durante a purificação do óleo, no qual o D-Limoneno é recuperado e envasado em tambores metálicos. Ele é um composto líquido incolor e é utilizado nas indústrias de solventes biodegradáveis, borracha, pigmentos, tintas e na fabricação de resinas sintéticas e adesivos. Além

disso, é empregado pela indústria farmacêutica e alimentícia como componente aromático e para conferir sabor (WEDAN, 2015).

Em geral, os terpenos e terpenóides são os compostos predominantes nos óleos essenciais, mas muitos destes apresentam também fenilpropanóides (CUNHA *et al.*, 2012). Os compostos mais conhecidos por sua atividade antimicrobiana são os fenóis, terpenos e aldeídos que agem alterando a concentração de ácidos graxos na membrana celular microbiana, causando danos em sua estrutura (DONSI *et al.*, 2011).

O Limoneno está registrado no CAS (Chemical Abstract Service) sob número 138-86-7, como nome (IUPAC:1-metil-4-isopropenilciclohex-1-eno). É um hidrocarboneto terpênico de fórmula molecular ($C_{10}H_{16}$), massa molecular 136 g/L, cuja molécula apresenta um centro quiral. Muitas espécies de plantas podem biosintetizá-lo nas formas de seus enantiômeros (Figura 2) e na forma racêmica, ou seja, é opticamente ativo, extraído na forma de óleo da casca de frutas cítricas como a laranja e o limão. O (*R*)-(+)-limoneno é denominado D-Limoneno, o (*S*)-(-) é chamado de L-Limoneno. Os enantiômeros podem ser, facilmente, diferenciados através do odor, o D-limoneno possui odor de laranja e o L-limoneno de limão (SCHLISCHTING, 2008).

Figura 2 - estruturas enantioméricas do limoneno



Fonte: Assunção (2013)

Segundo Sonboli *et al.* (2006) observaram que a CMI do Limoneno frente aos micro-organismos *Staphylococcus epidermidis*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Klebsiella pneumoniae* variou de 0,6 – 5 mg/mL.

3. Filmes incorporados com óleos essenciais

Os materiais de embalagem produzidos com polímeros (plásticos) são excelentes veículos para a incorporação de uma grande variedade de aditivos, tais como antioxidantes, agentes antimicrobianos, corantes e outros (IMRAN *et al.*, 2010). Uma vez incorporados aos polímeros e em contato com o alimento, pode ocorrer uma migração lenta e constante dos agentes bactericidas e/ou bacteriostáticos, por difusão ou separação, para a superfície do produto, de modo que a atividade antimicrobiana se prolonga e ocorra mais intensamente na superfície (COMA, 2008; SALMIERI e LACROIX, 2006). Quando há a liberação do antimicrobiano ao longo do tempo, a cinética de crescimento microbiano e a atividade do agente na superfície podem ser equilibradas, garantindo mais segurança ao alimento (ESPITIA *et al.*, 2012).

Uma vez que os antimicrobianos são incorporados na embalagem se faz necessário mensurar as possíveis alterações das propriedades do material polimérico, referente as propriedades físicas, mecânicas e de barreira, além de conhecer seus efeitos sobre a cor, textura e sabor dos alimentos embalados (MULLER, 2011).

Geralmente, os agentes antimicrobianos utilizados na preparação de materiais de embalagem incluem substâncias ativas antimicrobianas inorgânicos e orgânicos. Os antimicrobianos, preferencialmente, devem ser agentes naturais, eficiente e atóxicos devido às preocupações com o meio ambiente e com a saúde do consumidor (SUNG *et al.*, 2013). Óleos essenciais são substâncias naturais com excelente atividade antimicrobiana contra diversos patógenos de origem alimentar (BURT, 2004), e seu uso é permitido pela *Food and Drug Administration* (FDA) nos EUA na indústria alimentar (ARFAT *et al.*, 2014; MANSO *et al.*, 2015). No entanto, a utilização de óleo essencial em conservação de alimentos deve ser limitada, devido à sua insolubilidade em água e sabor especial que pode alterar a propriedade sensorial original dos alimentos (SAMPERIO *et al.*, 2010).

O uso de óleos alimentícios de origem vegetal em embalagens é autorizado no Brasil sem restrições (BRASIL, 2008). Uma limitação no uso destes agentes é a

baixa concentração dos constituintes antimicrobianos presentes, que torna necessária uma incorporação de grandes quantidades nas embalagens para garantir a concentração inibitória mínima (CIM) (APPENDINI; HOTCHKISS, 2002), que pode causar, possíveis alterações nas características sensoriais do alimento de maneira negativa (COMA, 2008).

Vários trabalhos reportam o uso de óleos essenciais em materiais poliméricos. Botre *et al.* (2010) estudou filmes de celulose incorporado com óleo essencial de orégano e seus resultados mostraram que as concentrações de 25 e 50% p/p apresentaram efeito inibitório *in vitro* para *Penicillium* spp. e *Staphylococcus aureus*. Com relação à resistência mecânica, os filmes incorporados com óleo tiveram sua resistência diminuída com relação ao controle (0%).

Filmes a base de quitosana e gelatina incorporados com 0,75% (v/p) de óleo essencial de cravo (*Syzygium aromaticum* L.) foram aplicados em carne de bacalhau (*Gadus morhua*) armazenado a vácuo e sob refrigeração ($2 \pm 1^\circ\text{C}$). Os filmes reduziram, significativamente, o crescimento de bactérias Gram negativas (GÓMEZ-ESTACA *et al.*, 2010).

Melo (2010) produziu filmes ativos a base de celulose incorporados com diferentes concentrações (10, 20, 30, 40 e 50%, v/p) de óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.). Os filmes incorporados com 10, 20 e 30% foram os mais resistentes, salientando que os dois primeiros tiveram maior rigidez ao passo que o alongamento não variou entre os tratamentos.

Arieta *et al.* (2014) analisou filmes de poli (ácido láctico) - PLA misturados com poli (hidroxibutirato) - PHB, e plastificado com 15 % (p/p) de D-limoneno, com duplo objetivo de aumentar a cristalinidade de PLA e obter filmes flexíveis destinados à aplicação de embalagem de alimentos. As influências do processo de plastificação sobre as propriedades mecânicas mostrou que a D-limoneno provocou um aumento do alongamento na ruptura e que a desintegração sob condições de compostagem é acelerada com a incorporação do D-limoneno. No entanto, os autores não analisaram as propriedades antimicrobianas dos filmes produzidos.

Outra alternativa, para aditivos em polímeros, que vem ganhando espaço na pesquisa científica é a aditivação de óleos essenciais encapsulados. Wen *et al.* (2016) elaborou filmes de álcool polivinílico – PVA, aditivados com óleo essencial

de canela encapsulados em dextrina. Os autores observaram que os filme de PVA apresentaram uma excelente atividade antimicrobiana, e a concentração mínima inibitória (CMI) contra *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* foi aproximadamente 8,9 e 9,9 mg/ml e a concentração mínimo bactericida (CMB) foi 69,3 e 79,2mg/mL. CMB é definida como a concentração mais baixa em que os micro-organismos incubados são completamente mortos.

A indústria de alimentos incentiva a produção de embalagens inovadoras como filme de PVC com função antimicrobiana, pois esta tem grande potencial em prolongar a vida de prateleira de alimentos, reduzindo o desperdício e ampliando as fronteiras de exportação (CUSHEN *et al.*, 2013). No entanto, poucos são os estudos publicados sobre filmes de PVC incorporados com óleos essenciais, o que torna este tema importante, principalmente para este polímero que é naturalmente rígido. A busca por aditivos naturais atóxicos que possam, não apenas atribuir ações ativas, mas que também atuem como plastificante que o torne flexível e mais transparente, é um grande desafio para pesquisas na área.

4. Poli (cloreto de vinila) - PVC

O PVC é o mais versátil dentre os plásticos a depender da sua aplicação final pode variar desde um material rígido ao extremamente flexível, isto acontece mediante a incorporação de aditivos que alteram as características da resina dentro de um amplo espectro de propriedades. Uma vez que a resina de PVC é totalmente atóxica e inerte, a escolha de aditivos com essas mesmas características permite a fabricação de filmes, lacres e laminados para embalagens, brinquedos e acessórios médico-hospitalares (NUNES; RODOLFO; ORMANJI, 2006). Além disso, o PVC é uma resina impermeável, resistente e 100% reciclável. Composto por sal marinho (57%) e eteno, derivado do petróleo, (43%), e de custo altamente competitivo (YU *et al.*, 2016).

Com tantas aplicações, nos últimos anos o consumo mundial de PVC registrou o crescimento médio anual de 4,3%. No Brasil, o cenário não podia ser diferente: o consumo de PVC cresceu em média nos últimos anos 7,1% ao ano. Apesar de estar entre os três plásticos mais produzidos no mundo, o PVC é o plástico que menos aparece no lixo urbano. Isso ocorre porque 64% dos produtos de PVC são usados em aplicações de longa duração, com vida útil superior a 15 anos, como tubos e conexões, pisos, esquadrias, janelas, entre outras, muitos dos

produtos ultrapassando os 50 anos de uso. Apenas 12% do PVC são destinados às aplicações de curta vida útil, ou seja, de 0 a 2 anos (INSTITUTO DO PVC, 2015a).

Tanto a taxa de reciclagem de PVC flexível quanto a de PVC rígido aumentaram, de 18,7% para 20,5% e de 11,4% para 17,4%, respectivamente, em 2010. A reciclagem de PVC flexível é maior devido a seu menor tempo de vida útil (NETO, 2013).

Apesar de ser usado em quase todos os tipos de embalagens, como filmes para embalar alimentos, frascos para cosméticos, garrafas de água mineral, material de higiene e limpeza, entre outros, o PVC passa despercebido pela grande maioria dos consumidores. Porém, é nas gôndolas refrigeradas de carnes, nos "displays" de pães e doces, nas prateleiras de frutas e verduras, nas seções de cosméticos, material de higiene e limpeza que o consumidor poderá conhecer as diversas aplicações do PVC no segmento de embalagens. Seja pelo brilho, beleza, transparência, fácil rotulagem, inocuidade, higiene e segurança aos alimentos, ou conferindo aos frascos e garrafas formas modernas e de fácil manuseio, o PVC mostra-se um produto versátil e garante ao consumidor todas as propriedades e características que ele procura em um produto na hora da compra (INSTITUTO DO PVC, 2015b).

Os fatores responsáveis pelo crescimento do mercado de filmes de PVC foram a conveniência e a segurança do seu uso. Os filmes de PVC evitam a desidratação dos produtos e o contato direto dos alimentos com o meio ambiente, aumentando sua vida útil e retardando sua queima pelo frio, no caso de alimentos armazenados sob refrigeração, sendo um forte aliado contra o desperdício dos alimentos. Os filmes de PVC são ideais para embalar alimentos (BARROS *et al.*, 2011).

A resolução n.º 105 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária regulamenta o uso de embalagens plásticas para esta aplicação. Os filmes de PVC são atóxicos e atendem a todos os requisitos de mercado. Durante décadas, o segmento de embalagens acumulou larga experiência em produtos à base de PVC. É um dos materiais mais pesquisados no mundo e aprovado pelos órgãos de controle dos países desenvolvidos mais exigentes (INSTITUTO DO PVC, 2015c).

5. Efeito Plastificante

A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) define os plastificantes como “substâncias incorporadas aos plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, transparência, processabilidade ou capacidade de alongamento. Um plastificante pode reduzir a viscosidade do fundido, abaixar sua temperatura de transição de segunda ordem (temperatura de transição vítrea ou Tg) ou diminuir seu módulo de elasticidade.” Para fins práticos, podemos definir os plastificantes como toda e qualquer substância que, incorporada ao PVC, reduz sua dureza e aumenta sua flexibilidade (RABELLO, PAOLI, 2013).

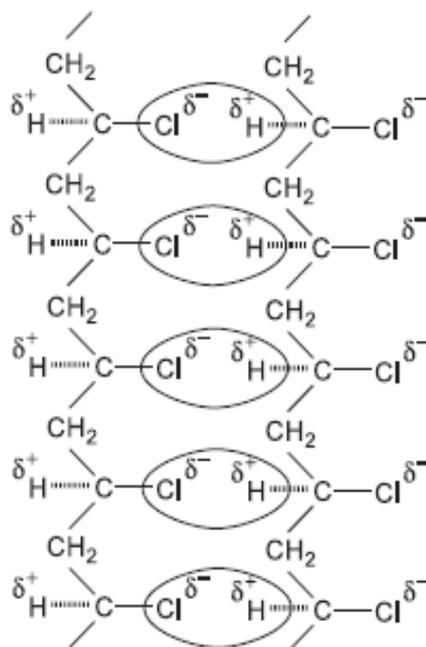
Atualmente, os plastificantes mais utilizados nas indústrias são três substâncias: o di-ocitil ftalato (DOP), di-isononil ftalato (DINP) e di-isodecil ftalato (DIDP), sendo o mais comum deles o DOP (RABELLO; PAOLI, 2013). Porém, alguns ftalatos apresentam restrição de uso para algumas aplicações, pois estudos em roedores demonstraram potencial carcinogênico e mutagênico (HEUDORF *et al.*, 2007). Para o IARC (*International Agency for Research on Cancer*), órgão científico ligado à OMS (Organização Mundial da Saúde), o Ftalato de dioctila (DOP) ou di(2-etilhexil) ftalato (DEHP) é, desde 2000, classificado como uma “substância que não pode ser considerada como causadora do câncer nos seres humanos”. Mesmo com tal recomendação é crescente a restrição do uso desta substância como plastificante para polímeros e elastômeros no mundo todo (INSTITUTO DO PVC, 2008).

Popularmente os ftalatos são associados a efeitos nocivos para os seres humanos e ao meio ambiente. De acordo com a *European Chemicals Legislation* (REACH), alguns ftalatos de baixo peso molecular foram classificadas como tóxicas para a reprodução, eles são suspeitos de prejudicar a função sexual e a fertilidade (INSTITUTO AUSTRIACO DO PVC, 2015). Neste sentido, a busca por plastificantes alternativos no mercado mundial é uma importante linha de estudo, principalmente no que diz respeito ao uso de plastificantes de origem natural, como os óleos essenciais. (MADALENO *et al.*, 2009).

Em função da presença do átomo de cloro, altamente eletronegativo, a molécula de PVC possui ligações químicas fortemente negativas nos átomos de cloro e positivas nos átomos de hidrogênio, conseqüentemente, as moléculas de PVC sofrem forte atração eletrostática umas pelas outras, resultando em um

polímero rígido. Esse mecanismo de atração intermolecular do polímero, é conhecido como *ligação de van der Waals do tipo dipolo-dipolo* (Figura 3) (NUNES; RODOLFO; ORMANJI, 2006).

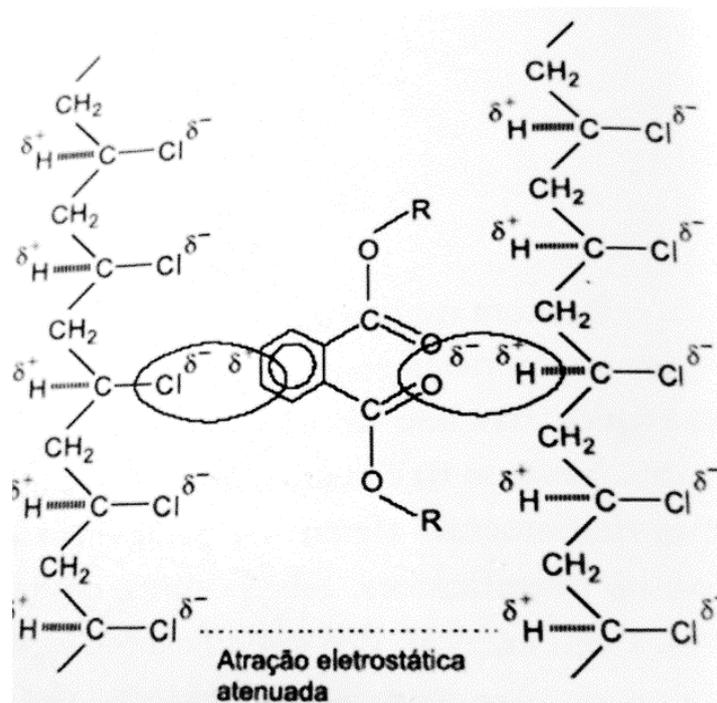
Figura 3 - esquema do modo de atração dipolo-dipolo entre duas cadeias poliméricas do PVC



Fonte: NUNES; RODOLFO; ORMANJI, 2006

Do ponto de vista químico, o plastificante reduz a interação intermolecular, aumentando a mobilidade das macromoléculas individuais, funcionando como um atenuante das forças intermoleculares. A forte interação intermolecular entre o polo positivo do átomo de hidrogênio (δ^+) e o polo negativo do átomo de cloro (δ^-) torna o PVC um polímero rígido (Figura 3). O plastificante interage com esses dipolos (Figura 4), pois também possui uma extremidade positiva e negativa, se posicionando entre as cadeias poliméricas, aumentando a distância entre elas e, assim, reduzindo as interações intermoleculares, tornando o polímero mais flexível (RABELLO; PAOLI, 2013).

Figura 4 - forma de atuação da molécula de plastificante no PVC



Fonte: RABELLO;PAOLI, 2013.

