

LUCIANO BERTOLLO RUSCIOLELLI

**DIFUSÃO DE ÁCIDO SÓRBICO INCORPORADO EM FILME DE ACETATO DE  
CELULOSE PLASTIFICADO COM TRIETIL CITRATO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2018

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

R893d  
2018

Rusciolelli, Luciano Bertollo, 1988-

Difusão de ácido sórbico incorporado em filme de acetato  
de celulose plastificado com trietil citrato / Luciano Bertollo  
Rusciolelli. – Viçosa, MG, 2018.

xii, 70f : il. ; 29 cm.

Orientador: Nilda de Fátima Ferreira Soares.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Alimentos - Embalagens. 2. Acetato de celulose.  
3. Agentes antiinfecciosos. 4. Ácido sórbico. 5. Difusão.  
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Tecnologia  
de Alimentos. Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Tecnologia de Alimentos. II. Título.

CDD 22 ed. 664.09

LUCIANO BERTOLLO RUSCIOLELLI

**DIFUSÃO DE ÁCIDO SÓRBICO INCORPORADO EM FILME DE  
ACETATO DE CELULOSE PLASTIFICADO COM TRIETIL CITRATO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA. 16 de outubro de 2018.



Allan Robledo Fialho e Moraes



Eber Antonio Alves Medeiros



Ana Clarissa dos Santos Pires  
(Coorientadora)



José Ivo Ribeiro Júnior  
(Coorientador)



Nilda de Fátima Ferreira Soares  
(Orientadora)

***Dedico esse trabalho aos meus pais,  
pois me deram asas e raízes.***

## **AGRADECIMENTOS**

*À minha família, pelo apoio, amor e confiança. Em especial aos meus pais Wilde José e Márcia e à minha irmã Veronica. Vocês são a base disso tudo, moldaram meu caráter e terão minha eterna gratidão.*

*À minha esposa Milene, por todo amor, cumplicidade, paciência, suporte imensurável e por estar sempre presente.*

*Ao meu irmão Danilo, por ser um exemplo de profissional que sempre busco seguir.*

*À Professora Orientadora Nilda, pela orientação, confiança e por toda ajuda na minha formação de doutor.*

*À Professora Coorientadora Ana Clarissa, pelas opiniões, conselhos e total suporte ao longo do desenvolvimento do trabalho.*

*Ao Professor Coorientador José Ivo, pelas opiniões, conselhos e por ser fundamental na minha carreira acadêmica desde o meu mestrado.*

*Ao Eber, pelos aconselhamentos, suporte como gestor do Laboratório de Embalagens e pela amizade.*

*Aos amigos Allan e Cícero, por toda ajuda ao longo do doutorado e pela amizade que certamente ficará para o resto da vida.*

*À Universidade Federal de Viçosa, por meio do Departamento de Tecnologia de Alimentos, pela oportunidade de realização do Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos.*

*Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudo.*

*À toda equipe do Laboratório de Embalagens (LABEM) pela amizade, união e convivência.*

*Aos amigos da república e agregados, Elder Cabeça, André, Luan, Luquinha, Juninho e muitos outros. Os momentos de descontração e convivência foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.*

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

*E por fim, porém não menos importante, agradeço a Deus pela vida, pela família, pelos amigos e por mais essa conquista.*

*Muito obrigado!*

*Luciano*

## BIOGRAFIA

LUCIANO BERTOLLO RUSCIOLELLI, filho de Wilde José Mendes Rusciolelli e Márcia Gorete Bertollo, nasceu em Colatina, Espírito Santo, em 06 de dezembro de 1988.

Em agosto de 2007, iniciou o Curso de Engenharia de Alimentos na Universidade Federal do Espírito Santo, graduando-se em fevereiro de 2012.

Em março de 2012, iniciou o Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos na Universidade Federal do Espírito Santo. Entre maio de 2012 e abril de 2013 foi professor substituto do Departamento de Engenharia de Alimentos da mesma instituição. Em fevereiro de 2014 defendeu a dissertação de mestrado.

Em março de 2014, iniciou o Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos na Universidade Federal de Viçosa. Em outubro de 2016, após aprovação em concurso público, ingressou na carreira de Professor de Ensino Básico, Técnico e Tecnológico do Instituto Federal de Ciência, Educação e Tecnologia Baiano – *campus* Guanambi. Em outubro de 2018 defendeu sua tese de doutorado.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	vii
LISTA DE TABELAS .....	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT .....	xi
INTRODUÇÃO GERAL .....	1
CAPÍTULO 1: EFEITO PLASTIFICANTE E ANTIPLASTIFICANTE DO TRIETIL CITRATO INCORPORADO EM FILMES DE ACETATO DE CELULOSE .....	3
1. INTRODUÇÃO.....	5
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	8
2.1. Produção dos filmes.....	8
2.2. Espessura .....	8
2.3. Análises das propriedades mecânicas .....	8
2.4. Delineamento experimental e análise dos dados .....	8
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	9
4. CONCLUSÃO .....	15
5. REFERÊNCIA.....	16
CAPÍTULO 2: EFEITO DO TRIETIL CITRATO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, DE BARREIRA E NA CINÉTICA DE DIFUSÃO DE ÁCIDO SÓRBICO INCORPORADO EM FILMES DE ACETATO DE CELULOSE .....	19
1. INTRODUÇÃO.....	21
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	23
2.1. Produção dos filmes.....	23
2.2. Espessura .....	23
2.3. Avaliação das propriedades de barreiras dos filmes .....	23
2.4. Avaliação das propriedades mecânicas dos filmes .....	23
2.5. Formação dos grupos .....	24
2.6. Ensaios de difusão .....	24
2.7. Cálculo do coeficiente de difusão do ácido sórbico.....	25
2.8. Delineamento experimental e análise dos dados .....	26
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	29
3.1. Propriedades de barreira.....	29
3.2. Propriedades mecânicas .....	32

3.3. Agrupamento.....	37
3.4. Determinação do coeficiente de difusão do ácido sórbico .....	38
3.5. Relação propriedades de embalagem / difusão do ácido sórbico .....	40
4. CONCLUSÃO .....	42
5. REFERÊNCIAS .....	43
CAPÍTULO 3: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA, DO pH DO MEIO SIMULANTE E DA PRESENÇA DE PLASTIFICANTE NA DIFUSÃO DE ÁCIDO SÓRBICO INCORPORADO EM FILMES DE ACETATO DE CELULOSE .....	48
1. INTRODUÇÃO.....	50
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	53
2.1. Produção dos filmes.....	53
2.2. Ensaio de difusão .....	53
2.3. Cálculo do coeficiente de difusão do ácido sórbico.....	55
2.4. Delineamento experimental e análise dos dados .....	56
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	57
4. CONCLUSÃO .....	64
5. REFERÊNCIAS .....	65
CONCLUSÃO GERAL .....	70

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura química do acetato de celulose.....	5
<b>Figura 2.</b> Estrutura química do trietil citrato. ....	7
<b>Figura 3.</b> Estimativas da resistência máxima à tração (a), alongamento na ruptura (b) e módulo de elasticidade (c), em função da concentração do trietil citrato na formulação do filme de acetato de celulose até 75%. ....	10
<b>Figura 4.</b> Estimativas da permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água, (a) e (b) respectivamente, em função das concentrações de plastificante trietil citrato dos filmes de acetato de celulose até 60%.....	30
<b>Figura 5.</b> Estimativas da resistência máxima a tração (a), alongamento na ruptura (b) e módulo de elasticidade (c), respectivamente, versus as concentrações de trietil citrato nas formulações dos filmes de acetato de celulose até 60%. .	34
<b>Figura 6.</b> Formulações de filmes de acetato de celulose agrupadas.....	37
<b>Figura 7.</b> Massa fracional liberada de ácido sórbico versus a raiz quadrada do tempo de ensaio dos filmes sem plastificante (a) e com plastificante (b). Ajuste linear para obtenção da inclinação e cálculo dos Coeficientes de Difusão do filme sem plastificante (c) (● Repetição 1; ■ Repetição 2).....	38
<b>Figura 8.</b> (a) Perfil de liberação do conservante ácido sórbico incorporado nos filmes de acetato de celulose e (b) ajuste linear no trecho inicial do processo difusional para obtenção da inclinação e posterior cálculo do coeficiente de difusão dos 12 tratamentos (● Repetição 1; ■ Repetição 2).....	59

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Propriedades mecânicas de resistência máxima à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade em função das concentrações de trietil citrato, de acordo com as equações de regressão obtidas. ....9
- Tabela 2.** Estimativas das propriedades mecânicas resistência máxima à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade para as diferentes concentrações de plastificante trietil citrato (0 a 75%), empregando as equações apresentadas na Tabela 1. .... 13
- Tabela 3.** Planejamento dos 20 tratamentos de acordo com um esquema fatorial 4x5, com T (trietil citrato) e AS (ácido sórbico), respectivamente, instalado em um delineamento inteiramente casualizado. ....27
- Tabela 4.** Propriedades de barreira de permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água em função das concentrações de trietil citrato ( $P < 0,05$ ), de acordo com as equações de regressão obtidas. ....29
- Tabela 5.** Propriedades mecânicas de resistência máxima à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade em função das concentrações de trietil citrato ( $P < 0,05$ ), de acordo com as equações de regressão obtidas.....33
- Tabela 6.** Parâmetros de difusão e coeficientes de determinação para a difusão do ácido sórbico dos filmes analisados para o simulante água.....39
- Tabela 7.** Resumo dos valores das propriedades mecânicas, de barreira e dos coeficientes de difusão do ácido sórbico dos filmes representantes dos Grupos (Filme 11 sem plastificante e Filme 15 com 60% de plastificante trietil citrato).....41
- Tabela 8.** Descrição das condições dos ensaios de difusão do conservante ácido sórbico incorporado em filmes de acetato de celulose.....54
- Tabela 9.** Descrição das condições dos ensaios de difusão do conservante ácido sórbico incorporado em filmes de acetato de celulose, coeficiente de difusão  $D$  obtido pelo emprego da Equação 3 e o coeficiente de determinação.....60
- Tabela 10.** Teste de comparação de médias (Tukey) dos coeficientes de difusão para cada fator (temperatura, pH do simulante e presença de plastificante) de forma independente.....61

## RESUMO

RUSCIOLELLI, Luciano Bertollo, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2018. **Difusão de ácido sórbico incorporado em filme de acetato de celulose plastificado com trietil citrato.** Orientadora: Nilda de Fátima Ferreira Soares. Coorientadores: Ana Clarissa dos Santos Pires e José Ivo Ribeiro Júnior.

Os avanços no setor de embalagens de alimentos têm relacionado a tecnologia de embalagens ativas e o emprego de materiais alternativos buscando a redução de impactos ambientais. Dentre as embalagens ativas, tem-se aquelas com propriedades antimicrobianas, que consistem na tecnologia que incorpora conservantes no material que acondiciona o alimento, com a finalidade de inibir o desenvolvimento microbiano por meio da difusão desses compostos ativos, proporcionando a manutenção da vida útil do produto. Paralelamente, a preocupação com a produção de embalagens com as questões ambientais tem impulsionado a busca por materiais ambientalmente sustentáveis, como os polímeros biodegradáveis e provenientes de fontes de ciclos curtos de renovação. A produção de filmes plásticos à base de derivados de celulose tem se destacado, uma vez que são obtidas a partir do polímero natural mais abundante no ambiente. Objetivou-se com este trabalho produzir um filme ativo de acetato de celulose incorporado com ácido sórbico e estudar a difusão desse conservante em diferentes situações. Para isso, o trabalho foi dividido em três partes. Na primeira parte, verificou-se o efeito nas propriedades mecânicas dos filmes de acetato de celulose causado pelo emprego de diferentes concentrações de plastificante trietil citrato. Observou-se que o plastificante trietil citrato afetou as propriedades mecânicas do filme, sendo observados os efeitos antiplastificante e plastificante, quando empregado em baixas e altas concentrações, respectivamente. Na segunda parte, filmes de acetato de celulose incorporados com diferentes combinações de conservante ácido sórbico e plastificante trietil citrato foram produzidos e verificou-se o efeito desses aditivos nas propriedades mecânicas e de barreira dos filmes. Além disso, filmes com propriedades semelhantes foram agrupados e submetidos à ensaios de difusão. Observou-se que as concentrações do conservante ácido sórbico empregadas nas formulações não afetaram as propriedades mecânicas e de barreira ao oxigênio e ao vapor de água dos filmes de acetato de celulose, enquanto que as concentrações do plastificante trietil citrato afetaram. De modo geral,

os filmes formulados com as maiores concentrações desse aditivo apresentaram como características, menor resistência, maior flexibilidade e permeabilidade. Por outro lado, os filmes formulados com as menores concentrações de trietil citrato apresentaram como características, maior resistência, menor flexibilidade e permeabilidade. A difusão do ácido sórbico incorporado nos filmes de acetato de celulose foi maior no filme que continha maior teor de trietil citrato. Na terceira parte, filmes de acetato de celulose incorporados com ácido sórbico foram produzidos e verificou-se a influência da temperatura de armazenamento, pH dos meios simulantes (ácido e não ácido) e diferentes teores de plastificantes trietil citrato na difusão desse conservante. Observou-se que a temperatura, o pH do simulante e teor de plastificante afetaram na cinética de difusão do ácido sórbico dos filmes. Os coeficientes de difusão foram calculados empregando o modelo matemático baseado na segunda Lei de Fick, sendo obtidos na faixa de  $5,42 \times 10^{-11}$  a  $1,14 \times 10^{-9}$   $\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ . Os tratamentos que apresentaram filmes de acetato de celulose com maior difusão do conservante ácido sórbico foram aqueles com maior temperatura (38 °C), menor pH do meio simulante (2,8) e maior teor de plastificante (60%). Portanto, o uso de diferentes concentrações de plastificante juntamente com a manipulação de fatores envolvidos no sistema dos processos difusionais, como temperatura e pH do meio simulante, mostraram-se úteis para ajustar a taxa de difusão requerida de compostos antimicrobianos durante o desenvolvimento de embalagens ativas.

## ABSTRACT

RUSCIOLELLI, Luciano Bertollo, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October, 2018. **Sorbic acid diffusion incorporated in triethyl citrate plasticized cellulose acetate film.** Advisor: Nilda de Fátima Ferreira Soares. Co-Advisors: Ana Clarissa dos Santos Pires and José Ivo Ribeiro Júnior.

