

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
MESTRADO PROFISSIONAL EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

ANA FLÁVIA SAMPAIO PAULO

**MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO
(*Origanum Vulgare L.*) E APLICAÇÃO EM FILMES ATIVOS
EXTRUSADOS DE AMIDO DE MANDIOCA E POLI (ADIPATO CO-
TEREFTALATO DE BUTILENO)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**LONDRINA
2020**

ANA FLÁVIA SAMPAIO PAULO

**MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO
(*Origanum Vulgare L.*) E APLICAÇÃO EM FILMES ATIVOS
EXTRUSADOS DE AMIDO DE MANDIOCA E POLI (ADIPATO CO-
TEREFTALATO DE BUTILENO)**

Dissertação de Mestrado apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos, do Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dra. Marianne Ayumi Shirai
Coorientadora: Prof^a. Dra. Marly Sayuri Katsuda

**LONDRINA
2020**

TERMO DE LICENCIAMENTO

Esta Dissertação está licenciada sob uma Licença Creative Commons *atribuição uso não-comercial/compartilhamento sob a mesma licença 4.0 Brasil*. Para ver uma cópia desta licença, visite o endereço <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/> ou envie uma carta para Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, Califórnia 94105, USA.



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca UTFPR - Câmpus Londrina

P331m Paulo, Ana Flávia Sampaio

Microencapsulação de óleo essencial de orégano (*Origanum vulgare* L.) e Aplicação em filmes ativos extrusados de amido de mandioca e poli (Adipato co-tereftalato de butileno) / Ana Flávia Sampaio Paulo. - Londrina : [s.n.], 2020. 63 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Prof^a Dr^a Marianne Ayumi Shirai.

Coorientadora: Prof^a Dr^a Marly Sayuri Katsuda.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Londrina, 2020.

Bibliografia: f. 50-63.

1. Biopolímeros. 2. Microencapsulação. 3. Embalagens. 4. Antioxidantes.
I. Shirai, Marianne Ayumi, orient. II. Katsuda, Marly Sayuri, coorient.
III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. IV. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. V. Título.

CDD: 664



ANA FLAVIA SAMPAIO PAULO

MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO (*Origanum Vulgare L.*) E APLICAÇÃO NA FORMULAÇÃO DE FILMES EXTRUSADOS DE AMIDO DE MANDIOCA E POLI (ADIPATO CO-TEREFTALATO DE BUTILENO)

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Tecnologia De Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia De Alimentos.

Data de aprovação: 21 de Outubro de 2020

Prof.a Marianne Ayumi Shirai, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Juliano Zanela, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Suellen Jensen Klososki, Doutorado - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná (IFPR)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 21/10/2020.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela minha vida e por estar sempre presente, por me guiar e me acompanhar pelos caminhos certos que levam as realizações dos meus sonhos. Obrigada Senhor por mais essa conquista que conseguimos juntos!

À Nossa Senhora minha intercessora. Aos meus pais, Jurandir e Maria Helena por terem me ensinado os maiores valores da vida e por todo amor, compreensão e apoio em minhas escolhas. A minha irmã Isabela, minhas avós e familiares que sempre estiveram presentes.

Um agradecimento especial a minha orientadora, professora Dra. Marianne Ayumi Shirai pela sua dedicação, apoio, disponibilidade e por toda ajuda ofertada durante a realização deste trabalho.

Aos professores Dr. Alexandre Rodrigo Coelho, Dr. Claudio Ueno pelo auxílio com as análises microbiológicas, e Dra. Marly Sayuri Katsuda e Dra. Lyssa Setsuko Sakanaka pelo apoio.

Ao professor Dr. Fábio Yamashita, pela parceria e disponibilização dos laboratórios da UEL, e ao Nelson Heitor Fuzinato, pela disponibilidade em compartilhar seus conhecimentos, e auxiliar no desenvolvimento dos filmes.

À Dra. Izabela Dutra Alvim do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL) pela realização da análise de distribuição de tamanhos das partículas.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) campus Londrina, em especial aos professores do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Alimentos, as técnicas de laboratório, Roberta, Sumaya e Talita, pela disponibilidade e ajuda, e ao LABMULT pela utilização dos equipamentos.

Aos colegas de laboratório, Luana e Guyllhermme, pelo auxílio durante as análises e pelos conhecimentos compartilhados.

Às minhas amigas Fabiana, Geane e Naiene, por todo apoio e incentivo e por sempre estarem presentes.

Aos professores Dr. Juliano Zanela, Dra. Alessandra Machado Lunkes e Dra. Suellen Jensen Klososki pelas correções e sugestões para este trabalho.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro. E a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada!

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

Albert Einstein

RESUMO

PAULO, Ana Flávia Sampaio. **MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO (*Origanum Vulgare* L.) E APLICAÇÃO NA FORMULAÇÃO DE FILMES EXTRUSADOS DE AMIDO DE MANDIOCA E POLI (ADIPATO CO-TEREFTALATO DE BUTILENO)**. 2020. 63 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2020.

Embalagens a base de polímeros biodegradáveis vêm sendo elaboradas em substituição às embalagens sintéticas e podem possuir em sua composição antioxidantes e antimicrobianos, visando a obtenção de embalagens ativas. Entre as substâncias que podem ser utilizadas na sua produção destaca-se o óleo essencial de orégano, pelo seu amplo espectro de ação antimicrobiana e antioxidante. Porém, por ser volátil pode se degradar facilmente durante a produção dos filmes por extrusão, devido à exposição direta ao calor, pressão e oxigênio. Neste sentido, a microencapsulação pode proporcionar uma proteção evitando sua degradação. Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido de mandioca e poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) por extrusão a sopro com incorporação de micropartículas de óleo essencial de orégano obtidas por spray drying. As micropartículas foram produzidas e caracterizadas quanto à eficiência de encapsulação, morfologia, diâmetro médio e distribuição de tamanho. Os filmes foram elaborados por extrusão sopro em balão e foram caracterizados em relação a cor e opacidade, propriedades mecânicas, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água (PVA), capacidade antioxidante, morfologia, análise termogravimétrica e atividade antimicrobiana. As micropartículas obtidas apresentaram eficiência de encapsulação de 65,7%, formato esférico irregular e diâmetro médio de 9,45 μm . Os filmes com micropartículas de óleo essencial de orégano (FM) apresentaram menores valores de resistência à tração (2,8 MPa), módulo de Young (14,43 MPa) e alongação (433,5%). As faixas de degradação térmica encontradas sugerem que a incorporação do OEO em filmes na forma encapsulada contribuiu na estabilidade térmica. O OEO livre e encapsulado não interferiu na PVA e solubilidade em água dos filmes ($2,04\text{-}2,05 \times 10^{-7} \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ e 6,25-9,65%, respectivamente, $p > 0,05$). Embora os filmes FM e FO (filme com óleo livre) tenham apresentado significativa concentração de compostos fenólicos totais e capacidade antioxidante, a quantidade de OEO presente nos filmes não foi suficiente para que estes possuíssem atividade antimicrobiana. Portanto, os resultados obtidos neste trabalho sugerem que a incorporação do óleo livre e microencapsulado permitiram a obtenção de filmes com propriedades antioxidantes.

Palavras-chave: Biopolímeros. Micropartículas. Embalagem. Antioxidante.

ABSTRACT

PAULO, Ana Flávia Sampaio. **MICROENCAPSULATION OF OREGANO ESSENTIAL OIL AND APPLICATION IN THE FORMULATION OF EXTRUDED CASSAVA STARCH AND POLY (BUTYLENE ADIPATE CO-TEREPHTHALATE) FILM**. 2020. 63 f. Dissertation (Master in Food Technology) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2020.

Packages based of biodegradable polymers have been produced in substitution of synthetic packages and may have in its composition antioxidants and antimicrobials, aiming to obtaining active packaging. Among the substances that can be used in its production, the oregano essential oil stands out for its broad spectrum of antimicrobial and antioxidant action. However, due their volatility it can be easily degrade during film production by extrusion due to direct exposure to heat, pressure and oxygen. In this sense, microencapsulation can protect and preventing its degradation. The objective of this work was to develop and characterize biodegradable films from blends of cassava starch and poly (butylene adipate co-terephthalate) (PBAT) by blow extrusion with the incorporation of oregano essential oil microparticles obtained by spray drying. The microparticles were produced and characterized in terms of encapsulation efficiency, morphology, mean diameter, and size distribution. The films were elaborated by blown extrusion and were characterized concerning to color and opacity, mechanical properties, water solubility, water vapor permeability (WVP), antioxidant capacity, morphology, thermogravimetric analysis and antimicrobial activity. The microparticles showed 65.7% of encapsulation efficiency, irregular spherical shape, and a mean diameter of 9.45 μm . The films containing oregano essential oil microparticles (FM) showed lower values for tensile strength (2.8 MPa), Young's modulus (14.43 MPa), and elongation (433.5%). The degradation temperatures suggest that incorporating OEO into films in encapsulated form may contribute to thermal stability. The free and encapsulated OEO not affected WVP and water solubility of the films ($2.04\text{-}2.05 \times 10^{-7} \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ e 6.25-9.65%, respectively, $p > 0.05$). Although FM and FO (film with free oil) films showed a significant concentration of total phenolic compounds and antioxidant capacity, the amount of OEO present in the films was not sufficient to show antimicrobial activity. Therefore, the results obtained in this work suggest that the incorporation of free and microencapsulated oil allowed the obtaining films with antioxidant properties.

Key-word: Biopolymer. Microparticles. Packaging. Antioxidant

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura química e representação esquemática da (a) amilose e (b) amilopectina	10
Figura 2 - Estrutura química do poli (adipato co-tereftalato de butileno)	13
Figura 3 - Estrutura das micropartículas	17
Figura 4 - Esquema de funcionamento do <i>Spray Drying</i>	18
Figura 5 - <i>Spray dryer</i> utilizado para o preparo das micropartículas	25
Figura 6 - Perfis cilíndricos (A); Pellets (B) e Balão (C).....	28
Figura 7 - Imagem de MEV das micropartículas de óleo essencial de orégano. Magnificação de 5000x	37
Figura 8 - Filme controle (FC); Filme com micropartículas de óleo essencial de orégano (FM) e Filme com óleo de orégano livre (FO)	38
Figura 9 - Imagens de MEV das superfícies dos filmes com magnitude de 800x (A, B e C) e fratura com magnitude 1600x (D, E e F). Sendo A e D (FC), B e E (FM) e C e F (FO).....	40
Figura 10 - Curvas de TGA e DTG dos filmes de amido de mandioca e PBAT contendo óleo essencial de orégano microencapsulado e livre	44
Figura 11 - Compostos fenólicos e capacidade antioxidante	38
Figura 12 - Fotos dos discos de análise antimicrobiana dos filmes controle (FC); filme com micropartículas de óleo essencial de orégano (FM) e filme com óleo de orégano livre (FO), contra <i>Salmonella</i> (A) e <i>Staphylococcus aureus</i> (B) com 12 e 24 horas de incubação	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Trabalhos produzidos utilizando óleo essencial de orégano (2015-2020).....	16
Tabela 2 - Trabalhos que encapsularam óleos essenciais utilizando spray drying (2015-2020).....	19
Tabela 3 - Formulações para obtenção dos filmes controle (FC); Com micropartículas de óleo essencial de orégano (FM) e com óleo essencial de orégano livre (FO) em g	288
Tabela 4 - Cor e opacidade dos filmes	399
Tabela 5 - Propriedades mecânicas dos filmes FC, FM e FO	411
Tabela 6 - Solubilidade e PVA dos filmes	422

LISTA DE ABREVIATURAS

ELO	Elongação na ruptura
EAG	Equivalente de ácido gálico
EE	Eficiência de encapsulação
FC	Filme controle
FM	Filme com micropartículas de óleo essencial de orégano
FO	Filme com óleo essencial de orégano livre
FT	Fenólicos totais
OE	Óleo essencial
OEO	Óleo essencial de orégano
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MPa	Megapascal
MY	Módulo de elasticidade ou de Young
PBAT	Poli (adipato co-tereftalato de butileno)
PVA	Permeabilidade ao vapor de água
RT	Resistência máxima à tração
TGA	Análise termogravimétrica
TPS	Thermoplastic Starch

LISTA DE SIGLAS

<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
<i>S. aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>

LISTA DE ACRÔNIMOS

ASTM	American Society for Testing and Material
ITAL	Instituto de Tecnologia de Alimentos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	5
2 OBJETIVO	7
2.1 OBJETIVO GERAL	7
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
3 REFERENCIAL TEÓRICO	8
3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	8
3.2 AMIDO.....	9
3.3 PLASTIFICANTES	11
3.4 BLENDS DE AMIDO E POLI (ADIPATO CO-TEREFTALATO DE BUTILENO) (PBAT)	12
3.5 ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO	14
3.6 MICROENCAPSULAÇÃO POR <i>SPRAY DRYING</i>	16
3.7 MATERIAIS DE PAREDE	20
3.7.1 Goma arábica.....	21
3.7.2 Maltodextrina	22
3.8 EMBALAGEM ATIVA	22
4 MATERIAL E MÉTODOS	24
4.1 MATERIAL	24
4.2 MÉTODOS	24
4.2.1 Microencapsulação do óleo de orégano por spray drying	24
4.2.1.1 Caracterização das micropartículas	25
4.2.1.1.1 <i>Eficiência de encapsulação</i>	25
4.2.1.1.2 <i>Determinação do diâmetro médio e distribuição de tamanho</i>	26
4.2.1.1.3 <i>Morfologia da micropartícula</i>	27
4.2.2 Produção dos filmes por extrusão sopro	27
4.2.3 Caracterização dos filmes	29
4.2.3.1 Cor e Opacidade	29
4.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	30
4.2.3.3 Propriedades mecânicas	30
4.2.3.4 Solubilidade.....	31
4.2.3.5 Permeabilidade ao vapor de água.....	31
4.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	32
4.2.5 Extração dos compostos fenólicos e antioxidantes	32
4.2.5.1 Teor de compostos fenólicos totais	33
4.2.5.2 Determinação da capacidade antioxidante total pelo método de redução do ferro (FRAP).....	33
4.2.5.3 Determinação da capacidade antioxidante total pela captura do radical livre DPPH	34
4.2.5.4 Determinação da capacidade antioxidante total pela captura do radical livre ABTS ^{•+}	34
4.2.6 Atividade bacteriana	34
4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA	35

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 EFICIÊNCIA DE ENCAPSULAÇÃO, DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO E MORFOLOGIA DAS MICROPARTÍCULAS DE ÓLEO ESSENCIAL DE ÓREGANO	36
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	37
5.2.1 Cor e opacidade	39
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	40
5.2.3 Propriedades mecânicas	41
5.2.4 Solubilidade e permeabilidade ao vapor de água (PVA)	42
5.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA).....	43
5.2.6 Compostos fenólicos totais e capacidade antioxidante	45
5.2.7 Atividade antimicrobiana	47
6 CONCLUSÃO.....	49
REFERÊNCIAS.....	50

1 INTRODUÇÃO

As embalagens mais utilizadas para acondicionar alimentos são constituídas de polímeros sintéticos derivados do petróleo (origem fóssil), pois estes apresentam baixo custo de produção, características funcionais de impermeabilidade, flexibilidade, resistência a impactos e atuam como barreira de proteção entre o ambiente externo e o alimento. No entanto, não são biodegradáveis e a vasta produção e descartes das mesmas geram impactos ambientais (MALATHI; SANTHOSH; UDAYKUMAR, 2014).

Grandes quantidades de resíduos são produzidas diariamente e aproximadamente um terço do lixo doméstico são embalagens. No Brasil, cerca de 25 mil toneladas de embalagens são depositadas todos os dias em locais que armazenam resíduos, pois nem todas são direcionadas ao processo de reciclagem. Desta forma, quando se tem um consumo excessivo de embalagens e o seu descarte acontece de forma irregular, têm-se um aumento de resíduos sendo destinados a aterros e lixões, que geram dificuldades no processo de degradação de outros resíduos (orgânicos). Todo esse impacto pode ser minimizado através da redução do consumo de embalagens e desenvolvimento de embalagens com polímeros biodegradáveis (MMA, 2019).

Embalagens produzidas a partir de macromoléculas biodegradáveis vêm sendo estudadas, com o intuito de criar embalagens que atuem de maneira eficaz como barreira contra a troca de gases e umidade e com propriedades mecânicas adequadas para diferentes aplicações. Geralmente, as embalagens utilizadas em alimentos não apresentam uma interação com o produto e a tendência atual está no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis ativas que possam auxiliar na conservação de alimentos. As embalagens ativas podem possuir em sua composição antioxidantes e antimicrobianos que são liberados para o alimento, auxiliando em sua conservação e minimizando a sua adição na formulação de alimentos (GÓMEZ-ESTACA et al., 2014; PETERSSON; STADING, 2005; RIAZ et al., 2018).

As embalagens ativas são consideradas um sistema que permite um maior controle nas condições de armazenamento, contribuindo para melhoria da qualidade do produto, proporcionando um aumento da sua vida útil, se tornando uma

alternativa interessante para a indústria de alimentos (ADAY; YENER, 2015). Adicionalmente, a crescente preocupação com as perdas dos alimentos por causa de deteriorações químicas ou microbiológicas também fortalecem o interesse no desenvolvimento de embalagens ativas, pois além de preservar o alimento, ela proporciona a funcionalidade adicional de interagir com o mesmo (MARCOS et al., 2014).

Entre as substâncias que podem ser utilizadas na produção de embalagens ativas estão os compostos bioativos extraídos de plantas (AHMAD et al., 2016). Dentre estes, os óleos essenciais se destacam por serem considerados compostos naturais, que apresentam forte odor, são voláteis e apresentam atividade antisséptica, atuando de forma bactericida, fungicida, sendo utilizados como antibióticos, anti-inflamatórios, analgésicos e na conservação de alimentos (BAKKALI et al., 2008).