Desta maneira, dependendo dos tipos e tamanhos das moléculas pertencente aos constituintes do óleo essencial podem fazer com que na sua interação com a matriz polimérica atuem como plastificante.

Em geral, os plastificantes são adicionados aos polímeros em altas porcentagens, de 10 a 40%, para resultar num plástico flexível e transparente, apropriado para embalagens de alimentos (RABELLO; PAOLI, 2013). O uso de óleos essenciais na substituição destes plastificantes, que muitas vezes são tóxicos, comprometendo a segurança alimentar, surge como uma excelente alternativa. No entanto, para garantir seu efeito plastificante, caracterizações químicas e físicas nos filmes são fundamentais para sua aplicação.

6. Caracterização de Filmes Poliméricos

6.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas estão diretamente relacionadas com a integridade da embalagem e do produto envolvido por ela. Estas propriedades são importantes para o desempenho do material da embalagem no processamento, acondicionamento, estocagem e distribuição (SANTOS, 2011).

As propriedades mecânicas dos polímeros são caracterizadas pelo modo como estes materiais respondem às solicitações mecânicas aplicadas, podendo estas ser do tipo tensão ou deformação (SHACKELFORD, 2013).

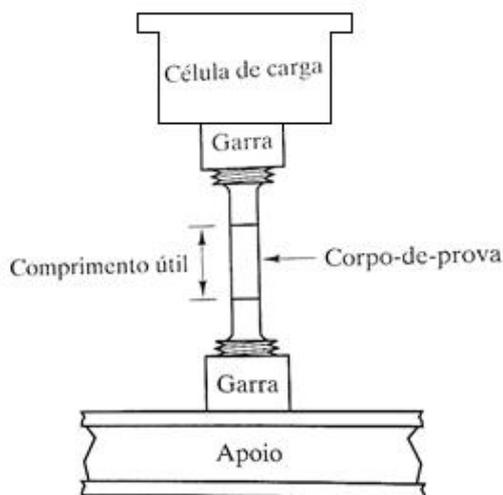
Em termos de propriedades mecânicas dos materiais, o ensaio de tração é o mais representativo de todos, pois elucida a resistência destes. Representa o quanto um material resiste sob tensão e qual seu alongamento (MANRICH, 2005). A resistência à tração é aplicada em embalagens flexíveis, como por exemplo sacolas plásticas utilizadas para acondicionar alimentos, e que precisam ter certa resistência para suportar o peso durante o transporte (SANTOS, 2011).

Existem vários modos para avaliar um polímero de forma estática, os ensaios de tração são os mais populares entre todos. Os principais parâmetros que quantificam a resistência mecânica dos polímeros em ensaios tensão - deformação são: módulo de Young's ou de elasticidade; tensão e deformação no escoamento; tensão máxima; tensão e deformação na ruptura (SHACKELFORD, 2013).

O módulo de elasticidade representa a rigidez do material, quanto maior for o módulo, mais rígido será o material e as deformações no escoamento e na ruptura definem o poder de escoamento das moléculas poliméricas durante o estiramento (CALLISTER, 2012).

Um teste de tensão-deformação tipicamente toma vários minutos para executar e é destrutivo; isto é, a amostra de teste é permanentemente deformada e usualmente fraturada (CALLISTER, 2012). A carga necessária para produzir um determinado alongamento é monitorada enquanto o corpo de prova é tracionado a uma velocidade constante (Figura 5) (SHACKELFORD, 2013).

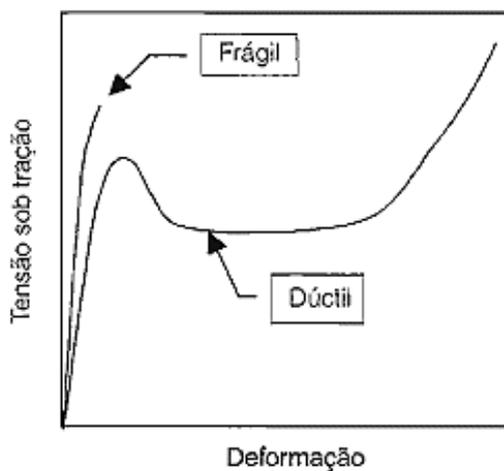
Figura 5 - ensaio mecânico de tração



Fonte: SHACKELFORD, 2013.

O comportamento mecânico dos polímeros pode ser facilmente visualizado observando-se a sua curva tensão-deformação. A Figura 6 demonstra dois comportamentos de diferentes polímeros sobre o ensaio de tração.

Figura 6 - comportamento frágil e dúctil na curva de tensão x deformação



Fonte: CANEVAROLO, 2006

No comportamento frágil o material se rompe antes de atingir a deformação plástica, enquanto que no comportamento dúctil ocorre um escoamento e uma deformação plástica antes de ocorrer a ruptura propriamente dita (CANEVAROLO, 2006).

O comportamento de deformação mecânica dos polímeros está fundamentado na viscoelasticidade desses materiais. O termo viscoelasticidade está associado à resposta elástica e viscosa apresentadas pelos polímeros. A resposta elástica é aquela onde ocorre uma deformação instantânea de um corpo que é totalmente reversível. O comportamento viscoso é aquele em que o corpo se deforma não somente em função da força aplicada, mas também de acordo com o tempo de aplicação dessa força, a deformação neste caso é totalmente irreversível (MANRICH, 2005).

6.2 Propriedades de barreira

Se tratando de embalagens para alimentos, as propriedades de barreiras ao vapor d'água e à gases são as mais importantes e limitantes quanto ao uso e desempenho das embalagens flexíveis, isso porque a maioria dos alimentos processados exigem embalagens com baixa permeabilidade ao vapor d'água e baixa permeabilidade à gases, sendo que a maioria dos plásticos proporcionam boas propriedades de barreira ao vapor d'água (TWEDE e GODDARD, 2010).

6.3 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas podem influenciar diretamente na aceitabilidade do produto pelo consumidor. A cor e a transparência são atributos essenciais para embalagem de alimentos, pois interferem diretamente na percepção visual do consumidor podendo favorecer a aceitabilidade do alimento embalado.

A cor é determinada, na maioria dos trabalhos, utilizando o sistema CIELab, que é um sistema subtrativo de cor proposto pela Commission Internationale L'Eclairage – CIE, e permite a especificação das percepções das cores em termos de um espaço tridimensional. A axial L^* , eixo central da luminosidade, que numa escala de 0 a 100, representa o percurso do espaço da cor desde o preto ao branco; a^* o eixo que representa a variação entre o verde (valores negativos) ao vermelho (valores positivos); e por fim o eixo b^* , que representa a variação de azul (valores negativos) e amarelo (valores positivos) conforme Figura 7 (HUNTERLAB, 2012).

Figura 7 - Sistema de cores CIELAB L^* , a^* , b^*



Fonte: HUNTERLAB, 2012.

Outra característica importante dos materiais plásticos é a opacidade, principalmente para aqueles que vão ser utilizados em embalagens, pois a transparência pode ser mais desejada para aqueles produtos que precisam ser visualizados pelo consumidor, ao passo que a embalagens opacas também podem ser utilizadas em produtos sensíveis à fotodegradação (PELISSARI, et al., 2012).

7. Migração do Aditivo

Para as embalagens ativas o aspecto da difusão do agente ativo bem como sua solubilidade no polímero são extremamente importantes para definir as condições básicas para sua utilização. A difusão do aditivo representa sua migração ao longo de um percurso que é proporcionada pelo gradiente da concentração em todo volume do filme. Este tempo de difusão pode ser influenciado por diversos fatores como solubilidade do aditivo no polímero, peso molecular, temperatura, entre outros. Aditivos que atuam na superfície do polímero devem ter baixa solubilidade e manter alguma afinidade com o mesmo para que não sejam facilmente extraídos para o meio externo (RABELLO e PAOLLI, 2013).

A embalagem antimicrobiana tem seu uso limitado dependendo do tipo de composição do alimento, devido à possibilidade de sua inativação do agente antimicrobiano pela dificuldade da difusão do mesmo, da superfície da embalagem para o interior da massa do produto. Outro aspecto importante diz respeito a liberação do composto. Quando ela ocorre por um longo período de tempo, a

embalagem ativa poderá ser utilizada desde o transporte até o armazenamento, garantindo sua ação por todo o tempo em que o produto está embalado. Contudo, a adição de compostos antimicrobianos que atuam por migração necessita de uma avaliação sobre seu efeito nas demais propriedades do filme afim de garantir o desempenho desejado na aplicação final (PIRES et al., 2014).

Nesse contexto, a estabilidade das embalagens ativas também ser mantida após processos de esterilização.

8. Esterilização por Radiação Gama (γ)

A esterilização é definida como um processo que torna um produto livre de micro-organismos viáveis. A “Medical Devices Directorate” afirma que a administração de uma dose de radiação de 25 quilogray (kGy) é aceito como garantia de esterilidade. A dose de 25 kGy é baseada em uma análise da resistência de radiação de micro-organismos (RATNER et al., 2004).

A radiação gama é uma das tecnologias aplicadas para a esterilização de sistemas de embalagens, especialmente na área da saúde. No processo de esterilização, é fundamental que as propriedades das embalagens sejam mantidas (UZELI, 2013).

Radiação ionizante na forma de raios γ são de especial valor para os produtos que não podem suportar os procedimentos convencionais de esterilização por calor. As radiações ionizantes removem elétrons dos átomos do material por onde passam. Os efeitos químicos e biológicos que matam organismos contaminantes são produzidos por esses elétrons e através da geração de radicais livres altamente reativos. É evidente que estas espécies reativas podem também exercer indesejados efeitos sobre os materiais de embalagem, degradando o polímero podendo diminuir sua resistência, alterar a cor, transparência e ainda inativar o agente antimicrobiano (LANDGRAF, 2008).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

AGROTERENAS. Negócios: Laranja. 2015. Disponível em: <http://www.agroterenas.com.br/pt/negocios/laranja.php>. Acesso em: 20 jun. 2015.

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

AQUINO, L.C.L.; SANTOS, G.G.; TRINDADE, R.C.; ALVES, J.A.B.; SANTOS, P.O.; CARVALHO, L.M.; ALVES, P.B.; BLANK, A.F. Atividade antimicrobiana dos óleos essenciais de erva-cideira e manjeriço frente a bactérias de carnes bovinas. *Revista Alimentação e Nutrição*, v.21, n.4, 529-535, 2010.

ARFAT, Y. A., BENJAKUL, S., PRODPRAN, T., SUMPAPAPOL, P., & SONGTIPYA, P. Properties and antimicrobial activity of fish protein isolate/fish skin gelatin film containing basil leaf essential oil and zinc oxide nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, v.41, n.0, 265 – 273, 2014.

ARIETA, M.P., LÓPEZ, J.; HERNÁNDEZ, A.; RAYÓN, E. Ternary PLA–PHB–Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications. *European Polymer Journal*, v.50, p.255–270, 2014.

ASSUNÇÃO, G.V. *Caracterização química e avaliação da atividade larvicida frente a Aedes aegypti do óleo essencial da espécie Citrus sinensis L. Osbeck (laranja doce)*. São Luís, 2013. 93f.

AZEREDO, H.M.C. Antimicrobial nanostructures in food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, v.30, p. 56- 69, 2013.

BAKKALI, F.; AVERBECK, S.; AVERBECK, D.; IDAOMAR, M. efeitos biológicos de óleos-A revisão essencial. *Food Chem. Toxicol.* v. 46, p.446-475, 2008.

BARROS, H.D.; ZAMITH, H.P.S.; BAZÍLIO, F.S.; CARVALHO, L.J.; ABRANTES, S.M.P. Identification of fatty foods with contamination possibilities by plasticizers when stored in PVC film packaging. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, n. 31, 2011.

BEUCHAT, L.R.; GOLDEN, D. A. Antimicrobials occurring naturally in foods. *Food Technology*, v.43, p.134-142, 1989.

BENCHAAR, C.; HRISTOV, A.N; GREATHEAD, H. óleos essenciais como aditivos alimentares em nutrição de ruminantes. Em *Phytogenics em Nutrição Animal*; Steiner, T., Ed.; Universidade Nottingham Press: Nottingham, Reino Unido, 2009; pp. 111-146.

BODINI, R.B. *Desenvolvimento de materiais poliméricos bioativos à base de gelatina e própolis*. Dissertação (Mestrado em Ciências). Pirassununga, SP: Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. 86p.

BONILLA, A. M.; FERNANDEZ, M. - *Prog. Polym. Sci.*, v.37, p.281, 2012.

BOTRE, D.A.; SOARES, N.F.F.; ESPITIA, P.J.; SOUSA, S.S.; RENHE, I.R.T. Avaliação de filme incorporado com óleo essencial de orégano para conservação de pizza pronta. *Rev. Ceres*, Viçosa, v. 57, n.3, p. 283-291, mai/jun, 2010

BOWLES, B.; MILLER, A. Antibotulinal propriedades de aldeídos aromáticos e alifáticos selecionados. *J. Food Prot.* v.56 , p.788-794, 1993.

BRASIL. Resolução nº 2, de 15 de janeiro de 2007. Aprova o Regulamento Técnico sobre Aditivos Aromatizantes, que consta como anexo da presente Resolução. Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 17 de janeiro de 2007. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/e-legis/>>. Acessado em: 23 outubro de 2014.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Resolução RDC nº 17, de 17 de março de 2008*. Dispõe sobre Regulamento Técnico sobre Lista Positiva de Aditivos para Materiais Plásticos destinados à Elaboração de Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos. Brasília, DF: ANVISA, 2008. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/elegis/>>. Acesso em 13 abr. 2015.

BRASKEM. *Braskem eleva vendas em 6% no 1º trimestre de 2015*. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/site.aspx/Braskem-News-Detalhe/Braskem-eleva-vendas-em-no-trimestre>. Mai. 2015. Acesso em: 22 jun. 2015.

BRENES, A.; ROURA, E. óleos essenciais em nutrição de aves. Principais efeitos e modos de ação. *Anim. Alimente Sci. Technol.* v.158, p.1-14, 2010.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.6, n. 2, p. 127-139, 2011.

BURT, S. Óleos essenciais: as suas propriedades antibacterianas e potenciais aplicações em alimentos - uma avaliação. *Int. J. Food Microbiol.*, v.94, p. 223-253, 2004.

CALLISTER, W.D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*.8ª ed. LTC, 2012.

CANEVAROLO JR., S. V. *Ciência dos Polímeros*, 2ª ed., São Paulo, Artliber, 2006. 282 p.

CHRISTAKI, E., *et al.* Aromatic Plants as a Source of Bioactive Compounds. *Agriculture*, v.2, n.3, p.228-243, 2012.

COMA, V. Bioactive packaging technologies for extended shelf life of meat-based products. *Meat Science*, Barking, v. 78, n. 1-2, p. 90-103, 2008.

COSTA, A. G. *Desenvolvimento vegetativo, rendimento e composição do óleo essencial de Patchouli após a adubação nitrogenada*. 2008. 92p. Dissertação (Produção Vegetal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

CUNHA, P.A.; ROQUE, O.R.; NOGUEIRA, M.T. Plantas aromáticas e óleos essenciais, composição e aplicações. 2012. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal.

CUSHEN, M.; KERRY, J.; MORRIS, M.; CRUZ-ROMERO, M.; CUMMINS, E. Migration and exposure assessment of silver from a PVC nanocomposite. *Food Chemistry*, v. 139, 2013.

DEBIAGI, F.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Efeito de fibras vegetais nas propriedades de compósitos biodegradáveis de amido de mandioca produzidos via extrusão. *Ciência e Agrotecnologia* [online], vol.34, n.6, pp. 1522-1529. ISSN 1413-7054. 2010.

DEVI, KP; NISHA, SA; SAKTHIVEL, R.; PANDIAN, SK. Eugenol (um óleo essencial de cravo da Índia) actua como um agente antibacteriano contra *Salmonella typhi* por ruptura da membrana celular. *J.Ethnopharmacol*, v.130, p.107-115, 2010.

DI PASQUA, R.; HOSKINS, N.; BETTS, G.; MAURIELLO, G. Alterações na membrana ácidos graxos composição de células microbianas induzidos pelo vício de timol, carvacrol, limoneno, cinamaldeído e eugenol nos suportes de cultura. *J. Agric. Food Chem.*, v.54, pp. 2745-2749, 2006.

DONSI, F.; WANG, Y.; HUANG, Q. Freeze-thaw stability of lecithin and modified starch-based nanoemulsions. *Food Hydrocolloids*, Amsterdam, v.25, p.1327-1336, 2011.

DORMAN, HJD; DEANS, SG. agentes Antimicrobial das plantas. Atividade antibacteriana de óleos voláteis de plantas *J. Appl. Microbiol.* 2000 , 88 , 308-316.

ERNANDES, F.M.P.G.; CRUZ, C.H.G. Atividade antimicrobiana de diversos óleos Essenciais em microrganismos isolados do meio ambiente. *B.CEPPA*, Curitiba v. 25, n. 2, p. 193-206 jul./dez. 2007.

ESPITIA, P.J.P.; SOARES, N.F.F.; COIMBRA, J.S.R.; ANDRADE, N.J.; CRUZ, R.S.; MEDEIROS, E.A.A. Bioactive Peptides: Synthesis, Properties, and Applications in the Packaging and Preservation of Food. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 11, 2012.