Advances in the food packaging industry have been related to active packaging technology and the use of alternative materials to reduce environmental impacts. Among the active packaging, there are those with antimicrobial properties, consisting of technology that incorporates preservatives in the food packaging material, in order to inhibit microbial development through the diffusion of active compounds, providing maintenance of the shelf life of the food product. At the same time, the concern with packaging production with environmental issues has driven the search for environmentally sustainable materials, such as biodegradable polymers from sources of short renewal cycles. The production of cellulose-based plastic films has been outstanding since they are obtained from the most abundant natural polymer in the environment. The objective of this work was to produce an active cellulose acetate film incorporated with sorbic acid and to study the diffusion of this preservative in different situations. For this, the work was divided into three parts. In the first part, the effect on the mechanical properties of cellulose acetate films caused by the use of different concentrations of triethyl citrate plasticizer was verified. It was observed that the triethyl citrate plasticizer affected the mechanical properties of the film, being observed the antiplastifying and plasticizing effects, when used at low and high concentrations, respectively. In the second part, cellulose acetate films incorporated with different combinations of sorbic acid preservative and triethyl citrate plasticizer were produced and the effect of these additives on the mechanical and barrier properties of the films was verified. In addition, films with similar properties were grouped and submitted to diffusion tests. It was observed that the concentrations of sorbic acid preservative employed in the formulations did not affect the mechanical and barrier properties of oxygen and water vapor of the cellulose acetate films, while the concentrations of the triethyl citrate plasticizer affected. In general, the films formulated with the highest concentrations of this additive presented as characteristics, lower strength, greater flexibility and permeability. On the other hand, films formulated with the lowest concentrations of triethyl citrate presented as characteristics, higher strength, lower

flexibility and permeability. The diffusion of sorbic acid incorporated in the cellulose acetate films was higher in the film containing higher triethyl citrate content. In the third part, cellulose acetate films incorporated with sorbic acid were produced and it was verified the influence of storage temperature, pH of the simulant media (acid and non-acid) and different contents of triethyl citrate plasticizers in the diffusion of this preservative. It was observed that the temperature, the simulant pH and plasticizer content affected the sorbic acid diffusion kinetics of the films. The diffusion coefficients were calculated using the mathematical model based on Fick's second law, being obtained in the range of  $5.42 \times 10^{-11}$  to  $1.14 \times 10^{-9}$   $\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ . The treatments that presented cellulose acetate films with higher diffusion of sorbic acid preservative were those with higher temperature (38 °C), lower simulant pH (2.8) and higher plasticizer content (60%). Therefore, the use of different plasticizer concentrations together with the manipulation of factors involved in the diffusional process system, such as temperature and pH of the simulant, proved to be useful for adjusting the required diffusion rate of antimicrobial compounds during active packaging development.

## INTRODUÇÃO GERAL

As embalagens ativas com propriedades antimicrobianas atuam especificamente frente à busca pela redução dos aditivos químicos nas formulações dos alimentos, empregando uma tecnologia que incorpora esses compostos ativos no material que compõe a embalagem que acondiciona o alimento. A finalidade é inibir ou retardar o desenvolvimento microbiano por meio da difusão controlada dos compostos ativos da embalagem para o alimento e, dessa forma, proporcionar a conservação e, conseqüentemente, promover a manutenção da vida útil e da segurança do produto. Como vantagens sobre os métodos tradicionais de adição direta de aditivos nos alimentos, tem-se a liberação dos compostos em quantidades menores para os alimentos, com ação principalmente sobre a superfície do produto, local onde o controle microbiológico é mais necessário. Dessa forma, o produto contém, no início e em boa parte da sua vida útil, quantidade reduzida de conservante químico.

Dentre os vários compostos ativos que podem ser utilizados nas embalagens com propriedades antimicrobianas, têm-se os tradicionais conservantes químicos. São amplamente empregados na indústria de alimentos e, dentre os mais utilizados, têm-se o ácido sórbico e seus sais de sódio, cálcio e potássio. São normalmente utilizados para inibir a multiplicação de fungos filamentosos e leveduras, sendo também eficientes contra uma ampla gama de bactérias.

A efetividade de uma embalagem ativa com propriedades antimicrobianas é obtida quando possui, além das funções básicas de embalagem, a taxa de liberação requerida do composto ativo empregado, de modo que a quantidade liberada não ultrapasse a concentração máxima permitida no alimento e, por outro lado, seja suficiente para estar acima da concentração mínima necessária para inibir ou retardar a multiplicação microbiana. Assim, a taxa de liberação, dada pelo coeficiente de difusão do composto ativo empregado, é importante para o desenvolvimento desse tipo de embalagem. Para a determinação dessa taxa, faz-se necessário a realização de estudos de cinética de difusão. Diferentes taxas de liberação podem ser obtidas por meio da manipulação das variáveis estruturais, de processo e de propriedades da embalagem, assim como variáveis inerentes do próprio alimento e das condições do qual se encontra. Quando todas essas variáveis são controladas de modo que permita

a obtenção da difusão requerida, diz-se que a embalagem possui difusão controlada do composto ativo incorporado.

Os estudos de difusão são geralmente conduzidos por meio da imersão ou do contato da embalagem contendo o composto ativo em simulantes ou alguma matriz alimentícia, sendo realizada a quantificação do composto ativo difundido ao longo do tempo. Em seguida, o coeficiente de difusão pode ser obtido por meio de modelagem matemática.

A tecnologia de embalagens ativas e estudos relacionados à difusão de compostos vêm sendo realizados em filmes flexíveis. A produção desses filmes a base de derivados de celulose tem se destacado, uma vez que são obtidas a partir do polímero natural mais abundante no ambiente. Dentre os derivados da celulose, tem-se o acetato de celulose, tido como um dos mais importantes. Assim, apesar de ainda apresentar algumas limitações no que diz respeito as propriedades mecânicas e de barreira, é possível produzir filmes de acetato de celulose flexíveis, transparentes e biodegradáveis, caracterizando uma boa alternativa para reduzir a quantidade de resíduos plásticos e, conseqüentemente, contribuir com as questões ambientais.

O principal objetivo deste trabalho foi estudar a difusão do conservante químico ácido sórbico incorporado em filmes de acetato de celulose sob diferentes temperaturas, presença de plastificante nas formulações dos filmes e pH dos meios simulantes. No primeiro capítulo, verificou-se os efeitos da incorporação de concentrações de plastificante trietil citrato nas propriedades mecânicas de formulações de filmes de acetato de celulose. No segundo capítulo, o efeito da adição do plastificante trietil citrato e do conservante ácido sórbico são verificadas nas propriedades mecânicas e de barreira dos filmes de acetato de celulose. Além disso, por meio de procedimento estatístico multivariado, os filmes com características semelhantes foram agrupados e representantes desses grupos foram submetidos a ensaios de difusão do ácido sórbico. A características mecânicas e de barreira foram correlacionadas com a difusão do composto ativo. Finalmente no terceiro capítulo, realizou-se o estudo da difusão do ácido sórbico incorporado nos filmes de acetato de celulose. Ensaios de difusão foram conduzidos em diferentes temperaturas, simulantes ácido e não ácido e com filmes contendo diferentes teores de plastificante trietil citrato, com a proposta de verificar os efeitos dessas variáveis na difusão do ácido sórbico.

## **CAPÍTULO 1: EFEITO PLASTIFICANTE E ANTIPLASTIFICANTE DO TRIETIL CITRATO INCORPORADO EM FILMES DE ACETATO DE CELULOSE**

### **RESUMO**

Neste trabalho foram estudados os efeitos plastificante e antiplastificante do trietil citrato sobre as propriedades mecânicas de filmes de acetato de celulose. Os filmes foram produzidos por *casting* por meio da solubilização de acetato de celulose em acetona na proporção de 1:10 (m/v), incorporando diferentes concentrações de trietil citrato 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60 e 75% (m/m). De acordo com as análises de regressão, verificou-se efeito das concentrações de trietil citrato nas propriedades mecânicas: resistência máxima à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade dos filmes de acetato de celulose. A partir das equações obtidas, observou-se que o trietil citrato apresentou efeito antiplastificante quando empregado em concentrações de até 30% e, nas concentrações acima deste valor e de até 75%, observou-se o efeito de plastificação esperado.

Palavras-chave: Plastificante; Filmes Flexíveis; Propriedades Mecânicas; Acetato de Celulose.

## **CHAPTER 1: PLASTIFYING AND ANTIPLASTIZING EFFECT OF TRIETHYL CITRATE INCORPORATED IN CELLULOSE ACETATE FILMS**

### **ABSTRACT**

In this work, the plasticizing and antiplasticizing effects of triethyl citrate on the mechanical properties of cellulose acetate films were studied. The films were produced by casting by solubilizing cellulose acetate in acetone 1:10 (m / v), incorporating different concentrations of triethyl citrate 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60 and 75. % (m / m). According to the regression analyzes, the effect of triethyl citrate on the mechanical substances was verified: maximum tensile strength, elongation at rupture and modulus of elasticity of cellulose acetate films. From the obtained equations, it was observed that triethyl citrate had antiplastifying effect when used in concentrations until 30% and, in concentrations above this value and until 75%, the expected plasticization effect was observed.

Keywords: Plasticizer; Flexible films; Mechanical properties; Cellulose acetate.

## 1. INTRODUÇÃO

Os plásticos mais utilizados na indústria de embalagens são derivados de produtos petroquímicos, como o poli(etileno tereftalato) (PET), poli(vinilcloro) (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e poliamidas (MAHALIK e NAMBIAR, 2010). Embora estes polímeros sintéticos possam ser utilizados para desenvolver embalagens ativas, a tendência atual está direcionada para a utilização de polímeros naturais e biodegradáveis devido a preocupações relacionadas às agressões ao meio ambiente e sustentabilidade (LÓPEZ et al., 2013).

Nesse cenário, tem-se a celulose como um polímero natural e abundante na natureza que pode ser empregado na produção de filmes plásticos (RODRÍGUEZ et al., 2012). Os derivados da celulose incluem os éteres de celulose como metilcelulose, carboximetil celulose, hidroxipropil celulose, hidroxipropil metilcelulose, e os ésteres de celulose como o acetato de celulose, propionato acetato de celulose e butirato acetato de celulose (ALMEIDA, 2010). A conversão em ésteres é uma alternativa para aumentar a processabilidade da celulose, sendo esta insolúvel na maioria dos solventes (RODRÍGUEZ et al., 2012). Dentre os ésteres de celulose, o acetato de celulose é tido como um dos mais importantes, sendo formado pela substituição dos grupamentos hidroxilas das cadeias da celulose pelos grupos acetato (RUDAZ e BUDTOVA, 2013), como pode ser observado na Figura 1.

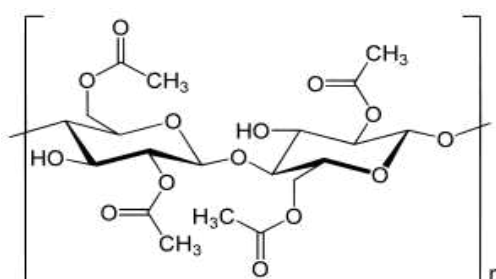


Figura 1. Estrutura química do acetato de celulose.

Fonte: adaptado de Cerqueira et al. (2010).

A produção do acetato de celulose é realizada por meio da reação entre a polpa da madeira, ácido acético, anidrido acético e ácido sulfúrico como catalizador, dando origem a um polímero neutro, não tóxico e inodoro, permeável ao vapor de água e solúvel em acetona (CERQUEIRA et al., 2010).

O acetato de celulose vem sendo aplicado em produtos como filtros de cigarro e cápsulas para indústria farmacêutica e, além disso, vem apresentando potencial aplicação no setor de embalagens, apesar de ainda apresentar algumas limitações como a baixa capacidade de soldagem, fracas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água (RUDAZ e BUDTOVA, 2013). Apesar destas limitações, é possível produzir filmes de acetato de celulose flexíveis, transparentes e biodegradáveis, caracterizando uma boa alternativa para reduzir a quantidade de materiais plásticos e, conseqüentemente, amenizar as preocupações ambientais (CERQUEIRA et al., 2010). Filmes de acetato de celulose mostram-se como uma tendência de sustentabilidade e vêm sendo desenvolvidos por diversos pesquisadores (DIAS et al., 2018; DANNENBERG et al., 2017; POLA et al., 2016; GOUVÊA et al., 2015; QUINTANA et al., 2013; CERQUEIRA et al., 2010)

Uma alternativa para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes de acetato de celulose e, conseqüentemente, suas limitações técnicas, é o emprego de aditivos como os plastificantes. Estes são aditivos empregados em materiais poliméricos, com o objetivo de melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade dos polímeros (SILVA et al., 2011; RAHMAN e BRAZEL, 2004; RABELLO, 2000). Assim, a adição de plastificante às formulações é uma estratégia para alterar as propriedades dos filmes de acetato de celulose. Estes aditivos proporcionam menor rigidez e maior flexibilidade aos filmes, podendo ampliar as aplicações, reduzindo as limitações (AZADIMANESH e MOHAMMADI, 2015; RABEK et al., 2014; QUINTANA et al., 2013). O conselho da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define plastificante como uma substância ou material incorporado em um material (geralmente um plástico ou elastômero) para aumentar a sua flexibilidade, trabalhabilidade ou distensibilidade. Além disso, um plastificante pode diminuir a viscosidade do fundido, reduzir a temperatura de transição de segunda ordem (temperatura de transição vítrea,  $T_g$ ), ou reduzir a resistência mecânica e o módulo de elasticidade do produto (SILVA et al., 2011; RAHMAN e BRAZEL, 2004).

No entanto, quando empregados em baixas concentrações, os plastificantes podem causar um efeito contrário, denominado antiplastificante, isto é, provocam a redução da flexibilidade e o aumento da resistência e da elasticidade, de forma que a interação com a matriz polimérica não proporciona a mobilidade molecular desejável

e consequente alterações nas propriedades mecânicas (SHIMAZU et al., 2007). Assim, a concentração limite que divide os efeitos antiplastificante e plastificante é peculiar para cada sistema polímero-plastificante, sendo o tipo e a concentração do solvente e plastificante determinante para alcançar o efeito desejado (MORARU et al., 2002).

Dentre os plastificantes, tem-se a molécula de trietil citrato, um éster do ácido cítrico que, assim como a matriz polimérica de acetato de celulose, também é derivada de um composto natural e biodegradável sendo, portanto, uma substância ambientalmente sustentável (RABEK et al., 2014; PARK et al., 2004). A estrutura química da molécula do plastificante trietil citrato está apresentada na Figura 2.

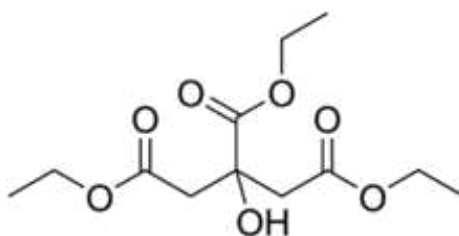


Figura 2. Estrutura química do trietil citrato.