O óleo essencial de orégano apresenta um alto teor de compostos fenólicos em sua composição tais como carvacrol e timol, e possui um amplo espectro de ação antimicrobiana e antioxidante (PREUSS et al., 2005; BONFANTI et al., 2012; BURT, 2004; CASTILHO et al., 2012). Pela estrutura química dos compostos fenólicos presentes no óleo de orégano, parte pode acabar interagindo com os constituintes do filme (polímero e plastificante) e a difusão dos compostos bioativos para o produto pode ser reduzida (RUIZ NAVAJAS et al., 2013). Outra questão que se deve destacar é que o óleo de orégano é volátil e pode se degradar facilmente durante a produção dos filmes por extrusão, devido à exposição direta ao calor, pressão e oxigênio.

Neste sentido, a microencapsulação do óleo de orégano é interessante, pois proporciona o isolamento, a proteção, o transporte e a liberação controlada, evitando sua degradação (DIMA et al., 2013). Em estudo prévio, Medeiros et al. (2019) produziram filmes de amido de mandioca e poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) por extrusão a sopro incorporadas de micropartículas de óleo de orégano produzidas por gelificação iônica. Porém, as partículas apresentaram em média 98% de umidade, sendo necessária uma etapa de secagem por liofilização para assim ser adicionado ao filme, diferente das partículas produzidas por *spray drying* no qual o produto obtido já está na forma de pó.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver filmes biodegradáveis de amido de mandioca e poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) por extrusão a sopro com incorporação de óleo essencial de orégano livre e microencapsulado por spray drying.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Microencapsular o óleo essencial de orégano por spray drying utilizando goma arábica e maltodextrina como materiais de parede.
- Caracterizar as micropartículas quanto à eficiência de encapsulação, distribuição de tamanho e morfologia.
- Produzir filmes de amido de mandioca e PBAT por extrusão sopro adicionados de óleo de orégano livre e microencapsulado.
- Determinar a cor e opacidade, morfologia, propriedades mecânicas, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água, propriedade térmica, capacidade antioxidante e atividade antimicrobiana dos filmes.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Filmes biodegradáveis são nomeados desta forma, pois são produzidos a partir de matérias que sofrem degradação por atividade biológica natural. A expressão biopolímeros se refere a polímeros sintetizados a partir de matérias-primas renováveis, como amido, celulose e proteínas (WIHODO; MORARU, 2013).

Segundo a ASTM D 6954-04, polímero biodegradável é um polímero que passa por alterações significativas em sua estrutura química como resultado da ação de micro-organismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas (ASTM, 2002). As embalagens que são produzidas a partir desses materiais se caracterizam por formulações de custo baixo, principalmente quando são utilizadas matérias-primas como amidos e proteínas obtidas de origem agropecuária (SAKANAKA, 2007).

Entre os polímeros biodegradáveis encontram-se os polissacarídeos ou proteínas de origem animal ou vegetal. Os polissacarídeos mais utilizados são os amidos (milho, batata, mandioca, arroz), celulose (carboximetilcelulose, metilcelulose, hidroxipropilmetilcelulose), gomas (guar, locusta, xantana, carragena, agar, arábica, gellana, konjac) e pectinas. Entre os biopolímeros compostos por proteínas encontram-se: colágeno, gelatinas, caseínas, proteínas do soro do leite, zeína de milho, glúten de trigo, proteína de soja, proteína de clara de ovo, proteína miofibrilar, proteína de quinoa e queratina (DAMODARAN; PARKIN, 2017; MCMILLIN, 2017; GALUS; KADZINSKA, 2015).

Uma das frentes de pesquisa de materiais biodegradáveis se concentra na obtenção de materiais de amido, por ser um polímero que possui baixo custo, se tornando promissor para ser utilizado na produção de embalagens biodegradáveis. A produção, caracterização e aplicação de embalagens a base de amido de mandioca tem sido estudada, apresentando resultados positivos para diferentes aplicações (MALI et al., 2006; SELIGRA et al., 2016). No entanto, apesar dos pontos positivos, somente a utilização do amido apresenta algumas desvantagens como: a baixa

resistência à umidade e a variação das propriedades mecânicas em diferentes condições de umidade de armazenamento. Com o intuito de melhorar as propriedades dos materiais a base de amido, a sua mistura com outros biopolímeros tem-se mostrado uma alternativa viável (BRANDELERO; GROSSMANN; YAMASHITA, 2013; MELO et al., 2011; KIM et al., 2014; ZHAI et al., 2020).

As propriedades de filmes produzidos a partir de blendas de biopolímeros podem ser incrementadas com a incorporação de aditivos como antioxidantes e antimicrobianos, obtendo-se embalagens ativas que minimizam a aplicação de aditivos diretamente no alimento, pois o composto ativo é liberado de forma controlada. Com isso, o alimento pode apresentar uma vida útil maior (BOLUMAR; ANDERSEN; ORLIEN, 2011; GOMEZ-ESTACA et al., 2014; LIU et al., 2017).

3.2 AMIDO

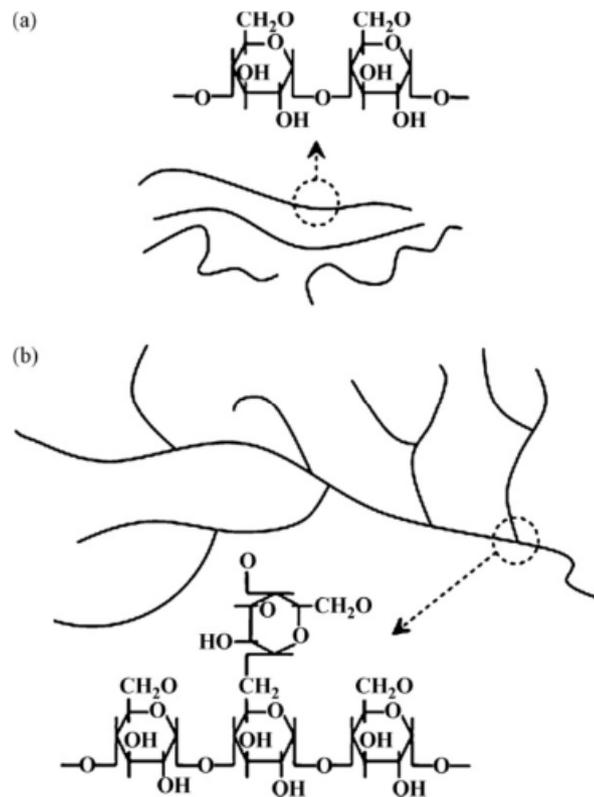
O amido é a principal fonte de reserva de carbono das plantas, sendo o produto resultante da fase final da fotossíntese, armazenado no interior das estruturas que são denominadas de amiloplastos. Considerado um carboidrato, e quimicamente é constituído de unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas, constituído por duas cadeias distintas: amilose e amilopectina. A amilose é um polímero não ramificado formado por unidades de glicose com ligações α -1,4. Já a amilopectina se difere da amilose por conter cerca de 5 % das unidades de glicose unidas por ligações α -1,6, o que resulta em um polímero ramificado. A proporção desses polímeros varia de acordo com a fonte botânica, do local e condições de cultivo (LIU et al., 2009). Na Figura 1 está apresentada as estruturas químicas e a representação esquemática das cadeias de amilose e amilopectina.

O amido está entre os principais biopolímeros utilizados na fabricação de filmes, seja pela técnica de casting ou extrusão, em virtude do seu baixo custo, fácil manuseio, biodegradabilidade e abundante disponibilidade na natureza (BERGO; MORAES; SOBRAL, 2012; MORAES et al., 2013). O amido granular e nativo não possui características de um material termoplástico, em função das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares entre os grupamentos hidroxilas das cadeias, que representam sua cristalinidade (LIU et al., 2009). Entretanto, o amido se torna um termoplástico devido ao aquecimento em altas temperaturas (90 a 180°C),

cisalhamento e mistura com plastificantes, como água, glicerol e sorbitol. Assim, durante a produção do amido termoplástico (TPS), a estrutura granular semicristalina é destruída dando origem a uma matriz polimérica essencialmente amorfa, que tende a sofrer recristalização (ou retrogradação) induzida principalmente pelo arranjo das cadeias de amilose no material sólido termoplástico (CORRADINI et al., 2007; ROSA; FRANCO; CALIL, 2001; SHANKS; KONG, 2012; VILPOUX; AVEROUS, 2003; ZULLO; IANNACE, 2009).

Outro fenômeno que possibilita a destruição da organização dos grânulos de amido e assim a sua aplicação na formulação de filmes é a gelatinização, que é a transformação irreversível do amido granular em uma pasta. A gelatinização ocorre quando o amido é aquecido em excesso de água, provocando um inchamento dos grânulos que conduz à perda da cristalinidade e da ordem molecular através do rompimento das ligações de hidrogênio (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Figura 1 - Estrutura química e representação esquemática da (a) amilose e (b) amilopectina



Fonte: Liu et al (2009)

A mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) é uma planta perene, arbustiva pertencente à família das Euforbiáceas, de origem tropical nativa da América do Sul. De sua raiz são extraídos seus principais produtos, sendo um deles o amido (fécula, polvilho doce ou goma), que é utilizado como fonte de energia na alimentação humana e como matéria-prima para indústrias. Possui boa adaptação às condições climáticas e territoriais do Brasil, sendo cultivada em todos os estados, possui alta resistência a pragas e doenças e grande potencial de disseminação (CASTRO; MOREIRA, 2016).

Segundo a *Food and Agriculture Organization* (FAO, 2017), o Brasil é o quarto maior produtor mundial de mandioca, ficando atrás apenas da Nigéria, Tailândia e Indonésia, e os dados revelam que dentre as culturas agrícolas, a mandioca é a maior fonte produtora de amido no Brasil, com aproximadamente 23 milhões de toneladas. No ano de 2017, a Região Sul do país ficou em terceiro lugar no ranking de produção da raiz com 22,1% da safra nacional, sendo a Região Norte a primeira com 36,1% e a Região Nordeste a segunda com 25,1% (EMBRAPA, 2018). E no ano de 2018 o Paraná foi o segundo colocado no ranking nacional com 19,65% de produção (SEAB, 2019). Por esses fatores, o amido de mandioca é um produto viável e de fácil acesso, o que o torna uma boa opção para ser utilizado na produção de filme.

O teor de amilose no amido de mandioca varia de 16 a 24 %, e o de amilopectina de 76 a 84 % (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010). Possui vantagens frente a outros amidos como a facilidade de extração, taxa de retrogradação menor, gera materiais mais estáveis ao longo do armazenamento, possui baixo custo e baixa temperatura de gelatinização (SOUZA; DIETCHFIELD; TADINI, 2010). Apresenta grânulos com formato oval/sino com diâmetros variáveis entre 4-35 μm , e sua temperatura de gelatinização é entre 52-65 °C (DAMODARAN; PARKIN, 2017).

3.3 PLASTIFICANTES

Filmes elaborados contendo somente amido apresentam um aspecto quebradiço e pouca flexibilidade, pois durante a etapa de gelatinização do amido, as

moléculas de amilose e amilopectina interagem por ligação de hidrogênio. Desta forma, revestimentos produzidos por essas moléculas produzem uma estrutura bifásica, sendo uma rica em amilose e outra em amilopectina. A utilização de agentes plastificantes reduz as interações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas, exercendo modificações físicas, químicas e mecânicas, por causa do ponto de fusão elevado e baixa volatilidade dos plastificantes (AND; HAN, 2005; MCHUGH; KROCHTA, 1994), melhorando assim a manuseabilidade do filme obtido e permitindo sua aplicação como embalagem.

Entre os plastificantes incorporados em filmes a base de amido estão os polióis, como o glicerol e o sorbitol (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). A eficácia destes plastificantes está relacionada às suas propriedades intrínsecas, como o tamanho molecular, formato, número de grupos hidroxila, espaçamento de átomos de oxigênio, capacidade de ligação à água, entre outros. A compatibilidade do plastificante com o biopolímero também é importante, pois influencia na distribuição e formação da estrutura tridimensional do filme (VU; LUMDUBWONG, 2016; SABERI et al., 2017).

A cristalinidade e a temperatura de transição vítrea do filme são significativamente afetadas com a incorporação do plastificante. O glicerol como plastificante proporciona uma diminuição da cristalização devido ao aumento da mobilidade das cadeias poliméricas e melhora a flexibilidade pela redução das ligações intermoleculares (MOŚCICKI et al., 2012).

3.4 BLENDA DE AMIDO E POLI (ADIPATATO CO-TEREFTALATO DE BUTILENO) (PBAT)

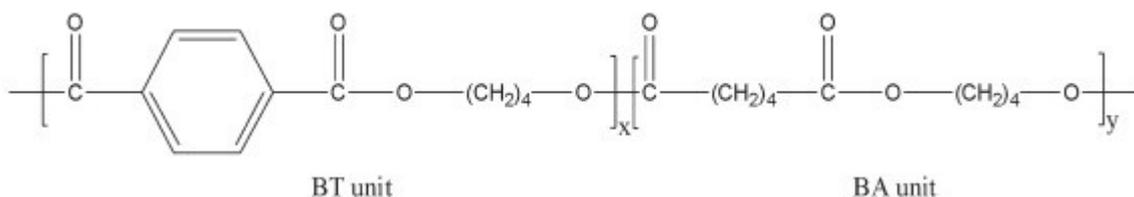
Blendas poliméricas são misturas de um ou mais polímeros para produção de um composto com diferentes propriedades. É considerada uma blenda quando os compostos possuem concentração acima de 2% em massa do segundo componente. As blendas podem ser utilizadas como uma alternativa para obter materiais poliméricos com propriedades que geralmente não são encontradas em um único material (PASSADOR; PESSAN; RODOLFO JR, 2006; ARAÚJO; HAGE JR; CARVALHO, 2003).

As embalagens de amido podem ser produzidas através da combinação de amido e poliésteres biodegradáveis utilizando a tecnologia de extrusão termoplástica. Esta combinação possibilita obter materiais com maior estabilidade às condições ambientais (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Entre os poliésteres biodegradáveis utilizados destacam-se o poli (ácido láctico) (PLA), policaprolactona (PCL), poli(hidroxibutirato) (PHB), e poli (adipatato co-tereftalato de butileno) (PBAT).

O PBAT é uma resina biodegradável desenvolvida pela BASF, possui certificação quanto à inocuidade dos resíduos liberados na natureza por decorrência da sua degradação. Apresenta propriedades mecânicas como flexibilidade e resistência à perfuração e sua combinação com biopolímeros, como o amido, pode resultar em filmes flexíveis que são adequados para serem utilizados como embalagem (BASF, 2019).

A estrutura química do PBAT está ilustrada na Figura 2, a unidade mais rígida (BT) é constituída por unidades repetitivas de éster 1,4 butanodiol e monômeros de ácido tereftálico, enquanto a parte mais flexível da cadeia (BA) consiste em 1,4 butanodiol e monômeros de ácido adípico (KIJCHAVENGKUL et al., 2010). O ácido aromático possui papel duplo, auxiliando mecanicamente a estrutura do copoliéster, sem que ocorram alterações na biodegradabilidade global das cadeias do copoliéster (RAQUEZ et al., 2008).

Figura 2 - Estrutura química do poli (adipatato co-tereftalato de butileno)



Fonte: Xiao et al. (2009)

O PBAT, comercializado pela BASF pelo nome comercial de Ecoflex®, é considerado um copoliéster biodegradável pelas agências European Standard (DIN EN 13432), American Certification System of Biodegradable Products Institute e pela

certificadora japonesa GeenPla Standard, e é um dos poucos plásticos biodegradáveis que está em conformidade para utilização em contato com alimento. Desenvolvido para ser processado em extrusoras convencionais, apresenta ponto de fusão entre 115-120°C e pode ser aplicado na produção de embalagens, filmes agrícolas e sacos de compostagem (BASF, 2019).

A limitação de sua utilização ocorre em função do seu alto custo, devido às tecnologias empregadas em sua produção, e do alto preço de sua matéria-prima, o petróleo. No entanto, por ser compatível com vários polímeros renováveis, podem ser utilizados na elaboração de blendas com biopolímeros como o amido (MUNIYASAMY et al., 2013).

Diversos trabalhos foram desenvolvidos sobre produção de filmes a base de blendas de TPS e PBAT por extrusão termoplástica (DAMMAK et al., 2020; FOURATI et al., 2018; GARCIA et al., 2014; OLIVATO et al., 2011; OLIVATO et al., 2012; ZHAI et al., 2020). Os resultados têm evidenciado que as boas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água permitem a aplicação destes materiais na produção de embalagens. Além disso, filmes de TPS e PBAT estão sendo estudadas como matrizes promissoras para incorporação de compostos bioativos, visando a obtenção de embalagens ativas para alimentos (CAMPOS et al., 2019; FIDELIS et al., 2015; SILVA et al., 2019).

3.5 ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO

Os óleos essenciais (OE) são produtos do metabolismo secundário das plantas e definidos como misturas complexas de substâncias voláteis, lipofílicas, odoríferas e líquidas. Formam o que é conhecido como a “essência” das plantas e no geral possuem uma fragrância perfumada. São constituídos de hidrocarbonetos terpênicos, álcoois, ésteres, aldeídos, cetonas e óxidos em concentrações diversas, sendo geralmente obtidos por destilação em água ou vapor (AMORATI, FOTI, VALGIMIGLI, 2013; RESENDE, 2013).

Os óleos essenciais têm chamado atenção da indústria alimentícia por serem considerados como aditivos naturais, pois apresentam atividade antimicrobiana e antioxidante e alguns são classificados como GRAS (Generally

Recognized as Safe) (RUIZ–NAVAJAS et al., 2013). Neste sentido, os óleos essenciais são interessantes alternativas aos aditivos sintéticos para aumentar a vida útil de alimentos e bebidas (RODRIGUEZ-GARCIA et al., 2016; CHANG; MCLANDBOROUGH; MCCLEMENTS, 2015).