FERREIRA, S.B.; DANTAS, I.C.; CATÃO, R.M.R. Evaluation of the antimicrobial activity of the essential oil of sucupira (*Pterodon emarginatus*). *Rev. bras. plantas med*, v.16, n.2, p. 225-230,2014.

FIGUEIREDO, C. Aplicação de plantas aromáticas e óleos essenciais encapsulados em produtos lácteos. Relatório de Estágio. Instituto Politécnico de Coimbra. Escola Agrária. Coimbra, 2010.

GARGANO, A. C., *Estudo da atividade ansiolítica e sedativa do óleo essencial das cascas de frutos de espécies do gênero Citrus*. Dissertação de Mestrado, UNESP, São Paulo, 2007.

GEROMINI, K.V.N. *et al.* Antimicrobial activity of medicinal plant essential oils. *Arq. ciênc. vet. zool.*, v.15, n.2, 2012.

GIANNENAS, I. Como usar extratos de plantas e phytoextracts na dieta animal. No Fórum Mundial de Nutrição, o futuro da nutrição animal; Binder, EM, Schatzmayr, G., Eds.; Nottingham University Press: Nottingham, Reino Unido, 2008; pp. 111-129.

GÓMEZ-ESTACA, J.; LÓPEZ DE LACEY, A.; LÓPEZ-CABALLERO, M. E.; GÓMEZGUILLÉN, M. C.; MONTERO, P. Biodegradable gelatin-chitosan films incorporated with essential oils as antimicrobial agents for fish preservation. *Food Microbiology*, London, v. 27, n. 7, p. 889-896, 2010.

HEUDORF, U. *et al.* Phthalates: Toxicology and exposure. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, v.15, October 2007.

HUNTERLAB. Measuring color using Hunter L, a, b versus CIE 1976 L*a*b*. 2012. Disponível em: <www.hunterlab.com/de/an-1005-de.pdf>. Acesso em: 29 jan. 2016.

IMRAN, H.; REVOL-JUNELLES, A.M.; MARTYN, A.; TEHRANY, E.A.; JACQUOT, M.; LINDER, S. Desobry Active food packaging evolution: transformation from micro- to nanotechnology. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 50, p. 799–821, 2010.

INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS. *Citros: principais informações e recomendações de cultivo*. Campinas, 2005. Disponível em: <<http://www.iac.sp.gov.br/tecnologias/Citros/Citros.htm>>. Acesso em: 08 jun. 2015.

INSTITUTO DO PVC. *PVC*. agosto 2008. Disponível em: <<http://www.institutodopvc.org/publico>>. Acesso em: mai 2015.

INSTITUTO DO PVC. *Brasil recicla 19% do resíduo de PVC pós-consumo gerado no país*. 2015a. Disponível em: http://www.institutodopvc.org/publico/?a=imprensa&imp_id=236. Acesso em: 22 jun. 2015.

INSTITUTO DO PVC. *Embalagens de PVC: versáteis e competitivas. Para apresentar melhor o seu produto*. 2015b. Disponível em: http://www.institutodopvc.org/publico/?a=conteudo_link&co_id=78. Acesso em: 22 jun. 2015.

INSTITUTO DO PVC. *Versatilidade, competitividade e excelentes propriedades explicam o sucesso das embalagens de PVC*. 2015c. Disponível em: http://www.institutodopvc.org/publico/?a=conteudo_link&co_id=78. Acesso em: 22 jun. 2015.

JAMSHIDIAN, M.; TEHRANY, E. A.; IMRAN, M.; AKHTAR, M. J.; CLEYMAND, F.; DESOBRY, S. Structural, mechanical and barrier properties of active PLA-antioxidant films. *Journal of Food Engineering*, v. 110, p. 380–389, 2012.

KERRY, J. P. New packaging technologies, materials and formats for fast-moving consumer products. In J. H. Han (Ed.), *Innovations in food packaging*, 2nd ed., San Diego, USA: Academic Press, p. 549–584, 2014.

KUORWEL, K.K. et al. Essential Oils and Their Principal Constituents as Antimicrobial Agents for Synthetic Packaging Films. *Journal of Food Science*, v.76, n.9, p.164 - 77, 2011.

KURYLOWICZ, W. Antibióticos: uma revisão crítica. *Universidade Federal de Pernambuco*, v.1, p.15-20, 1981.

LADANIYA, M. S. *Citrus fruit biology, technology and evaluation*. 1st ed. San Diego: Academic Press, 2008. 558 p.

LAMBERT, R.J.W.; SKANDAMIS, P.N.; COOTE, P.; NYCHAS, G.J.E. Um estudo da concentração inibitória mínima e modo de acção de orégão óleo essencial, timol e carvacrol. *J. Appl. Microbiol.*, v.91, pp. 453-462, 2001.

LANDGRAF, M. Microbiologia dos Alimentos. São Paulo: Atheneu, 2008. 182 p., cap. 7, p. 109-148.

LEITE, A.M.; LIMA, E.O.; SOUZA, E.L.; DINIZ, M. F. F. M.; LEITE, S.P.; XAVIER, A.L.; LEYVA, M.; MARQUETTI, M. C.; TACORONTE, J. E.; SCULL, R.; TIOMNO, O.; MESA, A.; MONTADA, D. Actividad larvicida de aceites esenciales de plantas contra *Aedes aegypti* (L.) (Diptera: Culicidae). *Rev Biomed*, n. 20, p. 5-13, 2009.

LUBBE, A.; VERPOORTE, R. Cultivo de plantas medicinais e aromáticas para especialidade materiais industriais. *Ind. Culturas Prod.* v.34 , p.785-801, 2011.

MADALENO, E.; ROSA, D.S.; ZAWADZKI, S.F.; PEDROZO, T.H.; RAMOS, L.P. Study of the use of plasticizer from renewable sources in PVC compositions. *Polímeros*, v.19, n.4, São Carlos, 2009.

MANRICH, S. *Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes* / Silvio Manrich. - São Paulo: Artliber Editora, 2005.

MANSO, S., BECERRIL, R., NERÍN, C., & GOMEZ-LUS, R. Influence of pH and temperature variations on vapor phase action of an antifungal food packaging against five mold strains. *Food Control*, v.47, n.0, 20- 26, 2015.

MEDEIROS, E.A.A.; SOARES, N.F.F.; POLITO, T.O.S.; SOUSA, M.M.; SILVA, D.F.P. Sachês antimicrobianos em pós-colheita de manga. *Revista Brasileira de Fruticultura*. Volume especial: E, 363-370, 2011.

MELO, A.A.M. *Efeito de filme ativo incorporado com óleo essencial de alecrim na conservação de carne de frango resfriada*. 2010. 68p. Dissertação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos – Universidade Federal de Goiás. Goiás.

MENSITIERI, G. E.; DI MAIO, G.G.; BUONOCORE, I.; NEDI, M.; OLIVIERO, SANSONE, L. Processing and shelf life issues of selected food packaging materials

and structures from renewable resources. *Trends in Food Science & Technology*, v.22, n.2, p. 72–80, 2011.

MOHAMMADI, A.; NAZARI, H.; IMANI, S.; AMROLLANI, H. Antifungal activities and chemical composition of some medicinal plants. *Journal de Mycologie Médicale*, v.24, n.2, p.1-8, 2014.

MULLER, OS, Microencapsulação do óleo essencial de laranja, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal do Paraná-UFPR, 2011, 99p.

NETO, M.B. *Perspectivas 2013 – PVC – as oportunidades para o PVC*. 20 jan 2013. Disponível em: < <http://www.plastico.com.br/plastico/391/perspectivas-2013-pvc-as-oportunidades-para-o-pvc>>. Acesso em: 15 jun 2015.

NUNES, L. R.; RODOLFO, A. Jr.; ORMANJI, W., *Tecnologia do PVC*. São Paulo: ProEditores / Braskem, 2006.

PANGHAL, M.; KAUSHAL, V.; YADAV, J.P. Atividade antimicrobiana in vitro de dez plantas medicinais contra isolados clínicos de câncer oral. *Ann. Clin. Microbiol. Antimicrob.* v.10 ,p. 20-21, 2011.

PELISSARI, F. M. et al. Constrained mixture design applied to the development of cassava starch – chitosan blown films. *Journal of Food Engineering*, v.108,n.2, p. 262-267, 2012.

PIMENTEL, F. A. et al. Ação fungitóxica do óleo essencial de *Tanaecium nocturnum* (Barb. Rodr.) Bur. e K. Shum sobre o *Aspergillus flavus* isolado da castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*). *Acta Amazônica*, Manaus, v. 40, n. 1, p. 213-220, mar. 2010.

PIRES, M. et al. - Efeito da migração de composto antimicrobiano nas propriedades finais de selagem de filme poliolefinico. *Polímeros*, vol. 24, n. 2, p. 237-242, 2014.

PIRES, T.C.; PICCOLI, R.H. Inhibitory effect of essential oils from the genus Citrus on the microorganisms growth. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, v.71,n.2, p.378-385, 2012.

RABELLO, M.; PAOLI, M.A. *Aditivação de termoplásticos*. São Paulo, Artliber, 2013. 357p.

RAMOS, M.; JIMÉNEZ, A.; PELTZER, M.; GARRIGÓS, M. C. Characterization and antimicrobial activity studies of polypropylene films with carvacrol and thymol for active packaging. *Journal of Food Engineering*, v. 109, p. 513–519, 2012.

RATNER, B. D. et al. (Eds.). *Biomaterials Science - An Introduction to Materials in Medicine*. 2ª. ed. San Diego: Elsevier Academic Press, 2004.

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

RHIM, J.-W., PARK, H.-M., & HA, C.-S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, v.38, n.10-11, p. 1629–1652, 2013.

SALMIERI, S., & LACROIX, M..Physicochemical properties of alginate/polycaprolactone-based films containing essential oils. *Journ Agr Food Chem*, v.54, p. 10205 – 14, 2006.

SANTOS, A.M.P. *Embalagens*. Recife, EDUFRPE, 2011.152p.

SANTOS, F.S.; NOVALES, M.G.M. Óleos essenciais de plantas aromáticas como agentes antimicrobianos. *Curr. Opin. Biotechnol.* v.23 , p.136-141, 2012.

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; MORAES, B.B. Embalagens Ativas e Inteligentes para Frutas e Hortaliças. *ITAL - Instituto de Tecnologia de Alimentos*, v. 21, n.1. Janeiro/Fevereiro/Março – 2009.

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; GATTI, J.B., DANTAS, T.B.H. *Brasil Food Trends 2020*. ITAL, São Paulo, 2010.

SCHLISCHTING, R. Polimerização do Estireno na Presença de d-Limoneno: Avaliação das Constantes da Taxa de Propagação e de Transferência de Cadeia. 2008.75p Tese (Doutorado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2008.

SHARAFI, SM; RASOOLI, I.; OWLIA, P.; TAGHIZADEH, M.; ASTANEH, SD
Efeito protetor de fitoquímicos bioativos de *Mentha piperita* com vários potenciais de saúde. *Pharmacogn. Mag.* v.6, p.147-153, 2010.

SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; PETROVICK, L. A. Farmacognosia: da planta ao medicamento. Porto Alegre: UFRGS, 6.ed, 2007.

SOARES, N.F.F; SANTIAGO-SILVA, P.; SILVA, W.A. Development and evaluation of active film incorporated with oregano essential oil (*Origanum vulgare* L.) on *Listeria innocua* growth in “Minas frescal” cheese. *Rev. Inst. Latic. “Cândido Tostes”*, Nov/Dez, nº 365, 63: 36-40, 2008.

SONBOLI, A., BABAKHANI, B., MEHRABIAN, A.R. Antimicrobial activity of six constituents of essential oil from *Salvia*. *Z. Naturforsch.* v.61, p.160–164, 2006.

SUNG, S.Y.; SIN, L.T.; TEE, T.T.; BEE, S.T.; RAHMAT, A.R.; RAHMAN, W.A. Antimicrobial agents for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, v.33, n.2, p.110–123, 2013.

TWEDE, D.; GODDARD, R. Materiais para embalagens. Coleção Quattor. Editora Blucher. São Paulo. v. 3, 2010.

TURINA, A.V.; NOLAN, M.V.; ZYGADLO, J.A.; PERILLO, M.A. Terpenos naturais: auto-montagem e particionamento membrana. *Biophys. Chem.*, v.122, p. 101-113, 2006.

UZELI, D. H. Estudo Sobre o Gás Ozônio Formado no Processo de Irradiação Industrial com Cobalto-60 e seu Impacto no Meio Ambiente. IPEN, São Paulo, 2013.

ZINOVIADOU, K. G., KOUTSOUMANIS, K. P., & BILIADERIS, C.G. Physical and thermo-mechanical properties of whey protein isolate films containing antimicrobials, and their effect against spoilage flora of fresh beef. *Food Hydrocolloid*, v. 24, p. 49–59, 2010.

WANNES, W. A *et al.* Antioxidant activities of the essential oils and methanol extracts from myrtle (*Myrtus communis* var. *italica* L.) leaf stem and flower. *Food and Chemical Toxicology*, v. 48, p. 1362-1370, 2010.

WEDAN, J. Indústria do suco de laranja concentrado – história, Mercado e produção. dez. 2015. Disponível em: <<http://betaeq.com.br/index.php/2015/09/12/industria-do-suco-de-laranja-concentrado-historia-mercado-e-producao>>. Acesso em 29 jan 2016.

WEN, P.; ZHU, D.H.; WU, H.; ZONG, M.H.; JING, Y.R.; HAN, S.Y. Encapsulation of cinnamon essential oil in electrospun nanofibrous film for active food packaging. *Food Control*, v.59, p.366-376, 2016.

WIHODO, M.; MORARU, C. I.; Physical and chemical methods used to enhance the structure and mechanical properties of protein films: A review. *Journal of Food Engineering*, v. 114, p. 292–302, 2013.

YOKOMIZO, N.K.S.; NAKAOKA-SAKITA, M. Antimicrobial activity and essential oils yield of *Pimenta pseudocaryophyllus* var. *pseudocaryophyllus* (Gomes) Landrum, Myrtaceae. *Rev. bras. plantas med*, v.16, n.3, p.513-520, 2014.

YU, J. *et al.* Thermal degradation of PVC: A review. *Waste Management*, v.48, p. 300–314, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X15302233#>>. Acesso em: 24 dez. 2015.

**RESULTADOS
E
DISCUSSÃO**

1 Artigo 1: This article was written in the standards of Industrial Crops and Products jornal

2
3 **Orange essential oil as antimicrobial additives in poly(vinyl chloride) films**

4 Carla Fabiana da Silva ¹, Flávia Suellen Melo de Oliveira ², Viviane Fonseca Caetano ²,
5 Glória Maria Vinhas ^{2*}, Samara Alvachian Cardoso Andrade ²

6
7 ¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade
8 Federal Rural de Pernambuco, Recife, Pernambuco, 52171-900, Brazil

9 ² Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife,
10 Pernambuco, 50740-521, Brazil

11
12 *gmvinhas@yahoo.com.br

13
14 **Abstract**

15 Antimicrobial packaging has substances incorporated in the polymer that reduce or inhibit
16 the growth of microorganisms that come into contact with food. The addition of essential
17 oils in polymers for antimicrobial agents can improve the physical characteristics of the
18 polymer, as well as promote antimicrobial action. In this study, we developed and evaluated
19 films of poly(vinyl chloride) - PVC additivated with orange essential oil (*Citrus sinensis*) -
20 OEO. With FT-IR spectroscopy we evaluated these films. Other evaluations were through
21 mechanical tests; migration OEO of films in simulants (distilled water, olive oil and 10%
22 ethanol) at different times; and determination of stability after sterilization by gamma
23 radiation at a dose of 25 kGy. The OEO was assessed with Gas Chromatography Mass
24 Spectrometry (GC-MS) and analysis of antimicrobial activity. The films were prepared by
25 the casting solution technique. The essential oil concentrations in PVC were 2%, 10% and
26 30% (w/w). The results showed that the OEO was incorporated into the polymer matrix and
27 that this oil had antimicrobial activity against the bacteria *E. coli* and *S. aureus*. The
28 migration of OEO in the films occurred with all simulants. The incorporation of OEO in the
29 films also made them more flexible. It was also found that additive with 30% w/w OEO
30 provides a protective effect for the polymer after sterilization by gamma radiation.

31
32 **Keywords:** poly (vinyl chloride), orange essential oil, antimicrobial activity, migration,
33 mechanical tests, gamma radiation.

47 **1. Introduction**

48

49 Food packaging has improved over the years in order to match the demands of
50 modern society (Reanini and Marcos, 2014). The search for alternative in packaging systems
51 has been carried out to preserve the quality of food and prolong its commercial validity (Sung
52 et al., 2013). Among these systems is antimicrobial packaging, acting by the slow migration
53 of active agents incorporated into the polymeric matrix to the surface of the food (Barbosa
54 et al., 2014; Pires et al., 2014.).

55 One possibility for the formulation of antimicrobial packaging is to use an additive
56 with essential oils (EOs). EOs are liquid mixtures of volatile compounds extracted from
57 leaves, flowers, stems, roots, seeds or fruit peel (Amorati et al., 2013; Siddique et al., 2012)
58 that have attracted interest of the food industry for their antimicrobial nature (Debiagi et al.,
59 2014; Siroli et al., 2015.).