(Fonte: adaptado de Fernandes, 2013 e Wojciechowska, 2012).

Diante do exposto, objetivou-se com esse trabalho, verificar o efeito das concentrações do plastificante trietil citrato nas propriedades mecânicas de filmes de acetato de celulose. Em seguida, verificar as concentrações de trietil citrato que proporcionam efeitos plastificante e antiplastificante nos filmes de acetato de celulose.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. Produção dos filmes**

Os filmes foram preparados pelo método *casting*, descrito por Soares e Hotchkiss (1998), em que as soluções filmogênicas foram produzidas por meio da solubilização do acetato de celulose (Rhodia) em acetona P. A. (Vetec®) durante 24 h, na proporção 1:10 (m/v). O plastificante trietil citrato (Sigma-Aldrich) foi adicionado às formulações no momento da solubilização do acetato de celulose em acetona P. A., nas concentrações 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60 e 75% (m/m), totalizando 8 tratamentos.

### **2.2. Espessura**

A espessura ( $\mu\text{m}$ ) dos filmes foi determinada utilizando-se micrômetro digital. A espessura final foi a média aritmética de 10 medidas aleatórias sobre a área do filme.

### **2.3. Análises das propriedades mecânicas**

As propriedades mecânicas, resistência à tração (R, em MPa), módulo de elasticidade (E, em MPa) e alongamento na ruptura (A, em mm) dos filmes foram avaliadas com o emprego do Aparelho Universal de Testes Mecânicos Instron (INSTRON Corporation, Norwood, MA, USA), modelo 3367 equipado com célula de carga de 1 kN, seguindo a norma ASTM D882-12 (ASTM, 2012). Antes de serem submetidos aos ensaios, os corpos de prova foram condicionados em câmara de climatização a  $23 \pm 2$  °C e  $50 \pm 10\%$  de umidade relativa, por aproximadamente 40 horas. Os ensaios foram realizados com pelo menos cinco corpos de prova (quintuplicata) de cada tratamento com as dimensões de 17,5 cm de comprimento x 2,5 cm de largura. Foi utilizada velocidade de separação das garras de  $12,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  e distância inicial das garras de 12,5 cm.

### **2.4. Delineamento experimental e análise dos dados**

O experimento foi instalado em um delineamento inteiramente casualizado, com três repetições. Os resultados obtidos foram submetidos à análise de regressão polinomial até no máximo o terceiro grau (5% de probabilidade). As equações de regressão obtidas foram empregadas para estimar as médias das propriedades mecânicas e verificar o efeito plastificante e antiplastificante das concentrações de trietil citrato, dentro do intervalo estudado.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

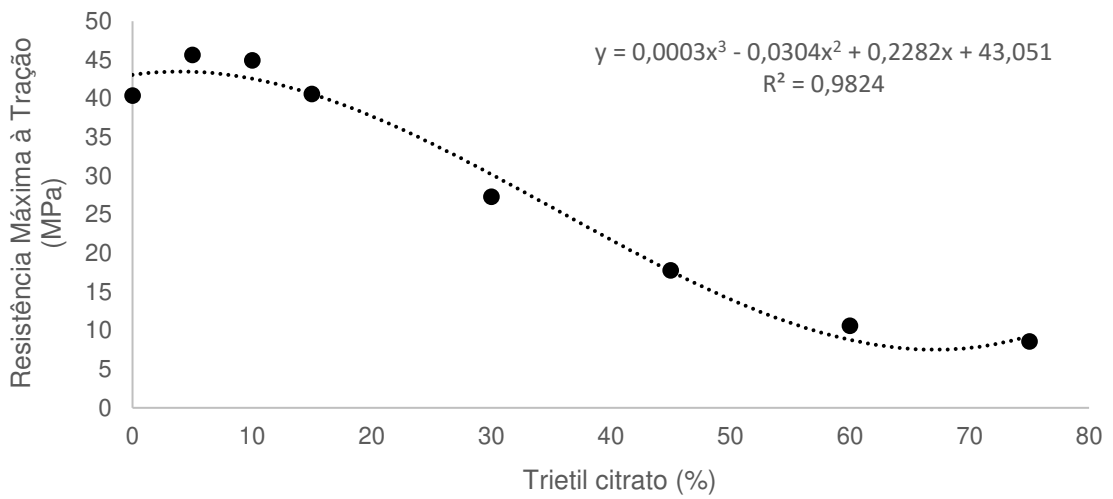
As propriedades mecânicas de resistência máxima à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade foram afetadas ( $P < 0,05$ ) pelas concentrações do plastificante trietil citrato empregadas nas formulações dos filmes de acetato de celulose. Na Tabela 1 estão apresentadas as equações ajustadas, os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e a significância da falta de ajuste, obtidos pela análise de regressão. Na Figura 3, estão apresentados os gráficos obtidos com as equações ajustadas.

Tabela 1. Propriedades mecânicas de resistência máxima à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade em função das concentrações de trietil citrato, de acordo com as equações de regressão obtidas.

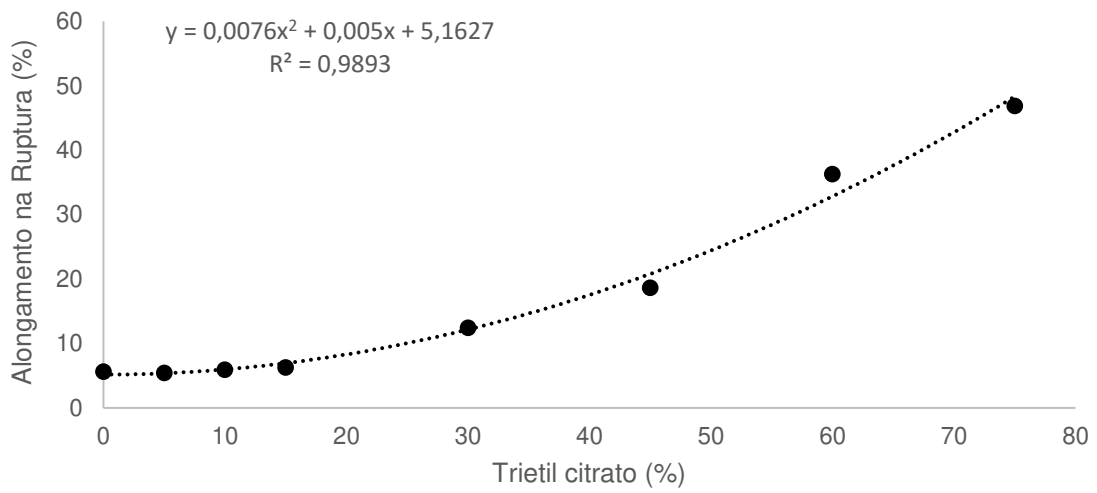
Variável	Equação	$R^2$	$F_{ajuste}$
R (MPa)	$43,0510 + 0,2282t - 0,0304*t^2 + 0,0003*t^3$	0,98	0,000
A (%)	$5,168 + 0,0044t + 0,00761*t^2$	0,98	0,070
E (MPa)	$1573 + 43,2*t - 1,996*t^2 + 0,01603*t^3$	0,93	0,172

\* Significativo pelo teste t de *Student* ( $P < 0,05$ );

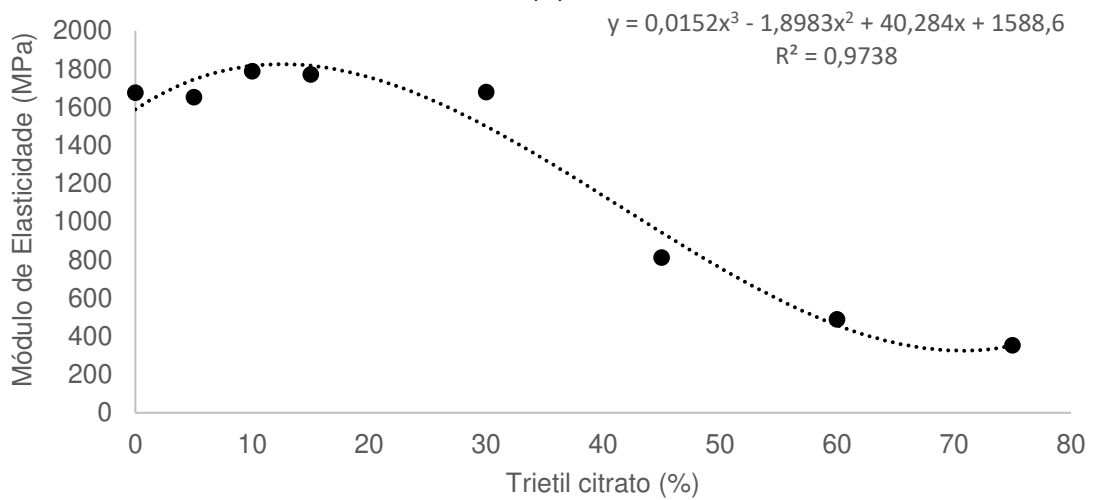
R = Resistência Máxima à Tração; A = Alongamento na Ruptura; E = Módulo de Elasticidade; t = concentração do plastificante trietil citrato na formulação do filme de acetato de celulose (0 a 75%);  $R^2$  = coeficiente de determinação;  $F_{ajuste}$  = falta de ajuste.



(a)



(b)



(c)

Figura 3. Estimativas da resistência máxima à tração (a), alongamento na ruptura (b) e módulo de elasticidade (c), em função da concentração do trietil citrato na formulação do filme de acetato de celulose até 75%.

As propriedades mecânicas dos filmes poliméricos destinados ao acondicionamento de alimentos são importantes devido aos requisitos e/ou exigências que devem ser atendidos nas suas aplicações. Valores de propriedades mecânicas, tais como resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento, podem ser alterados devido à incorporação de aditivos (SOTHORNVIT e PITAK, 2007; CANTO e PESSAN, 2003).

De acordo com os resultados (Tabela 1), foi possível observar que as concentrações do plastificante trietil citrato empregadas nas formulações dos filmes de acetato de celulose apresentaram relação cúbica com a resistência máxima à tração e com o módulo de elasticidade, e relação quadrática com o alongamento na ruptura. O efeito plastificante consiste em alterar as propriedades mecânicas dos filmes, aumentando a resistência máxima à tração e o módulo de elasticidade e reduzindo o alongamento (AZADIMANESH e MOHAMMADI, 2015; RABEK et al., 2014; QUINTANA et al., 2013).

Nos gráficos da resistência máxima à tração e do módulo de elasticidade, apresentados na Figuras 3(a) e 3(c), respectivamente, o modelo cúbico foi apropriado pelo fato de que baixas concentrações do plastificante trietil citrato proporcionaram aumento das médias destas respostas, em seguida, ao aumentar a concentração do plastificante trietil citrato, observou-se que as suas médias reduziram até um patamar de estabilidade, isto é, pouca variação. Em relação ao alongamento, apresentado na Figura 3(b), o modelo quadrático foi o mais apropriado pelo fato de que as baixas concentrações de trietil citrato não proporcionaram alterações no alongamento, enquanto maiores concentrações proporcionaram o aumento desta resposta.

O comportamento contrário proporcionado pelas baixas concentrações do plastificante trietil citrato nas respostas, conforme apresentado nos gráficos da Figura 3, é denominado efeito antiplastificante (SHIMAZU et al., 2007). Ocorre quando o plastificante é empregado em baixas concentrações de modo que as interações ligação de hidrogênio e forças de van der Waals permanecem fortes suficiente entre as cadeias de carbono da matriz polimérica e não aumenta a mobilidade molecular, reduzindo a flexibilidade e proporcionando, portanto, o efeito contrário nas propriedades mecânicas dos filmes, isto é, aumento da resistência máxima à tração e do módulo de elasticidade e redução do alongamento na ruptura (WOJCIECHOWSKA, 2012; SHIMAZU et al., 2007).

Uma explicação para o efeito da antiplastificante proporcionado por baixas concentrações de plastificantes é o aumento da cristalinidade do sistema polimérico, resultando em um aumento da resistência à tração (ZHANG e HAN, 2010)

Em concentrações maiores, observou-se que a quantidade de plastificante trietil citrato foi suficiente para enfraquecer as interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas, resultando em filmes de acetato de celulose menos rígidos e mais extensíveis e flexíveis (AZADIMANESH e MOHAMMADI, 2015; RABEK et al., 2014; MEKONNEN et al., 2013; QUINTANA et al., 2013).

Alterações nas propriedades mecânicas de filmes formulados com plastificantes podem ser observadas em vários estudos da comunidade científica (AZADIMANESH e MOHAMMADI, 2015; MEKONNEN et al., 2013; QUINTANA et al., 2013; GUTIÉRREZ et al. 2012; SOTHORNVIT e PITAK, 2007). Filmes de triacetato de celulose produzidos por Azadimanesh e Mohammadi (2015), apresentaram menores resistência e módulo de elasticidade e maior alongamento quando adicionados de 25% de trietil citrato, em um estudo onde os autores verificaram os efeitos da adição de plastificantes nas propriedades mecânica dos filmes. No estudo realizado por Quintana et al. (2013) com filmes de acetato de celulose com plastificantes biodegradáveis, observaram que aqueles com trietil citrato na formulação apresentaram menores tensão na ruptura e módulo de elasticidade quando comparado ao filme de acetato de celulose sem plastificante. Rabek et al. (2014) produziram filmes de ftalato de acetato de celulose com plurônico F-127 e avaliaram as propriedades mecânicas ao adicionar o plastificante trietil citrato em diferentes concentrações. Os autores observaram que a adição do plastificante proporcionou maior alongamento na ruptura e menor módulo de elasticidade dos filmes produzidos.

Wojciechowska (2012) desenvolveu filmes de híbridos orgânicos-inorgânicos de butirato de acetato de celulose incorporado com diferentes tipos e concentrações de plastificantes. Observou que os plastificantes acetil trietil citrato, tributil citrato, dietil ftalato, dibutil ftalato e dioctil ftalato causaram efeito antiplastificante quando incorporados na concentração de 30%, aumentando a resistência à tração dos filmes, quando comparado às formulações com incorporação de 25% dos mesmos plastificantes. Shimazu et al. (2007) observaram que os plastificantes sorbitol e glicerol exerceram efeitos antiplastificante quando empregados em baixas concentrações nas formulações de filmes de amido de mandioca. De acordo com os autores, o efeito

antiplastificante foi demonstrado pelo decréscimo da flexibilidade dos filmes ao empregar baixas concentrações dos plastificantes.

Portanto, neste trabalho foi possível observar tanto o efeito plastificante quanto o antiplastificante do trietil citrato adicionado nas formulações de filmes de acetato de celulose. A concentração de plastificante trietil citrato empregada na formulação foi determinante para a manifestação dos efeitos antiplastificante ou plastificante. De acordo com as equações obtidas e apresentadas na Tabela 1, foi possível estimar os valores das propriedades mecânicas para as diferentes concentrações do plastificante trietil citrato, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Estimativas das propriedades mecânicas resistência máxima à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade para as diferentes concentrações de plastificante trietil citrato (0 a 75%), empregando as equações apresentadas na Tabela 1.