O óleo essencial de orégano (OEO) é extraído da erva *Origanum vulgare L.*, pertencente à família *Lamiacea*, o gênero *Origanum* possui mais de 38 espécies, dentre as mais importantes, encontra-se a *Origanum majorana* e *Origanum vulgare L.* É nativa de regiões montanhosas do sul da Europa e da Ásia ocidental, no Brasil a espécie *Origanum vulgare L.* é cultivada principalmente nas regiões Sul e Sudeste (HABERBECK, 2011; LEE et al., 2016; MENEZES, 2016).

O OEO é constituído de um elevado teor de compostos fenólicos, sendo estes os responsáveis pela sua atividade antimicrobiana e antioxidante. Seus principais compostos ativos são o carvacrol e o timol (SOUZA et al., 2006; BURT, 2004). O timol apresenta atividade inibitória para diferentes bactérias, como *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella typhimurium* e leveduras como *Saccharomyces cerevisea*. Enquanto o carvacrol apresenta eficácia contra fungos como *Aspergillus* e bactérias patogênicas como *Salmonella*, *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes* e *Bacillus cereus* (GAYSINSKY, 2007; CARMO; LIMA; SOUZA, 2008).

De acordo com a Food and Drug Administration (FDA), a utilização do carvacrol presente no OEO é considerada segura para o consumo, o que permite a sua utilização como um ingrediente (SUNTRES; COCCIMIGLIO; ALIPOUR, 2015). No entanto, o mesmo possui uma instabilidade, e caso não possua uma proteção contra fatores externos, pode sofrer degradação por oxidação, volatilização, aquecimento e luz. Quando protegido de fatores de degradação, pode conferir ao óleo uma duração maior e promover uma liberação de forma mais controlada (ARRIETA et al., 2014; ASBAHANI et al., 2015). Com isso, uma alternativa viável para proteger e aumentar a estabilidade dos OEs é a microencapsulação.

Pelas suas propriedades, diversos autores têm elaborado filmes biodegradáveis com incorporação de OEO utilizando diferentes matrizes, técnicas e aplicações em alimentos. Alguns exemplos de filmes produzidos com OEO estão apresentados na Tabela 1, destacando os trabalhos publicados entre 2015 a 2020.

Tabela 1 - Trabalhos produzidos utilizando óleo essencial de orégano óleo essencial de orégano (2015-2020)

Material	Atividade	Técnica	Aplicação	Referência
Gelatina	Antimicrobiana e Antioxidante	<i>Casting</i>	—	MARTUCCI et al. (2015)
Copolímero de etileno e álcool vinílico	Antimicrobiana e Antioxidante	<i>Casting</i>	—	MURRIEL-GALET et al. (2015)
Amido de mandioca + extrato de resíduo de abóbora	Antimicrobiana e Antioxidante	<i>Casting</i>	Carne moída	CAETANO (2016)
Acetato de celulose + argila montmorilonita organofílica	Antimicrobiana	<i>Casting</i>	—	POLA et al. (2016)
Poli (óxido etileno) + nanopartículas de zeína	Antimicrobiana	<i>Casting</i>	—	ROSA (2016)
PBAT	Antimicrobiana e Antioxidante	Extrusão	Filé de peixe	CARDOSO et al. (2017)
Isolado proteico de soja	Antimicrobiana	<i>Casting</i>	—	OLIVEIRA et al. (2017)
Acetato de celulose	Antimicrobiana	<i>Casting</i>	Presunto	PAGANINI (2017)
Hidroximetilcelulose + Lecitina de soja	Antimicrobiana e Antioxidante	Extrusão	—	LEE et al. (2019)
Polissacarídeo de soja	Antimicrobiana	<i>Casting</i>	—	LIU et al.(2019)
Gelatina e quitosana	Antimicrobiana e Antioxidante	<i>Casting</i>	—	GALINDO et al. (2019)
Amido de mandioca + PBAT	Antimicrobiana	Extrusão	—	MEDEIROS et al. (2019)
Isolado proteico de soja	Antimicrobiana e Antioxidante	<i>Casting</i>	—	PAGLIONE et al. (2019)
Isolado proteico de tilápia + nanoargila+ gelatina	Antimicrobiana	<i>Casting</i>	—	SCUDELER (2019)
Amido de nêpera (ameixa amarela) + goma karaya	Antimicrobiana e Antioxidante	<i>Casting</i>	—	CAO; SONG (2019).

Fonte: Autoria própria (2020)

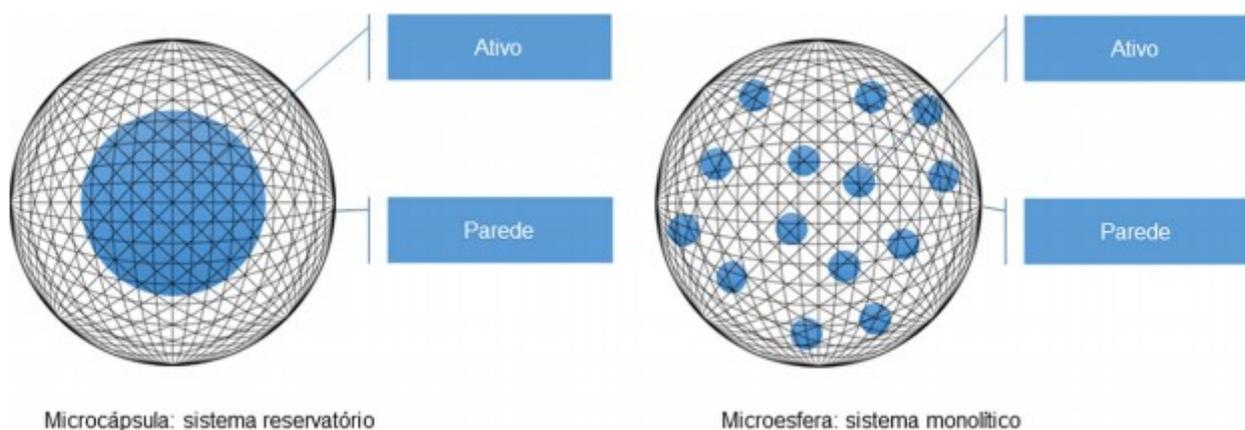
3.6 MICROENCAPSULAÇÃO POR *SPRAY DRYING*

A microencapsulação é um método que baseia-se na formação de partículas com diferentes tamanhos, na qual um componente ativo é coberto por uma fina camada de outro material, proporcionando o isolamento e preservação de características de uma substância. Considerada uma tecnologia de

“empacotamento” de materiais ativos na forma de sólidos, líquidos ou gasosos em uma matriz polimérica que possibilite a formação de um invólucro, e que realiza a liberação do material em condições específicas (ALMOND et al., 2003; BENITA, 2006).

As partículas obtidas nesse processamento podem ser na forma de microcápsulas ou microesferas (JYOTHI et al., 2010). Sua classificação ocorre de acordo com a sua estrutura. A microcápsula possui núcleo com o material ativo e é rodeada por uma membrana constituída pelo agente de parede. Já a microesfera possui o material ativo disperso em toda sua matriz polimérica, sendo composta por uma matriz homogênea, neste contexto, o material encapsulado pode ter sua incorporação na matriz polimérica por meio de adsorção ou ligação covalente (MADENE et al., 2006; MORAES; COLLA; 2006). Na Figura 3 está a representação estrutural das micropartículas.

Figura 3 - Estrutura das micropartículas



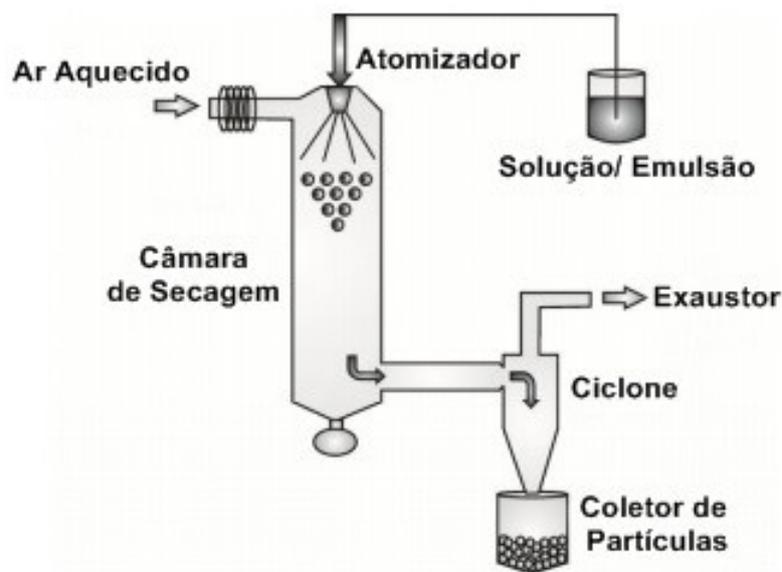
Fonte: Pereira et al. (2018)

O atomizador industrial teve sua utilização iniciada a partir do século XX para obtenção de leite e sabão em pó. Seu uso passou a ser disseminado na indústria em geral, principalmente a alimentícia, em função da estabilidade e boa qualidade do produto final, o que proporcionou uma viabilidade econômica (KESHANI et al., 2015).

O processo de secagem utilizando a atomização (*spray drying*) é um complexo que envolve as fases gasosa (ar de secagem), líquida (gotículas) e sólida (partículas). A atomização inicia-se com o alimento na forma líquida ou pastosa juntamente com o ar comprimido. O líquido é pulverizado por um compartimento contendo ar quente de forma contínua o que resulta em uma evaporação rápida da água. Permitindo uma secagem com redução de perdas na qualidade, principalmente em produtos que são sensíveis a temperaturas elevadas (MEZHERICHER; LEVY; BORDE, 2010).

Na Figura 4 está esquematizado o funcionamento de um secador *spray dryer*. A amostra utilizada nesse processo pode estar na forma de solução, emulsão, suspensão ou pasta. Esta é transferida até um atomizador que tem por função transformar o líquido em pequenas gotículas que ao entrarem em contato com o ar quente na câmara de secagem, resultam na formação de um pó fino (partículas) através da remoção de água da gotícula. As partículas passam por um ciclone e são direcionadas ao coletor (AZEREDO, 2004; KESHANI et al., 2015).

Figura 4 - Esquema de funcionamento do *Spray Drying*



Fonte: Sosnik; Seremeta (2015)

A técnica de microencapsulação por *spray drying* é muito utilizada para encapsular óleos essenciais, como o de orégano, canela, laranja, entre outros. Os

materiais de parede utilizados também variam, sendo a sua escolha algo importante, pois ele influencia diretamente nas características funcionais da partícula. Alguns dos materiais utilizados são amidos, goma arábica, maltodextrina, quitosana e outros. Na Tabela 2 encontram-se exemplos de trabalhos que realizaram a microencapsulação de óleos essenciais de diferentes fontes por *spray drying*. No entanto, nestes trabalhos não houve aplicação das micropartículas no desenvolvimento de embalagens ativas.

Tabela 2 - Trabalhos que encapsularam óleos essenciais utilizando *spray drying* (2015-2020)

Óleo essencial	Material de parede	Objetivo	Referência
Orégano	Goma arábica + amido modificado	Examinar as propriedades físicas e térmicas das micropartículas Apresentar um método para conservar os compostos voláteis do óleo e	HIJO et al., (2015)
Canela	Goma arábica + maltodextrina + isolado proteico de soro de leite	avaliar suas propriedades em diferentes materiais de encapsulamento Avaliar os efeitos das emulsões assistidas por ultrassom na microencapsulação	FELIX et al. (2016)
Gengibre	Goma arábica + maltodextrina + inulina	Estudar a capacidade antioxidante do óleo	FERNANDES et al. (2016)
Orégano	Hidroxipropilmetilcelulose + maltodextrina + dióxido de silício coloidal	Preparar a micropartícula e avaliar sua estabilidade oxidativa	ASENSIO et al. (2017)
Peixe + Óregano	Caseinato de sódio + gelatina bovina + goma arábica + maltodextrina	Elaborar e caracterizar microcápsulas para aplicar na indústria de panificação Analisar a qualidade do óleo microencapsulado por coacervação complexa – secagem, por spray e spray convencional	JEYAKUMARI et al. (2017)
Laranja	Amido de arroz modificado + amido de arroz nativo + maltodextrina	Analisar a influência da dextrose equivalente da maltodextrina nas propriedades de reconstituição, armazenamento, liberação e proteção do óleo	MÁRQUEZ-GÓMEZ et al. (2017)
Laranja	Isolado proteico + goma arábica + amido modificado		ROJAS-MORENO et al. (2017)
Limão	Concentrado e isolado proteico + maltodextrina com dextrose		CAMPELO et al. (2018)

(continua)

Tabela 2 - Trabalhos que encapsularam óleos essenciais utilizando *spray drying* (2015-2020) (conclusão)

Óleo essencial	Material de parede	Objetivo	Referência
Tomilho	Maltodextrina	Avaliar o potencial antibacteriano do óleo essencial de tomilho sobre <i>V. alginolyticus</i> e <i>V. parahaemolyticus</i> Avaliar as propriedades dos compósitos	TOMAZELLI JÚNIOR et al. (2018)
Gengibre	β -ciclodextrina + quitosana	utilizados no preparo de micropartículas para fornecer uma base teórica para futuras aplicações	ZHANG et al. (2018a)
Limão	Goma de mesquite + mucilagem de chia	Verificar a cinética de liberação do óleo, utilizando a mistura das gomas como material de parede	CORTÉS-CAMARGO et al. (2019)
Orégano	Goma arábica + maltodextrina + amido modificado	Formular e caracterizar a atividade antimicrobiana de comprimidos de OE preparado por compressão de pó seco por pulverização	PARTHENIADIS et al. (2019)
Rosa	Amido e maltodextrinas modificadas com anidrido octenilsuccínico	Fornecer novas ideias sobre o uso de amido modificado pela OSA e MDs como materiais de parede para encapsular componentes complexos e bioativos.	XIAO et al. (2019)
Gengibre	Quitosana + fibra de resíduos de tronco de dendê	Microencapsular o óleo e analisar as microcápsulas	MAULIDNA et al. (2020)
Laranja doce	Goma arábica + maltodextrina + nanofibrila de celulose	Avaliar diferentes tratamentos no processo de encapsulamento em função do polímero encapsulante para melhorar as propriedades das microcápsulas.	SOUZA et al. (2020)

Fonte: Autoria própria (2020)

3.7 MATERIAIS DE PAREDE

Os materiais de parede podem ser obtidos a partir de polímeros naturais e sintéticos, tendo como finalidade proteger o material encapsulado de fatores que

podem causar sua deterioração, prevenir a sua interação com outros ingredientes, limitar a perda de voláteis e permitir a liberação controlada em condições desejadas. No geral, esses compostos são protetores hidrofílicos e/ou grupos hidrofóbicos, sua seleção depende do material a ser utilizado no núcleo e as características desejadas das micropartículas, sendo elas a natureza e estabilidade do material a ser encapsulado e as características do polímero encapsulante (CARMO; FERNANDES; BORGES, 2015; GHARSALLAOUI et al., 2007).

A seleção do material é importante para a microencapsulação, pois influencia diretamente na estabilidade e adequação da microcápsula e na eficiência de microencapsulação (COSTA et al., 2015; GHARSALLAOUI et al., 2007). Na microencapsulação por *spray drying* o material de parede deve possuir alta solubilidade, propriedades emulsificante, de formação de filme e de secagem e formar uma solução concentrada com baixa viscosidade (REINECCIUS, 1988). Os materiais utilizados para secagem por atomização são carboidratos, amidos modificados e hidrolisados, derivados de celulose, gomas e ciclodextrinas, proteínas, caseinatos e gelatinas (JAFARI et al., 2008).

3.7.1 Goma arábica

A goma arábica, também conhecida como goma acácia, é extraída a partir do exsudado de árvores de acácia, pertencente à família Leguminosae, originária de terras semiáridas de países africanos (AZEREDO, 2005; SUBTIL et al., 2014). É um agente emulsificante e estabilizador de flavorizantes em emulsões de óleo em água, sendo muito utilizada em emulsificações de óleos essenciais, utilizada em concentrados para refrigerantes e emulsões de panificação. Possui atividade tensoativa, formando uma camada macromolecular espessa em torno das gotículas de óleo, produzindo uma estabilização espacial (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

Este material possui alta solubilidade, baixa viscosidade, boa propriedade emulsificante, sabor suave e elevada estabilidade oxidativa. Suas propriedades possibilitam uma boa capacidade de proteção e conservação dos compostos voláteis

durante a etapa de secagem. Além de evitar a aderência de gotículas na câmara de secagem, produzindo pós livres (COSTA et al., 2015; FERRARI et al., 2012).

3.7.2 Maltodextrina

As maltodextrinas são produtos parcialmente hidrolisados do amido formado de cadeias de D-glicose unidas por ligações α -1,4 (SHAHIDI; HAN, 1993). Produzidas a partir de hidrólise ácida, enzimática ou pela combinação de ambos os processos sobre o amido, e estão disponíveis em diferentes dextroses equivalentes (DE), que indicam o nível de hidrólise do polímero de amido (GHARSLLAOUI et al., 2007).

Para ser chamada de maltodextrina, ela deve conter DE menor que 20, pois se esse valor for superior, é considerada xarope de amido (SHAHIDI; HAN, 1993). A maltodextrina é um amido hidrolisado muito utilizado por apresentar um desempenho satisfatório, sabor suave e baixo custo. Sua solubilidade em água contribui para uma redução significativa da viscosidade aparente das gotículas, sendo algo favorável no processo de secagem por atomização. No entanto, seu maior problema ao ser utilizada como material de parede, é a falta de propriedade emulsificante, pois possui uma limitada afinidade por compostos hidrofóbicos, desta forma é muito comum sua utilização em combinação com outros materiais que apresentem essa capacidade emulsificante (CARNEIRO et al., 2011; ZHANG et al., 2018b).