60 An alternative to this kind of antimicrobial packaging would be the combination of
61 poly(vinyl chloride) (PVC) with orange essential oil (OEO). PVC is one of the most
62 consumed thermoplastics in the world, with good cost-benefit and the ability to incorporate
63 diverse types of additives (Silva et al, 2015; Madaleno et al., 2009; Rodolfo Jr. et al., 2006),
64 besides being 100% recyclable (Institute Austrian Pvc, 2015).

65 Orange essential oil has d-limonene as its main antimicrobial agent. This is a
66 monocyclic monoterpene extracted from citrus peel, easily absorbed into the polymer
67 matrix; and has intense antimicrobial activity, making it attractive for the food packaging
68 industry (Arrieta et al., 2014).

69 Studies were not found in the literature reporting antimicrobial films using a PVC
70 polymer additive with essential oils. However, works are reported of limonene added to

71 other polymers, such as in blends of PHB/PLA (Arrieta et al., 2014) and chitosan films
72 (González et al., 2011 and Randazzo et al., 2016).

73 In our study, we developed and evaluated PVC films additivated with orange
74 essential oil aiming towards the application to antimicrobial packaging for the food industry.
75 The additive with this EO permits a greater interaction of the packaging with the food an
76 important differential compared to conventional packaging.

77

78 **2. Material and methods**

79

80 *2.1 Material*

81

82 The orange essential oil (OEO) with specific density of 0.8420 g / mL was donated
83 by AGROTERRENAS Company (São Paulo - BR) and the polymer was donated by
84 TELETRON (Pernambuco - BR). The solvent tetrahydrofuran (THF) used from Sigma
85 Aldrich.

86

87 *2.2 Characterization of the OEO by GC-MS*

88

89 Characterization of the essential oil was performed with a gas chromatography mass
90 spectrometry (GC-MS) system from Thermo Scientific. The chromatograph was a Trace
91 1300 model. The mass spectrometer was the ISQ Single Quadrupole system. The
92 temperature parameters were used were: GC oven ramp 60 ° C for 3min (10 ° C / min to 300
93 ° C) and 300 ° C for 15min; injector temperature 270 ° C; MS temperature of the transfer line
94 280 ° C; and MS source temperature of 250 ° C ions.

95 2.3 Production of polymer films

96

97 The films were produced by the solution casting method (Rocha et al., 2014) with
98 1.5 g of PVC and 50 ml of chloroform. The PVC films were prepared by additivating with
99 orange essential oil in different amounts (0, 2, 10 and 30% w/w). The orange essential oil
100 was added to the polymer according to the methodology adopted by Morelli et al. (2015).
101 The Petri dishes used in the solvent evaporation step had the following dimensions: 15.0 x
102 2.0 cm. The PVC films and PVC additivated with OEL had an average thickness of (0.083
103 \pm 0.015) mm.

104

105 2.4 Mechanical properties

106

107 Mechanical tests were carried out in a universal tensile testing instrument, DL-
108 500MF brand model EMIC, in accordance with the ASTM D882-12 standard. Assays were
109 conducted at room temperature without humidity control. Assays were performed under the
110 following conditions: load cell of 500 N; jaw speed of 100 mm/min; initial distance between
111 the jaws 40 mm; and dimension of the specimen 20 x 50 mm. For each film composition,
112 there were 9 replicates.

113

114 2.5 Mid-infrared spectra acquisition (FTIR)

115

116 Mid-infrared (MIR) spectra of the films were acquired in a Tensor 27 spectrometer
117 (Bruker) with an Attenuated Total Reflectance-ATR accessory. The spectra of the films
118 were recorded under the following conditions: mid-infrared region 4000-400 cm^{-1} ,
119 resolution of 4 cm^{-1} and 16 scans.

120 2.6 Migration test

121

122 To follow the migration of orange essential oil, we used mid-infrared spectroscopy,
123 using the attenuated total reflection technique (ATR) (Pires et al., 2014). The conditions
124 chosen were: spectral range 1670 to 1616 cm^{-1} ; resolution of 4 cm^{-1} ; and 16 scans. Samples
125 of scale films (30x10) mm were used in the migration tests. To perform the test, the samples
126 were immersed in food simulants: distilled water, olive oil and 10% ethanol. Each film
127 sample was immersed in 6 mL of simulant, sealed and placed in a hot air oven at 40° C. The
128 migration periods were monitored at 0, 36, 84 and 162 hours.

129

130 2.7 Antimicrobial activity of OEO

131

132 The activity of the orange essential oil was investigated by disk diffusion assay (Nagy
133 et al., 2015) with medium Plate Count Agar (PCA). Filter paper disks of 2 cm diameter were
134 utilized, having been sterilized by UV irradiation for 10 min (each side for 5 min). Aliquots
135 of 0.5 ml of *S. aureus* (ATCC 6538) and *E. coli* (ATCC 8739) in the order of 10^7 CFU / ml,
136 were quantified by turbidity on the Mcfarland comparison scale. They were inoculated into
137 the PCA by the pour plate method. After solidification of the PCA, these were placed on
138 discs immersed with orange essential oil, in the center of the petri dish. The plates were
139 incubated at 35 ° C for 48h.

140

141

142

143

144

145 2.8 Radiolytic sterilization of Films

146

147 The films were exposed to gamma radiation with a Gammacell (GC) -220 Cobalt-60
148 irradiator at a dose of 25 kGy. This dose is also used to sterilize the food packaging
149 (Landgraf, 2008).

150

151 2.9 Statistical analysis

152

153 All data were analyzed by One-way analysis of variance (ANOVA) using Duncan's
154 test for comparison between the means ($p < 0.05$). The statistical analyses were performed
155 with STATISTICA 7.0 software.

156

157 3. Results and discussion

158

159 3.1 GC-MS of orange essential oil

160

161 The GC-MS analysis identified over 150 constituents present in the OEL. **Fig. 1**
162 highlights main constituents, representing 89.78% of the oil composition.

163

164

165

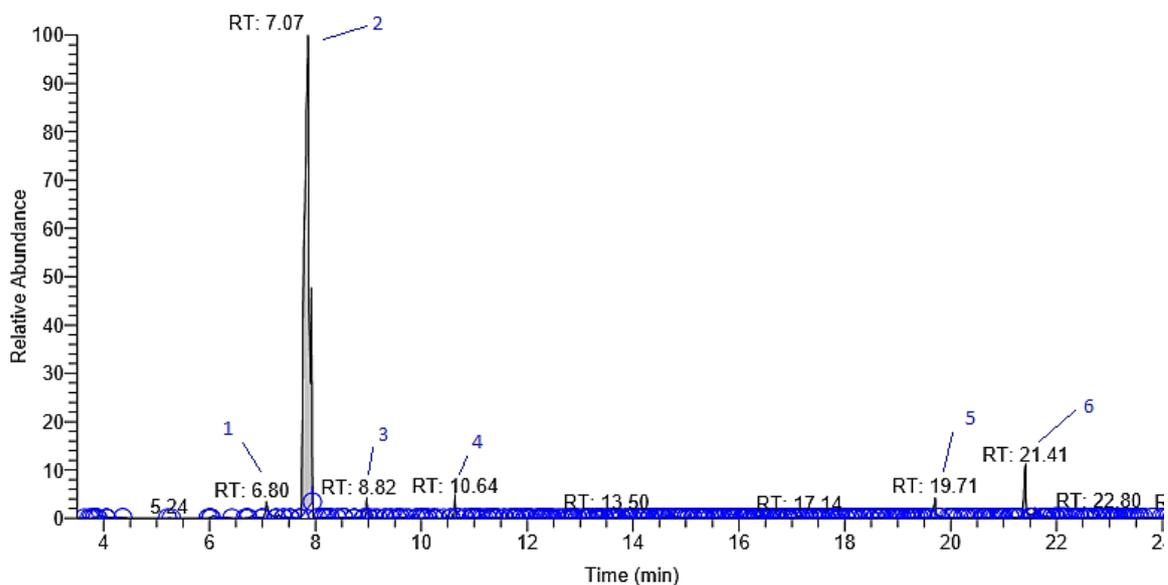
166

167

168

169

170



171

172

173 **Fig. 1** GC-MS chromatogram of orange essential oil.

174

175 The major components of the OEO were p-mentha-1 (7), 3-diene (1.98%), D-
176 limonene (79.97%), linalol (1.11%), Decanal (0.93%), n-hexadecanoic acid (1.84%) and cis-
177 13-octadecenoic acid (3.95%). These compounds are classified as terpenes, alcohol,
178 aldehyde and carboxylic acids and their molecular structures are summarized in **Table 1**.

179

180

181

182

183

184

185

186

187 **Table 1**

188 Major components orange essential oil determined by GC-MS

189

Component	Molecular structure	Peak area (%)
1	p-Mentha-1(7).3-dieno	1.98
2	Limoneno	79.97
3	Linalol	1.11
4	Decanal	0.93
5	Ácido n-Hexadecanóico	1.84
6	Ácido cis-13-Octadecenóico	3.95

190

191

192 The most known for their antimicrobial compounds are the phenols, terpenes and
 193 aldehydes. These act by altering the concentration of fatty acids in the microbial cell
 194 membrane, causing damage to its structure (Donsi et al, 2011).

195 D-limonene was expected as the major constituent as described in the literature on
 196 Citrus oils (Müller, 2011). Other authors who studied Citrus oils quantified 84.7% in

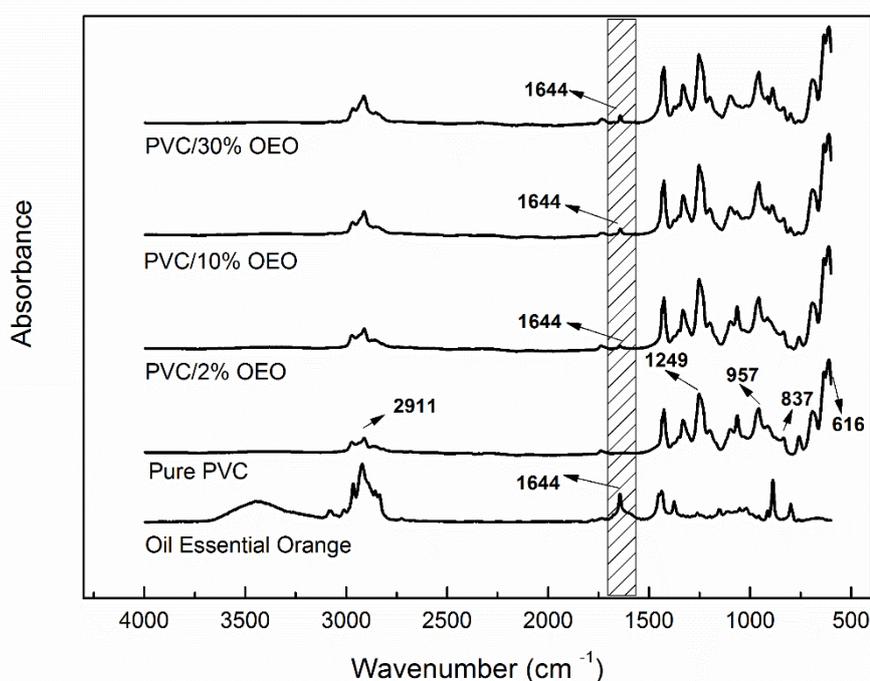
197 grapefruit oil, 94.51% in orange oil and 60.0% in lemon oil (Texeira et al., 2013; Arsheri et
 198 al., 2003; Santos et al., 2011).

199

200 3.2 Mid-Infrared spectra (FTIR) of PVC / OEO films

201

202 **Fig. 2** shows the FTIR spectra obtained in the mid-infrared region of orange essential
 203 oil, pure PVC film and PVC films additivated with 2, 10 and 30% of orange essential oil.

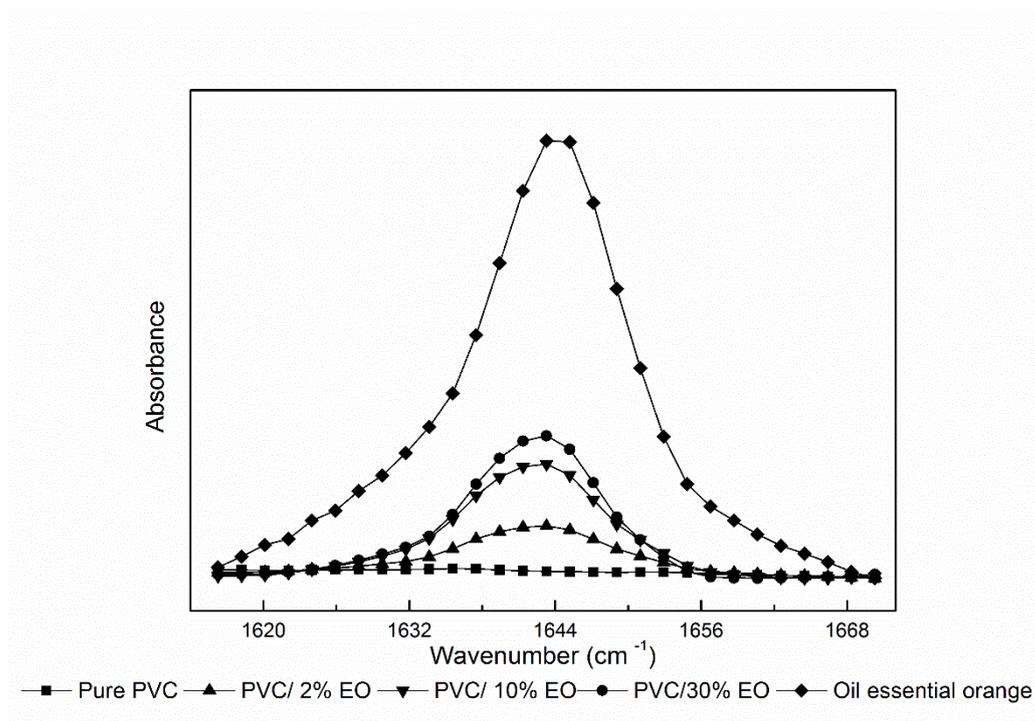


204 **Fig. 2** FTIR spectra of the essential oil of orange, pure PVC film and PVC films additivated
 205 with 2, 10 and 30% of essential oil of orange.

206

207 In this figure the main bands have been identified in accordance with the literature,
 208 found in pure PVC film which are 2911, 1249, 957, 837 and 616 cm^{-1} related to the CH
 209 stretching, CH rocking, trans CH wagging C-Cl stretching and cis CH wagging, respectively
 210 (Ramesh et al., 2007).

211 In PVC films additivated with orange essential oil, a 1644 cm^{-1} peak band is
 212 observed. This band gives evidence of the presence of orange essential oil which is identified
 213 as the stretch of the $\text{C} = \text{C}$ bond. This band is present in orange essential oil, but it is not
 214 present in the PVC FTIR spectrum, so this band can be used for purposes of evaluating oil
 215 migration in a food simulant environment. In **Fig. 3** there is a $1670\text{-}1616\text{ cm}^{-1}$ region in the
 216 spectra of films evaluated. As can be seen in **Fig. 3**, the increased peak of the band is due to
 217 the increase in the percentage of oil.



218

219 **Fig. 3** FTIR spectra of the films in the region of $1616 - 1670\text{ cm}^{-1}$.