<b>Concentração de trietil citrato (%)</b>	<b>Propriedades Mecânicas</b>		
	<b>Resistência Máxima à Tração (MPa)</b>	<b>Alongamento na Ruptura (%)</b>	<b>Módulo de Elasticidade (MPa)</b>
<b>0</b>	43,1	5,2	1573,0
<b>5</b>	43,5	5,4	1741,1
<b>10</b>	42,6	6,0	1821,4
<b>15</b>	40,6	6,9	1826,0
<b>20</b>	37,9	8,3	1766,8
<b>25</b>	34,4	10,0	1656,0
<b>30</b>	30,6	12,2	1505,4
<b>35</b>	26,7	14,6	1327,2
<b>40</b>	22,7	17,5	1133,3
<b>45</b>	19,1	20,8	935,8
<b>50</b>	16,0	24,4	746,8
<b>55</b>	13,6	28,4	578,1
<b>60</b>	12,1	32,8	441,9
<b>65</b>	11,8	37,6	350,1
<b>70</b>	13,0	42,8	314,9
<b>75</b>	15,7	48,3	348,2

Com base na Tabela 2 e no fato de que o efeito plastificante consiste na redução da resistência máxima à tração e do módulo de elasticidade e no aumento do alongamento na ruptura, foi possível observar que o efeito plastificante iniciou a partir da concentração de 15% de trietil citrato na formulação dos filmes de acetato de celulose, sendo total, isto é, o efeito nas três variáveis-resposta, a partir da concentração de 30%. O efeito plastificante nas três variáveis-resposta foi observado até a concentração de 65% de plastificante trietil citrato. O efeito antiplastificante, por sua vez, foi observado até a concentração de 15% de trietil citrato nas formulações dos filmes de acetato de celulose. Wojciechowska (2012) observou que o trietil citrato apresentou efeito plastificante, isto é, proporcionou redução da resistência à tração e aumento do alongamento na ruptura, quando incorporado em concentrações acima de 25% na formulação de filmes de híbridos orgânicos-inorgânicos de butirato de acetato de celulose. O estudo das concentrações de aditivos plastificantes e o efeito nas propriedades mecânicas de filmes mostrou-se como uma etapa importante no desenvolvimento de filmes flexíveis.

#### **4. CONCLUSÃO**

A concentração de trietil citrato incorporado na formulação dos filmes de acetato de celulose mostraram-se um fator importante na determinação do efeito plastificante ou antiplastificante do trietil citrato. Em baixas concentrações de trietil citrato, até 30%, foi observado o efeito antiplastificante nas propriedades mecânicas dos filmes de acetato de celulose. A partir da concentração de 30% de trietil citrato, observou-se o efeito plastificante desse aditivo, proporcionando a plastificação esperada.

## 5. REFERÊNCIA

ALMEIDA, G. W. R. **Desenvolvimento e caracterização de filme nanocompósito de base celulósica e sua avaliação como embalagem ativa antimicrobiana**. 2010, 97p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos – Universidade Federal de Viçosa.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Tensile Properties Thin Plastic Sheeting**, D882-12. Philadelphia: ASTM, p. 11, 2012.

AZADIMANESH, F; MOHAMMADI, N. A plasticizer index to universally correlate the normalized work of fracture and elastic modulus of plasticized cellulose triacetates. **Carbohydrate Polymers**, v. 130, p. 316-324, 2015.

CANTO, L. B.; PESSAN, L. A. Resistência à tração, flexão e compressão. In: **Técnicas de caracterização de polímeros**. Eds.: CANEVAROLO Jr, S. V. São Paulo: Artliber, 2003.

CERQUEIRA, D. A.; RODRIGUES FILHO, G.; CARVALHO, R. A.; VALENTE, A. J. M. Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por <sup>1</sup>H-RMN. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 85-91, 2010.

DANNENBERG, G. S.; FUNCK, G. D.; CRUXEN, C. E. S.; MARQUES, J. L.; SILVA, W. P.; FIORENTINI, A. M. Essential oil from pink pepper as an antimicrobial component in cellulose acetate film: Potential for application as active packaging for sliced cheese. **LWT – Food Science and Technology**, v. 81, p. 314-318, 2017.

DIAS, M. V.; SOUSA, M. M.; LARA, B. R. B.; AZEVEDO, V. M.; SOARES, N. F. F.; BORGES, S. V.; QUEIROZ, F. Thermal and morphological properties and kinetics of diffusion of antimicrobial films on food and a simulant. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, p. 15-22, 2018.

FERNANDES, J. I S. **Efeito da adição de plastificantes na libertação controlada de nãproxeno de partículas de etilcelulose**. 2013, 78p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

GOUVEA, D. M.; MENDONÇA, R. C. S.; SOTO, M. L.; CRUZ, R. C. Acetate cellulose film with bacteriophages for potential antimicrobial use in food packaging. **LWT - Food Science and Technology**, v. 63, p. 85-91, 2015.

GUTIÉRREZ, M. C.; DE PAOLI, M. A.; FELISBERTI, M. I. Biocomposites based on cellulose acetate and short curauá fibers: Effect of plasticizers and chemical treatments of the fibers. **Composites: Part A**, v. 43, p. 1338-1346, 2012.

LÓPEZ, O. V.; GIANNUZZI, L.; ZARITZKY, N. E.; GARCÍA, M. A. Potassium sorbate controlled release from corn starch films. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, p. 1583-1591, 2013.

MAHALIK, N. P.; NAMBIAR, A. N. Trends in food packaging and manufacturing systems and technology. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, p. 117-128, 2010.

MEKONNEN, T.; MUSSONE, P.; KHALILB, H.; BRESSLER, D. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 13379-13398, 2013.

MORARU, C. I.; LEE, T. C.; KARWE, M. V.; KOKINI, J. L. Plasticizing and antiplasticizing effects of water and polyols on a meat-starch extruded matrix. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 9, p. 3396-3401, 2002.

PARK, H. M.; MISRA, M.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, A. K. "Green" nanocomposites from cellulose acetate bioplastic and clay: effect of eco-friendly triethyl citrate plasticizer. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 6, p. 2281-2288, 2004.

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

QUINTANA, R.; PERSENAIRE, O.; LEMMOUCHI, Y.; SAMPSON, J.; MARTIN, S.; BONNAUD, L.; DUBOIS, P. Enhancement of cellulose acetate degradation under accelerated weathering by plasticization with eco-friendly plasticizers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 1556-1562, 2013.

RABEK, C. L.; STELLE, R. V.; DZIUBLAB, T. D.; PULEO, D. A. The effect of plasticizers on the erosion and mechanical properties of polymeric films. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 28, n. 5, p. 779-789, 2014.

RABELLO, M. S. **Aditivacão de Polímeros**, São Paulo: Artliber Editora, 2000.

RAHMAN, M.; BRAZEL, C. S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 12, 1223-1248, 2004.

RODRÍGUEZ, F. J.; GALOTTO, M. J.; GUARDA, A.; BRUNA, J. E. Modification of cellulose acetate films using nanofillers based on organoclays. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 2, p. 262-268, 2012.

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

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 28, n. 1, p. 79-88, 2007.

SILVA, M. A.; VIEIRA, M. G. A.; MAÇUMOTO, A. C. G.; BEPPU, M. M. Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid. **Polymer Testing**, v. 30, n. 5, p. 478-484, 2011.

SOARES, N. F. F. **Bitterness reduction in citrus juice through naringinase immobilized into polymer film**. Ph.D. Dissertation. Cornell University, New York, 130p, 1998.

SOARES, N. F. F.; HOTCHKISS, J. H. Bitterness reduction in grapefruit juice through active packaging. **Packaging Technology and Science**, v. 11, n. 1, p. 9-18, 1998.

SOTHORNVIT, R.; PITAK, N. Oxygen permeability and mechanical properties of banana films. **Food Research International**, v. 40, p. 365-370, 2007.

WOJCIECHOWSKA, P. The **Effect of concentration and type of plasticizer on the mechanical properties of cellulose acetate butyrate organic-inorganic hybrids**. In: Recent Advances in Plasticizers. Eds.: LUQMAN, M. Poznan: InTech, 2012.

ZHANG, Y. HAN, J. H. Crystallization of high-amylose starch by the addition of plasticizers at low and intermediate concentrations. **Journal of Food Science**, v. 75, n.1, p. 8-16, 2010.

## **CAPÍTULO 2: EFEITO DO TRIETIL CITRATO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, DE BARREIRA E NA CINÉTICA DE DIFUSÃO DE ÁCIDO SÓRBICO INCORPORADO EM FILMES DE ACETATO DE CELULOSE**

### **RESUMO**

Objetivou-se com esse trabalho verificar os efeitos das concentrações do conservante ácido sórbico e do plastificante trietil citrato nas propriedades mecânicas e de barreira de filmes de acetato de celulose e na cinética de difusão do ácido sórbico. Os filmes foram formulados com 2,5 a 10% de ácido sórbico e com até 60% de trietil citrato, de acordo com um esquema fatorial completo 4x5, e então submetidos a ensaios mecânicos e de permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio. Observou-se que as concentrações do ácido sórbico não afetaram as propriedades mecânicas e de barreiras filmes, enquanto as concentrações do trietil citrato proporcionaram filmes com diferentes flexibilidade, rigidez e permeabilidade. A difusão do ácido sórbico foi verificada nos filmes de acetato de celulose com propriedades mecânicas e de barreira semelhantes, de acordo com análise de agrupamento. Foram formados dois grupos com 75% de similaridade. O filme representante do grupo 1, formulado com 7,5% de ácido sórbico e 0% de trietil citrato, apresentou como características, menor flexibilidade, maior rigidez, menor permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio, e coeficiente de difusão do ácido sórbico de  $6,2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ . O filme representante do grupo 2, por sua vez, formulado 7,5% de ácido sórbico e 60% de trietil citrato, apresentou como características, maior flexibilidade, menor rigidez e maior permeabilidade ao vapor de água e oxigênio, e coeficiente de difusão do ácido sórbico de  $1,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ . Concluiu-se que o emprego de plastificante nas formulações de filmes de acetato de celulose além de proporcionar alterações nas propriedades mecânicas e de barreiras, aumentou a difusão do ácido sórbico em aproximadamente 290%. Portanto, a adição de plastificantes pode ser uma estratégia para manipular tanto as propriedades mecânicas e de barreira quando a difusão de compostos ativos incorporados em filmes flexíveis destinados desenvolvimento de embalagens ativas antimicrobianas.

Palavras-chave: Filmes flexíveis; Acetato de celulose; Plastificante; Ácido Sórbico; Coeficiente de difusão.

## **CHAPTER 2: EFFECT OF TRIETHYL CITRATE ON MECHANICAL, BARRIER AND PROPERTIES OF SORBIC ACID DIFFUSION INCORPORATED IN CELLULOSE ACETATE FILMS**

### **ABSTRACT**

The objective of this work was to verify the effects of sorbic acid preservative and triethyl citrate plasticizer concentrations on the mechanical and barrier properties of cellulose acetate films and on the sorbic acid diffusion kinetics. The films were formulated with 2.5 to 10% sorbic acid and up to 60% triethyl citrate, according to a complete 4x5 factorial scheme, and then subjected to mechanical and water vapor and oxygen permeability tests. Sorbic acid concentrations did not affect the mechanical and barrier properties of films, while triethyl citrate concentrations provided films with different flexibility, stiffness and permeability. Sorbic acid diffusion was verified on cellulose acetate films with similar mechanical and barrier properties according to cluster analysis. Two groups with 75% similarity were formed. The representative film of group 1, formulated with 7.5% sorbic acid and 0% triethyl citrate, presented as characteristics, lower flexibility, higher rigidity, lower water vapor and oxygen permeability, and sorbic acid diffusion coefficient. of  $6.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ . The representative film of group 2, in turn, formulated 7.5% sorbic acid and 60% triethyl citrate, presented as characteristics, greater flexibility, lower stiffness and higher permeability to water vapor and oxygen, and diffusion coefficient. sorbic acid  $1.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ . It was concluded that the use of plasticizer in cellulose acetate film formulations, besides providing changes in mechanical and barrier properties, increased the sorbic acid diffusion by approximately 290%. Therefore, the addition of plasticizers may be a strategy for manipulating both mechanical and barrier properties and diffusion of active compounds incorporated into flexible films intended for the development of antimicrobial active packaging.

Keywords: Flexible films; Cellulose acetate; Plasticizer; Sorbic acid; Coefficient of diffusion.

## 1. INTRODUÇÃO

A grande quantidade de resíduos plásticos gerada tem causado preocupações ambientais (LÓPEZ et al., 2013). O uso de materiais ambientalmente sustentáveis, como os polímeros biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis, tem sido pesquisado como alternativas frente a essas preocupações. São exemplos desses materiais, a celulose, o amido e a quitosana, que também são definidos como biopolímeros (SIRIPATRAWAN e VITCHAYAKITTI, 2016; LÓPEZ et al., 2013; JIPA et al., 2012).

A produção de filmes plásticos à base de derivados de celulose tem se destacado, uma vez que são obtidas a partir do polímero natural mais abundante no ambiente (POLA et al., 2016; RODRÍGUEZ et al., 2012). Dentre os derivados da celulose, o acetato de celulose é reconhecido como um dos mais importantes, sendo formado pela substituição dos grupamentos hidroxilas das cadeias da celulose pelo grupo acetato (RUDAZ e BUDTOVA, 2013). Assim, apesar de ainda apresentar algumas limitações no que diz respeito as propriedades mecânicas e de barreira, é possível produzir filmes de acetato de celulose flexíveis, transparentes e biodegradáveis, caracterizando uma boa alternativa para reduzir a quantidade de resíduos plásticos e, conseqüentemente, contribuir com as questões ambientais (CERQUEIRA et al., 2010).

A adição de plastificante às formulações é uma estratégia para alterar as propriedades dos filmes de acetato de celulose. Estes aditivos proporcionam menor rigidez e maior flexibilidade aos filmes, podendo ampliar as aplicações e reduzir as limitações (AZADIMANESH e MOHAMMADI, 2015; RABEK et al., 2014; QUINTANA et al., 2013). Dentre os plastificantes, o trietil citrato é um éster do ácido cítrico que, assim como a matriz polimérica, também é derivada de um composto natural e biodegradável sendo, portanto, uma substância ambientalmente sustentável (RABEK et al., 2014; PARK et al., 2004).