3.8 EMBALAGEM ATIVA

As embalagens ativas podem ser classificadas como um sistema, que realiza a liberação gradual dos seus compostos ativos para a superfície ou para matriz alimentar, garantindo a vida útil, características sensoriais, nutricionais e microbiológicas do alimento. No entanto, as propriedades mecânicas, térmicas e de

barreiras dos materiais da embalagem não devem ser comprometidas (LEIMANN et al., 2018).

O Regulamento da União Europeia 450/2009 considera que materiais ou compostos ativos são os que se destinam a estender a vida útil ou a manter ou melhorar a condição dos alimentos embalados. As embalagens ativas são projetadas para liberar o composto ativo para o alimento ou absorver substâncias presentes ao redor do alimento embalado. Assim, na produção de embalagens ativas pode-se utilizar aditivos que são capazes de eliminar ou absorver oxigênio, dióxido de carbono, etileno, umidade e odores estranhos; liberadores de antioxidantes e antimicrobianos (RESTUCCIA et al., 2010).

As embalagens ativas antimicrobianas possuem a capacidade de inibir o crescimento de micro-organismos patogênicos e deteriorantes que geram a contaminação do alimento. Já as embalagens antioxidantes auxiliam no controle da oxidação de lipídios, pigmentos e vitaminas para manter e preservar as características desejáveis do produto (MEXIS; KONTOMINAS, 2014; SILVA et al., 2019; CARDOSO et al., 2017; MEDEIROS et al., 2019).

Nos últimos anos, tem-se observado um número crescente de trabalhos sobre o desenvolvimento de embalagens ativas utilizando-se polímeros biodegradáveis e compostos bioativos extraídos de diferentes plantas, devido à necessidade de minimizar o uso de aditivos sintéticos e polímeros convencionais não biodegradáveis. Neste sentido, estudos sobre o efeito antimicrobiano e antioxidante de embalagens biodegradáveis ativas estão sendo avaliadas em diversos alimentos.

Em trabalho desenvolvido por Zehetmeyer (2016), em filmes biodegradáveis de PBAT com incorporação de um aditivo antimicrobiano (nisina) foi observado inibição de *Listeria monocytogenes*. Em outro trabalho Müller (2016) desenvolveu embalagens biodegradáveis ativas de amido de pinhão e mandioca, PBAT e extratos de alecrim, chá verde e erva-mate por extrusão sopro e aplicou os filmes na conservação de manteiga orgânica. Foi observado uma diminuição significativa da oxidação do produto durante 60 dias de armazenamento, reforçando o efeito antioxidante dos extratos.

Filmes de amido de mandioca e PBAT (ANDRADE-MOLINA et al., 2013) e de farinha de arroz e PBAT (SOUSA; YAMASHITA; SOARES JÚNIOR, 2016) adicionados de sorbato de potássio e produzidos por extrusão sopro foram aplicados

na conservação de massa fresca de lasanha. Os resultados demonstraram redução significativa na contagem de microrganismos e a quantidade de aditivo que migrou para a massa foi abaixo do limite estabelecido pela legislação brasileira.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Para a produção das micropartículas foi utilizado óleo essencial de orégano (*Origanum vulgare L.*) (Sigma, Brasil), goma arábica (Nexira, Brasil), maltodextrina DE 20 (Cargill, Brasil) e óleo resina de páprica (Citromax, Brasil). Na elaboração dos filmes foram empregados o polímero biodegradável poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) de nome comercial Ecoflex® (BASF, Brasil), amido de mandioca (Pinduca, Brasil), ácido cítrico (Dinâmica, Brasil) e glicerol (Dinâmica, Brasil).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Microencapsulação do óleo de orégano por spray drying

Inicialmente foi preparada uma emulsão de óleo de orégano (OEO), goma arábica e maltodextrina, sendo sua concentração de sólidos fixada em 30% (m/m) e o teor de óleo em 10 % (m/m) em relação à massa de sólidos. A goma arábica e a maltodextrina (1:1) foram adicionadas em água destilada e a mistura agitada por 10 minutos até sua completa dissolução. O OEO e óleo resina de páprica (2% em relação à massa de OEO), cuja função foi corar as micropartículas facilitando a visualização, foram adicionados e a mistura homogeneizada em Ultra-turrax (Ika, modelo T18, EUA) a 12.000 rpm durante 3 minutos.

A emulsão obtida foi aspergida com auxílio de um bico duplo fluido com diâmetro de 0,7 mm na câmara de secagem de um *spray dryer* (Labmaq, modelo

MSDi 1.0, Brasil) laboratorial e as condições do processo foram: temperatura do ar de entrada $130^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$; temperatura do ar de saída de $88\pm 3^{\circ}\text{C}$; vazão de alimentação de 600 mL/min; fluxo de ar de $1,65\text{ m}^3/\text{min}$ e pressão do ar comprimido de 35 L/min. A concentração de sólidos totais da emulsão e a quantidade de óleo de orégano adicionada na emulsão foram definidos por testes. Na Figura 5 está apresentado o *spray dryer* utilizado.

Figura 5 - *Spray dryer* utilizado para o preparo das micropartículas



Fonte: Autoria própria (2020)

4.2.1.1 Caracterização das micropartículas

4.2.1.1.1 Eficiência de encapsulação

A eficiência de encapsulação foi determinada em duplicata, utilizando o método de destilação por arraste a vapor com auxílio de um Clevenger (MEDEIROS et al., 2019; PAGLIONE et al., 2019). Em um balão de fundo arredondado solubilizou-se 20 g de micropartícula com 80 mL de água destilada e 2 g de sabão antiespumante. O balão foi inserido em uma manta aquecedora e acoplou-se o

Clevenger, que esteve conectado com um condensador de bolas apoiado por um suporte universal. Durante a extração do óleo, a refrigeração foi realizada através da circulação de álcool etílico refrigerado que foi transportado com auxílio de uma bomba de aquário e mangueiras de silicone com diâmetro externo de 1 cm. O detergente foi adicionado, pois no momento do procedimento, evitava-se que o óleo espumasse. A eficiência de encapsulação (%) foi calculada com a Equação 1

$$EE(\%) = \frac{V_f \rho_{or} m_{ST}}{m_{cap} m_{or}} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

V_f = volume final medido na bureta do clevenger;

ρ_{or} = densidade do óleo de orégano (0,939 g.mL⁻¹) (BUDAVARI, 1996);

m_{cap} = massa de cápsulas pesada para a realização da análise;

m_{or} = massa de óleo de orégano adicionada na emulsão;

m_{ST} = massa de sólidos totais (massa material de parede + massa óleo de orégano) na emulsão.

4.2.1.1.2 Determinação do diâmetro médio e distribuição de tamanho

O diâmetro médio e a distribuição de tamanho das micropartículas foram determinados no Laboratório do Centro de Tecnologia de Cereais e Chocolates do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), Campinas – SP, através de espalhamento de luz (Horiba, modelo LV950, Japão) com etanol como meio dispersante. O diâmetro médio da partícula foi expresso em termos de volume médio (D_{50}) e a polidispersidade foi dada pelo índice span, calculado com a Equação 2:

$$Span = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:

D_{10} = diâmetros de 10 % da distribuição acumulada.

D_{50} = diâmetros de 50 % da distribuição acumulada.

D_{90} = diâmetros de 90 % da distribuição acumulada.

4.2.1.1.3 Morfologia da micropartícula

A morfologia das micropartículas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no Laboratório de microscopia da Universidade Estadual de Londrina. A amostra foi recoberta com ouro em um Sputter Coater (BAL-TEC, modeloSCD-050, Balzers, Liechtenstein) e em seguida visualizadas no MEV (Philips, modelo FEI Quanta 200 Japão), com potência de aceleração de 20 kV. A magnitude de observação foi de 5000x.

4.2.2 Produção dos filmes por extrusão sopro

Os filmes foram produzidos pela técnica de extrusão a sopro e todas as formulações foram processadas no Laboratório de Tecnologia da Universidade Estadual de Londrina. Foi utilizado uma extrusora monorroscas piloto marca BGM (modelo EL-25, Brasil), composta por uma rosca de 25 mm de diâmetro ($L/D = 30$) e comprimento de 750 mm.

Para obtenção dos filmes, foram produzidas três formulações, sendo: controle (FC), com micropartículas de óleo de orégano (FM) e com óleo de orégano livre (FO), conforme apresentado na Tabela 3. O preparo das blendas ocorreu através da homogeneização manual dos componentes da formulação. A adição de 10% de micropartículas foi determinada por meio de testes preliminares. De acordo com a análise de eficiência de encapsulação, foi possível concluir que em 50 g de micropartículas havia aproximadamente 3,28 g de óleo essencial de orégano, quantidade esta adicionada em FO.

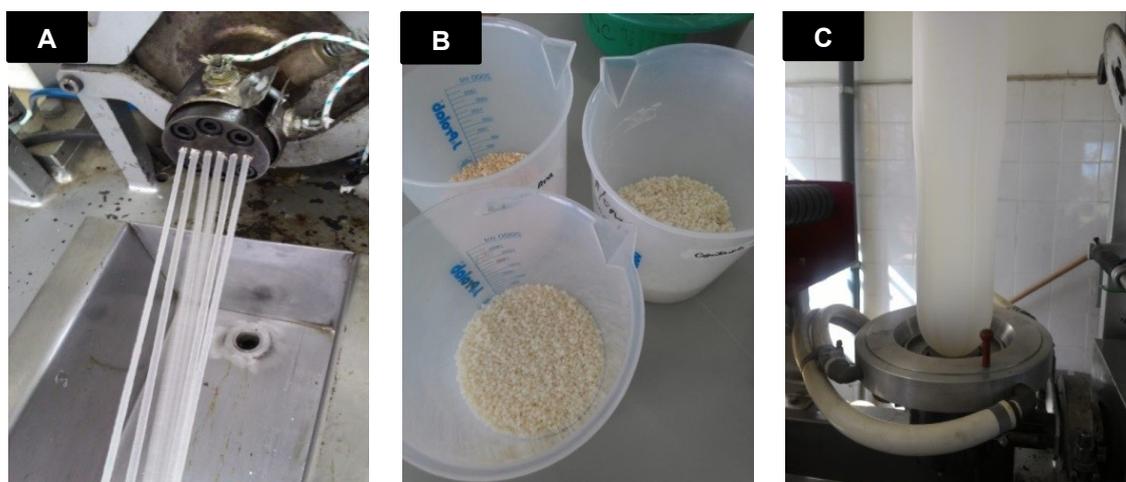
Tabela 3 - Formulações para obtenção dos filmes controle (FC); com micropartículas de óleo essencial de orégano (FM) e com óleo essencial de orégano livre (FO) em g

Materiais (g)	FC	FM	FO
Amido	230	207	207
PBAT	200	180	180
Glicerol	70	63	63
Ácido cítrico	0,1	0,09	0,09
Micropartículas	—	50	—
Óleo de orégano livre	—	—	3,28

Fonte: Aatoria própria (2020)

Posteriormente a homogeneização, a extrusora foi configurada para operar sob o perfil de aquecimento 90/120/120/100°C com rotação do parafuso a 35 rpm para formação dos perfis cilíndricos que posteriormente passaram por um peletizador. Após esse processo, a temperatura foi reconfigurada para um perfil de aquecimento de 90/120/120/130/130°C, rotação do parafuso a 35 rpm e acoplada a uma matriz anelar de 50 mm de diâmetro, juntamente com um sistema de sopro interno e externo (diâmetro 150 e 300 mm), sendo o sopro interno utilizado para formação do filme no formato de balão e o ar externo para resfriamento. Na Figura 6 estão apresentados os perfis cilíndricos (A), pellets (B) e balão (C).

Figura 6 - Perfis cilíndricos (A); Pellets (B) e Balão (C)



Fonte: Aatoria própria (2020)

4.2.3 Caracterização dos filmes

Os filmes foram avaliados quanto à homogeneidade (presença de microbolhas e/ou partículas visíveis a olho nu, cor e/ou zonas de opacidade distintas), manuseabilidade (possibilidade de ser manuseado sem riscos de ruptura) e continuidade. A espessura dos filmes foi determinada utilizando um micrômetro digital e a média aritmética de três pontos medidos aleatoriamente sobre a superfície do filme para a determinação das propriedades mecânicas e de três pontos para as propriedades de barreira. Antes das análises de caracterização dos filmes, os mesmos foram condicionados em dessecador a temperatura ambiente ($25\pm 2^\circ\text{C}$) e 53% de umidade relativa (URE) por no mínimo três dias.

4.2.3.1 Cor e Opacidade

A cor foi medida com auxílio de colorímetro (KONICA MINOLTA, modelo CR-400, Japão). As amostras foram colocadas no sensor do equipamento que mediu os parâmetros de cor L^* luminosidade (preto / branco), a^* (verde / vermelho) e b^* (azul / amarelo).

A opacidade aparente (Y_{ap}) foi determinada usando um colorímetro (BYK Gardner, Alemanha) empregando iluminante D_{65} e ângulo visual 10° , e foi calculada com base na razão entre a luminosidade medida em fundo preto e fundo branco de acordo com a Equação 3. A medida foi feita em triplicata.

$$Y_{ap} (\%) = \frac{L_p}{L_b} \times 100 \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:

Y_{ap} = opacidade aparente

L_p = luminosidade fundo preto

L_b = luminosidade fundo branco

Os valores de Y_{ap} foram divididos pela espessura da amostra e expressos em uma escala arbitrária ($0-1\% \mu\text{m}^{-1}$).

4.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram previamente secas em dessecador contendo sílica gel por 14 dias e após este período foram fraturadas em nitrogênio líquido e fixadas sobre stubs com fitas de carbono. As amostras foram recobertas com ouro em um Sputter Coater (BAL-TEC, modelo SCD-050, Balzers, Liechtenstein) e em seguida foram visualizadas em microscópio eletrônico de varredura (Philips, modelo FEI Quanta 200 Japão), com potência de aceleração de 20 kV, para análise da superfície e da área de fratura. A magnitude de observação foi de 1600x para área de fratura e de 800x para superfície.

4.2.3.3 Propriedades mecânicas

Para o teste de tração foi utilizado texturômetro, marca Stable Micro Systemes, modelo TA-TX2, disponível no laboratório do Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina. As propriedades determinadas foram resistência máxima de tração (MPa), alongamento na ruptura (%) e módulo de elasticidade ou de Young (MPa) de acordo com as normas da American Society for Testing and Material (ASTM D882-12, 2012). Os corpos de provas (5 x 2 cm) foram fixados nas garras móvel do equipamento com abertura inicial de 30 mm e a velocidade de tração foi de 0,8 mm/s. O teste foi realizado em 10 amostras de cada formulação.

4.2.3.4 Solubilidade

A solubilidade em água dos filmes foi determinada através do método descrito por Gontard, Guilber e Cuq (1993) com modificações. Filmes (2 cm x 2 cm) foram secos em estufa à 105 °C por 24 horas e após esse período foram pesados (massa inicial). Essas amostras foram então dispostas em erlenmeyers contendo 200 mL de água destilada e posicionadas em incubadora shaker (Nova técnica, Brasil) a 25 °C por 24 horas. Em seguida os filmes foram separados da água e novamente secos em estufa a 105 °C por 24 horas. Após esse período foram pesados (massa final) e a Equação 4 foi utilizada para o cálculo da solubilidade.

$$SOL = \frac{M_i - M_f}{M_i} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde:

M_i = massa seca inicial (g)

M_f = massa seca final (g)

SOL = solubilidade do filme (%)

4.2.3.5 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor foi determinada por método gravimétrico, em triplicata, conforme a norma da American Society for Testing and Material (ASTM, E 96-00, 2000). Os filmes (diâmetro de 70 mm) foram fixados em cápsulas de alumínio contendo sílica gel (~0% UR) e armazenados em dessecador com UR de 75% (NaCl). Periodicamente, foram realizadas pesagens das cápsulas até a obtenção de uma taxa constante de ganho de massa. O ganho de massa (g) foi plotado em função do tempo (h) e a partir de regressão linear no regime constante, foi determinado o coeficiente angular (g/t), e calculada a taxa de permeabilidade ao

vapor de água (TPVA). A determinação da permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi feita de acordo com a Equação 5.

$$PVA = \frac{g}{t} \times \frac{\varepsilon}{A \cdot \Delta P} \quad \text{Equação (5)}$$

Onde:

g/t = coeficiente angular (g/h)

A = área de permeação (m^2)

ε = espessura média dos filmes (m)

ΔP = diferença de pressão de vapor de água (kPa) entre as superfícies do corpo de prova.

4.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA (PerkinElmer, STA-6000, Waltham, MA, USA) foi realizada em atmosfera de nitrogênio (20 mL/min), com aquecimento de 25 a 600°C a uma taxa de 10°C/min.

4.2.5 Extração dos compostos fenólicos e antioxidantes

Para a extração dos compostos fenólicos dos filmes, 20 mL de etanol 80% (v/v) foi adicionado a 2 g de filme e a mistura homogeneizada em agitador de tubos (Phoenix, Brasil) durante 20 horas a temperatura ambiente. Após, a mistura foi centrifugada e o sobrenadante utilizado nas análises de compostos fenólicos totais e capacidade antioxidante. As condições de extração foram definidas por testes preliminares.

4.2.5.1 Teor de compostos fenólicos totais

O teor de fenólicos totais (FT) foi determinado pelo método Folin-Ciocalteu (SINGLETON; ROSSI, 1965). Em um tubo de ensaio misturou-se 200 μL de extrato, 1000 μL da solução de Folin- Ciocalteu (10% v/v) e 800 μL de solução de carbonato de cálcio (7,5% v/v). Um branco foi preparado com 200 μL de etanol 80%, 1000 μL da solução de Folin- Ciocalteu e 800 μL de solução de carbonato de cálcio. Os tubos foram mantidos em ambiente escuro a temperatura ambiente por 2 horas. A leitura da absorbância foi realizada a 750 nm usando um espectrômetro UV-VIS (Biochrom, modelo Libra, Cambridge, Inglaterra). Uma curva analítica de ácido gálico ($y = 7,5002x - 0,0421$; $R^2 = 0,9952$) foi utilizada para quantificação dos FT, que foram expressos em mg de equivalente de ácido gálico por gramas de filme (mg EAG/g de filme).