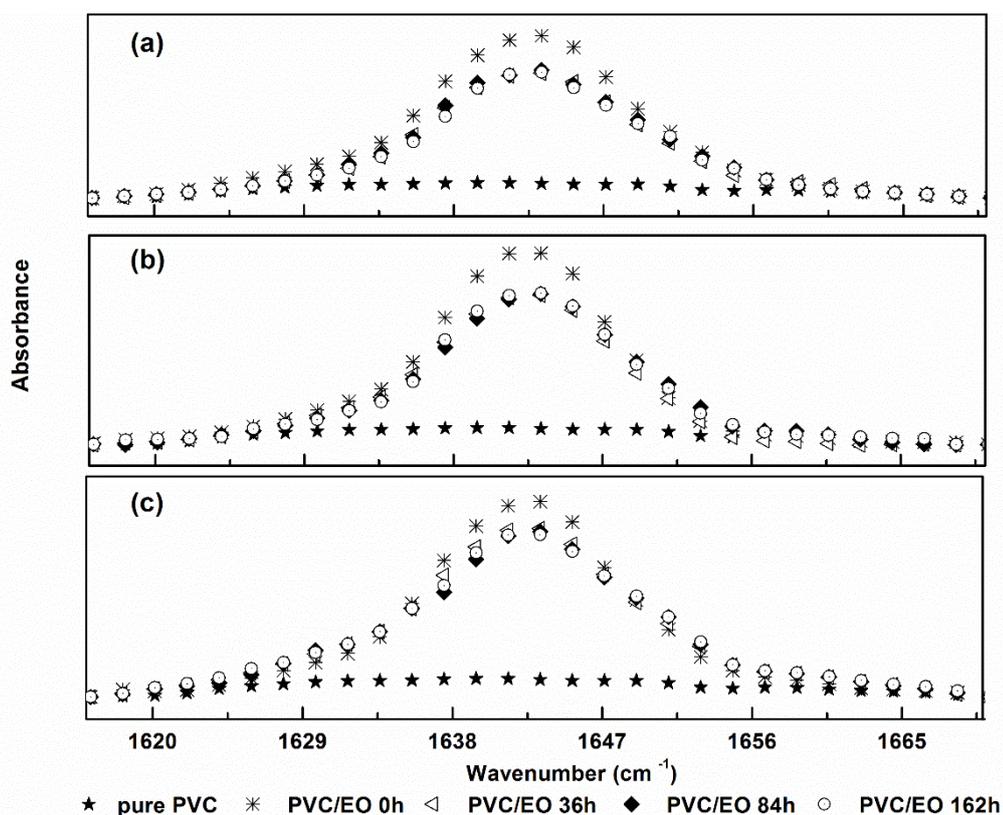
220

221 3.3 Migration test of the orange essential oil

222

223 For migration analysis, samples of PVC films were evaluated. These PVC films were
 224 additivated with 2%, 10% and 30% w/w OEO exposed to the following chemical agents:
 225 10% ethanol, olive oil and water. These media simulate alcoholic foods (ethanol), greasy

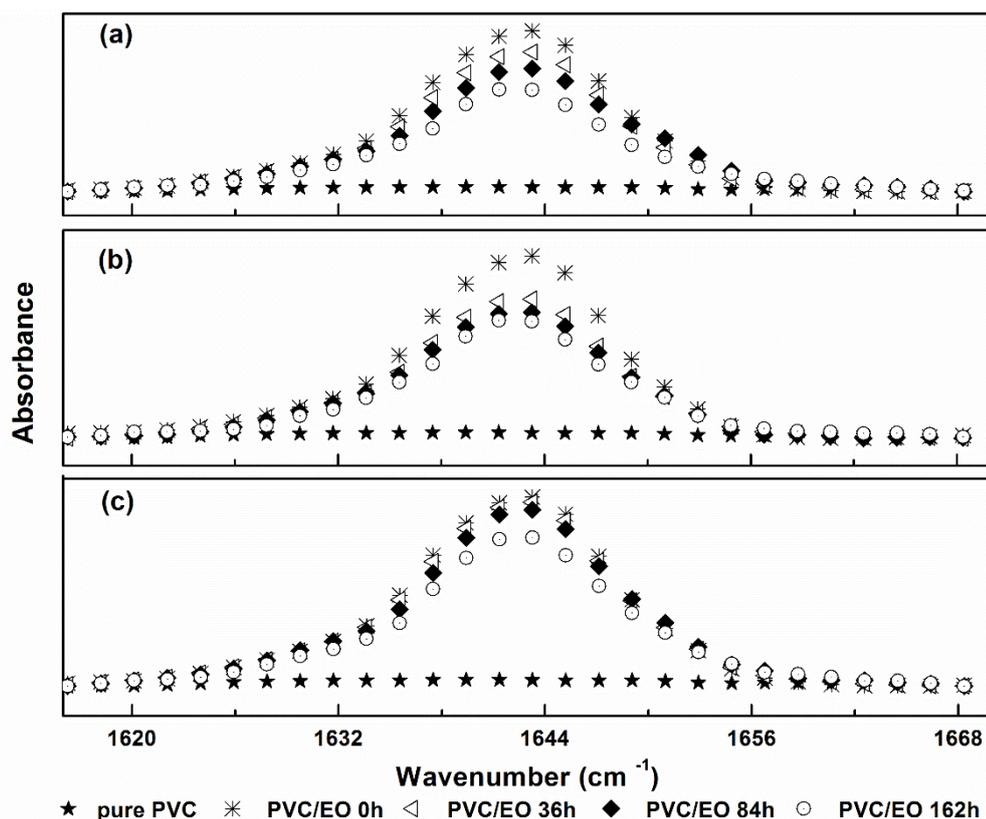
226 food (olive oil) and aqueous non-acid foods (pH> 4.5) (water), as established by Resolution
 227 N°. 32 of the Common Market Group, MERCOSUL (2010). The acquisition of the spectra
 228 was carried out in periods of 0, 36, 84 and 162 hours. **Fig. 4** shows the spectra of PVC
 229 samples additivated with 2% OEL. The essential oil migration to the film surface can be
 230 observed by the decrease in peak at the 1644 cm^{-1} band.
 231



232
 233 **Fig.4** Migration in films additivated with 2% of EO in the simulants: (a) ethanol, (b) olive
 234 and (c) water by Infrared.

235
 236 **Fig. 4** shows a decrease in the intensity of the peak at periods of 36, 84 and 162 hours.
 237 This migration is justified by the diffusion mechanism that is strongly influenced by
 238 interactions occurring between the media and the packaging material (Padula & Cuervo,
 239 2004).

240 **Fig. 5** illustrates the spectra of PVC samples with 30% EO. **Fig. 5a** shows that EO
 241 migration in the ethanol simulant occurs gradually over the period. **Fig. 5b** shows migration
 242 in the simulant olive oil with higher speed, being completed in the first 36 h. **Fig. 5c** shows
 243 EO migration at a slower speed, as can be verified by the intensity of the peak at 1644 cm^{-1} .
 244 ¹.



247 **Fig.5** Migration in films additivated with 30% of EO in the simulants: (a) ethanol, (b) olive
 248 and (c) water by Infrared.

249

250 The diffusion behavior of chemicals incorporated in the polymers is a very complex
 251 process and depends on several parameters, such as the concentration of substances in the
 252 packing, nature of the food, temperature and the period of time during which the contact
 253 lasts. In the literature there are studies that have evaluated the migration of limonene in other
 254 polymers. Cava et al. (2005) evaluated the diffusion of limonene in low-density polyethylene

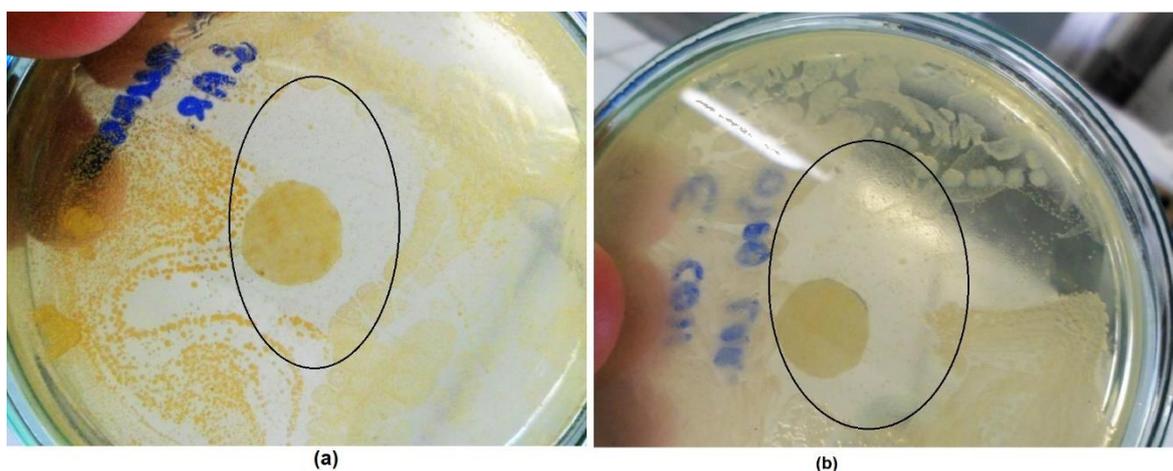
255 film. The authors found that limonene diffusion velocity in the polymer was low due to the
256 morphological differences in the polymer.

257

258 3.4 Antimicrobial activity of OEL

259

260 **Figs. 6a** and **6b** illustrate the antimicrobial test through the zone of inhibition for *S.*
261 *aureus* (Gram positive) and *E. coli* (Gram-negative). It can be seen that these figures the
262 zone of inhibition showed antimicrobial activity for the bacteria tested in the oil. The
263 antimicrobial activity of orange essential oil has also been observed by other authors
264 (Gerhardt et al., 2012; Millezi et al., 2014.).



265

266 **Fig.6** Antimicrobial test through the zone of inhibition for *S. aureus* (Gram positive) and *E.*
267 *coli* (Gram-negative).

268

269 3.5 Mechanical properties

270

271 **Table 2** shows the results of tensile tests for mechanical properties, using Young's
272 modulus, percentage elongation at break and tensile strength of PVC films, PVC/2% OEO,
273 PVC/10% OEO and PVC/30% OEO. The mean values of the mechanical properties obtained
274 through the mechanical tests were compared statistically with Duncan's test at a significance

275 level of 5% ($p < 0.05$). We verified that there was a reduction of the values of Young's
 276 modulus for the additive with 30% w/w of OEO. For the percentage elongation at break, the
 277 values presented no statistical differences for the level of significance of 5%. For maximum
 278 stress, significant changes were observed from the additive with 10% w/w OEO.

279

280 **Table 2**

281 Average values obtained for the mechanical properties tensile strength, percentage
 282 elongation at break and elastic modulus.

283

284 Samples	285 Young's Modulus (Mpa)*	286 Elongation-at- break (%)*	287 Maximum Tensile (Mpa)*
PVC/2%OE	1224.00 ± 28.83 ^a	5.628 ± 0.197 ^a	42.150 ± 1.451 ^a
PVC/10%OE	1153.00 ± 143.28 ^a	6.056 ± 0.030 ^a	31.505 ± 1.278 ^b
PVC/30%OE	755.93 ± 37.46 ^b	6.018 ± 0.726 ^a	33.410 ± 2.272 ^b
PVC	1275.00 ± 77.79 ^a	5.901 ± 0.344 ^a	43.580 ± 0.850 ^a

284 *Values are presented as means ± standard deviation. Different letters in the same column indicate significant
 285 differences ($p < 0.05$) according to Dunca's test.

286

287 **Table 3** shows the results of tensile tests for Young's modulus, percentage elongation
 288 at break and tensile strength of PVC films, PVC / 2% EO, PVC / 10% EO and PVC / 30%
 289 EO after exposure to gamma radiation. The mean values of the mechanical properties were
 290 compared statistically by Duncan's test at a significance level of 5% ($p < 0.05$). This verified
 291 that there were no significant changes in the values of Young's modulus. For the percentage
 292 elongation at break, there was a decrease in value of this property with the additive at 30%
 293 w/w of OEO.

294

295 **Table 3**

296 Average values obtained for the mechanical properties tensile strength, percentage
 297 elongation at break and elastic modulus of the irradiated samples.

298

Samples	Young's Modulus (Mpa)*	Elongation-at- break (%)*	Maximum Tensile (Mpa)*
PVC/2%OE	0.083 ± 0.006 a	1059.77 ± 112.18 a	6.232 ± 0.090a
PVC/10%OE	0.076 ± 0.025 a	941.65 ± 89.76a	6.062 ± 0.192 a
PVC/30%OE	0.089 ± 0.029 a	738.17 ± 10.01 b	5.770 ± 0.575ab
PVC	0.076 ± 0.011 a	947.72 ± 44.19 a	5.476 ± 0.169 b

299 *Values are presented as means ± standard deviation. Different letters in the same column indicate significant
 300 differences ($p < 0.05$) according to Dunca's test.
 301

302 Comparing the mean values for each property before and after gamma radiation, we
 303 observed that there was a reduction in all parameters for each PVC film with oil additives.
 304 This result confirms work done by Landgraf (2008). The author affirms that although
 305 sterilization by gamma radiation at 25 kGy dose inactivates the antimicrobial agent, the
 306 highly reactive species generated in the irradiation process can have undesirable effects on
 307 packaging materials, degrading the polymer may lower its resistance, change the color and
 308 transparency.

309 A comparison of the reduction obtained before and after the sterilization process
 310 showed that the Young's modulus of the control film decreased by 25.67%, while for the
 311 films with 30% OEO this reduction was only 2.35%. For elongation, these reductions were
 312 7.20% and 4.12%, respectively for the film control and 30% OEO. For maximum stress,
 313 there was a reduction of 1.23% for the films with 30% OEO and an increase of 11.17% for

314 the control film. These results indicate that irradiation affects in the PVC film is more intense
315 in the PVC film without OEO, while in the presence of 30% OEO these changes were
316 minimal. According to Uzeli (2013), packaging properties should be maintained after
317 sterilization. Thus, PVC films with 30% orange oil meets this requirement.

318 **Table 3** also shows that the flexibility in PVC film with oil increased after
319 sterilization by gamma radiation. This is important for packaging, since flexibility is a
320 desirable property for this polymer.

321

322 **4. Conclusions**

323

324 OEO presented antimicrobial activity to *E. coli* and *S. aureus*, two microorganism
325 pathogens of great relevance to food area. Through the results of the migration test, it was
326 found that the OEO migration speed for each food simulant is related to the amount of
327 additive used in the active film. The higher the percentage of additives, the most essential
328 oil migration speed to the surface of the film. The mechanical properties demonstrated that
329 in the presence of OEO, the PVC films were more flexible, even after being irradiated with
330 gamma radiation. The results from the mechanical and migration properties showed that
331 orange essential oil is promising for use in antimicrobial packages, because the essential oil
332 is an antimicrobial agent that migrates to the surface of the film in food simulants and also
333 contributes to improve flexibility of the film.

334

335 **Acknowledgments**

336

337 The authors thank the Fundação de Amparo Ciência e Tecnologia do Estado de
338 Pernambuco (FACEPE) for the provided scholarship. The materials donated by companies

339 AGROTERRENAS Company and TELETRON. The English text of this paper was revised
340 by Sidney Pratt, Canadian, MAT (The Johns Hopkins University), RSAdip - TESL
341 (Cambridge University).

342

343 **References**

344

345 ASTM - American Society for Testing and Materials – D882-12: Standard Test Method for
346 Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. In: Annual book of ASTM standards,
347 Philadelphia, 2012.

348 Amorati, R., Foti, M. C., Valgimigli, L. Antioxidant Activity of Essential Oils. *J. Agr. Food*
349 *Chem.*, v.61, p.10835–10847, 2013.

350 Arrieta, M. P., López, J., Hernández, A., Rayón, E. Characterization of PLA-limonene
351 blends for food packaging applications. *Polym. Test.* v.32, p. 760–768, 2013.

352 Barbosa-Pereira, L., Aurrekoetxea, G. P., Ângulo, I., Paseiro-Losada, P., Cruz, J. M.
353 Development of new active packaging films coated with natural phenolic compounds to
354 improve the oxidative stability of beef. *Meat. Sci.* v.97, p.249-254, 2014.

355 Cava, et al. Testing limonene diffusion through food contact polyethylene by FT-IR
356 spectroscopy: Film thickness, permeant concentration and outer medium effects. *Polymer*
357 *Testing*, v.24, p.483–489, 2005.

358 Debiagi, F., Kobayashi, R. K. T., Nakazato, G., Panagio, L. A., Mali, S. Biodegradable active
359 packaging based on cassava bagasse, polyvinylalcohol and essential oils. *Ind. Crop. Prod.*,
360 v.52, p.664-670, 2014.

361 Donsi, F.; Wang, Y.; Huang, Q. Freeze-thaw stability of lecithin and modified starch-based
362 nanoemulsions. *Food Hydrocolloids*, Amsterdam, v.25, p.1327-1336, 2011.

- 363 Landgraf, M. *Microbiologia dos Alimentos*. São Paulo: Atheneu, 2008. 182 p., cap. 7, p.
364 109-148.
- 365 Kraide, F. H.; Inamura, P.Y.; Del Mastro, N.L. Efeitos da radiação ionizante em filmes de
366 gelatina adicionados de antioxidante. *International Nuclear Atlantic Conference – INAC*,
367 Belo Horizonte, MG, Brazil, p. 24-28, October 2011.
- 368 Madaleno, E., Rosa, D. S., Zawadzki, S. F., Pedrozo, T. H., Ramos, L. P., 2009. Study of
369 the Use of Plasticizer from Renewable Sources in PVC Compositions. *Polímeros*. v.19, n.4,
370 p. 263-270, 2009.
- 371 Morelli, C.L. et al. Natural copaiba oil as antibacterial agent for bio-based active packaging.
372 *Industrial Crops and Products*, v.70, p.134–141, 2015.
- 373 Nagy, E., Justesen, U. S., Eitel, Z., Urbán, E. Development of EUCAST disk diffusion
374 method for susceptibility testing of the *Bacteroides fragilis* group isolates. *Anaerobe*, v.31,
375 p. 65-71, 2015.
- 376 Pires, M., Petzhold, C. L., Santos, R. V., Perão, L., Chies, A. P. Effect of Antimicrobial
377 Compound Migration on Final Properties of Polyethylene Based Film. *Polímeros*. v.24, n.2,
378 p.237-242, 2014.
- 379 Randazzo, W. et al. Antilisterial effect of citrus essential oils and their performance in edible
380 film formulations. *Food Control*, v.59, p.750 – 758, 2016.
- 381 Ramesh, S., Yi, L. J. FTIR spectra of plasticized high molecular weight PVC–LiCF₃SO₃
382 electrolytes. *Ionics*. v.15, p. 413-420, 2009.
- 383 Rocha, G.O.;Farias, M.G; Carvalho, C.W.P., Ascheri, J.L.R., Galdeano, M.C. Filmes
384 compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja. *Polímeros*, v.24,
385 n.5, p.587-595, 2014.