Além do apelo sustentável, os polímeros e aditivos biodegradáveis e de fonte renováveis vêm sendo empregados como matriz poliméricas em estudos de embalagens ativas (POLA et al., 2016; ATARÉS e CHIRALT, 2016; ARANCIBIA et al., 2014). Embalagens ativas são aquelas que interagem intencionalmente com o produto acondicionado proporcionando alguma melhoria. Aquelas com propriedades

antimicrobianas consistem na tecnologia que incorpora conservantes no material que acondiciona o alimento, com a finalidade de inibir o desenvolvimento microbiano por meio da difusão, proporcionando a manutenção da vida útil do produto (SUNG et al., 2013). A eficiência dessas embalagens é definida com base na difusão dos compostos ativos nela inseridos para o alimento acondicionado. Assim, o conhecimento da difusividade desses compostos ativos dos filmes é um fator importante para o desenvolvimento de sistemas de embalagens antimicrobianas para alimentos (KUPLENNIK et al., 2015). Estudos que determinam o coeficiente de difusão de diferentes compostos ativos incorporados em diferentes matrizes poliméricas estão cada vez mais presentes na literatura (RODRÍGUEZ-MARTÍNEZ et al., 2016; KUPLENNIK et al., 2015; ZHANG e ZHAO, 2014).

Dentre os compostos ativos que podem ser incorporados à matriz polimérica, tem-se o ácido sórbico e seus sais de sódio, cálcio e potássio. São conservantes químicos amplamente utilizados pela indústria alimentícia no controle microbiológico em diversos tipos de alimentos, como derivados de frutas, produtos da panificação, queijos, massas, bebidas, molhos e muitos outros (ALNOMAN et al., 2015). Com relação aos efeitos prejudiciais à saúde, o ácido sórbico não apresenta nenhum tipo de toxicidade aguda ou crônica. Porém, por ser sintetizado industrialmente, pode conter resíduos de metais pesados, uma vez que estes são empregados como catalisadores nas reações químicas envolvidas na síntese. Dessa forma, a ingestão desse conservante pode ser prejudicial à saúde. Assim, o Comitê Conjunto FAO/OMS de Peritos em Aditivos Alimentares (JECFA) recomenda que a ingestão diária aceitável (IDA) do ácido sórbico e seus sais seja de até 25 mg.kg<sup>-1</sup> de peso corpóreo (MACHADO et al., 2007; FAO/WHO, 1999). No geral, as concentrações máximas permitidas variam de 0,02 a 0,2% (m/m ou m/v).

A incorporação de aditivos em filmes poliméricos pode afetar as propriedades dos filmes, como mecânica e barreira, conforme relatado nos trabalhos de Li et al. (2016), Pola et al. (2016), Klangmuang e Sothornvit (2016). Objetivou-se com esse trabalho verificar os efeitos das incorporações do conservante ácido sórbico e do trietil citrato nas propriedades mecânicas, de barreira e de difusão do ácido sórbico de filmes de acetato de celulose.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. Produção dos filmes**

Os filmes foram preparados pelo método *casting*, descrito por Soares e Hotchkiss (1998), em que as soluções filmogênicas foram produzidas por meio da solubilização do acetato de celulose (Rhodia) em acetona P. A. (Vetec®) durante 24 h, na proporção 1:10 (m/v). De acordo com um esquema fatorial completo, foram formuladas com quatro diferentes concentrações de ácido sórbico (2,5; 5,0; 7,5; e 10,0%) (Vetec®), definidas com base no estudo de Silveira et al. (2007), combinadas com quatro diferentes concentrações de plastificante trietil citrato (Sigma-Aldrich) (0; 10; 20; 40; e 60%), definidos com base em estudo prévio.

### **2.2. Espessura**

A espessura ( $\mu\text{m}$ ) dos corpos de prova dos filmes que foram submetidos aos ensaios foi medida com o auxílio de micrômetro digital, tomando-se medidas em dez pontos aleatórios e calculando-se a média.

### **2.3. Avaliação das propriedades de barreiras dos filmes**

A permeabilidade ao oxigênio ( $\text{PO}_2$ , em  $\text{cm}^3.\text{cm}/\text{cm}^2.\text{s}.\text{cmHg}$ ) dos filmes produzidos foram determinadas por meio do testador de permeabilidade de gases PERME® VAC-V1 (Labthink Instruments Co., Ltd.). Foram adotadas as condições de 50% de umidade relativa (UR), temperatura de 23 °C e corpos de prova com área de 38,48  $\text{cm}^2$ , em formato circular.

A permeabilidade ao vapor de água ( $\text{PH}_2\text{O}$ , em  $\text{g}.\text{m}/\text{m}^2.\text{s}.\text{Pa}$ ) dos filmes produzidos foi determinada empregando o testador PERME® W3/030 (Labthink Instruments Co., Ltd.) por meio do método gravimétrico. Os corpos de prova foram na forma de discos com área de 33  $\text{cm}^2$  e submetidos a um gradiente de 90% de umidade relativa.

### **2.4. Avaliação das propriedades mecânicas dos filmes**

As propriedades mecânicas, resistência à tração (R, em MPa), módulo de elasticidade (E, em MPa) e alongamento na ruptura (A, em mm) dos filmes foram avaliadas com o emprego do Aparelho Universal de Testes Mecânicos Instron (INSTRON Corporation, Norwood, MA, USA), modelo 3367 equipado com célula de carga de 1 kN, seguindo a norma ASTM D882-12 (ASTM, 2012). Antes de serem submetidos aos ensaios, os corpos de prova foram condicionados em câmara de

climatização a  $23 \pm 2$  °C e  $50 \pm 10\%$  de umidade relativa, por aproximadamente 40 horas. Os ensaios foram realizados com pelo menos cinco corpos de prova de cada tratamento com as dimensões de 17,5 cm de comprimento x 2,5 cm de largura. Foi utilizada velocidade de separação das garras de  $12,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  e distância inicial das garras de 12,5 cm.

### **2.5. Formação dos grupos**

Os resultados do efeito das diferentes combinações do conservante ácido sórbico e do plastificante trietil citrato sobre as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes foram utilizados para a análise de agrupamentos das 20 combinações do delineamento de tratamentos empregados (fatorial completo 4x5). Trata-se de um procedimento estatístico multivariado que possibilita reunir os filmes em um número de grupos, tal que exista homogeneidade dentro de cada grupo e heterogeneidade entre os grupos (SILVA, 2012). Dessa forma, os filmes que apresentaram propriedades semelhantes estarão dentro de um mesmo grupo. Para a formação dos grupos, foi empregado o método da ligação média entre os grupos, (UPGMA – *Unweighted Pair-Group Method using Arithmetic Averages*) como algoritmo de agrupamento, e a distância euclidiana padronizada, como medida de dissimilaridade, conforme realizado por Doulgeraki et al. (2011).

### **2.6. Ensaios de difusão**

O experimento relacionado à difusão do ácido sórbico foi realizado em função dos grupos criados, sendo cada um deles representado somente por um filme. A difusão do ácido sórbico dos filmes de acetato de celulose para o simulante água foi realizada conforme as metodologias propostas por Kuplennik et al. (2015), Zhang e Zhao (2014), Suppakul et al. (2011), Silveira et al. (2007) e Ozdemir e Floros (2001), com adaptações. Amostras com área de  $9 \text{ cm}^2$  (3x3 cm) dos filmes foram imersas em um recipiente com 100 mL de água e armazenado sob condição ambiente ( $24 \pm 1$  °C e  $50 \pm 3\%$  UR). Foram retiradas alíquotas de  $20 \mu\text{L}$  do simulante para a determinação da quantidade de ácido sórbico difundida nos tempos 0,5; 1; 2; 4; 10; 30; 60; 180; 360; 720; 1440 e 2880 minutos de armazenamento. A quantificação foi realizada por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), conforme realizado por Kuplennik et al. (2015), Silveira et al. (2007) e Tfouni e Toledo (2002), com modificações. Foi empregado o cromatógrafo SHIMADZU (modelo 10 AVP), com coluna Shim-pack

ODS (4,6 µm; 4,6 x 150 mm) e sistema de detecção UV. A fase móvel utilizada foi metanol, com fluxo de 1,0 mL/min e sendo a detecção realizada a 260 nm, conforme Silveira et al. (2007). Previamente, soluções de ácido sórbico foram preparadas para realização da curva analítica.

### **2.7. Cálculo do coeficiente de difusão do ácido sórbico**

O processo de transferência do ácido sórbico dos filmes de acetato de celulose para os simulantes pode ser descrito pela cinética de difusão, expresso pelo coeficiente de difusão  $D$  (ZHANG e ZHAO, 2014; MANZANAREZ-LÓPEZ et al., 2011). Considerando que a difusão ocorre a partir de um volume limitado do filme para um volume homogêneo e limitado de simulante, o coeficiente de difusão  $D$ , pode ser determinado pela solução analítica da equação da segunda Lei de Fick para difusão (Equação 1) (RAMOS et al., 2014), conforme também empregada por Kuplennik et al. (2015) e Granda-Restrepo et al. (2009). Neste caso, o volume de simulante não contém ácido sórbico no início e, com o processo difusional iniciado, a concentração do ácido sórbico no simulante aumenta, de zero até a concentração de equilíbrio (RAMOS et al., 2014).

$$\frac{M_{f,t}}{M_{f,\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ - \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4L^2} Dt \right] \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que,  $M_{f,t}$  é a quantidade de ácido sórbico difundido no simulante no tempo  $t$ ;  $M_{f,\infty}$  é a quantidade de ácido sórbico difundido no simulante no equilíbrio (liberado no tempo infinito);  $D$  é o coeficiente de difusão do ácido sórbico do filme, expresso em  $\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ ;  $t$  é o tempo, expresso em h;  $L$  é a espessura do filme, expressa em m. A razão  $\frac{M_{f,t}}{M_{f,\infty}}$  é definida como a massa fracional liberada.

O início do processo de difusão (isto é, quando  $\frac{M_{f,t}}{M_{f,\infty}} < 0,6$ ) pode ser descrito pela expressão simplificada (Equação 2), conforme realizado por Kuplennik et al. (2015) e Zhang e Zhao (2014).

$$\frac{M_{f,t}}{M_{f,\infty}} = 4 \left( \frac{Dt}{\pi L^2} \right)^{0,5} \quad (\text{Eq. 2})$$

Conforme realizado por Choi et al. (2005), Kuplennik et al. (2015) e Franssen et al. (2004), a Equação 2 pode ser manipulada para que a inclinação ( $\alpha$ ) de  $\frac{M_{f,t}}{M_{f,\infty}}$  plotada versus  $t^{\frac{1}{2}}$  possa ser empregada para o cálculo de  $D$ , conforme apresentado na Equação 3.

$$D = \left( \frac{\alpha L}{4} \right)^2 \pi \quad (\text{Eq. 3})$$

### **2.8. Delineamento experimental e análise dos dados**

Os experimentos relacionados à verificação dos efeitos da adição do conservante ácido sórbico e do plastificante trietil citrato sobre as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes foram realizados em esquema fatorial 4x5 segundo o delineamento inteiramente casualizado (DIC), sem repetição. Dessa forma, de acordo com as combinações do esquema fatorial empregado, foram produzidos 20 filmes, conforme apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Planejamento dos 20 tratamentos de acordo com um esquema fatorial 4x5, com T (trietil citrato) e AS (ácido sórbico), respectivamente, instalado em um delineamento inteiramente casualizado.

TRATAMENTO	ORDEM	T (% m/m)	AS (% m/m)
12	1	10	7,5
2	2	10	2,5
6	3	0	5,0
19	4	40	10
1	5	0	2,5
17	6	10	10
9	7	40	5,0
20	8	60	10
13	9	20	2,5
5	10	60	2,5
7	11	10	5,0
10	12	60	5,0
3	13	20	2,5
4	14	40	2,5
15	15	60	7,5
8	16	20	5,0
14	17	40	7,5
16	18	0	10
11	19	0	7,5
18	20	20	10

Os resultados foram analisados por meio de análise de superfície de resposta para as variáveis-resposta das propriedades, empregando-se um modelo completo de segunda ordem, com interação linear entre os dois fatores controláveis de interesse, conforme apresentado na Equação 4 ( $\alpha = 0,05$ ).

$$y_{ij} = \beta_0 + \beta_1 c_i + \beta_2 c_i^2 + \beta_3 p_j + \beta_4 p_j^2 + \beta_5 s_i p_j + \varepsilon_{ij} \quad (\text{Eq. 4})$$

$y_{ij}$  = valor observado da propriedade estudada (R; A; E; PO<sub>2</sub>; e PH<sub>2</sub>O);  $c_i$  = concentração do conservante ácido sórbico (AS) (2,5; 5,0; 7,5; e 10%);  $p_j$  =

concentração do plastificante trietil citrato (T) (0; 10; 20; 40; e 60%);  $\varepsilon_{ij}$  = erro aleatório normal associado ao valor  $y_{ij}$  ( $0; \sigma^2$ ).

Os coeficientes de difusão  $D$  determinados para os filmes representantes dos grupos criados foram calculados de acordo com a Equação 3 e comparados por meio de estatística descritiva.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Propriedades de barreira

A determinação da propriedade de barreira relacionada à permeabilidade ao oxigênio de uma embalagem é importante porque o contato com esse gás pode causar a oxidação de compostos do produto acondicionado e, conseqüentemente, uma série de alterações indesejáveis. Com relação à barreira ao vapor de água, sua determinação é importante pelo fato de controlar o ganho ou a perda de umidade do produto acondicionado. A variação da umidade também pode provocar alterações indesejáveis nos alimentos (SARANTÓPOULOS, 2002). Assim, a obtenção de filmes com boa propriedade de barreira pode proporcionar a manutenção da qualidade e da vida de prateleira dos produtos alimentícios (WANG et al., 2011; SOTHORNVIT e PITAK, 2007).

As permeabilidades ao oxigênio e ao vapor de água dos filmes de acetato de celulose foram afetadas ( $P < 0,05$ ) pelas concentrações do plastificante trietil citrato, mas não ( $P > 0,05$ ) pelas concentrações do ácido sórbico. Na Tabela 4 estão apresentadas as estimativas da permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água, obtidas pela análise de regressão, e na Figura 4, os gráficos com as equações ajustadas.

Tabela 4. Propriedades de barreira de permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água em função das concentrações de trietil citrato ( $P < 0,05$ ), de acordo com as equações de regressão obtidas.

Variável	Equação	R <sup>2</sup>
$\hat{P}_{O_2}$	$4 - 0,1070p + 0,0059p^2$	0,87
$\hat{P}_{H_2O}$	$1,1888 - 0,01754p + 0,000525p^2$	0,84

\* Significativo pelo teste t de Student ( $P < 0,05$ ).