4.2.5.2 Determinação da capacidade antioxidante total pelo método de redução do ferro (FRAP)

A capacidade antioxidante dos filmes foi avaliada pelo método de redução do ferro (FRAP) de acordo com o método descrito por Rufino et al. (2006). Em tubo de ensaio uma alíquota de 100 μL do extrato foi misturado com 300 μL de água destilada e 3000 μL do reagente FRAP (10 mM TPTZ em 40 mM HCl, mais 20 mM cloreto férrico e 300 mM de tampão acetato, pH 3,6, 1:1:10 v/v/v). Os tubos foram agitados e mantidos em banho-maria a 37°C por 30 minutos para reação. A leitura (595 nm) foi realizada em espectrofotômetro UV-VIS (Femto, Brasil) e o reagente FRAP empregado como branco para calibrar o equipamento. Uma curva analítica de Trolox ($y = 0,0012x + 0,006$; $R^2 = 0,9976$) foi construída e os resultados expressos em μmol Trolox equivalente por g filme.

4.2.5.3 Determinação da capacidade antioxidante total pela captura do radical livre DPPH

A capacidade antioxidante dos filmes foi avaliada pelo método de ensaio DPPH de acordo com o método descrito por Rufino et al. (2007b). Em tubos de ensaio uma alíquota de 0,1 mL do extrato foi misturada com 3,9 mL de solução de DPPH 0,06 mM. Após 40 minutos a absorbância foi medida em espectrofotômetro a 515 nm. Os resultados foram calculados utilizando-se uma curva analítica de Trolox ($y = 0,0006x + 0,687$; $R^2 = 0,9987$) e expressos em μM de Trolox equivalente por g de filme.

4.2.5.4 Determinação da capacidade antioxidante total pela captura do radical livre ABTS^{•+}

A capacidade antioxidante pelo método ABTS foi realizada conforme Rufino et al. (2007a). Inicialmente foi preparada uma solução estoque de ABTS 7mM e persulfato de potássio 140 mM. Para o preparo do radical ABTS (ABTS^{•+}), 5 mL da solução estoque de ABTS foi misturada com 88 μL da solução de persulfato de potássio e mantida em ambiente escuro, a temperatura ambiente, por 16 horas. Em seguida, 1 mL desta mistura foi diluída em etanol até obter uma absorbância de $0,70 \pm 0,05$ a 734 nm. Em tubos de ensaio uma alíquota de 30 μL do extrato do filme foi misturada com 3,0 mL do radical ABTS^{•+} e a leitura da absorbância (734 nm) foi realizada após 6 minutos. Os resultados foram calculados utilizando-se uma curva analítica de Trolox ($y = 0,0003x + 0,7052$; $R^2 = 0,9952$) e expressos em μM de Trolox equivalente por g de filme.

4.2.6 Atividade bacteriana

As análises microbiológicas foram realizadas em duplicata. Inicialmente as bactérias *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e *Salmonella typhimurium* (ATCC

14028) foram reativadas em caldo BHI (Brain Heart Infusion) a 35°C, até a turbidez de uma solução padrão McFarland a 0,5. Foi inoculado 0,1 mL das suspensões bacterianas (10^8 UFC/mL) em placas de ágar BHI com discos de 20 mm (PAGLIONE et al., 2019) de diâmetro dos filmes sobre a superfície das placas, sendo as mesmas incubadas a 37°C por 24 horas. Posteriormente as placas foram analisadas, observando-se a formação de halos de inibição com 12 e 24 horas de incubação (NCCLS, 2003).

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as diferenças estatísticas entre as médias identificadas pelo teste de comparação de médias de Tukey ($p < 0,05$), utilizando-se o programa Statistica® 12.0 (Statsoft, USA).

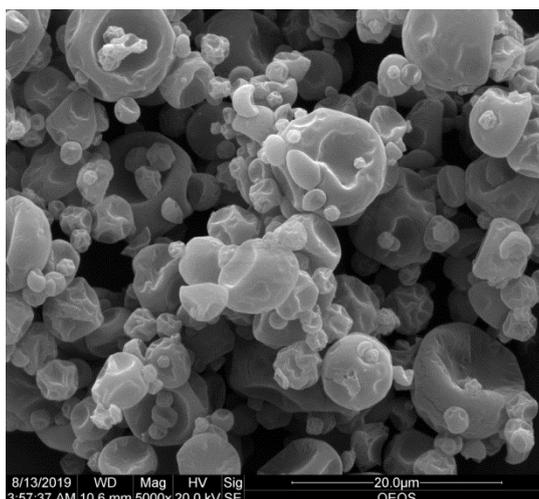
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 EFICIÊNCIA DE ENCAPSULAÇÃO, DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO E MORFOLOGIA DAS MICROPARTÍCULAS DE ÓLEO ESSENCIAL DE ÓREGANO

A eficiência de encapsulação (EE) das micropartículas contendo OEO foi obtida através de destilação por arraste a vapor e foi de 65,7 %. Essa eficiência é definida como o percentual do ingrediente ativo incorporado ao sistema que foi realmente retido dentro das micropartículas (MCCLEMENTS, 2014). Valor próximo de 61,8 % foi obtido por Fernandes, Borges e Botrel (2014) ao encapsular óleo essencial de alecrim utilizando maltodextrina e amido modificado como materiais de parede. Valor próximo de 66,5 % também foi obtido por Garcia (2013) ao encapsular óleo essencial de manjerição utilizando maltodextrina e concentrado proteico de soro como materiais de parede. Valores superiores (87,16%) ao encapsular óleo essencial de tomilho, utilizando maltodextrina como material de parede e (86,2%) ao encapsular óleo de orégano utilizando amido modificado e goma arábica como materiais de parede foram obtidos por Tomazelli Júnior et al., (2018) e Hijo et al. (2015), respectivamente. As diferenças são em razão da natureza dos materiais de parede utilizados que interferem na retenção de constituintes voláteis e pelas condições de processo empregadas (FERNANDES; BORGES; BOTREL, 2014).

A morfologia das micropartículas obtidas por *spray drying* (Figura 7) apresentou formato esférico irregular, com superfície côncava e rugosa, que são características oriundas de secagem por atomização, ocorrendo em função da rápida evaporação da água durante a secagem (FRASCARELI et al., 2012). Estruturas semelhantes foram obtidas por outros trabalhos de secagem por atomização que avaliaram a morfologia das suas micropartículas (FERNANDES; BORGES; BOTREL, 2014; PEREIRA, 2018; RIGON, NORENÃ, 2016; TOLEDO HIJO et al., 2015).

Figura 7 - Imagem de MEV das micropartículas de óleo essencial de orégano. Magnificação de 5000x



Fonte: Autoria própria (2020)

O diâmetro médio das micropartículas foi de $9,45 \pm 0,51 \mu\text{m}$. De acordo com Gong et al. (2007), pós que são obtidos através de spray drying apresentam diâmetro menor que $50 \mu\text{m}$, estando condizente com o valor obtido neste estudo.

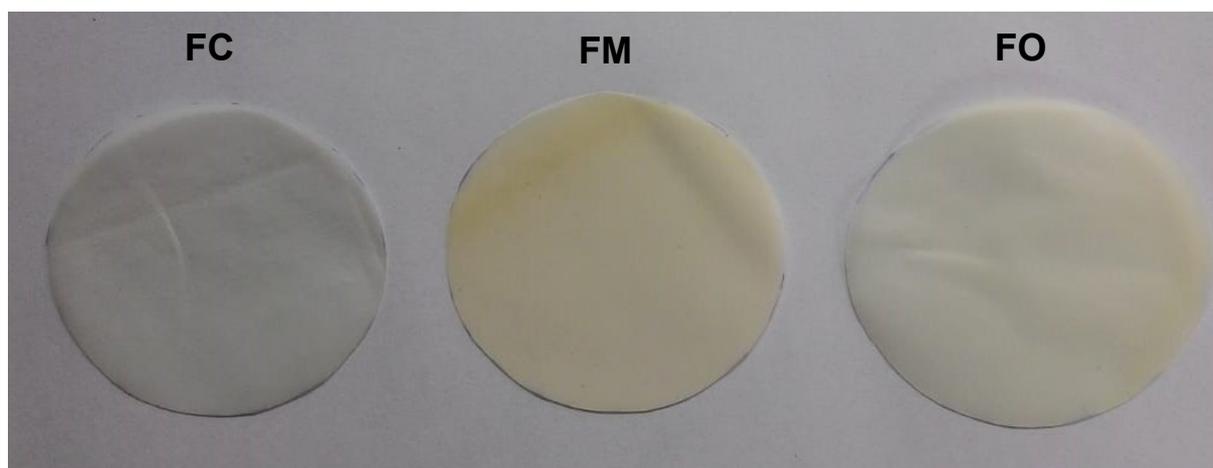
O índice de polidispersão ou span das micropartículas foi de $1,69 \pm 0,16$, sendo este valor considerado alto e indica que não houve homogeneidade quanto ao tamanho das amostras. Segundo Benavides et al. (2016) a polidispersibilidade menor ou igual a 0,5 é adequada para que ocorra a homogeneidade. O valor superior encontrado no presente trabalho pode ser em razão da etapa de pulverização da emulsão pelo bico duplo fluido, pois as gotas não possuem tamanho uniforme. Além disso, o alto valor de span corrobora com a imagem de MEV que mostrou variação no tamanho das partículas de OEO. Valor superior de span ($2,00 \pm 0,05$) foi apresentado por Böger (2016) ao microencapsular óleo de semente de uva utilizando goma arábica e maltodextrina, como materiais de parede. A diferença nos valores pode estar associada às condições de processamento e ao tipo de óleo

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Os filmes apresentaram coloração branca, com exceção do filme com micropartículas de óleo essencial de orégano (FM) que apresentou uma coloração

um pouco alaranjada, homogeneidade e boa manuseabilidade, sem bolhas ou rachaduras e a superfície pouco rugosa, conforme apresentado na Figura 8.

Figura 8 - Filme controle (FC); Filme com micropartículas de óleo essencial de orégano (FM) e Filme com óleo de orégano livre (FO)



Fonte: Autorial própria (2020)

A espessura média dos filmes foi de $0,184 \pm 0,02$ mm para o filme controle (FC), de $0,116 \pm 0,02$ mm para o filme contendo as micropartículas de óleo essencial de orégano (FM) e de $0,190 \pm 0,02$ mm para o filme contendo óleo essencial de orégano livre (FO). Pode-se observar que não houve diferença significativa de espessura entre os filmes FC e FO, no entanto entre esses filmes e o filme FM houve diferença significativa, que pode estar associada a incorporação das micropartículas. Possivelmente, as micropartículas permitiram maior estiramento do filme durante a formação do balão, permitindo a obtenção de filmes mais finos que os demais.

Filmes de amido de mandioca e PBAT adicionados de OEO livre e encapsulado por gelificação iônica produzidos por Medeiros et al. (2019) apresentaram espessura maior (247 ± 31 μm e 219 ± 10 μm , respectivamente) do que os filmes produzidos no presente trabalho. Esta diferença pode estar relacionada à maior concentração de PBAT (40%) empregada na formulação dos filmes deste trabalho, que proporcionaram maior estiramento durante a formação do balão, deixando-os mais finos.

5.2.1 Cor e opacidade

Os resultados de cor e opacidade dos filmes estão apresentados na Tabela 4. Os filmes FC e FO não diferiram significativamente ($p > 0,05$) em nenhum dos parâmetros de cor avaliados. Já o filme FM apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) nos parâmetros de coloração L^* e b^* , isso pode ser justificado devido à adição de óleo resina de páprica, que possui uma forte cor laranja e foi adicionado com a intenção de facilitar a visualização do óleo no interior das micropartículas. No entanto, não apresentou diferença significativa com relação ao parâmetro a^* que mede a coloração entre verde / vermelho.

Tabela 4 - Cor e opacidade dos filmes

Filmes	L^*	a^*	b^*	Yap (% μm^{-1})
FC	90,94 \pm 0,25 ^b	1,04 \pm 0,22 ^a	0,55 \pm 0,87 ^a	0,29 \pm 0,03 ^a
FM	89,78 \pm 0,81 ^a	1,19 \pm 0,04 ^a	4,43 \pm 2,83 ^b	0,60 \pm 0,06 ^b
FO	90,67 \pm 0,35 ^b	1,08 \pm 0,11 ^a	0,96 \pm 1,00 ^a	0,32 \pm 0,04 ^a

Filme controle (FC); Filme com micropartículas de óleo essencial de orégano (FM); Filme com óleo essencial de orégano livre (FO); Yap: Opacidade aparente; ^{a, b, c} Letras minúsculas iguais na coluna não apresentam diferença significativa ($p > 0,05$) pelo teste de Tukey.

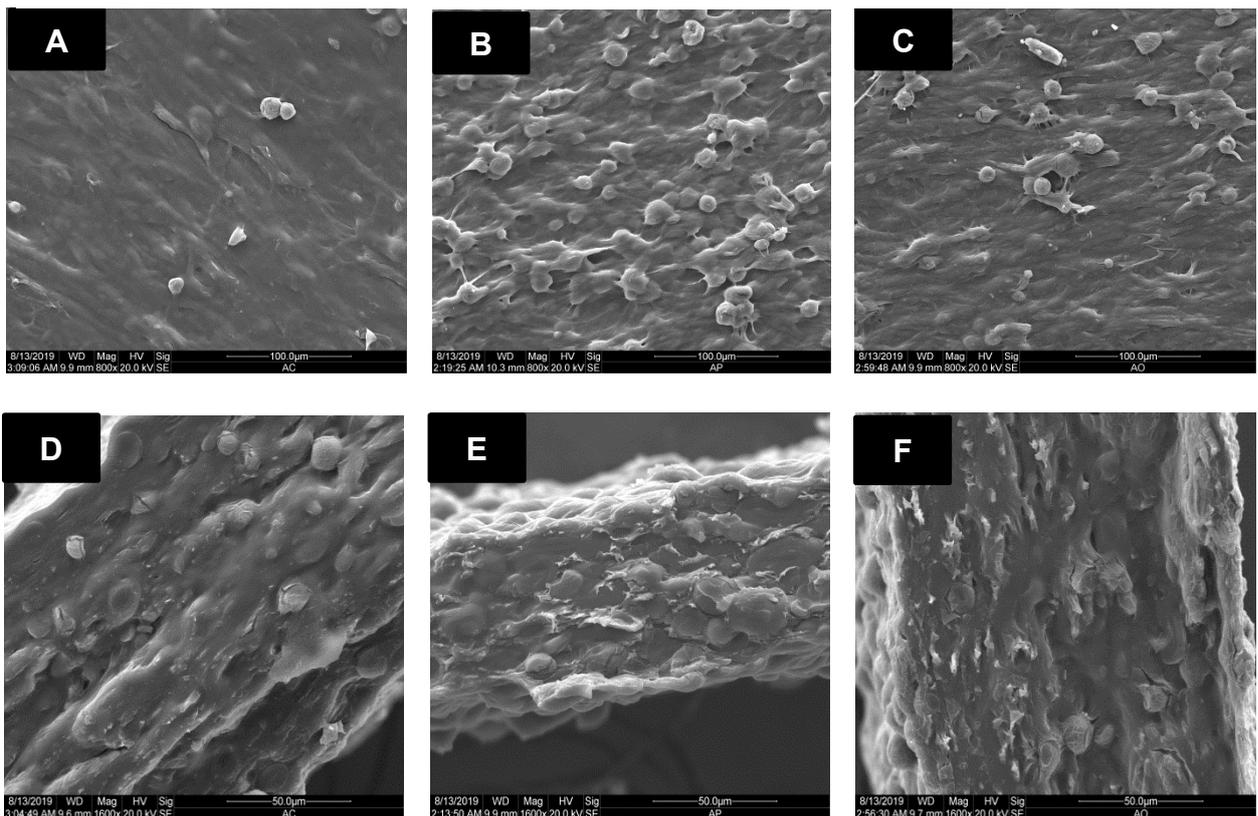
A opacidade está associada à quantidade de luz absorvida, em função da dispersão dos compostos na matriz polimérica, e a aparência e a coloração dependem desse parâmetro (FADINI et al., 2013). Ela possui um papel importante, pois alguns produtos alimentícios são susceptíveis a fotodegradação, sendo assim a embalagem deve atuar como uma importante barreira contra a radiação ultravioleta (MARCOS et al., 2014). A adição de OEO microencapsulado causou um aumento significativo de opacidade podendo estar associada à presença de óleo resina de páprica na micropartícula. Sartori e Menegalli (2016) verificaram elevação na opacidade de filmes de amido de banana em razão da adição de micropartículas lipídicas de ácido ascórbico. Em filmes de PBAT incorporado com OEO produzidos por extrusão (CARDOSO et al., 2017), verificou-se elevação da opacidade em função da concentração de OEO. Isso ocorreu porque as frações lipídicas causam um espalhamento de luz devido à distribuição das gotículas de gordura. Filmes de amido e PBAT produzidos por Olivato et al. (2012) apresentaram valores de opacidade entre 0.203 a 0.656, próximos aos encontrados no presente estudo.

Segundo os autores, filmes produzidos pela técnica de extrusão sopra favorecem a formação de zonas cristalinas que podem reduzir a transparência dos filmes, isso pode ocorrer por causa do alongamento biaxial do material fundido.

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos filmes FC, FM e FO foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e as imagens obtidas para a superfície e para as fraturas estão apresentadas na Figura 9.