- 386 Santos, J.C. et al. In vitro antimicrobial activity of essential oils from oregano, garlic, clove
387 and lemon against pathogenic bacteria isolated from *Anomalocardia brasiliana*. *Ciências*
388 *Agrárias, Londrina*, v. 32, n. 4, p. 1557-1564, out./dez. 2011.
- 389 Siddique, A. B. Chemical composition of essential oil by different extraction methods and
390 fatty acid analysis of the leaves of *Stevia Rebaudiana* Bertoni. *Arabian Journal of Chemistry*,
391 2012.
- 392 Silva, T. H., De Oliveira, J. E., De Medeiros, E. S. Obtenção de micro e nanofibras de PVC
393 pela técnica de Fiação por Sopro em Solução PVC micro and nanofibers produced via
394 Solution Blow Spinning. *Polímeros*. v.25, n.2, p. 229-235, 2015.
- 395 Siroli, L., Patrignani, F., Gardini, F., Lanciotti, R. Effects of sub-lethal concentrations of
396 thyme and oregano essential oils, carvacrol, thymol, citral and trans-2-hexenal on membrane
397 fatty acid composition and volatile molecule profile of *Listeria monocytogenes*, *Escherichia*
398 *coli* and *Salmonella enteritidis*. *Food Chem.* 182, 185–192, 2015.
- 399 Sung, S.-Y., Sin, L. T., Tee, T.-T., Bee, S.-T., Rahmat, A. R., Rahman, W. A. W. A., Tan,
400 A.-C., Vikhraman, M. Antimicrobial agents for food packaging applications. *Trends Food*
401 *Sci. Tech.* v. 33, p. 110-123, 2013.
- 402 Texeira, B. et al. Chemical composition and antibacterial and antioxidant properties of
403 commercial essential oils. *Industrial Crops and Products*, v.43, p. 587– 595, 2013.
- 404 Uzeli, D. H. Estudo Sobre o Gás Ozônio Formado no Processo de Irradiação Industrial com
405 Cobalto-60 e seu Impacto no Meio Ambiente. IPEN, São Paulo, 2013.

Artigo 2: This article was written in the standards of Química Nova

Orange essential oil as a potential plasticizer to poly(vinyl chloride) films

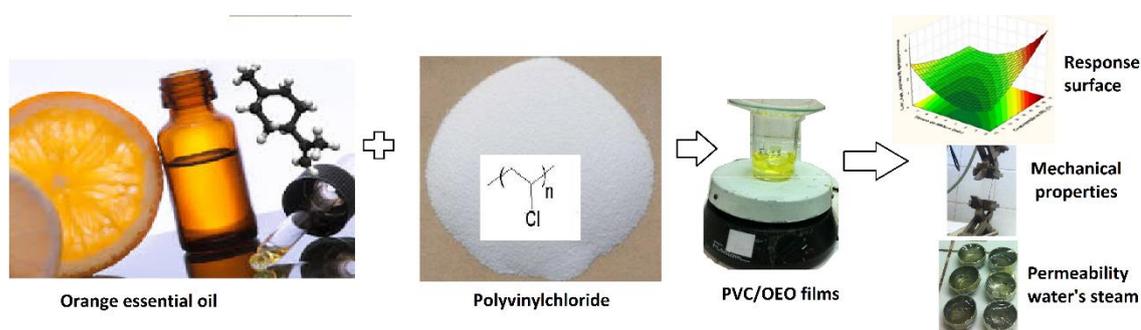
Carla Fabiana da Silva ^{a*}, Maria Clara de Moraes Giló ^b, Viviane Fonseca Caetano ^b,
Glória Maria Vinhas ^b, Samara Alvachian Cardoso Andrade ^b

^a Departamento de Ciências Domésticas, Universidade Federal Rural de Pernambuco,
Recife, Pernambuco, 52171-900, Brazil

^b Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife,
Pernambuco, 50740-521, Brazil

* carla.fsilva@ufpe.br

Graphical abstract



This article presents the performance of the orange essential oil as a plasticizer for PVC films in search of alternative plasticizer of natural origin.

ABSTRACT

This study evaluated PVC films with additives with orange essential oil. It used the response surface method for determining the combinations of essential oil concentrations and time mixing it in the polymer which gave better mechanical and barrier properties to PVC film. Followed a central composite rotational design 2nd order with two independent variables, 3 central points and 4 axial total of 11 trials. The films were prepared by casting technique, using tetrahydrofuran as a solvent. After the dissolution of the PVC, OEO was added and the mixing time recorded in accordance with the combinations of the experimental design. The results of the mechanical properties of PVC / OEO films were better than those of pure PVC films. Statistical tests showed that the optimal concentration of oil was 30% and the mixing time was not a limiting variable. The oil additive in PVC film matrix, generally made more flexible films and more transparent. This can be considered an advantage for application in food packaging.

Keywords: experimental design, mechanical properties, packaging, additives.

1. INTRODUÇÃO

Os produtos de PVC podem ser rígidos ou flexíveis. Os plastificantes são os aditivos que conferem a flexibilidade a este polímero. Os plastificantes vêm sendo utilizados há muitos anos na produção de PVC flexível para uma grande variedade de aplicações. O nível e o tipo de plastificante utilizado é selecionado para se obter as características necessárias para cada aplicação.¹

Uma definição para os plastificantes são substâncias com massa molar relativamente baixa (líquidos ou resinas) que quando adicionados aos polímeros reduzem as interações secundárias presentes entre as cadeias poliméricas, e assim, conferem maior flexibilidade ao material.² Basicamente, a ação do plastificante consiste em diminuir a intensidade de ligação entre as moléculas do polímero. Estas ligações, conhecidas como força de Van der Waals, conferem ao PVC uma rigidez extremamente alta. O plastificante diminui estas forças, reduzindo a atração intermolecular e por consequência aumentando a flexibilidade da cadeia polimérica e provocando interferências nas condições de processamento e propriedades do produto final, tais como dureza, flexibilidade, dentre outras.^{2,3}

O uso de plastificantes no PVC é conhecido desde os anos 50, sendo empregado em vários produtos, como em filmes alimentícios, mangueiras, laminados, brinquedos e calçados, sendo os da família dos ftalatos de maior uso mundial. Porém, alguns ftalatos apresentam restrição de uso para algumas aplicações, já que estudos demonstraram potencial carcinogênico e mutagênico em roedores.⁴

Atualmente, uma ampla classe de plastificantes estão disponíveis no mercado, sendo que a busca por novos materiais é constante, impulsionada principalmente, por problemas relacionados à toxicidade apresentada por alguns destes materiais.⁵

Desta forma, a busca por plastificantes alternativos aos ftalatos, de fontes naturais, como a partir do óleo essencial de laranja, que confirmam boas propriedades físicas aos filmes de PVC foi o principal objetivo deste estudo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

O óleo essencial de laranja (OEL) com densidade específica de 0.8420 g/mL foi doado pela AGROTERRENAS Company (São Paulo - BR) e o polímero foi doado por TELETRON (Pernambuco - BR). O solvente, tetrahydrofurano (THF), utilizado foi da marca Sigma Aldrich.

2.2 Delineamento Experimental

Para elaboração dos filmes de PVC aditivados com óleo essencial de laranja (OEL) foi utilizada a metodologia de superfície de resposta com a finalidade de avaliar a influência da adição do OEL e o tempo de mistura sobre as propriedades mecânicas dos filmes de PVC.

Foram realizados um delineamento central composto rotacional de 2ª ordem com duas variáveis independentes, 3 repetições no ponto central e 4 axiais totalizando 11 ensaios (Tabela 1). As variáveis independentes foram: Concentração do óleo (%) (C) e Tempo de mistura (min) (T).

Os níveis codificados e decodificados estão apresentados na Tabela 1.

Os dados obtidos foram ajustados ao seguinte polinômio:

$$Y = \varphi(T, C, t) = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 C + \beta_{11} T^2 + \beta_{22} C^2 + \beta_{12} TC \quad \text{Equação 1}$$

Em que β_n são os coeficientes de regressão, y são as variáveis dependentes: propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor d'água, opacidade e cor; C e T são as variáveis independentes.

Tabela 1 - Matriz do planejamento experimental utilizada para o desenvolvimento de filmes PVC/OEL

N	Valores Codificados		Valores Reais	
	X ₁	X ₂	Concentração do OEL (% m/m)	Tempo de Mistura do OEL/PVC (min)
1	-1	-1	10	2
2	-1	+1	10	6
3	+1	-1	50	2
4	+1	+1	50	6
5	0	-1,42	30	1
6	0	+1,42	30	7
7	-1,42	0	02	4
8	+1,42	0	60	4
9	0	0	30	4
10	0	0	30	4
11	0	0	30	4

N: número de ensaios; C: Concentração do óleo essencial de laranja; T: Tempo de mistura

2.3 Produção dos filmes poliméricos

Os filmes foram formulados utilizando a técnica de *casting*, que consiste na evaporação do solvente das soluções poliméricas sobre um suporte. A quantidade total de cada composição foi referente a 1,5 g do polímero e 40 mL do solvente.^{6,7}

O PVC foi solubilizado utilizando Tetrahydrofurano (THF – Sigma Aldrich) como solvente, por cerca de 15 min, em agitadores magnéticos (Fisatom) sob agitação constante. Após a completa dissolução do polímero, o óleo essencial de laranja (OEL) foi adicionado nas concentrações de 2% a 60% (m/m), sendo misturado durante os tempos de 1 min a 7 min, seguindo as combinações do delineamento experimental (Tabela 1). As soluções poliméricas foram vertidas em placas de vidro de 135mm x 22 mm.

As placas foram dispostas em uma estufa para secagem de filmes em temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$), sem controle de umidade. Após a evaporação do solvente, em média 4

dias, os filmes foram removidos das placas, acondicionados em envelopes sob refrigeração ($10^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$). A espessura dos filmes foi determinada com auxílio de micrometro Mitutoyo (0 – 25 mm). Foram tomadas 9 leituras, de distintas regiões de cada filme e a média dos valores obtidos foram utilizados para calcular a opacidade e as propriedades mecânicas.

2.4 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram determinadas em uma máquina universal de ensaios Emic DL-5000 onde foram analisados testes de tração. Os filmes foram cortados em formatos retangulares em dimensões de acordo com a ASTM D882-12 para filmes com menos de 1,0 mm de espessura, a temperatura ambiente e sem controle de umidade, nas seguintes condições: célula de carga: 500 N; velocidade da garra: 100 mm/min; distância inicial entre as garras: 40 mm; e dimensão do corpo de prova: 20 x 50 mm. Através desses ensaios, foram determinadas as propriedades mecânicas: módulo de elasticidade (MPa), percentual de alongamento (%) e a tensão máxima (Mpa). Foram realizadas 9 leituras para cada formulação de filme.

2.5 Cor

Foi utilizado um colorímetro CHROMA METTER CR 400 no sistema Hunter com abertura de 20 mm de diâmetro. Os parâmetros de cor medidos em relação à placa branca ($L=92,77$; $a= -2,34$; $b= 1,39$) foram: L = luminosidade (0 = preto e 100= branco), a (-80 a zero = verde e zero a +100 = vermelho), b (-100 a zero = azul e zero a +70 = amarelo) e ΔE (diferença total de cor).

2.6 Opacidade aparente

Foi determinada em um espectrofotômetro UV – 1650 PC – SHIMADZU. Os filmes foram cortados e posicionados rentes à parede interna da cubeta, perpendicularmente ao feixe de luz. A cubeta vazia foi usada como referência. Utilizou-se a faixa de 500 nm para a varredura nos filmes.⁶

A opacidade aparente foi calculada pela Equação 2:

$$Op = A_{500}/\delta \quad \text{Equação 2}$$

Onde, Op – Opacidade,

A_{500} – Absorbância a 500nm

e δ - Espessura (mm).

2.7 Permeabilidade ao vapor d'água

A determinação da permeabilidade ao vapor d'água foi realizada através do método gravimétrico com modificações, seguindo a norma ASTM E96-E96M – 14 .^{8,9}

A permeabilidade ao vapor d'água (PVA) foi calculada segundo a equação 3:

$$PVA = \frac{\Delta m \cdot \delta}{t \cdot A \cdot \Delta P} \quad \text{Equação 3}$$

Onde Δm é a perda de massa (g);

δ é a espessura dos filmes (mm);

t é o tempo (dias);

A é a área de cobertura de permeação (m^2)

ΔP é a variação da pressão de vapor dentro do sistema.

A unidade de PVA é em $g \cdot mm \cdot dia^{-1} \cdot kPa^{-1} \cdot m^{-2}$

Amostras dos filmes foram cortadas e seladas em recipientes de alumínio com área circular de $12,9 \text{ cm}^2$, com o auxílio de parafina, contendo água destilada. Após a secagem da parafina os recipientes foram pesados e deixados em dessecador contendo sílica azul, com umidade relativa controlada em torno de 60% com solução saturada de $BaCl_2$ (Cloro de bário), e mantidos à temperatura ambiente ($25^\circ C \pm 2^\circ C$). O acompanhamento gravimétrico da variação da massa do sistema foi feito utilizando-se uma balança eletrônica. As pesagens foram realizadas no intervalo de 24h durante sete dias, em triplicata.

2.8 Análise estatística

Os dados foram analisados por ANOVA utilizando o teste de Duncan para comparação entre as médias ($p < 0,05$). Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o software STATISTICA 7.0.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Propriedades Mecânicas dos Filmes

Os resultados do planejamento fatorial quanto às propriedades mecânicas e ANOVA estão apresentados nas Tabelas 2 e 3 respectivamente.

Tabela 2 - valores médios dos ensaios mecânicos em filmes de PVC adicionados com óleo essencial de laranja.

Ensaio	COEL (%)	t _{MIST} (min)	Espessura (mm)	Módulo de Young's (Mpa)	Alongamento (%)	Tensão Máxima (Mpa)
1	10	2	0,085 ± 0,005 ^a	1153,00 ± 143,28 ^a	6,056 ± 0,030 ^{ab}	31,505 ± 1,278 ^{dce}
2	10	6	0,086 ± 0,005 ^a	1152,67 ± 33,50 ^a	6,120 ± 0,655 ^{ab}	30,738 ± 0,903 ^{de}
3	50	2	0,103 ± 0,017 ^a	819,80 ± 25,31 ^c	4,890 ± 0,621 ^d	23,658 ± 1,902 ^f
4	50	6	0,116 ± 0,020 ^a	529,93 ± 79,50 ^e	5,123 ± 0,276 ^{cd}	26,326 ± 1,469 ^f
5	30	1	0,115 ± 0,050 ^a	975,97 ± 11,91 ^b	5,893 ± 0,431 ^{abc}	35,057 ± 0,749 ^{bc}
6	30	7	0,110 ± 0,018 ^a	755,93 ± 37,46 ^{cd}	6,018 ± 0,726 ^{ab}	37,270 ± 0,779 ^b
7	02	4	0,083 ± 0,008 ^a	1224,00 ± 28,83 ^a	5,628 ± 0,197 ^{bcd}	42,150 ± 1,451 ^a
8	60	4	0,090 ± 0,025 ^a	629,60 ± 52,99 ^{de}	6,768 ± 0,683 ^a	29,717 ± 0,620 ^e
9	30	4	0,097 ± 0,031 ^a	705,83 ± 110,37 ^{cd}	6,330 ± 0,239 ^{ab}	33,410 ± 2,272 ^{de}
10	30	4	0,119 ± 0,004 ^a	691,83 ± 137,84 ^{cd}	6,525 ± 0,128 ^a	29,100 ± 2,644 ^e
11	30	4	0,084 ± 0,039 ^a	683,37 ± 103,92 ^{cd}	6,403 ± 0,347 ^{ab}	34,780 ± 2,273 ^{bcd}
-	Controle	-	0,080 ± 0,004 ^a	1275,00 ± 77,79 ^a	5,901 ± 0,344 ^{abc}	43,580 ± 0,850 ^a

Médias seguidas de letras iguais na vertical não diferem significativamente ($p > 0,05$) pelo teste de Duncan;

COEL: Concentração do óleo essencial de laranja (%); T: Tempo de mistura (min)

Tabela 3 - ANOVA para a resposta das propriedades mecânicas

	Soma	Grau de	Média	Teste F	R²	F_{tab}
	Quadrática	Liberdade	Quadrática			
Espessura (mm)						
Regressão	0,003	5	0,0006	1,00	0,178	2,57
Residual	0,016	27	0,0006			
Total	0,019	32				
Módulo de Young's (Mpa)						
Regressão	1879871	5	375974,2	63,40	0,914	2,57
Residual	160122	27	5930,44			
Total	203999,3	32				
Alongamento (%)						
Regressão	2,660	5	0,532	1,17	0,150	2,57
Residual	12,326	27	0,456			
Total	14,986	32				
Tensão Máxima (Mpa)						
Regressão	344,220	5	68,844	3,59	0,401	2,57
Residual	517,311	27	19,160			
Total	861,531	32				

Na Tabela 3 evidencia-se pelo valor do teste F que os resultados da Espessura e Alongamento não foram significativos ($p > 0,05$) e que embora a Tensão Máxima tenha dado significativo ($p < 0,05$) o coeficiente de determinação foi muito baixo, ou seja, os modelos gerados pela equação 1 e suas respectivas superfícies de respostas apenas vão mostrar o comportamento destas variáveis diante da concentração do OEL e tempo de mistura. Ainda nesta tabela verificamos pelo teste F que os resultados são significativos e preditivos ($p < 0,05$) para o Módulo de Young's

Na Tabela 2 podemos observar as médias das variáveis dependentes (Espessura, Módulo de Young's, Alongamento e Tensão Máxima) obtidas no Planejamento Fatorial 2². As espessuras não diferenciaram significativamente ($p > 0,05$) entre as formulações e se comportaram de maneira esperada, uma vez que a aditivação do OEL aumenta a quantidade de massa do filme polimérico e, conseqüentemente, considerando que os filmes possuem a mesma área, apresentaram espessuras maiores, sendo estas proporcionais aos percentuais de

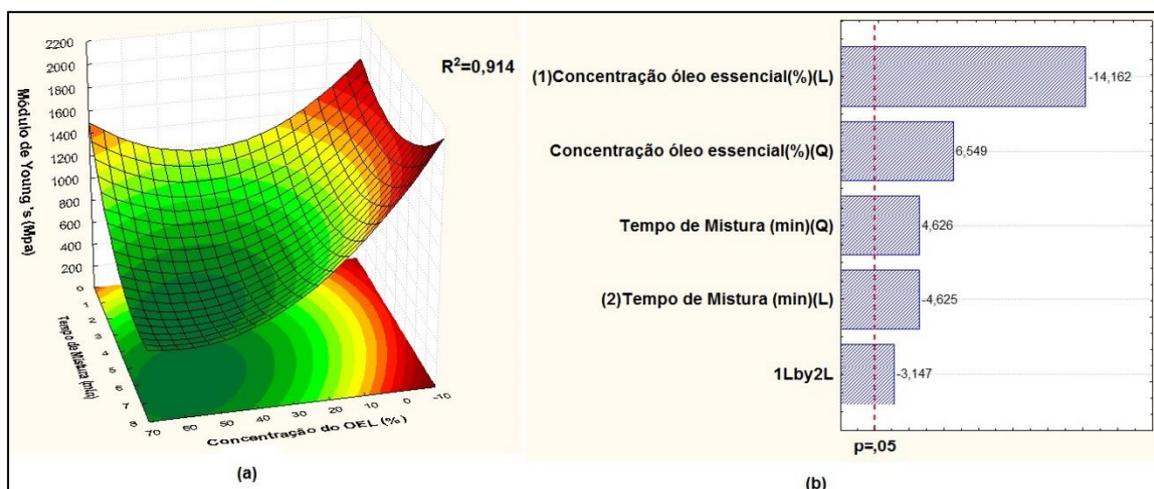
OEL adicionado. Este aumento da espessura mostra que o aditivo foi incorporado na matriz do polímero.