$\hat{P}_{O_2}$  é a permeabilidade ao oxigênio, em  $\times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup>.cm/cm<sup>2</sup>.s.cmHg;  $\hat{P}_{H_2O}$  é a permeabilidade ao vapor d'água, em  $\times 10^{-11}$  g.m/m<sup>2</sup>.s.Pa e  $p$  é a concentração do plastificante trietil citrato na formulação dos filmes de acetato de celulose, em % (0 a 60%).

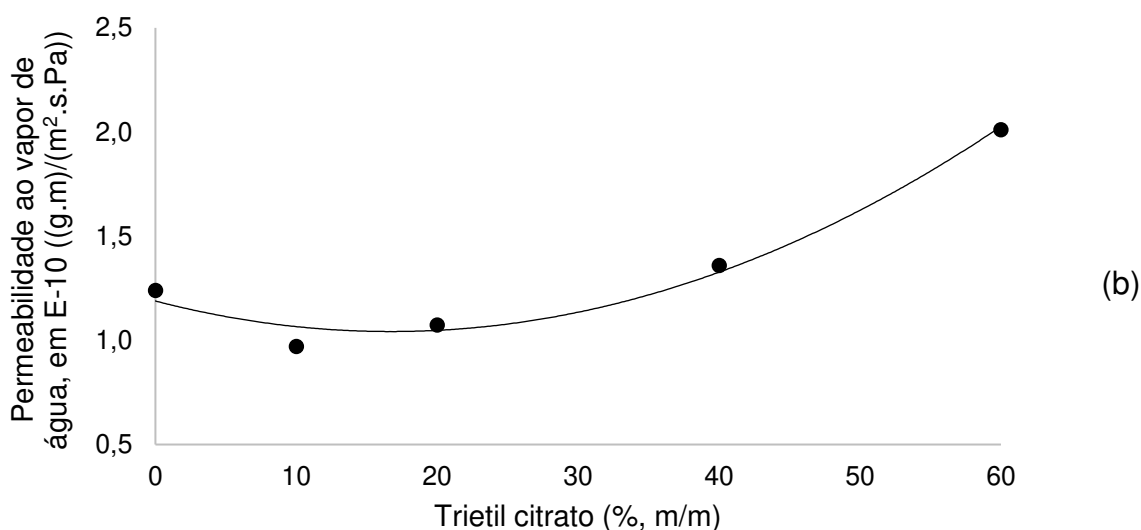
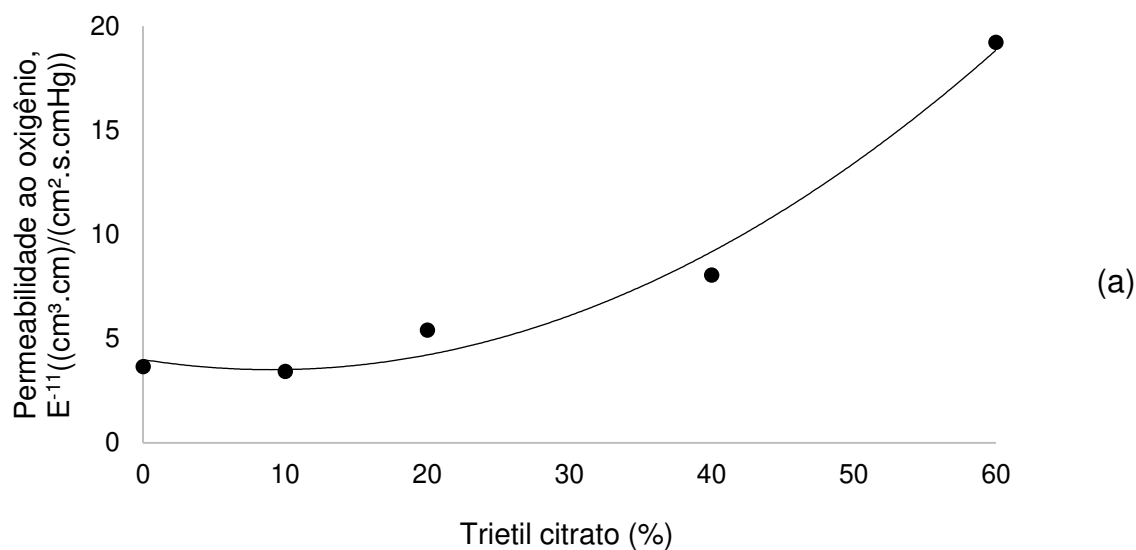


Figura 4. Estimativas da permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água, (a) e (b) respectivamente, em função das concentrações de plastificante trietil citrato dos filmes de acetato de celulose até 60%.

De acordo com as equações obtidas (Tabela 4) foi possível observar uma relação quadrática entre  $\hat{P}_{O_2}$  e  $\hat{P}_{H_2O}$  e as concentrações do plastificante trietil citrato das formulações dos filmes. A maior barreira ao  $O_2$  foi obtida com filmes contendo menores concentrações de trietil citrato, com coeficiente de permeabilidade próximos a  $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ . O aumento de  $\hat{P}_{O_2}$  foi observado nas formulações que continham concentrações maiores que 20% de trietil citrato. Para as formulações contendo 40% e 60% de trietil citrato, estimou-se  $\hat{P}_{O_2}$  de  $9,16 \times 10^{-11}$  e  $18,82 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ , respectivamente. A maior barreira ao vapor de água também foi

obtida com filmes contendo menores concentrações de trietil citrato, com coeficiente de permeabilidade próximos a  $1,2 \times 10^{-10}$  g.m/m<sup>2</sup>.s.Pa. O aumento de  $\hat{P}_{H_2O}$  foi observado nas formulações que continham concentrações maiores que 40% de T. Para as formulações contendo 40% e 60% de trietil citrato, estimou-se  $\hat{P}_{H_2O}$  de  $1,33 \times 10^{-10}$  e  $2,03 \times 10^{-10}$  g.m/m<sup>2</sup>.s.Pa, respectivamente.

Entre as cadeias poliméricas existem interações com baixa energia de ligação, tais como Van der Waals e ligações de hidrogênio (ZHONG e XIA, 2008; CANTO e PESSAN, 2003). A incorporação de maiores concentrações de plastificantes às formulações dos filmes de acetato de celulose promoveu o enfraquecimento dessas interações intermoleculares das cadeias poliméricas, pois as interações plastificante-polímero são mais fortes do que a interação polímero-polímero. Dessa forma, aumentaram-se os espaços livres, proporcionando maior mobilidade das moléculas do polímero e facilitando o processo difusional do oxigênio e do vapor de água (POLA et al., 2016; HAQ et al., 2014; SOTHORNVIT e KROCHTA, 2000). Além disso, o oxigênio teve a solubilização no filme facilitada por ser apolar assim como o plastificante trietil citrato (JOUKI et al., 2014).

Nas formulações com concentrações menores de trietil citrato (até 20%), observou-se o efeito contrário, isto é, a permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água foi reduzida. Este comportamento é denominado efeito antiplastificante (SHIMAZU et al., 2007). Ocorre quando o plastificante é empregado em baixas concentrações de modo que as interações (ligação de hidrogênio e forças de van der Waals) com a matriz polimérica permanecem fortes suficientes para impedir a mobilidade molecular (WOJCIECHOWSKA, 2012; SHIMAZU et al., 2007). Conseqüentemente, a permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água foi aumentada, fato evidenciado pelos modelos quadráticos.

Devido aos efeitos da plastificação, observada quando foram empregadas maiores concentrações (a partir de 20%) de trietil citrato, e da antiplastificação, observada quando menores concentrações (até 20%) de trietil citrato foram empregadas, modelos quadráticos foram ajustados para explicar estes fenômenos. As formulações de filmes com 0% de trietil citrato, foram estimadas  $4,00 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup>.cm/cm<sup>2</sup>.s.cmHg e  $1,19 \times 10^{-10}$  g.m/m<sup>2</sup>.s.Pa, para as variáveis permeabilidade ao oxigênio e permeabilidade ao vapor de água, respectivamente. Nas formulações de filmes com 60% de trietil citrato, estimou-se  $18,82 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup>.cm/cm<sup>2</sup>.s.cmHg e  $2,03$

$\times 10^{-10}$  g.m/m<sup>2</sup>.s.Pa, para as variáveis permeabilidade ao oxigênio e permeabilidade ao vapor de água, respectivamente, evidenciando, portanto, o efeito de plastificação. Os filmes formulados com 5% de trietil citrato, apresentaram  $3,62 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup>.cm/cm<sup>2</sup>.s.cmHg e  $1,12 \times 10^{-10}$  g.m/m<sup>2</sup>.s.Pa, para as variáveis permeabilidade ao oxigênio e permeabilidade ao vapor de água, respectivamente, evidenciando, portanto, o efeito contrário da antiplastificação.

Pola et al. (2016) produziram filmes de acetato de celulose incorporados com diferentes concentrações de óleo essencial de orégano e argila montmorilonita organofílica. O óleo essencial se comportou como plastificante, promovendo o aumento da permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água dos filmes de acetato de celulose. Haq et al. (2014) produziram filmes comestíveis a base goma cordia e verificaram os efeitos de diferentes concentrações e tipos de plastificantes nas propriedades da embalagem. Observaram que o aumento do teor de plastificante nas formulações proporcionou o aumento da permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água, assim como observado nesse trabalho. Jouki et al. (2014) produziram filmes de mucilagem de sementes de marmelo contendo óleo essencial de orégano. De acordo com os autores, o óleo essencial atuou como plastificante pelo fato de que maiores concentrações proporcionaram filmes com maior permeabilidade ao vapor de água. Vanin et al. (2005) produziram filmes a base gelatina e verificaram que o maior teor de plastificante nos filmes resultaram em maiores valores de permeabilidade ao vapor de água.

### **3.2. Propriedades mecânicas**

As propriedades mecânicas dos filmes flexíveis destinados ao acondicionamento de alimentos são importantes devido aos requisitos e/ou exigências que devem ser atendidos nas suas aplicações. Valores de propriedades mecânicas, tais como resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento, podem ser alterados devido à adição de aditivos, como plastificantes e conservantes (SOTHORNVIT e PITAK, 2007; CANTO e PESSAN, 2003).

As propriedades mecânicas resistência máxima à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade dos filmes de acetato de celulose foram afetadas ( $P < 0,05$ ) pelas concentrações do plastificante trietil citrato, mas não foram afetadas ( $P > 0,05$ ) pelas concentrações do conservante ácido sórbico. Na Tabela 5 estão

apresentadas as equações obtidas pela análise de regressão, e na Figura 5, os gráficos obtidos.

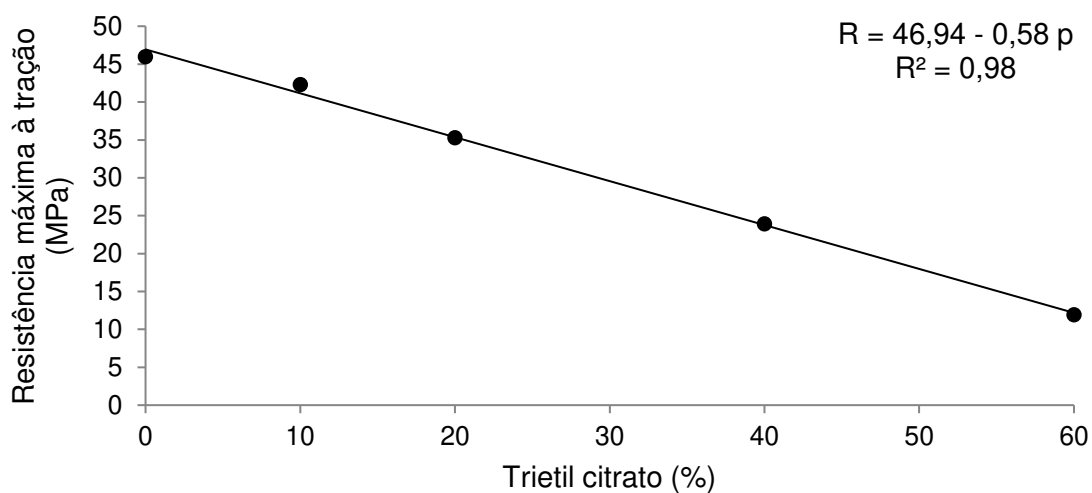
Tabela 5. Propriedades mecânicas de resistência máxima à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade em função das concentrações de trietil citrato ( $P < 0,05$ ), de acordo com as equações de regressão obtidas.

Variável	Equação	R <sup>2</sup>
<b>R (MPa)</b>	<b><math>46,94 - 0,58^*p</math></b>	0,98
<b>A (%)</b>	<b><math>5,31 + 0,2979p + 0,0038p^2</math></b>	0,86
<b>E (MPa)</b>	<b><math>1986 + 0,8p - 0,381^*p^2</math></b>	0,79

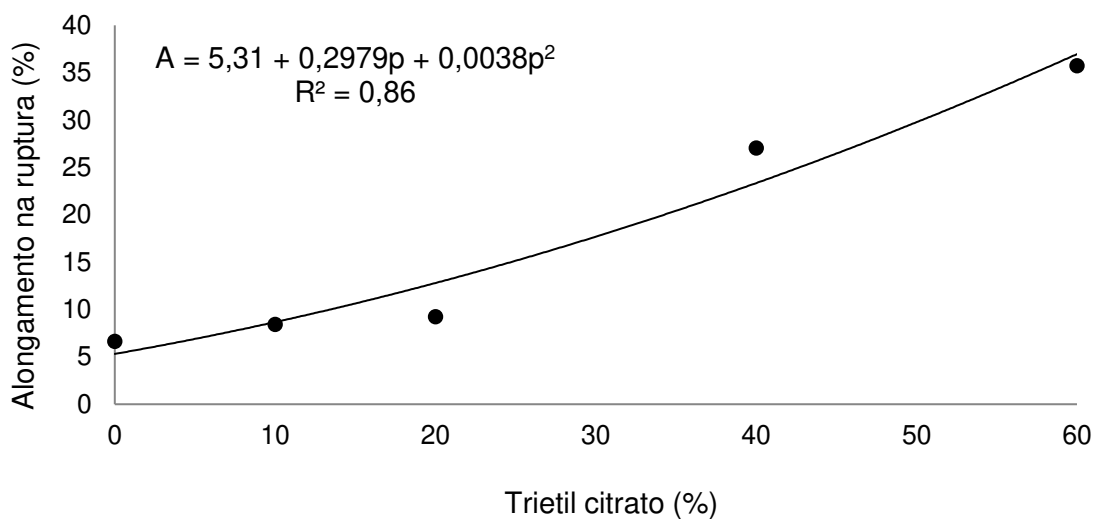
\* Significativo pelo teste t de *Student* ( $P < 0,05$ ).