Figura 9 - Imagens de MEV das superfícies dos filmes com magnitude de 800x (A, B e C) e fratura com magnitude 1600x (D, E e F). Sendo A e D (FC), B e E (FM) e C e F (FO)



Fonte: Autoria própria

Nas imagens das superfícies (A, B, C) pode-se observar que o filme com micropartículas (B) apresentou superfície mais rugosa e com maior presença de grânulos do que os outros, o que pode ser resultante das micropartículas que foram adicionadas ao filme. Já nas imagens de fratura (D, E, F) os filmes apresentaram

estruturas parecidas, com grânulos de diferentes tamanhos dispersos na matriz. Imagens semelhantes foram obtidas por Campos et al. (2019), no entanto as fraturas dos seus filmes apresentaram rugosidade maior que a obtida neste estudo.

5.2.3 Propriedades mecânicas

Os resultados das propriedades mecânicas em termos de resistência à tração (MPa), alongação na ruptura (%) e módulo de Young (MPa) dos filmes FC, FM e FO estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades mecânicas dos filmes FC, FM e FO

Filmes	RT (MPa)	ELO (%)	MY (MPa)
FC	5,1 ± 0,40 ^c	632,8 ± 70,15 ^b	20,49 ± 1,75 ^c
FM	2,8 ± 0,25 ^a	433,5 ± 40,19 ^a	14,43 ± 1,33 ^a
FO	4,6 ± 0,22 ^b	667,6 ± 35,75 ^b	16,04 ± 0,68 ^b

Resistência à tração (RT); alongação a ruptura (ELO); módulo de Young (MY); Filme controle (FC); Filme com micropartículas de óleo essencial de orégano (FM); Filme com óleo essencial de orégano livre (FO); ^{a, b, c} Letras minúsculas iguais na coluna não apresentam diferença significativa ($p > 0,05$) pelo teste de Tukey.

Ao avaliar as propriedades mecânicas, observou-se que houve diferença significativa entre todas as amostras com relação à resistência a tração (RT) e ao módulo de Young (MY), sendo os maiores valores para o filme FC, seguidos pelo FO e FM. Com relação à alongação na ruptura (ELO), o filme FM foi o que apresentou menor valor, sendo significativamente diferentes das demais formulações.

A redução na RT e MY dos filmes FM e FO podem estar relacionadas com a diminuição da interação polímero-polímero que formou uma estrutura menos coesa e também com o efeito plastificante do OEO. Este fenômeno já foi evidenciado em trabalhos prévios sobre filmes adicionados de OEO (MEDEIROS et al., 2019; PAGLIONE et al., 2019; PELISSARI et al. 2013 PELISSARI et al., 2009). Os filmes FM foram os que apresentaram os menores valores para todos os parâmetros, o que pode ser atribuído à presença das micropartículas, que geram pontos de concentração de tensão que diminuem e interferem nas propriedades mecânicas do filme, conforme observado por Medeiros et al. (2019) em filmes de amido de PBAT adicionados de micropartículas de OEO produzidas por gelificação iônica. Esses

resultados destacam que as micropartículas na quantidade empregada neste estudo não atuaram como agente de reforço na matriz TPS/PBAT.

5.2.4 Solubilidade e permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Os resultados de solubilidade em água e de PVA dos filmes estão apresentados na Tabela 6. A solubilidade dos filmes variou de $6,25 \pm 3,72\%$ a $9,65 \pm 0,03\%$ e não houve diferença significativa entre eles. Filmes de amido apresentam baixa solubilidade por causa das fortes ligações intermoleculares entre as cadeias de amido, que impedem que ocorra a dissociação do polímero, filmes com solubilidade baixa são necessários para proteção de alimentos com atividade de água baixa ou intermediária (KIM et al., 2015).

A solubilidade em água foi avaliada por Campos et al. (2019) na elaboração de filmes a base de TPS e PBAT adicionados de curcumina e valores maiores (entre 20 e 24%) foram obtidos, que pode ser associado a incorporação da curcumina, que segundo os autores, sugeriu um aumento significativo na hidrofiliabilidade dos filmes. Valores superiores (entre 24 e 28%) também foram encontrados por Silva et al. (2019) ao elaborar filmes a base de TPS e PBAT com a incorporação de extrato de água do cozimento do pinhão. A diferença no valor de solubilidade também pode estar relacionada à maior concentração de PBAT utilizada na formulação dos filmes do presente trabalho (40%), visto que este possui um caráter hidrofóbico e pode contribuir com a redução da solubilidade em água.

Tabela 6 - Solubilidade e PVA dos filmes

Filmes	Solubilidade	PVA x10 ⁷ (g/m.Pa.h)
FC	$6,25 \pm 3,72^{ns}$	$2,04 \pm 0,12^{ns}$
FM	$9,65 \pm 0,03$	$2,05 \pm 0,02$
FO	$7,07 \pm 1,95$	$2,05 \pm 0,25$

Filme controle (FC); Filme com micropartículas de óleo essencial de orégano (FM); Filme com óleo essencial de orégano livre (FO); ^{ns} não apresentam diferença significativa ($p > 0,05$) pelo teste de Tukey.

É amplamente reconhecido que a difusão de vapor de água dentro da embalagem é um dos principais fatores para a deterioração dos alimentos e,

consequentemente, reduz o prazo de validade. Por este motivo, a produção de embalagens de alimentos com uma baixa taxa de permeabilidade de vapor de água é favorável e de grande importância tanto nos aspectos econômicos como sanitários (MALMIR et al., 2018; MARYAM ADILAH; JAMILAH; NUR HANANI, 2018). A PVA dos filmes FC, FM e FO não apresentaram diferenças significativas ($p > 0,05$) e, portanto a média foi de $2,05 \times 10^{-7} \text{ g m}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ (Tabela 6). Valores aproximados de PVA (de $6,67$ a $15,22 \times 10^{-11} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-11}$) foram relatados por Zhai et al. (2020) em filmes de amido modificado, PBAT e nanoargila produzidos por extrusão a sopro. Valores mais baixos de PVA (de $4,36$ a $4,55 \times 10^{-16} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) em amido de mandioca e PBAT incorporado de OEO foram observados por Medeiros et al. (2019), que pode ser atribuído à formação de uma matriz mais compacta e homogênea que impedia a difusão do vapor de água.

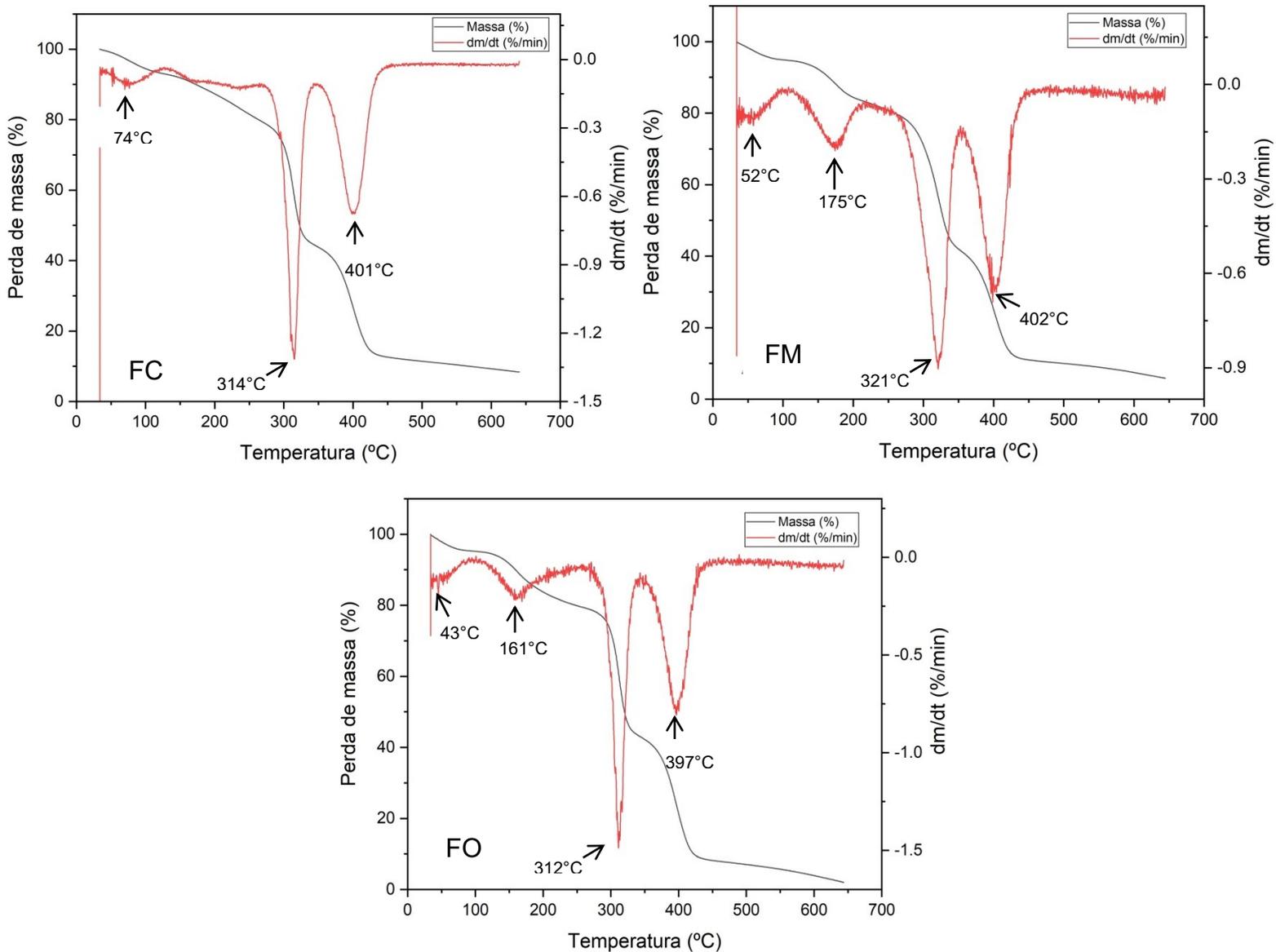
5.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos filmes FC FM e FO avaliada por TGA e as curvas de degradação térmica (Figura 10) apresentaram características distintas. A degradação dos filmes ocorreu em três etapas, o primeiro pico a uma temperatura inferior a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ está relacionado com a perda de umidade, o segundo pico com a degradação do TPS ($\approx 320^\circ\text{C}$) e o terceiro pico com a degradação do PBAT ($\approx 400^\circ\text{C}$) (CYRAS et al., 2008; LENDVAI, APOSTOLOV, KARGER-KOCSIS, 2017). Para os filmes FM e FO, observou-se que a degradação ocorreu em quatro fases, com um pico adicional na faixa de ≈ 160 a 170°C que pode estar associado à degradação OEO (CARDOSO et al., 2017; FRAJ et al., 2019).

De acordo com as curvas derivadas de degradação (DTG), o filme contendo micropartículas de OEO apresentou uma temperatura de degradação mais elevada de OEO, amido e PBAT, sugerindo uma melhoria da estabilidade térmica em relação aos filmes FC e FO. A elevação na temperatura de degradação do filme FM pode ser devido aos materiais de parede da micropartícula (goma arábica e maltodextrina). O aumento considerável da temperatura de degradação do OEO de $161 \text{ }^\circ\text{C}$ em FO para $175 \text{ }^\circ\text{C}$ em FM sugere que a incorporação de OEO nos filme em forma encapsulada contribuiu para a estabilidade térmica, minimizando a sua degradação

durante o processo de extrusão termoplástica. Os resultados obtidos são coerentes com Cardoso et al. (2017) que observaram uma redução na estabilidade térmica das películas PBAT incorporadas de OEO livre.

Figura 10 – Curvas de TGA e DTG dos filmes de amido de mandioca e PBAT contendo óleo essencial de orégano microencapsulado e livre

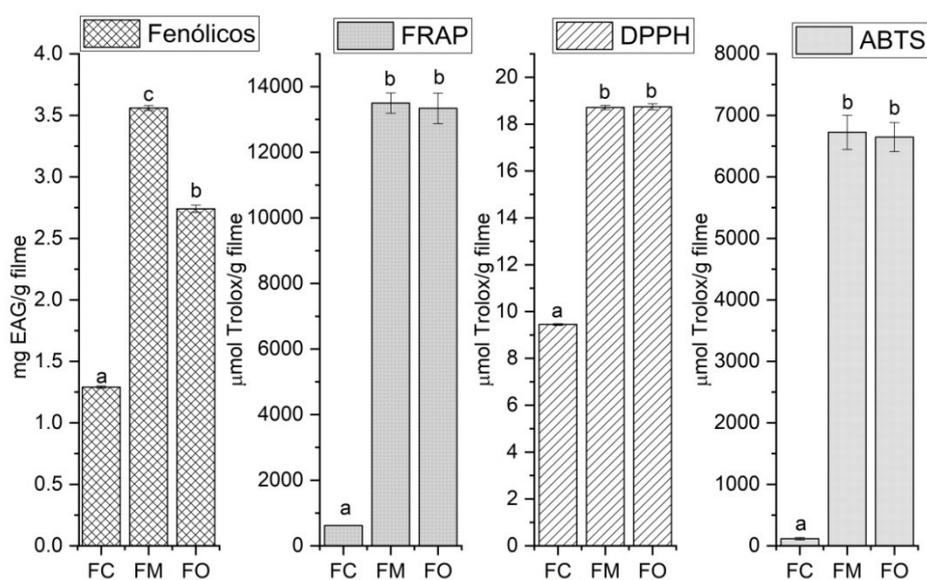


Fonte: Autoria própria (2020)

5.2.6 Compostos fenólicos totais e capacidade antioxidante

Os resultados de compostos fenólicos totais e da capacidade antioxidante, avaliada pelos métodos FRAP, DPPH e ABTS, dos filmes estão apresentados na Figura 11.

Figura 11 - Compostos fenólicos e capacidade antioxidante



Fonte: Autoria própria

Com relação aos compostos fenólicos totais, a incorporação de OEO, seja na forma livre ou microencapsulada, elevou significativamente os valores. Os compostos fenólicos presentes em óleos essenciais são os principais responsáveis pela atividade antioxidante, e no óleo essencial de orégano os principais compostos fenólicos encontrados são carvacrol, timol, γ -terpineno (BURT, 2004). A capacidade antioxidante de filmes biodegradáveis adicionados de OEO também foi verificada em outros trabalhos (CARDOSO et al., 2017; PAGLIONE et al., 2019).

O conteúdo de compostos fenólicos de FM foi maior ($p < 0.05$) do que de FC e FO. Entretanto, a capacidade antioxidante (medida por FRAP, DPPH e ABTS) de FM e FO não apresentaram diferenças significativas e pode-se deduzir que pelo método de extração empregado, houve maior extração de compostos fenólicos de

FM, porém, nem todos os compostos extraídos apresentaram atividade antioxidante. Terpinc et al. (2012) também não encontraram uma correlação positiva entre os diferentes ensaios de atividade antioxidante e o conteúdo fenólico total em extratos de torta de óleo, e isto ocorreu devido à presença de compostos não fenólicos que são conhecidos por reagir com o reagente Folin-Ciocalteu, mas que não são eficazes como capturadores de radicais livres (ácido cítrico, sulfato ferroso, polissacarídeos).

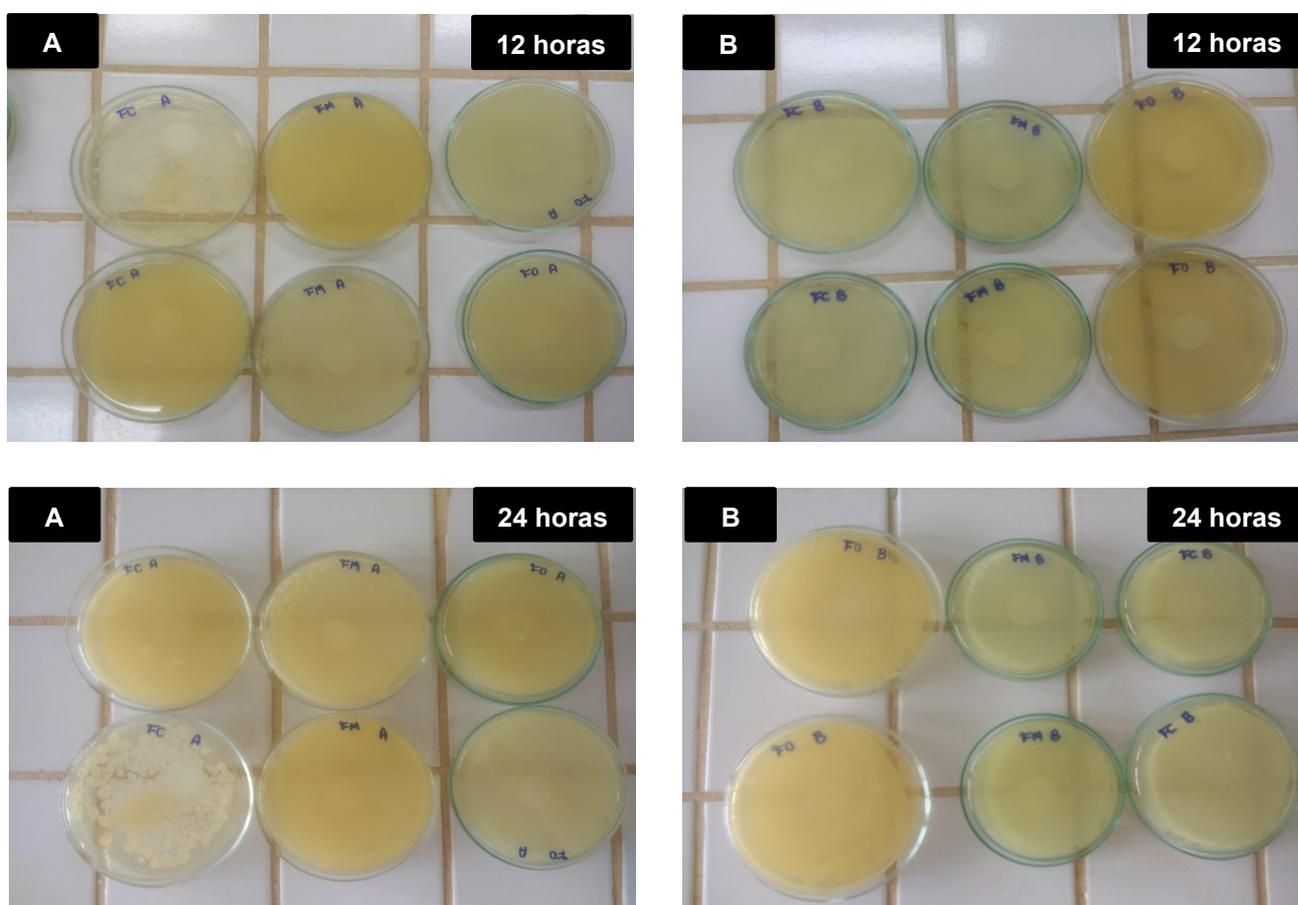
A capacidade antioxidante de filmes contendo OEO também foram analisadas por outros autores. Cao e Song (2019) avaliaram a aplicação do óleo em filmes produzidos com amido de semente de nêspera (ameixa amarela) e diferentes concentrações de goma karaya e tween 80, na qual concluíram que a incorporação do amido ou tween não afetou a capacidade antioxidante. Filmes de Hidroximetilcelulose e lecitina de soja com adição de compostos ativos a base de nanoemulsões de óleo essencial de orégano produzidos por Lee et al. (2019) apresentaram um aumento da capacidade antioxidante pelos métodos ABTS e DPPH com a incorporação do óleo. Em filmes de PBAT aplicados em filé de peixe por Cardoso et al. (2017) obtiveram capacidade antioxidante em todos os filmes que continham o óleo de orégano, e quanto maior a concentração de óleo, maior foi a capacidade antioxidante encontrada. Caetano (2016) produziu filmes com amido de mandioca e extrato de resíduo de abóbora e observou que a incorporação do OEO aumentou a capacidade antioxidante dos filmes. Paglione et al. (2019) também verificaram que a capacidade antioxidante foi maior em filmes de CPS adicionados de OEO livre foi maior em relação ao encapsulado, embora a atividade antimicrobiana fosse maior no filme com micropartícula de OEO.