Para o Módulo de Young's todas as concentrações acima de 10% (ensaios 3,4,5,6,8,9,10 e 11) tiveram diferença significativa com o controle (sem adição de OEL) (Tabela 2). Analisando o módulo de Young's nestes ensaios podemos afirmar que a adição do OEL forneceu menores módulos em relação ao de controle que não possuía OEL.

Avaliando o efeito das variáveis independentes sobre o módulo de Young's constatamos que ambas as variáveis tiveram influência significativa ($p < 0,05$) (Figura 1 b). Nas Figuras 1 (a) e (b) constata-se que o percentual de OEL teve maior influência sobre o módulo de young's.

Ao comparar o ensaio 6 (30% OEL) com os ensaios 3 (50% OEL) e 8 (60% OEL) (Tabela 2) podemos observar que não teve diferença significativa ($p > 0,05$), indicando que a matriz do polímero consegue incorporar uma quantidade ótima em 30% do OEL.

Figura 1 - efeito da Concentração do OEL e do tempo de mistura sobre o Módulo de Young's (MPa) avaliada na superfície de resposta (a) e no diagrama de pareto (b)



O módulo de Young's é uma razão entre a tensão e o alongamento. Sua redução equivale a uma diminuição na tensão ou aumento no alongamento, ou ainda, variar estas outras duas propriedades de maneira que a sua razão seja reduzida.

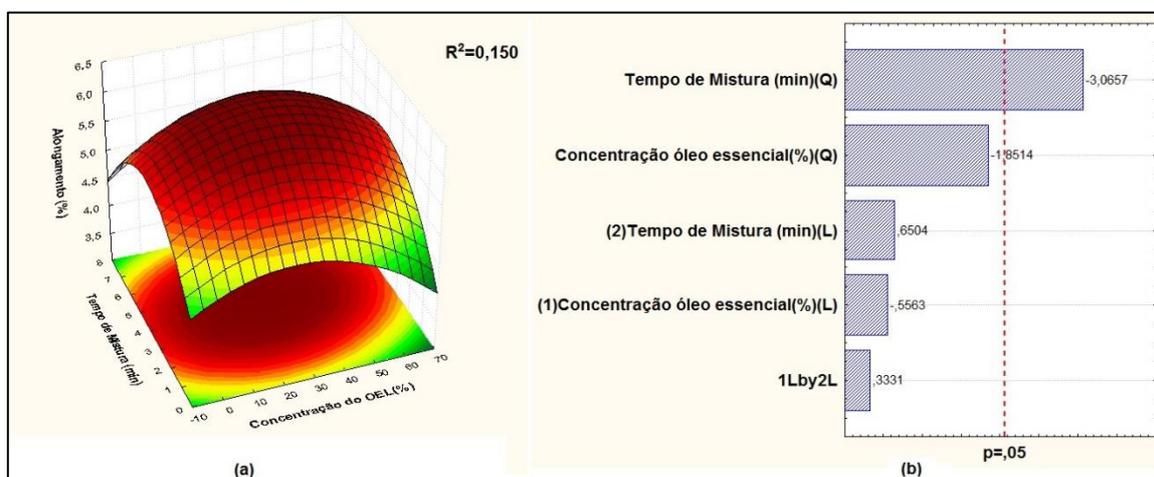
Na Figura 1 (a) podemos verificar que quanto maior a concentração de OEL e tempo de mistura menor o módulo, indicando que os filmes se tornam mais flexíveis.

Para a propriedade de alongamento, que denotam a capacidade do filme de esticar, antes de romper, analisando a Tabela 3 verificamos que o controle teve apenas diferença significativa ($p < 0,05$) para o ensaio 3 (50% OEL e 2 min de mistura).

Podemos observar ainda que o termo quadrático do tempo de mistura foi um parâmetro de forte influência sobre o alongamento, ficando limitada a uma faixa de mistura de 2 a 7 min (Figura 2 (a) e (b)).

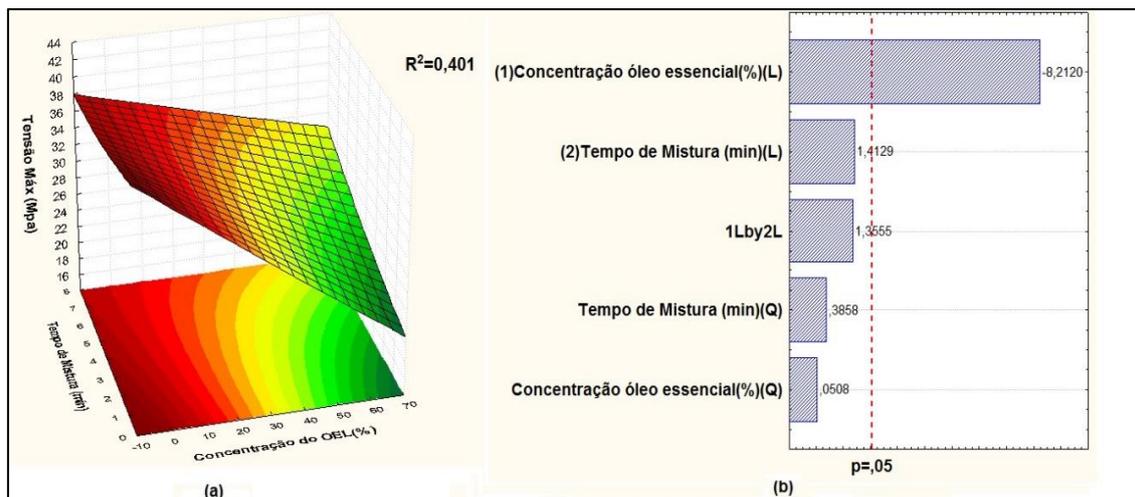
O fato acima pode ser visto na Tabela 2 que ao comparar os ensaios 1 (10%OEL e 2 min) com 2 (10%OEL e 6 min) e os ensaios 3 (50%OEL e 2 min) com 4 (50%OEL e 6 min), verificamos que possuem a mesma concentração de OEL, diferenciando apenas no tempo de mistura, na medida que aumenta o tempo, aumenta o percentual de alongamento.

Figura 2 - efeito da Concentração do OEL e do tempo de mistura sobre o Alongamento (%) avaliada na superfície de resposta (a) e no diagrama de pareto (b)



Analisando a tensão máxima na ruptura, pode-se averiguar, na Tabela 2, apenas o ensaio 7 (2% OEL e 4 min) com relação à Tensão máxima não teve diferença significativa ($p>0,05$) com o controle, mas os demais ensaios com concentrações maiores tiveram diferença significativa ($p<0,05$). De acordo com a Figura 3 (a) e (b) a concentração do OEL foi o único parâmetro que influenciou a Tensão máxima, de maneira que, quanto maior a concentração do OEL menor a resistência dos filmes à tração aplicada, em outras palavras o filme começa a se deformar numa tensão mais baixa.

Figura 3 - efeito da Concentração do OEL e do tempo de mistura sobre a Tensão máxima (MPa) avaliada na superfície de resposta (a) e no diagrama de pareto (b)



De maneira semelhante, autores observaram que a incorporação de óleo *citrus* em filmes de gelatina, resultou em redução da tensão de filmes comestíveis a base de gelatina e também aumentou seu alongamento.¹⁰

Por outro lado, alguns trabalhos relatam o aumento da tensão com a incorporação de óleo nos filmes. Eles observaram esse comportamento em filmes de proteína isolada de soja aditivadas com OE de canela, e em filmes de quitosana que também aditivaram óleo de canela.^{11,12}

A diminuição da tensão pode ser acompanhada de um aumento ou de uma redução do alongamento.¹³ Em alguns estudos, foram observados um aumento do alongamento em filme k-carragenina aditivado com óleo essencial de segurelha, que desempenhou um efeito de plastificação, mesmo em pequena concentração (1% e 3%).¹⁴ Outros autores incorporaram OE de orégano em filmes de proteína de soro de leite, e observaram um aumento nas propriedades de alongamento, para uma concentração de 1% de óleo.¹⁵ Contrariamente, foi observado uma redução na capacidade de alongamento em filmes de quitosana causada pela incorporação de OE de *Zataria multiflora*, que foi atribuída a um aumento no tamanho dos poros dos filmes e a criação de possíveis pontos de ruptura.¹⁶ O desenvolvimento de uma estrutura de filme heterogênea caracterizada por descontinuidades, causada pela incorporação de óleo, afeta a capacidade de alongamento do filme.¹⁷

A redução da tensão poderia ser explicada, principalmente, pela substituição parcial das ligações polímero - polímero mais fortes por interações polímero-óleo mais fracas na rede do filme.¹⁴ Filmes de quitosana incorporados com OE de manjeriço, apresentaram

valores reduzidos de tensão e alongamento devido ao efeito de enfraquecimento na matriz de quitosana.¹⁸

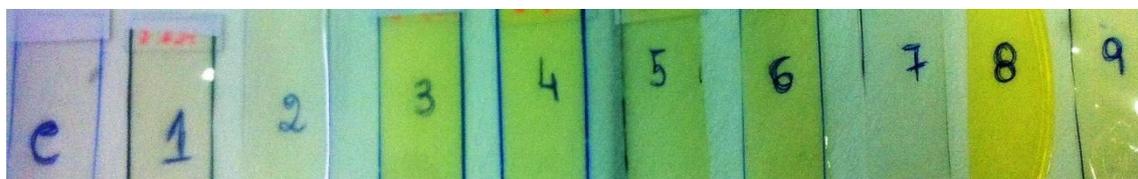
A proporção de óleo essencial e sua composição e a técnica de elaboração dos filmes podem determinar a estrutura final dos filmes. O OE possui numerosos compostos químicos com propriedades diferentes, que podem ser capazes de interagir com a matriz polímero de forma diferente.¹³

3.2 Cor, Opacidade e Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)

Os resultados do planejamento fatorial quanto a cor, opacidade e PVA e ANOVA estão apresentados nas Tabelas 4 e 5 respectivamente.

Analisando a Tabela 4, quanto ao parâmetro cor, notamos que os únicos ensaios que não diferiram significativamente ($p > 0,05$) com o controle foram os ensaios 1 (10% OEL e 2 min), 2 (10% OEL e 6 min) e 7 (2% OEL e 4 min) enquanto que os ensaios com concentração de OEL maior do que 10% diferiram significativamente com o controle ($p < 0,05$), fato este que pode ser verificado na Figura 4.

Figura 4 - Aspecto visual de fragmentos dos filmes formulados



C corresponde ao filme controle (sem adição do OEL); 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 : os ensaios do Planejamento Fatorial 2².

As propriedades ópticas (cor e opacidade) dos filmes podem ter um grande impacto sobre a aparência do produto alimentar e, portanto, sobre a aceitabilidade do consumidor.¹³

A cor dos filmes incorporados com OE é diretamente influenciada pelo tipo e concentração do óleo adicionado.¹⁹

Estes ensaios (3,4,5,6,8,9,10 e 11) com mais de 10% de OEL sofreram as maiores variações de cor, sendo esta mais intensa na maior concentração de OEL, efeito esperado, visto que, o óleo, naturalmente, possui cor amarela intensa. Avaliando a variável Cor, através da estatística aplicada, os filmes não variaram significativamente ($p > 0,5$), apenas, nas concentrações de 2% e 10% do OEL em relação ao filme controle (Tabela 4).

Tabela 4 - valores médios dos ensaios de Cor, Opacidade e Permeabilidade ao vapor d'água em filmes de PVC adicionados com óleo essencial de laranja.

Ensaio	COEL (%)	tMIST (min)	Cor	Opacidade	PVA (g.mm.dia ⁻¹ kPa ⁻¹ .m ⁻²)
1	10	2	8,92 ± 0,52 ^e	1,383 ± 0,096 ^b	1,024 ± 0,079 ^e
2	10	6	8,60 ± 0,36 ^e	0,895 ± 0,064 ^c	1,233 ± 0,074 ^{de}
3	50	2	19,23 ± 2,15 ^b	0,692 ± 0,045 ^d	2,508 ± 0,078 ^a
4	50	6	20,51 ± 0,84 ^b	0,685 ± 0,016 ^d	1,879 ± 0,318 ^{cd}
5	30	1	10,89 ± 0,22 ^d	1,010 ± 0,107 ^c	2,451 ± 0,385 ^{ab}
6	30	7	13,56 ± 0,11 ^c	0,920 ± 0,100 ^c	2,034 ± 0,072 ^{bc}
7	02	4	5,70 ± 0,07 ^f	1,392 ± 0,250 ^b	1,600 ± 0,223 ^{cd}
8	60	4	24,01 ± 1,95 ^a	0,596 ± 0,058 ^d	2,307 ± 0,167 ^{bc}
9	30	4	12,94 ± 1,02 ^c	1,029 ± 0,028 ^c	1,595 ± 0,191 ^{cd}
10	30	4	13,02 ± 1,71 ^c	1,014 ± 0,051 ^c	1,599 ± 0,164 ^{de}
11	30	4	12,94 ± 0,71 ^c	0,940 ± 0,119 ^c	1,415 ± 0,197 ^{de}
-	Controle	-	7,36 ± 0,48 ^{ef}	1,844 ± 0,170 ^a	1,230 ± 0,113 ^{de}

Médias seguidas de letras iguais na vertical não diferem significativamente ($p > 0,05$) pelo teste de Duncan. COEL: Concentração do óleo essencial de laranja (%); TMIST: Tempo de mistura (min).

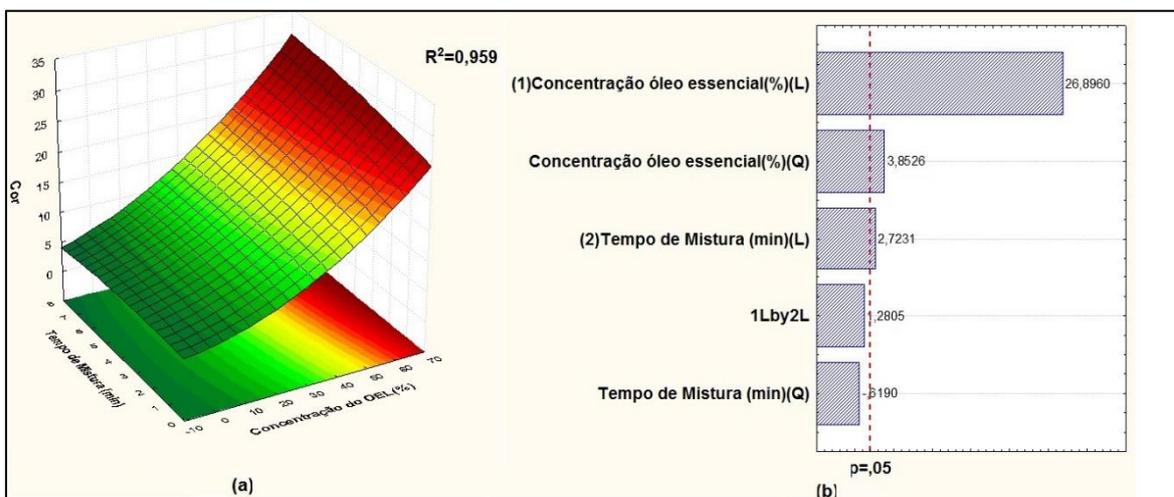
Na Tabela 5 evidencia-se pelo valor do teste F que os resultados são significativos e preditivos ($p < 0,05$) par Cor, Opacidade e PVA. Este último apesar de ter dado significativo, o coeficiente de determinação foi muito baixo, ou seja, o modelo gerado pela equação 1 e a respectiva superfície de resposta apenas vai fornecer o comportamento do PVA diante da concentração do OEL e tempo de mistura.