R = Resistência Máxima à Tração; A = Alongamento na Ruptura; E = Módulo de Elasticidade;  $p$  = concentração do plastificante trietil citrato (0 a 60%) na formulação do filme de acetato de celulose.

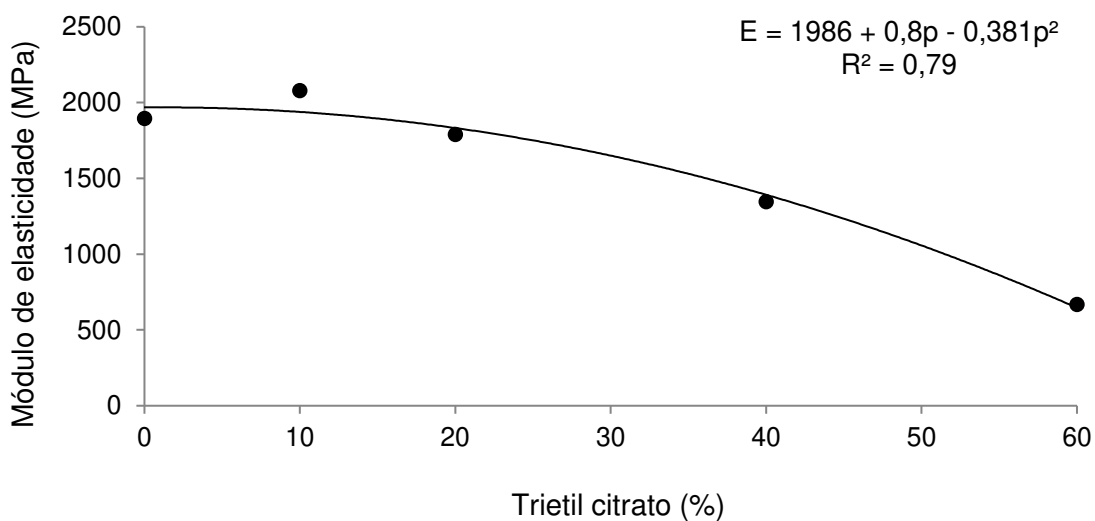
Plastificantes são adicionados às formulações de filmes flexíveis com o propósito de melhorar a processabilidade por alterar suas propriedades mecânicas. Especificamente, a adição de plastificantes às formulações de filmes flexíveis promove a redução da resistência à tração e do módulo de elasticidade e o aumento do alongamento quando os filmes são submetidos aos ensaios mecânicos (MEKONNEN et al., 2013; QUINTANA et al., 2013; ASTM, 2012). As propriedades mecânicas estudadas *versus* as concentrações do plastificante trietil citrato empregado nas formulações dos filmes de acetato de celulose manifestaram o efeito esperado da plastificação. O módulo de elasticidade pode ser associado com a rigidez e é obtido pela razão entre a tensão de tração e a deformação correspondente, abaixo do limite de proporcionalidade do corpo de prova (CANTO e PESSAN, 2003), sendo, assim, diretamente proporcional a resistência à tração e inversamente proporcional com o alongamento.



(a)



(b)



(c)

Figura 5. Estimativas da resistência máxima a tração (a), alongamento na ruptura (b) e módulo de elasticidade (c), respectivamente, versus as concentrações de trietil citrato nas formulações dos filmes de acetato de celulose até 60%.

Nesse trabalho maiores concentrações de plastificantes, resultaram em menores valores da resistência máxima à tração e módulo de elasticidade e maior valor para o alongamento na ruptura. Essas alterações nas propriedades mecânicas podem ser explicadas pelo fato das moléculas de plastificante se alocarem entre as cadeias poliméricas, sendo preferenciais em relação às interações intermoleculares (ligações de Hidrogênio e forças de Van der Waals) entre essas cadeias e aumentando a separação molecular, resultando em filmes de acetato de celulose menos rígidos e mais extensíveis e flexíveis (AZADIMANESH e MOHAMMADI, 2015; RABEK et al., 2014; MEKONNEN et al., 2013; QUINTANA et al., 2013; SOTHORNVIT e PITAK, 2007; SOTHORNVIT e KROCHT, 2001).

Quando concentrações de até 20% de trietil citrato foram empregadas observou-se o efeito contrário nas variáveis das propriedades mecânicas (Figura 5). O comportamento contrário é denominado efeito antiplastificante (SHIMAZU et al., 2007). Ocorre quando o plastificante é empregado em baixas concentrações de modo que as interações (ligação de hidrogênio e forças de van der Waals) com a matriz polimérica permanecem fortes suficientes e não aumentam mobilidade molecular, reduzindo a flexibilidade e proporcionando, portanto, o efeito contrário nas propriedades mecânicas dos filmes, isto é, aumento da resistência máxima à tração e do módulo de elasticidade e redução do alongamento na ruptura (WOJCIECHOWSKA, 2012; SHIMAZU et al., 2007).

Devido aos efeitos da plastificação, observada quando empregado maiores concentrações de trietil citrato, e da antiplastificação, observada quando empregado menores concentração (até 20%) de trietil citrato, modelos foram ajustados para explicar esses fenômenos, conforme apresentado na Tabela 5. De acordo com as equações obtidas, para as formulações de filmes com 0% de trietil citrato, foram estimados 46,51 MPa, 5,31% e 1986 MPa para as variáveis resistência máxima à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade, respectivamente. Para as formulações de filmes com 60% de trietil citrato, estimou-se 11,75 MPa, 36,86% e 662,4 MPa para as variáveis resistência máxima à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade, respectivamente, evidenciando, portanto, o efeito de plastificação. De acordo com as mesmas equações, filmes formulados com 5% de trietil citrato, estimou-se 43,89 MPa, 6,89% e 1980,5 MPa, para as variáveis

resistência máxima à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade, respectivamente, evidenciando, portanto, o efeito da antiplastificação.

A redução da resistência máxima à tração e do módulo de elasticidade e o aumento do alongamento na ruptura de filmes produzidos com concentrações maiores de plastificante podem ser observadas em vários estudos (AZADIMANESH e MOHAMMADI, 2015; RABEK et al., 2014; QUINTANA et al., 2013; GUTIÉRREZ et al. 2012; WOJCIECHOWSKA, 2012; SOTHORNVIT e PITAK, 2007).

O efeito da antiplastificação proporcionada pela adição de baixas concentrações de plastificantes foi observada em outros trabalhos. Wojciechowska (2012) desenvolveu filmes de híbridos orgânicos-inorgânicos de butirato de acetato de celulose incorporados com diferentes tipos e concentrações de plastificantes. Observou que os plastificantes acetil trietil citrato, tributil citrato, dietil ftalato, dibutil ftalato e dioctil ftalato causaram efeito antiplastificante quando incorporados na concentração de 30%, aumentando a resistência à tração dos filmes, quando comparado às formulações com incorporação de 25% dos mesmos plastificantes. Shimazu et al. (2007) observaram que os plastificantes sorbitol e glicerol exerceram efeitos antiplastificante quando empregados em baixas concentrações nas formulações de filmes de amido de mandioca. De acordo com os autores, o efeito antiplastificante foi demonstrado pelo decréscimo da flexibilidade dos filmes ao empregar baixas concentrações dos plastificantes.

Com relação a adição do ácido sórbico, alguns autores verificaram o efeito da adição deste conservante às formulações nas propriedades mecânicas. Gouvea et al. (2015) estudaram a eficiência antimicrobiana de filmes de acetato de celulose incorporados com bacteriófagos. Para verificar a possibilidade de empregar esses filmes ativos como embalagem, avaliaram as propriedades mecânicas e observaram que incorporação dos bacteriófagos à matriz polimérica provocou redução da resistência máxima dos filmes de acetato de celulose. Pires et al. (2008) desenvolveram filmes de derivados de celulose e observaram que a incorporação dos conservantes nisina e/ou natamicina à matriz polimérica promoveu a redução da resistência máxima à tração. Moraes et al. (2011) incorporaram conservante ácido sórbico e aromatizantes a filmes de acetato de celulose e observaram a redução da resistência dos filmes pela observação de menores valores para a carga máxima ruptura.

### 3.3. Agrupamento

A análise de agrupamento foi realizada a partir dos valores das propriedades mecânicas e de barreira dos filmes obtidos, com a proposta de agrupar os filmes que apresentassem características semelhantes e submeter apenas um de cada grupo aos ensaios de difusão.

As diferentes concentrações de ácido sórbico empregadas nas formulações não foram determinantes na formação dos grupos. O fato das diferentes concentrações de ácido sórbico empregadas nos filmes não terem causado efeitos nas propriedades de barreira e mecânicas foi justificado pela ausência de preponderância desse fator de variação na formação dos grupos. Por outro lado, as diferentes concentrações de trietil citrato foram determinantes na formação dos grupos, conforme apresentado na Figura 6. Foram formados dois grupos com 75% de similaridade, sendo o Grupo 1 representado por filmes com até 20% de plastificantes e, o Grupo 2, representado por filmes com 40 e 60% de plastificante.

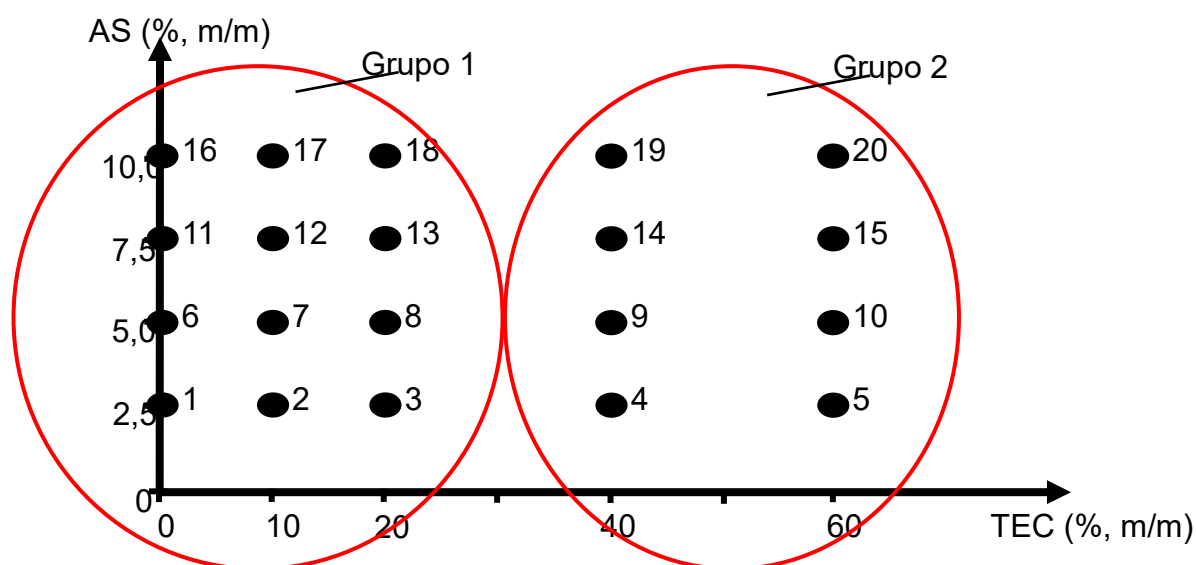


Figura 6. Formulações de filmes de acetato de celulose agrupadas.

Uma formulação de cada grupo foi selecionada para a realização dos ensaios de difusão do ácido sórbico, sendo, portanto, selecionado duas formulações. O critério de seleção adotado foi que ambos representantes apresentassem 7,5% de ácido sórbico, pelo fato desse valor apresentar efeito antimicrobiano (SILVEIRA et al., 2007),

e que apresentassem os extremos das concentrações de trietil citrato, sendo 0% e 60%. Dessa forma, os filmes 11 (0% de trietil citrato) e o 15 (60% de trietil citrato), foram os representantes do Grupo 1 e do Grupo 2, respectivamente.

### 3.4. Determinação do coeficiente de difusão do ácido sórbico

A quantidade de ácido sórbico dos filmes difundida ( $M_{f,t}$ ) para o simulante água foi mensurada em função do tempo, durante 48 horas. Os valores calculados da massa fracional liberada de ácido sórbico ( $\frac{M_{f,t}}{M_{f,\infty}}$ ) foram plotados versus a raiz quadrada do tempo, conforme apresentado na Figura 7. Os parâmetros,  $\alpha$  e  $D$ , foram calculados de acordo com a Equação 3 e, juntamente com os coeficientes de determinação  $R^2$ , estão apresentados na Tabela 6.

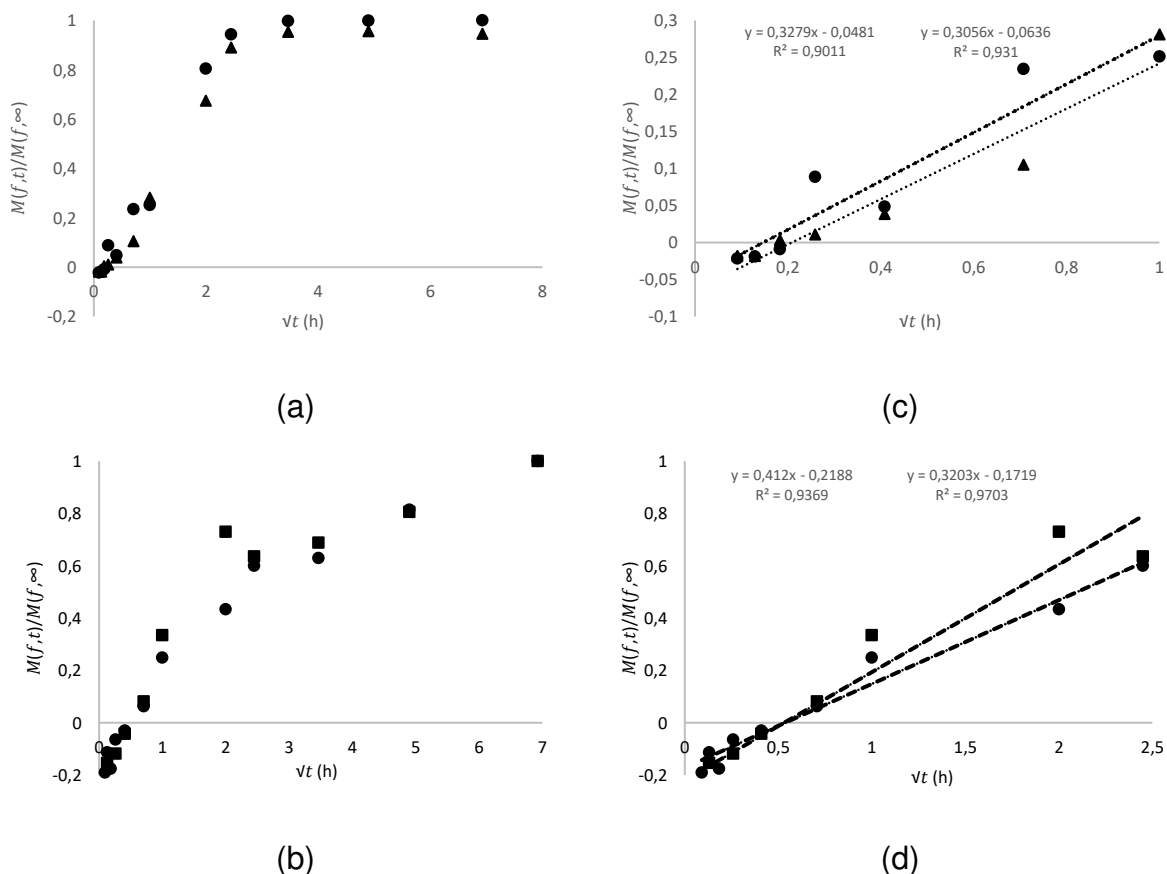


Figura 7. Massa fracional liberada de ácido sórbico versus a raiz quadrada do tempo de ensaio dos filmes sem plastificante (a) e com plastificante (b). Ajuste linear para obtenção da inclinação e cálculo dos Coeficientes de Difusão do filme sem plastificante (c) (● Repetição 1; ■ Repetição 2).