Comparando os diferentes métodos para determinação da capacidade antioxidante, verificou-se que todos possuem correlação, sendo que pelo método FRAP maiores valores foram detectados, seguido de ABTS e DPPH. As diferentes capacidades antioxidantes obtidas nos ensaios podem refletir uma diferença relativa na capacidade dos compostos antioxidantes dos extratos de extinguir os radicais aquosos peroxila e de reduzir os radicais ABTS, DPPH e o ferro em sistemas in vitro (TERPINC et al., 2012; THAIPONG et al., 2006).

5.2.7 Atividade antimicrobiana

Como observado na Figura 12, os filmes produzidos neste trabalho não apresentaram ação antimicrobiana frente aos micro-organismos *Salmonella typhimurium* (Gram negativa) e *Staphylococcus aureus* (Gram positiva), evidenciado pela ausência do halo de inibição. Este resultado pode estar associado a uma baixa taxa de liberação do óleo das microcápsulas e do filme, que impediu a geração do halo de inibição, ou seja, a taxa de reprodução do micro-organismo foi maior em relação à taxa de liberação do OEO. Embora os filmes FM e FO tenham apresentado significativa concentração de compostos fenólicos totais e capacidade antioxidante, a quantidade de OEO presente nos filmes não foi suficiente para que estes possuíssem atividade antimicrobiana frente aos micro-organismos estudados.

Figura 12 - Fotos dos discos de análise antimicrobiana dos filmes controle (FC); filme com micropartículas de óleo essencial de orégano (FM) e filme com óleo de orégano livre (FO), contra *Salmonella* (A) e *Staphylococcus aureus* (B) com 12 e 24 horas de incubação



Fonte: Autoria própria (2020)

Em filmes de amido e PBAT contendo OEO livre (1% m/m) e microencapsulado (1,30% m/m) Medeiros et al. (2019) avaliou a ação antimicrobiana dos filmes frente aos micro-organismos *E. coli* e *Staphylococcus aureus* (incubação de 24-48 horas). No entanto, os filmes apresentaram efeito inibitório somente para *Staphylococcus aureus* em ambos os filmes. Os autores sugerem que concentrações mais altas de OEO são necessárias para observar a eficácia antibacteriana.

Hosseini et al. (2015) observou que a natureza e as características estruturais da matriz na qual o óleo essencial de orégano está disperso juntamente com a técnica de preparação dos filmes desempenham um papel importante na atividade antimicrobiana. A eficiência antimicrobiana dos filmes não depende somente da concentração de OEO, mas também da difusão dos compostos ativos nos filmes. Estes compostos, por sua vez dependem das interações entre seus componentes ou de como estão presos dentro dos filmes (PELLISSARI et al., 2009; CARDOSO et al., 2017). Segundo Sánchez-González et al. (2010), pelos compostos de OEO serem voláteis, durante o preparo do filme pode ocorrer uma perda parcial dos mesmos, o que influencia na formação de zonas de inibição.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível microencapsular o óleo essencial de orégano pela técnica de spray drying e aplicar na formulação de filmes de amido de mandioca e PBAT produzidos por extrusão sopro. A adição de OEO, seja na forma livre ou microencapsulada, proporcionou filmes com diferentes propriedades.

Os filmes contendo micropartículas diferiram dos demais com relação à espessura e opacidade, proporcionando filmes mais finos e mais opacos. Além disso obteve-se filmes menos resistentes em relação as demais formulações, devido ao efeito plastificante do OEO e pelas micropartículas terem atuado como concentradores de tensão.

A solubilidade e PVA de todos os filmes não foram afetadas em virtude da adição de OEO livre e microencapsulado. Os filmes FM e FO apresentaram significativa capacidade antioxidante, porém não diferiu entre si, isso pode estar relacionado ao solvente utilizado na extração dos compostos, visto que a estabilidade térmica do FM foi maior. Embora os filmes FM e FO tenham apresentado significativa concentração de compostos fenólicos totais e capacidade antioxidante, a quantidade de OEO presente nos filmes não foi suficiente para que estes possuíssem atividade antimicrobiana.

Finalmente, sugere-se a continuidade deste estudo realizando ensaios de liberação do OEO em diferentes fluidos simulantes e avaliar a atividade antifúngica com o propósito de compreender melhor a resposta antimicrobiana.

REFERÊNCIAS

ADAY, M. S.; YENER, U. Assessing consumers' adoption of active and intelligent packaging. **British Food Journal**, v. 117, n. 1, p. 157-177, 2015.

AHMAD, N. et al. Characterization of free and conjugated phenolic compounds in fruits of selected wild plants. **Food Chemistry**, v. 190, p. 80–89, 2016.

ALMOND, B. A. et al. Efficacy of mitoxantrone-loaded albumin microspheres for intratumoral chemotherapy of breast cancer. **Journal of Control Release**, v. 91, p.147–155, 2003.

AMORATI, R.; FOTI, M. C.; VALGIMIGLI, L. Antioxidant activity of essential oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 61, n. 46, 2013.

AND, Z. L.; HAN, J. H. Film-forming Characteristics of Starches. **Journal of Food Science**, v. 70, n. 1, p. 31–36, 2005.

ANDRADE-MOLINA, T. P. C. et al. Active biodegradable packaging for fresh pasta. **LWT - Food Science and Technology**, v.54, n. 1, p. 25-29, 2013.

ARAÚJO, E. M.; HAGE JR, E.; CARVALHO, A. J. F. Compatibilização de Blendas de Poliamida 6/ABS usando os Copolímeros Acrílicos Reativos MMAGMA e MMA-MA. Parte 1: Comportamento reológico e propriedades mecânicas das blendas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, p. 205-211, 2003.

ARRIETA, M. P. et al. Functional properties of sodium and calcium caseinate antimicrobial active films containing carvacrol. **Journal of Food Engineering**, v. 121, p. 94-101, 2014.

ASBAHANI, EL. A. et al. Essential oils: From extraction to encapsulation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 483, p. 220-243, 2015.

ASENSIO, C. M. et al. Antioxidant Stability Study of Oregano Essential Oil Microcapsules Prepared by Spray-Drying. **Journal of Food Science**, v. 82, n.12, p. 2864–2872, 2017.

ASTM - American Society for Testing and Materials. Standard test methods for water vapor transmission of material (E96-00). **Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia: ASTM, 2000

ASTM - American Society for Testing and Materials. Standard Specification for Compostable Plastics (D 6400-99^{e1}). **Annual Book of ASTM Standards**. West Conshohocken: ASTM, 2002.

ASTM - American Society for Testing and Materials. Terminology relating to plastics (D883-12^{e1}). **Annual Book of ASTM Standards**. West Conshohocken: ASTM, 2012.

AZEREDO, H. M. C.; BRITO, E. S. Tendências em Conservação de Alimentos. In: AZEREDO, H. M. C. **Fundamentos de Estabilidade de Alimentos**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2004.

AZEREDO, H. M. C. de. Encapsulação: aplicação à tecnologia de Alimentos. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 16, n. 1, p. 89-97, 2005.

BAKKALI, F. et al. Biological effects of essential oils – A review. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, p. 446–475, 2008.

BASF. Ecoflex. Disponível em: <<https://products.basf.com/en/ecoflex.html>>. Acesso em 21 mai 2019.

BENAVIDES, S. et al. Development of alginate microspheres containing thyme essential oil using ionic gelation. **Food Chemistry**, v. 204, p. 77–83, 2016.

BENITA, S. **Microencapsulation – Methods and Industrial Applications**. 2 ed. CRC Press, 2006.

BERGO, P.; MORAES, I. C. F.; SOBRAL, P. J. A. Effects of moisture content on structural and dielectric properties of cassava starch films. **Starch-Stärke**, v. 64, n. 10, p. 835–839, 2012.

BOLUMAR, T.; ANDERSEN, M. L.; ORLIEN, V. Antioxidant active packaging for chicken meat processed by high pressure treatment. **Food Chemistry**, v. 129, n. 4, p. 1406–1412, 2011.

BÖGER, B. R. **Extração de óleo de semente de uva por ultrassom e microencapsulação por spray drying**. 2016. 129 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

BONFANTI, C. et al. Emerging cultivation of oregano in Sicily: sensory evaluation of plants and chemical composition of essential oils. **Industrial Crops and Products**, v. 35, p. 160-165, 2012.

BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V.; YAMASHITA, F. Hidrofilicidade de filmes de amido/poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) adicionados de Tween 80 e óleo de soja. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 2, p. 270-275, 2013.

BUDAVARI, S. E. A. **The Merck Index**. 20. ed. Rahway, New Jersey: Merck & Co., 1996.

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

CAETANO, K. S. **Utilização de amido, óleo de orégano e extrato de resíduo de abóbora para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis ativos**. 2016. 122 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

CAMPELO, P. H. et al. Stability of lime essential oil microparticles produced with protein-carbohydrate blends. **Food Research International**, v. 105, n. 936–944, 2018.

CAMPOS, S. S. et al. TPCS/PBAT blown extruded films added with curcumin as a technological approach for active packaging materials. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 22, 2019.

CAO, T. L.; SONG, K. B. Effects of gum karaya addition on the characteristics of loquat seed starch films containing oregano essential oil. **Food Hydrocolloids**, v. 97, 2019.

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

CARMO, E. S.; LIMA E. O.; SOUZA, E. L. The potential of *origanum vulgare* L. (lamiaceae) essential oil in inhibiting the growth of some food-related aspergillus species. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 39, p.362-367, 2008.

CARMO, E. L.; FERNANDES, R. V. B.; BORGES, S. V. Microencapsulação por spray drying, novos biopolímeros e aplicações na tecnologia de alimentos. **Journal of Chemical Engineering and Chemistry**, v. 01, n. 02, p. 30-44, 2015.

CARNEIRO, H. C. F. et al. Efeito da utilização de combinações de materiais de parede nas propriedades das emulsões e partículas e na eficiência da encapsulação do óleo de linhaça. Congresso Iberoamericano de ingeniería de alimentos, Lima. Llave de la innovación, 2011. Disponível em: <http://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/handle/doc/917108>. Acesso em 27 de julho de 2020.

CASTILHO, P. C. et al. Evaluation of the antimicrobial and antioxidant activities of essential oils, extracts and their main components from oregano from Madeira Island, Portugal. **Food Control**, v. 23, p. 552-558, 2012.

CASTRO, J. E. G.; MOREIRA, C. A. L. Aspectos econômicos e sociais da cadeia produtiva da mandioca no Brasil. **Revista Científica FACPED - Faculdade Padre Dourado**, v. 2, n. 2, 2016.

CHANG, Y.; MCLANDSBOROUGH, L.; MCCLEMENTS D. J. Fabrication, stability and efficacy of dual-component antimicrobial nanoemulsions: Essential oil (thyme oil) and cationic surfactant (lauric arginate). **Food Chemistry**, v. 172, p. 298–304, 2015.

CORRADINI, E. et al. **Amido termoplástico**. São Carlos: Embrapa, 2007.

CORTÉS-CAMARGO, S. et al. Effect of chia mucilage addition on oxidation and release kinetics of lemon essential oil microencapsulated using mesquite gum – Chia mucilage mixtures. **Food Research International**, v. 116, p. 1010–1019, 2019.

COSTA, S. S. et al. Drying by spray drying in the food industry: Microencapsulation, process parameters and main carriers used. **African Journal of Food Science**, v. 9, n. 9. p. 462-470, 2015.

CYRAS, V. P. et al. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, p. 55-63, 2008.

DAMMAK, M. et al. Blends of PBAT with plasticized starch for packaging applications: Mechanical properties, rheological behaviour and biodegradability. **Industrial Crops and Products**, v. 144, 2020.

DIMA, C. et al. **Encapsulation of coriander essential oil in alginate and alginate/chitosan microspheres by emulsification external gelation method**. In: Inside Food Symposium, Leuven, Belgium, 2013.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. 4 ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. **Fennema's Food Chemistry**. 5 ed. Boca Raton: CRC Press, 2017.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária. **Mandioca em números**. 2018. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/en/congresso-de-mandioca-2018/mandioca-em-numeros>> Acesso em 04 ago. 2020

EU. *Commission regulation (EC) N° 450/2009 of 29 May 2009 on active and intelligent materials and articles intended to come into contact with food. OJ L135, 30.05.2009 (p. 3) 2009*.

FADINI, A. L. et al. Mechanical properties and water vapor permeability of hydrolyzed collagen-cocoa butter edible films plasticized with sucrose. **Food Hydrocolloids**, v. 30, n.2, p. 625-631, 2013.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations - **FAOSTAT**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>>. Acesso em 04 ago. 2020.

FELIX, P. H. C. et al. Physicochemical and Thermal Stability of Microcapsules of Cinnamon Essential Oil by Spray Drying. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 41, n.3, 2016.

FERNANDES, R. V. D. B.; BORGES, S. V.; BOTREL, D. A. Gum arabic/starch/maltodextrin/inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, n. 1, p. 524–532, 2014.

FERNANDES, R. V. B. et al. Study of ultrasound-assisted emulsions on microencapsulation of ginger essential oil by spray drying. **Industrial Crops and Products**, v. 94, p. 413–423, 2016.

FERRARI, C. C. et al. Influence of carrier agents on the physicochemical properties of blackberry powder produced by spray drying. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, p. 1237-1245, 2012.

FIDELIS, J. C. F. et al. Development of an active biodegradable film containing tocoferol and avocado peel extract. **Italian Journal of Food Science**, v. 27, 2015.

FOURATI, Y. PBAT/thermoplastic starch blends: Effect of compatibilizers on the rheological, mechanical and morphological properties. **Carbohydrate Polymers**. v. 199, p. 51–57, 2018.

FRAJ, A. et al. A comparative study of oregano (*Origanum vulgare* L.) essential oil-based polycaprolactone nanocapsules/ microspheres: Preparation, physicochemical characterization, and storage stability. **Industrial Crops and Products**, v. 140, n. 15, 2019.

FRASCARELI, E. C. et al. Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, p. 413-424, 2012.

GALINDO, M. V. et al. Atividade antimicrobiana e antioxidante de filmes comestíveis de gelatina e quitosana adicionados de óleos essenciais. **Segurança Alimentar e Nutricional**, v. 26, p. 1-9, 2019.

GALUS, S.; KADZIŃSKA, J. Food applications of emulsion-based edible films and coatings. **Trends in Food Science and Technology**, v. 45, n.2, p. 273-283, 2015.

GAYSINSKY, S. **Emulsions and microemulsions as antimicrobial delivery systems**. 2007. Tese (Doutorado) – Departament of Food Science, University of Massachusetts Amherst, 2007.

GARCIA, L. C. **Microencapsulação por *spray-drying* de óleo essencial de manjeriço**. 2013. 217 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

GHARSALLAOUI, A. et al. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. **Food Research International**, v. 40, p. 1107-1121. 2007.
ok

GÓMEZ-ESTACA, J. G. et al. Advances in antioxidant active food packaging. **Trends in Food Science and Technology**, v. 35, p. 42-51, 2014.

GONG, Z. et al. Spray drying and agglomeration of instant bayberry powder. **Drying Technology**, v. 26, n. 1, p. 116-121, 2007.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. Water and glycerol as plasticizer affect mechanical and water vapor barrier properties of edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 1, p. 206-211, 1993.

HABERBECK, L. U. **Modelagem de inativação isotérmica e não isotérmica de Bacillus coagulans, por tratamento termoquímico utilizado óleo essencial de oregano**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis- SC, 2011.

HIJO, A. A. C. et al. Physical and thermal properties of oregano (*Origanum vulgare* L.) essential oil microparticles. **Journal of Food Process Engineering**, v. 38, n. 1, p. 1–10, 2015.