Tabela 5 - ANOVA para a resposta Cor, Opacidade e PVA do Planejamento Fatorial

	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Teste F	R²	F_{tab}
Cor						
Regressão	877,227	5	175,445	121,33	0,959	2,57
Residual	39,054	27	1,446			
Total	916,281	32				
Opacidade						
Regressão	1,853	5	0,371	28,54	0,839	2,57
Residual	0,359	27	0,013			
Total	2,212	32				
PVA (g.mm.dia⁻¹ kPa⁻¹.m⁻²)						
Regressão	5,274	5	1,055	9,02	0,623	2,57
Residual	3,163	27	0,117			
Total	8,437	32				

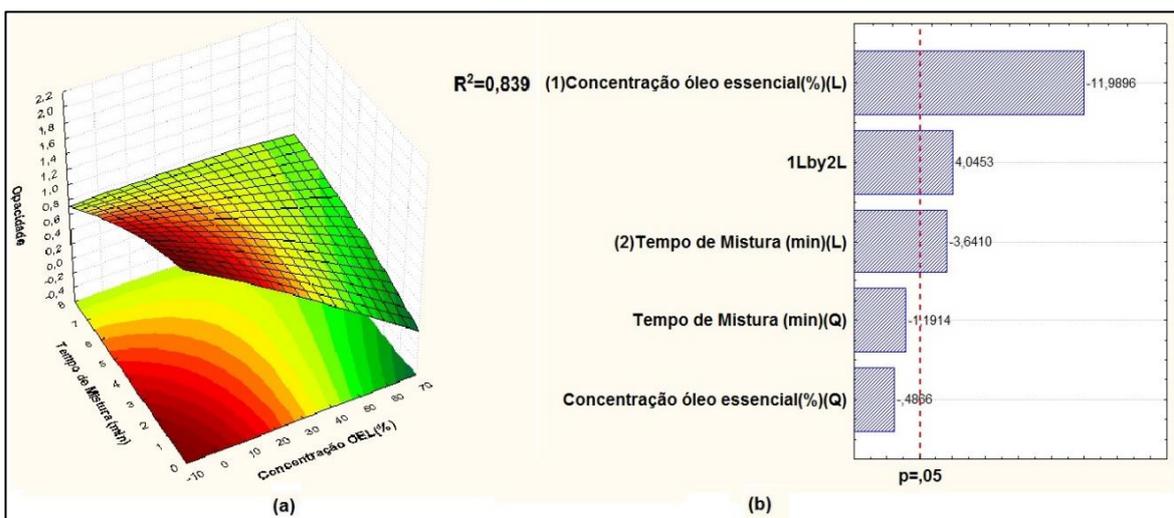
A Figura 5 (a) e (b) comprova que a concentração de OEL foi a variável que teve maior influência sobre o parâmetro cor, quanto maior o percentual do OEL maior a intensidade da cor no filme de PVC. Este resultado vai de acordo com outros trabalhos que também apresentaram variações de cor em filmes de gelatina adicionados com OE *citrus*.

Figura 5 - efeito da Concentração do OEL e do tempo de mistura sobre a Cor avaliada na superfície de resposta (a) e no diagrama de pareto (b)



Quanto a opacidade, todos os ensaios tiveram diferença significativa ($p<0,05$) com o controle (Tabela 4). De acordo com a Figura 6 (a) e (b) podemos observar que a concentração do OEL foi quem teve maior influência sobre a opacidade, quanto maior está a concentração, menor é a opacidade, o que explica a diferença significativa obtida entre o controle e os demais ensaios.

Figura 6 - efeito da Concentração do OEL e do tempo de mistura sobre a Opacidade avaliada na superfície de resposta (a) e no diagrama de pareto (b)



Nestas mesmas figuras podemos constatar que a interação entre a concentração do OEL e tempo de mistura favoreceram a opacidade, ou seja, menor concentração de OEL e tempo de mistura maior opacidade.

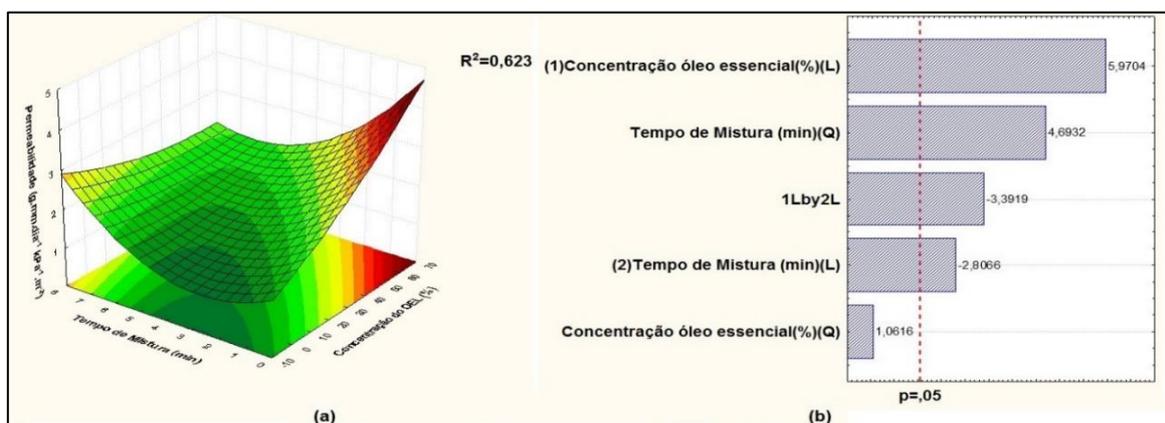
Uma ação inversa foi encontrada por autores que estudaram filmes de hidroxipropilmetilcelulose - HPMC com uma pequena proporção de óleo de gengibre e perceberam que os filmes com óleo eram mais opacos do que filmes de HPMC puro. Este fenômeno está relacionado com o espalhamento da luz provocado por gotículas do óleo (que depende de seu índice de refração) distribuídos por toda a rede de película.²¹

Este comportamento da opacidade reforça a atuação do OEL como agente plastificante uma vez que o aumento da transparência é uma das propriedades para estes tipos de agentes.³

O maior valor de Permeabilidade foi obtido nos ensaios 3 (50% OEL e 2 min), 5 (30% OEL e 1 min) e 8 (60% OEL e 4min), estes diferiram significativamente com o controle (Tabela 5).

Na Figura 7 (a) e (b) constatamos que a concentração de OEL teve maior influência sobre a permeabilidade, com o aumento desta concentração o filme de PVC fica com maior permeabilidade, principalmente se tiver poucos minutos de mistura. O aumento do tempo de mistura influencia na homogeneidade dos filmes, e quanto maior o tempo menor a PVA.

Figura 7 - efeito da Concentração do OEL e do tempo de mistura sobre a Permeabilidade ao vapor d'água avaliada na superfície de resposta (a) e no diagrama de pareto (b)



Estes resultados foram semelhantes aos obtidos em filmes de gelatina aditivadas com OE de tangerina, e encontraram um aumento na PVA quando o óleo de tangerina foi adicionado. Segundo os autores, este comportamento foi atribuído à distribuição irregular do óleo no filme, levando a formação de um filme com estrutura heterogênea, gerando pontos críticos onde a passagem de vapor d'água seja favorecida.²⁰ Este estudo, demonstra que não pode-se relacionar o comportamento da PVA apenas pela adição de um componente

hidrofóbico na formulação, uma vez que o impacto da adição do óleo sobre a microestrutura do filme é determinante para a eficiência da barreira de água.

Resultados contrários foram obtidos em filmes biodegradáveis de amido com glicerol, adicionados com óleo essencial de orégano. Observou-se a diminuição da permeabilidade com o aumento da aditivção do óleo de orégano.²² Vários fatores podem interferir neste parâmetro, principalmente, a maneira como o óleo interage com a cadeia do polímero.^{13,20,22}

Filmes de quitosana com óleo essencial de alecrim, apresentaram uma permeabilidade que aumentava com baixas concentrações de óleo e diminuía com altas concentrações. Para os autores, este comportamento se deve pelo fato do óleo causar um afastamento das ligações na estrutura do filme, aumentando o espaço livre na rede do polímero por onde as moléculas de água são transportadas para o ambiente externo.²³ A água também pode ser transmitida por uma parte hidrofílica (que possui afinidade pela água) da rede do filme, que depende da relação das ligações dos componentes do óleo e do polímero.²⁴

No geral, o OEL atuou como plastificante tornando os filmes de PVC mais flexíveis e transparentes. Por ser um aditivo volátil e que pode migrar para a superfície do alimento, o OEL não deve alterar as características da embalagem de maneira que, avaliando cineticamente o efeito da migração deste aditivo na embalagem, não ocorra uma vulnerabilidade (fragilidade) do polímero que exponha o alimento a potenciais agentes depreciadores, tendo assim um tempo de vida útil limitado que precisa ser determinado. A adição de compostos antimicrobianos que atuam por migração necessitam de uma avaliação sobre seu efeito nas demais propriedades do filme a fim de garantir o desempenho desejado na aplicação final.²⁵

4. CONCLUSÕES

A aditivação do óleo na matriz do filme de PVC, em geral, tornou os filmes mais flexíveis e menos opacos (mais transparentes) o que pode ser considerado um benefício para visualização dos alimentos envoltos pela embalagem. Estes resultados ressaltam características de plastificantes ao óleo essencial de laranja, tornando-o uma alternativa de fonte natural para esta aplicação. A aditivação do óleo ainda aumentou a permeabilidade do filme ao vapor d'água e os filmes ficaram na coloração amarela na intensidade conforme a quantidade de óleo adicionada.

REFERÊNCIAS

- [1] Braskem. Efeito dos plastificantes na dureza dos compostos de PVC. Boletim técnico **2002**.
https://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Plastificantes.pdf. Acessado 22.06.2016.
- [2] Madaleno, E.; Rosa, D. S.; Zawadzki, S. F.; Pedrozo, T. H.; Ramos, L. P.; Study of the Use of Plasticizer from Renewable Sources in PVC Compositions. *Polímeros* **2009**, 19, 263.
- [3] Rabello, M.; Paoli, M.A. *Aditivação de termoplásticos*. Artliber: São Paulo, 2013.
- [4] Heudorf, U.; Mersch-Sundermann, V.; Angerer, J.; Phthalates: Toxicology and exposure. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **2007**, 15.
- [5] Brostow, W.; Chiu, R.; Kalogeras, I. M.; Vassilikou-Dova, A.; Materials Letters **2008**, 62, 152.
- [6] Rocha, G.O.; Farias, M.G; Carvalho, C.W.P., Ascheri, J.L.R., Galdeano, M.C. Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja. *Polímeros*, v.24, n.5, p.587-595, 2014.
- [7] 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.
- [8] Rigo, L.N. *Dissertação de mestrado*, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Brasil, 2006.
- [9] Annual Book of ASTM Standards, E96/E96M, 2014.
- [10] Tongnuanchan, P.; Benjakul, S.; Prodpran, T.; Properties and antioxidant activity of fish skin gelatin film incorporated with citrus essential oils. *Food Chemistry* **2012**, 134, 1571.

- [11] Atares, L.; De Jesús, C.; Talens, P.; Chiralt, A.; Characterization of SPI- based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils. *Journal of Food Engineering* **2010**, 99, 384.
- [12] Ojagh, S. M.; Rezaei, M.; Razavi, S. H.; Hosseini, S. M. H.; Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. *Food Chemistry* **2010**, 122, 161.
- [13] Atares, L.; Chiralt, A.; Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging. *Trends in Food Science & Technology* **2016**, 48.
- [14] Shojaee-Aliabadi, S.; Hosseini, H.; Mohammadifar, M. A.; Mohammadi, A.; Ghasemlou, M.; Ojagh, S. M.; et al. Characterization of antioxidant antimicrobial kappa-carrageenan films containing *Satureja hortensis* essential oil. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.52, p. 116- 124, 2013.
- [15] Zinoviadou, K. G.; Koutsoumanis, K. P.; Biliaderis, C.G.; Physical and thermo-mechanical properties of whey protein isolate films containing antimicrobials, and their effect against spoilage flora of fresh beef. *Food Hydrocolloid* **2010**, 24, 49.
- [16] Moradi, M.; Tajik, H.; Rohani, S.M.R.; Oromiehie, A.R.; Malekinejad, H.; Aliakbarlu, J.; Hadian, M.; Characterization of antioxidant chitosan film incorporated with *Zataria multiflora* Boiss essential oil and grape seed extract. *Food Science and Technology* **2012**, 46, 477.
- [17] Atares, L.; Chiralt, A.; Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging. *Trends in Food Science Technology* **2016**, 48, 51.
- [18] Bonilla, J.; Atares, L.; Vargas, M.; Chiralt, A.; Edible films and coatings to prevent the detrimental effect of oxygen on food quality: possibilities and limitations. *Journal of Food Engineering* **2012**, 110, 208.
- [19] Du, W. X.; Olsen, C. W.; Avena- Bustillos, R. J.; Mchugh, T. H.; Levin, C. E.; Friedman, M.; Effects of allspice, cinnamon, and clove bud essential oils in edible apple

films on physical properties and antimicrobial activities. *Journal of Food Science* **2009**, 74, 372.

[20] Ahmad, M.; Benjakul, S.; Prodpran, T.; Agustini, T. W.; Physico- mechanical and antimicrobial properties of gelatin film from the skin of unicorn leather jacket incorporated with essential oils. *Food Hydrocolloids* **2012**, 28, 189.

[21] Atares, L.; Perez-Masia, R.; Chiralt, A.; The role of some antioxidants in the HPMC film properties and lipid protection in coated toasted almonds. *Journal of Food Engineering* **2011**, 104, 649.

[22] Abdollahi, M.;Rezaei,M.;Farzi,G.; Improvement of active chitosan film properties with rosemary essential oil for food packaging. *International Journal of Food Science and Technology* **2012**, 47, 847.

[23] Norajit, K.; Kim, K.M.; Ryu, G.H.; Comparative studies on the characterization and antioxidant properties of biodegradable alginate films containing ginseng extract. *Journal of Food Engineering* **2010**, 98, 377.

[24] Ojagh, S. M.; Rezaei, M.; Razavi, S. H.; Hosseini, S. M. H.; Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. *Food Chemistry* **2010**, 122, 161.

[25] Pires, M.; Petzhold, C. L.; Santos, R. V.; Perão, L.; Chies, A. P.; Effect of Antimicrobial Compound Migration on Final Properties of Polyethylene Based Film. *Polímeros* **2014**, 24, 237.

CONCLUSÕES FINAIS

O OEL apresentou atividade antimicrobiana frente *E. coli* e *S. aureus*, dois microrganismos patógenos de grande relevância para área de alimentos, o que faz dele um potencial agente antimicrobiano para embalagens ativas. Apesar da atividade antimicrobiana não ter sido visualizada com os filmes contendo o OEL, precisa-se de um estudo mais aprofundado sobre como acontece a migração do óleo em meios sólidos, visto que neste trabalho foi abordado a migração em meios líquidos e foi comprovada através dos espectros FTIR que a migração do óleo de fato ocorre para a superfície do filme.

Através dos resultados com o ensaio de migração, verificou-se que a velocidade de migração do OEL para o meio está relacionada com a quantidade de aditivo utilizado no filme ativo, ou seja quanto mais aditivo mais rápida será a migração do OE para o meio. Isso pode ser constatado quando se compara a análise de migração do filme aditivado com 2% e 30% de OE.

A aditivação do óleo na matriz do filme de PVC, em geral, tornou os filmes mais flexíveis e também tornaram-se menos opacos (mais transparentes) o que pode ser considerado um benefício para visualização dos alimentos envoltos pela embalagem, atuando como plastificante. A aditivação do óleo ainda aumentou a permeabilidade do filme ao vapor d'água e os filmes ficaram amarelados conforme a intensidade da quantidade de óleo adicionada. Outra relevância dessa pesquisa é que a presença do OEL mantém os filmes de PVC mais flexíveis frente a radiação gama.

Assim, a aditivação do OEL pode ser considerada promissora para estudos com embalagens ativas com polímeros sintéticos, como o PVC e também o seu uso como plastificante a depender da quantidade adicionada e de sua interação com o polímero. No entanto, a desorção do óleo da matriz do polímero, a difusão no alimento, bem como da cinética desta migração são dados limitantes para a ação antimicrobiana do óleo em embalagens ativas sendo necessários estudos futuros que façam uma abordagem mais aprofundada sobre estes fenômenos.