HOSSEINI, S. F. et al. Bio-based composite edible films containing *Origanum vulgare* L. essential oil. **Industrial Crops and Products**, v. 67, p. 403–413, 2015.

JAFARI, S. M. et al. Encapsulation efficiency of food flavors and oils during spray-drying. **Drying Technology**, v. 26, p. 816-835, 2008.

JEYAKUMARI, A. et al. Microencapsulation of Fish Oil-Oregano Essential oil Blends by Spray Drying and its Oxidative Stability. **Journal of Agricultural Science and Technology**, v. 19, 2017.

JYOTHI, N. V. N. et al. Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. **Journal of Microencapsulation**, v. 27, n.3, p. 187–197, 2010.

KESHANI, S. et al. Spray drying: An overview on wall deposition, process and modeling. **Journal of Food Engineering**, v. 146, p. 152-162, 2015.

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

KIM, J. et al. Humidity stability of tapioca starch-pullulan composite films. **Food Hydrocolloids**, v. 41, n. 6, p. 140-145, 2014.

KIM, S. R. B. et al. Improvement of water solubility and humidity stability of tapioca starch film by incorporating various gums. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, p. 475-482, 2015.

LEE, J. H. et al. Physical properties and application of a red pepper seed meal protein composite film containing oregano oil. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 136–143, 2016.

LEE, Y. J. et al. Antibacterial and antioxidant properties of hydroxypropyl methylcellulose based active composite films incorporating oregano essential oil nanoemulsions. **Food Science and Technology**, v. 106, p. 164–171, 2019.

LEIMANN, F. V. et al. Active Food Packaging From Botanical, Animal,

Bacterial, and Synthetic Sources. In: **Handbook of Food Bioengineering: Food Packaging and Preservation**. [s.l: s.n.]. p. 87-135, 2018.

LENDVAI, L.; APOSTOLOV, A.; KARGER-KOCSIS, J. Characterization of layered silicate-reinforced blends of thermoplastic starch (TPS) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v. 173, p. 566–572, 2017.

LIU, H. et al. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 12, p. 1348-1368, 2009.

LIU, J. et al. Preparation and characterization of protocatechuic acid grafted chitosan films with antioxidant activity. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 457–466, 2017.

LIU, Q. et al. Oregano essential oil loaded soybean polysaccharide films: Effect of Pickering type immobilization on physical and antimicrobial properties. **Food Hydrocolloids**, v. 87, p. 165-172, 2019.

MADENE, A.; JACQUOT, M.; SCHER, J. D. Flavour encapsulation and controlled release – a review. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 41, p. 1-21, 2006.

MALATHI, A. N.; SANTHOSH, K. S.; UDAYKUMAR, N. Recent trends of Biodegradable polymer: Biodegradable films for Food Packaging and application of Nanotechnology in Biodegradable Food Packaging. **Current Trends in Technology and Science**, v. 3, n. 2, p. 73–79, 2014.

MALI, S. et al. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 4, p. 453-460, 2006.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MALMIR, S. et al. Effects of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) microparticles on morphological, mechanical, thermal, and barrier properties in thermoplastic potato starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 194, p. 357–364, 2018.

MARCOS, B. et al. Development of biodegradable films with antioxidant properties based on polyesters containing α -tocopherol and olive leaf extract for food packaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 1, n. 2, p. 140-150, 2014.

MÁRQUEZ-GÓMEZ, M. et al. Spray-dried microencapsulation of orange essential oil using modified rice starch as wall material. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 42, n. 2, 2017.

MARTUCCI, J. F. et al. Oregano and lavender essential oils as antioxidant and antimicrobial additives of biogenic gelatin films. **Industrial Crops and Products**, v. 71, p. 205–213, 2015.

MARYAM ADILAH, Z. A.; JAMILAH, B.; NUR HANANI, Z. A. Functional and antioxidant properties of protein-based films incorporated with mango kernel extract for active packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 74, p. 207–218, 2018.

MAULIDNA; WIRJOSENTONO, B.; TAMRIN; MARPAUNG, L. Microencapsulation of ginger-based essential oil (*Zingiber cassumunar roxb*) with chitosan and oil palm trunk waste fiber prepared by spray-drying method. **Case Studies in Thermal Engineering**, v. 18, 2020.

MCCLEMENTS, D. J. Nanoparticle and microparticle based delivery systems encapsulation, protection and release of active compounds. CRC press, Taylor and Francis group. 572p. 2014.

MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Sorbitol-vs glycerol-plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 4, p. 841–845, 1994.

MCMILLIN, K. W. Advancements in meat packaging. **Meat Science**, v. 132, p.153-162, 2017.

MEDEIROS, J. A. S. et al. Incorporation of Oregano Essential Oil Microcapsules in Starch-Poly (Butylene Adipate Co-Terephthalate) (PBAT) Films. **Macromolecular Symposia**, v. 383, p. 1- 7, 2019.

MELO, C. P. B. et al. Effect of manufacturing process and xanthan gum addition on the properties of cassava starch films. **Journal of Polymers an the Environment**, v. 19, n. 739, 2011.

MENEZES, N. M. C. **Efeito da adição de óleo essencial de orégano sobre a vida útil de presunto fatiado embalado a vácuo: modelagem em condições isotérmicas e não isotérmicas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis- SC, 2016.

MEXIS, S. F.; KONTOMINAS, M. G. **PACKAGING: Active Food Packaging**. 2 ed. Elsevier, 2014.

MEZHERICHER, M., LEVY, A.; BORDE, I. Spray drying modelling based on advanced droplet drying kinetics. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 49, n. 11, p. 1205–1213, 2010.

MORAES, F. P.; COLLA, L. M. Alimentos funcionais e nutracêuticos: definições, legislação e benefícios à saúde. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v. 3, n. 2, p. 109-122, 2006.

MORAES, J. O. et al. Scale-up of the production of cassava starch based films using tape-casting. **Journal of Food Engineering**, v. 119, n. 4, p. 800–808, 2013.

MOŚCICKI, L. et al. Application of extrusion-cooking for processing of thermoplastic starch (TPS). **Food Research International**, v. 47, p. 291-299, 2012.

MMA – Ministério do Meio Ambiente. Impacto das embalagens no meio ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/producao-e-consumo-sustentavel/consumo-consciente-de-embalagem/impacto-das-embalagens-no-meio-ambiente.html>> Acesso em 08 mai. 2019.

MÜLLER, P. S. **Desenvolvimento de embalagem ativa biodegradável de amido de pinhão e de mandioca com antioxidantes e antimicrobianos naturais para conservação de manteiga orgânica**. 2016. 179 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

MUNIYASAMY, S. et al. Biodegradable green composites from bioethanol co-product and poly (butylene adipate-co-terephthalate). **Industrial Crops and Products**, v.43, p. 812-819, 2013.

MURRIEL-GALET, V. et al. Antioxidante and antimicrobial properties of ethylene vinyl alcohol copolymer films based on the release of oregano essential oil and green tea extract componentes. **Journal of Food Engineering**, v. 149, p. 9-16, 2015.

NCCLS - National Committee for Clinical Laboratory Standards. Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Test for Bacteria That Grow Aerobically: Approved, **Standard West Valley**, v. 6, p. 8, 2003.

OLIVATO, J. B. et al. Compatibilisation of starch/poly (butylene adipate co-terephthalate) blends in blown films. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, p.1934–1939, 2011.

OLIVATO, J. B. et al. Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 4, p. 2614–2618, 2012.

OLIVEIRA, S. P. L. F. et al. Whey protein-based films incorporated with oregano essential oil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 27, n. 2, p. 158-164, 2017.

PAGANINI, C. C. **Ação antimicrobiana de filme ativo incorporado com óleo essencial de orégano no crescimento de *weissella viridescens* e *pseudomonas fluorescens***. 2017. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

PAGLIONE, I. S. et al. Comparative study of the properties of soy protein concentrate films containing free and encapsulated oregano essential oil. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 22, 2019.

PARTHENIADIS, I. et al. Formulation, characterization and antimicrobial activity of tablets of essential oil prepared by compression of spray-dried powder. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 50, p. 226–236, 2019.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JR, A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 174-181, 2006.

PELISSARI, F. M. et al. Antimicrobial, Mechanical, and Barrier Properties of Cassava Starch–Chitosan Films Incorporated with Oregano Essential Oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 16, p. 7499–7504, 2009.

PELISSARI, F. M. et al. Optimization of process conditions for the production of films based on the flour from plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **LWT - Food Science and Technology**, v. 52, n. 1, p. 1-11, 2013.

PEREIRA, C. P. et al. Microencapsulação e liberação controlada por difusão de ingredientes alimentícios produzidos através da secagem por atomização: revisão. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 21, 2018.

PEREIRA, Keila Carvalho. **Microencapsulação e liberação de micropartículas de óleo essencial de orégano obtidas pelo processo de secagem por atomização**. 2018. 110 f. Dissertação (Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2018.

PETERSSON, M.; STADING, M. Water vapour permeability and mechanical properties of mixed starch-monoglyceride films and effect of film forming conditions. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 1, p. 123–132, 2005.

POLA, C. C. et al. Cellulose acetate active films incorporated with oregano (*Origanum vulgare*) essential oil and organophilic montmorillonite clay control the growth of phytopathogenic fungi. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 9, p. 69–78, 2016.

PREUSS, H. G. et al. Effects of Essential Oils and Monolaurin on *Staphylococcus aureus*: In Vitro and In Vivo Studies. **Toxicology Mechanisms and Methods**, v. 15, n. 4, p. 279-85, 2005.

RAQUEZ, J. M. et al. Novel High-Performance Talc/Poly [(butylenes adipate)-co-terephthalate] Hybrid Materials. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 293, p. 310–320, 2008.

REINECCIUS, G. A. Spray-drying of food flavors. In REINECCIUS, G. A.; Risch, S. J. (Eds.), **Flavor encapsulation**. Washington: American Chemical Society, p. 55-66, 1988.

RESENDE, J. M. V. **Óleo Essencial de *Lychnophora pinaster* Mart.: Caracterização química, atividade antibacteriana, antifúngica, antiocrotogênica e hemolítica**. 2013. 117 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Ciências dos Alimentos da Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

RESTUCCIA, D. et al. New EU regulation aspects and global Market of active and inteligente packaging for food industry applications. **Food Control**, v. 21, p. 1425-1435, 2010.

RIAZ, A. et al. Preparation and characterization of chitosan-based antimicrobial active food packaging film incorporated with apple peel polyphenols. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 547–555, 2018.

RIGON, R. T.; NORENÃ, C. P. Z. Microencapsulation by spray-drying of bioactive compounds extracted from blackberry (*rubus fruticosus*). **Journal of Food Science and Technology**, v. 53, n. 3, p. 1515-1524, 2016.

RODRIGUEZ-GARCIA et al. Oregano (*Lippia graveolens*) essential oil added within pectin edible coatings prevents fungal decay and increases the antioxidant capacity of treated tomatoes. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 96, p.3772–3778, 2016.

ROJAS-MORENO, S. et al. Effects of complex coacervation-spray drying and conventional spray drying on the quality of microencapsulated orange essential oil. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 12, n. 1, p. 650–660, 2017.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 82-88, 2001.

ROSA, C. G. **Síntese e caracterização de nanopartículas de zeína carregadas com óleos essenciais para aplicação em filmes nanocompósitos de poli (óxido etileno)**. 2016. 132 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2016.

RUFINO, M. S. M. et al. Metodologia científica: Determinação da atividade antioxidante total em frutas pelo método de redução do ferro (FRAP). Fortaleza: Embrapa, **Comunicado técnico online** 125, 2006.

RUFINO, M. S. M. et al. Metodologia científica: Determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre ABTS. Fortaleza: Embrapa, **Comunicado técnico online** 128, 2007a.

RUFINO, M. S. M. et al. Metodologia científica: Determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre DPPH. Fortaleza: Embrapa, **Comunicado técnico online** 127, 2007b.

RUIZ-NAVAJAS, Y. et al. In vitro antibacterial and antioxidant properties of chitosan edible films incorporated with *Thymus moroderi* or *Thymus piperella* essential oils. **Food Control**, v. 30, p. 386–392, 2013.

SABERI, B. et al. Physical and mechanical properties of a new edible film made of pea starch and guar gum as affected by glycols, sugars and polyols. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 345-359, 2017.

SHANKS, R.; KONG, I. **Thermoplastic elastomers**. Mansoura: InTech, 2012.

SAKANAKA, L. S. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)**. 2007. 138 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) Universidade Estadual de Londrina (UEL), Paraná, 2007.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L. et al. Antimicrobial activity of polysaccharide films containing essential oils. **Food Control**, v. 22, p. 1302-1310, 2011.

SARTORI, T.; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of unripe banana starch films incorporated with solid lipid microparticles containing ascorbic acid. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 210–219, 2016.

SEAB. Secretária de Estado da Agricultura e do Abastecimento. Disponível em: <<http://www.agricultura.pr.gov.br/deral/ProducaoAnual>>. Acesso em 04 ago. 2020.

SELIGRA, P. G. et al. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p. 66-74, 2016.

SCUDELER, C. G. S. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biopoliméricos a partir de resíduos de tilápia (*Oreochromis niloticus*) com incorporação de óleos essenciais, nanoargila e gelatina**. 2019. Tese (Doutorado em Biotecnologia e Biodiversidade). Universidade Federal da Grande Dourados. Dourados-MS, 2019.

SHAHIDI, F.; HAN, X. Q. Encapsulation of Food Ingredients. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 33, n. 6, p. 501–547, 1993.

SILVA, T. B. V. et al. Araucaria angustifolia (bertol.) kuntze extract as a source of phenolic compounds in TPS/PBAT active films. **Food and Function**, v. 10, p. 7697-7706, 2019.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics whif phophomolybdc-phospotungstic acid reagentes. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, p. 144-158, 1965.

SOSNIK, A.; SEREMETA, K. P. Advantages and challenges of the spray-drying technology for the production of pure drug particles and drug-loaded polymeric carriers. **Advances in Colloid and Interface Science**, 2015.

SOUZA, A. C.; DIETCHFIELD, C.; TADINI, C. C. Biodegradable films based on biopolymers for food industries. In M. L. Passos e C. P. Ribeiro (Eds), **Innovation in Food Engineering: New techniques and products**, Boca Raton: CRC Press, p. 511-536, 2010.

SOUSA, G. M.; YAMASHITA, F.; SOARES JÚNIOR, M. S. Application of biodegradable films made from rice flour, poly(butylene adipate-co-terphthalate), glycerol and potassium sorbate in the preservation of fresh food pastas. **LWT – Food Science and Technology**, v. 65, p. 39–45, 2016.

SOUZA, E. L.; STAMFORD, T. L. M.; LIMA, E. O. Sensitivity of Spoiling and Pathogen food-related bacteria to *Origanum vulgare* L. (Lamiaceae) essential oil. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 37, p.527-532, 2006.

SOUZA, H. J. B. et al. Hygroscopic, structural, and thermal properties of essential oil microparticles of sweet orange added with cellulose nanofibrils. **Journal of Food Processing and Preservation**, 2020.

SUBTIL, S. F. et al. Effect of spray drying on the sensory and physical properties of hydrolysed casein using gum arabic as the carrier. **Journal Food Science Technology**, v. 51, n. 9, p. 2014-2021, 2014.

SUNTRES, Z. E.; COCCIMIGLIO, J.; ALIPOUR, M. The Bioactivity and Toxicological Actions of Carvacrol. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 55, p. 304-318, 2015.

THAIPONG, K. et al. Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, p. 669–675, 2006.

TERPINC, P. et al. Studies of the correlation between antioxidant properties and the total phenolic content of different oil cake extracts. **Industrial Crops and products**, v. 39, p. 210–217, 2012.

TOLEDO HIJO, A. A. C. et al. Physical and thermal properties of oregano (*Origanum vulgare* L.) essential oil microparticles. **Journal of Food Process Engineering**, v. 38, n. 1, p. 1–10, 2015.

TOMAZELLI JÚNIOR, O. et al. Microencapsulation of essential thyme oil by spray drying and its antimicrobial evaluation against *Vibrio alginolyticus* and *Vibrio parahaemolyticus*. **Brazilian Journal of Biology**, v. 78, n. 2, p. 311-317, 2018.

VILPOUX, O.F. AVEROUS, L. Plásticos a base de amido. In: CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F. (Ed.) *Cultura de Tuberosas Amiláceas Latina Americanas*. V. 3. **Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargil, 2003. Cap. 18, p. 499-529.

VU, H. P. N.; LUMDUBWONG, N. Starch behaviors and mechanical properties of starch blend films with different plasticizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 154, p. 112-120, 2016.

XIAO, H.; LU, W.; YEH J. Crystallization Behavior of Fully Biodegradable Poly (Lactic Acid)/Poly (Butylene Adipate-co Terephthalate) Blends. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 112, p. 3754–3763, 2009.

XIAO, Z. et al. Microcapsules based on octenyl succinic anhydride (OSA)-modified starch and maltodextrins changing the composition and release property of rose essential oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 137, p. 132-138, 2019.

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, n. 3, p. 292–302, 2013.

ZEHETMEYER, G. et al. Influence of melt processing on biodegradable nisin-PBAT films intended for active food packaging applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n 13, 2016.

ZHAI, X. et al. Effects of high starch content on the physicochemical properties of starch/PBAT nanocomposite films prepared by extrusion blowing. **Carbohydrate Polymers**, v. 239, 2020

ZHANG, Y. et al. Preparation and Properties of Ginger Essential Oil β -Cyclodextrin/Chitosan Inclusion Complexes. **Coatings**, v. 8, n. 9, 2018a.

ZHANG, L. et al. Maltodextrin: A consummate carrier for spray-drying of xylooligosaccharides. **Food Research International**, v. 106, p. 383–393, 2018b.

ZULLO, R.; IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 376-383, 2009.