Tabela 6. Parâmetros de difusão e coeficientes de determinação para a difusão do ácido sórbico dos filmes analisados para o simulante água.

Filmes <sup>a</sup>	$\alpha$ (h <sup>-0,5</sup> )	R <sup>2</sup>	D (m <sup>2</sup> .h <sup>-1</sup> )
<b>11 (0% trietil citrato)</b>	0,3168	0,92	6,22 x10 <sup>-11</sup>
<b>15 (60% trietil citrato)</b>	0,3661	0,95	1,80 x10 <sup>-10</sup>

<sup>a</sup> filmes representantes dos grupos criados pela análise de agrupamento;  $\alpha$ , coeficiente angular da regressão linear de  $\frac{M_{f,t}}{M_{f,\infty}}$  vs  $t^{0,5}$ ; R<sup>2</sup>, coeficiente de determinação;  $D$ , coeficiente de difusão, obtido pela Equação 3.

Os altos valores dos coeficientes de determinação apresentados na Tabela 6 expressam a boa correspondência do modelo com os dados experimentais, indicando que o processo de difusão foi governado pela Lei de Fick. O filme de acetato de celulose incorporado com ácido sórbico e com 60% de plastificante trietil citrato apresentou coeficiente de difusão de 1,80x10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>, enquanto a formulação do filme sem o plastificante (0% trietil citrato) apresentou coeficiente de difusão de 6,22x10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>. Portanto, a adição do plastificante trietil citrato na concentração de 60% à formulação do filme de acetato de celulose proporcionou um aumento de 289% no coeficiente de difusão do ácido sórbico incorporado neste filme. Este aumento está relacionado com o maior volume livre entre as cadeias poliméricas (MEKONNEN et al., 2013; QUINTANA et al., 2013), proporcionado pela adição do plastificante e, permitindo, dessa forma, maior possibilidade de difusão de molécula do ácido sórbico (FRANSSEN et al., 2004). Para controlar a liberação de antimicrobianos, formulações de filmes ativos podem ser ajustadas pela adição de diferentes tipos e quantidades de plastificantes (FRANSSEN et al., 2004).

López et al. (2013) desenvolveram diferentes formulações de filmes de amido plastificado adicionado de sorbato de potássio. Para realizar os ensaios de difusão do conservante, os autores empregaram meio ágar semi-sólido como simulante e, por meio da quantificação de sorbato de potássio difundido e de modelagem matemática, obtiveram o coeficiente de difusão foi de 6,0x10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Kuplennik et al. (2015) produziram filmes de LLDPE e blendas de LLDPE/EVA incorporados com sorbato de potássio e estudaram o processo de difusão do conservante em simulante de alimentos ácidos. Com os ensaios de difusão, observaram que o sorbato de potássio difundiu para o simulante de acordo com a lei de Fick, com coeficiente de difusão similar para todas as formulações, apresentando valores entre 1,9x10<sup>-10</sup> e 3,9x10<sup>-10</sup>

$\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ . Rodríguez-Martínez et al. (2016) produziram filmes biodegradáveis de poli ácido láctico incorporados com ácido sórbico e algas marinhas e determinaram a cinética de difusão do ácido sórbico para simulantes. Por meio dos cálculos empregando um modelo matemático com base na segunda Lei de Fick, os autores obtiveram coeficientes de difusão de  $4,11 \times 10^{-9}$  e  $1,00 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para os simulantes etanol 95% (m/m) e etanol 10% (m/m). Jipa et al. (2012) produziram filmes mono e multicamada de derivados de celulose incorporados com ácido sórbico e realizaram ensaios de difusão deste composto. Os coeficientes de difusão obtidos estiveram na faixa de  $10 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para os filmes monocamadas e  $10 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para os filmes multicamadas. Neste trabalho, apesar da presença do plastificante trietil citrato ter proporcionado maior mobilidade das moléculas da matriz polimérica, gerando filmes com maior flexibilidade e menor resistência, não proporcionou maior difusão do conservante ácido sórbico. Sugere-se que ocorreu uma interação molecular entre o ácido sórbico e as moléculas plastificante. Além disso, as moléculas de trietil citrato são maiores do que as moléculas de ácido sórbico, o que pode ter proporcionado um efeito estérico, somando o fato de que a quantidade de trietil citrato adicionada foi relativamente muito maior. Jipa et al. (2012) produziram filmes nanocompósitos biodegradáveis de polivinil álcool e celulose bacteriana, incorporados com sorbato de potássio. Ao realizarem os ensaios de difusão, observaram que menores coeficientes de difusão foram obtidos com os filmes formulados com maiores teores de celulose bacteriana.

### ***3.5. Relação propriedades de embalagem / difusão do ácido sórbico***

De acordo com a Tabela 7, o Filme 11 (0% trietil citrato) apresentou: (i) menor flexibilidade e maior rigidez, devido aos maiores valores da resistência máxima à tração e de módulo de elasticidade e menor valor de alongamento na ruptura; (ii) maior barreira, devido aos menores valores de permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água e; (iii) menor coeficiente de difusão do ácido sórbico em meio simulante água. O filme 15 (60% trietil citrato, por sua vez, apresentou: (i) maior flexibilidade e menor rigidez, devido aos menores valores da resistência máxima à tração e de módulo de elasticidade e maior valor de alongamento na ruptura; (ii) menor barreira, devido aos maiores valores de permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água e; (iii) maior coeficiente de difusão do ácido sórbico em meio simulante água.

Tabela 7. Resumo dos valores das propriedades mecânicas, de barreira e dos coeficientes de difusão do ácido sórbico dos filmes representantes dos Grupos (Filme 11 sem plastificante e Filme 15 com 60% de plastificante trietil citrato).

<b>Propriedades</b>	<b>Filme 11 (0% trietil citrato)</b>	<b>Filme 15 (60% trietil citrato)</b>
<b>R (MPa)</b>	46,51	11,75
<b>A (%)</b>	5,3	36,9
<b>E (MPa)</b>	1986	662
<b>PO<sub>2</sub> (cm<sup>3</sup>.cm/cm<sup>2</sup>.s.cmHg)</b>	4,0x10 <sup>-11</sup>	1,9x10 <sup>-10</sup>
<b>PH<sub>2</sub>O (g.m/m<sup>2</sup>.s.Pa)</b>	1,19x10 <sup>-10</sup>	2,03x10 <sup>-10</sup>
<b>D (m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>)</b>	6,22x10 <sup>-11</sup>	1,80x10 <sup>-10</sup>

#### **4. CONCLUSÃO**

As concentrações do conservante ácido sórbico não afetaram as propriedades mecânicas e de barreira ao oxigênio e ao vapor de água dos filmes de acetato de celulose.

As concentrações do plastificante trietil citrato afetaram as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes de acetato de celulose. De modo geral, os filmes formulados com as maiores concentrações desse aditivo apresentaram como características, menor resistência, maior flexibilidade e permeabilidade. Por outro lado, os filmes formulados com as menores concentrações de trietil citrato apresentaram como características, maior resistência, menor flexibilidade e permeabilidade.

A difusão do ácido sórbico incorporado nos filmes de acetato de celulose foi maior no filme que continha maior teor de trietil citrato.

O uso de diferentes concentrações de plastificante pode ser uma estratégia para manipular as propriedades de embalagem e a difusão de conservantes incorporados em filmes flexíveis destinados ao emprego como embalagem ativa antimicrobiana.

## 5. REFERÊNCIAS

ALNOMAN, M.; UDOMPIJITKUL, P.; PAREDES-SABJA, D.; SARKER, M. R. The inhibitory effects of sorbate and benzoate against *Clostridium perfringens* type A isolates. **Food Microbiology**, v. 48, p. 89-98, 2015.

ARANCIBIA, M. Y.; LÓPEZ-CABALLERO, M. E.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C.; MONTERO, P. Release of volatile compounds and biodegradability of active soy protein lignin blend films with added citronella essential oil. **Food Control**, v. 44, p. 7-15, 2014.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Tensile Properties Thin Plastic Sheeting**, D882-12. Philadelphia: ASTM, p. 11, 2012.

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

AZADIMANESH, F; MOHAMMADI, N. A plasticizer index to universally correlate the normalized work of fracture and elastic modulus of plasticized cellulose triacetates. **Carbohydrate Polymers**, v. 130, p. 316-324, 2015.

CANTO, L. B.; PESSAN, L. A. Resistência à tração, flexão e compressão. In: **Técnicas de caracterização de polímeros**. Eds.: CANEVAROLO Jr, S. V. São Paulo: Artliber, 2003.

CERQUEIRA, D. A.; RODRIGUES FILHO, G.; CARVALHO, R. A.; VALENTE, A. J. M. Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por <sup>1</sup>H-RMN. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 85-91, 2010.

CHOI; J, H.; CHOI, W. Y.; CHA, D. S.; CHINNAN, M. J.; PARK, H. J.; LEE, D. S.; PARK, J. M. Diffusivity of potassium sorbate in  $\kappa$ -carrageen an based antimicrobial film. **Food Science and Technology**, v. 38, p. 417-423, 2005.

DOULGERAKI, A. I.; PARAMITHIOTIS, S.; NYCHAS, G. J. E. Characterization of the Enterobacteriaceae community that developed during storage of minced beef under aerobic or modified atmosphere packaging conditions. **International Journal of Food Microbiology**, v. 145, p. 77-83, 2011.

FAO/WHO. **Summary of evaluations performed by the joint FAO/WHO expert committee on food additives (JECFA)**. Washington: ILSI Press. 1999.

FRANSSEN, L. R.; RUMSEY, T. R.; KROCHTA, J. M. Whey protein film composition effects on potassium sorbate and natamycin diffusion. **Journal of Food Science**, v. 69, n. 5, p. 347-350, 2004.

GOUVEA, D. M.; MENDONÇA, R. C. S.; SOTO, M. L.; CRUZ, R. C. Acetate cellulose film with bacteriophages for potential antimicrobial use in food packaging. **LWT - Food Science and Technology**, v. 63, p. 85-91, 2015.

GRANDA-RESTREPO, D. M.; SOTO-VALDEZ, H.; PERALTA, E.; TRONCOSO-ROJAS, R.; VALLEJO-CÓRDOBA, B.; GÁMEZ-MEZA, N.; GRACIANO-VERDUGO, A. Z. Migration of  $\alpha$ -tocopherol from an active multilayer film into whole milk powder. **Food Research International**, v. 42, p. 1396-1402, 2009.

GUTIÉRREZ, M. C.; DE PAOLI, M. A.; FELISBERTI, M. I. Biocomposites based on cellulose acetate and short curauá fibers: Effect of plasticizers and chemical treatments of the fibers. **Composites: Part A**, v. 43, p. 1338-1346, 2012.

HAQ, M. A.; HASNAIN, A.; AZAM, M. Characterization of edible gum cordia film: effects of plasticizers. **LWT - Food Science and Technology**, v. 55, p. 163-169, 2014.

JIPA, I. M.; STOICA-GUZUN, A.; STROESCU, M. Controlled release of sorbic acid from bacterial cellulose based mono and multilayer antimicrobial films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 47, p. 400-406, 2012.

JOUKI, M.; YAZDI, F. T.; MORTAZAVI, S. A.; KOOCHKEKI, A. Quince seed mucilage films incorporated with oregano essential oil: physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties. **Food Hydrocolloids**, v. 36, p. 9-19, 2014.

KLANGMUANG, P.; SOTHORNVIT, R. Barrier properties, mechanical properties and antimicrobial activity of hydroxypropyl methylcellulose-based nanocomposite films incorporated with Thai essential oils. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 609-616, 2016.

KUPLENNIK, N.; TCHOUDAKOV, R.; ZELAS, Z. B. B.; SADOVSKI, A.; FISHMAN, A.; NARKIS, M. Antimicrobial packaging based on linear low-density polyethylene compounded with potassium sorbate. **Food Science and Technology**, v. 62, p. 278-286, 2015.

LI, Y.; CHEN, H.; DONG, Y.; LI, K.; LI, L.; LI, J. Carbon nanoparticles/soy protein isolate bio-films with excellent mechanical and water barrier properties. **Industrial Crops and Products**, v. 82, p. 133-140, 2016.

LÓPEZ, O. V.; GIANNUZZI, L.; ZARITZKY, N. E.; GARCÍA, M. A. Potassium sorbate controlled release from corn starch films. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, p. 1583-1591, 2013.

MACHADO, R. M. D.; TFOUNI, S. A. V.; VITORINO, S. H. P.; VICENTE, E.; TOLEDO, M. C. F. Presença dos ácidos benzóico e sórbico em vinhos e sidras produzidos no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 847-850, 2007.

MANZANAREZ-LÓPEZ, F.; SOTO-VALDEZ, H.; AURAS, R.; PERALTA, E. Release of  $\alpha$ -tocopherol from Poly(lactic acid) films, and its effect on the oxidative stability of soybean oil. **Journal of Food Engineering**, v. 104, n. 4, p 508-517, 2011.

MEKONNEN, T.; MUSSONE, P.; KHALILB, H.; BRESSLER, D. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 13379-13398, 2013.

MORAES, A. R. F.; VIDIGAL, M. C. T. R.; SOARES, N. F. F.; MORAES, L. P.; MELO, N. R.; GONÇALVES, M. P. J. Desenvolvimento e avaliação de filme antimicrobiano aromatizado para aplicação em massa de pastel. **Ciência Rural**, v. 41, n. 3, p. 537-543, 2011.

OZDEMIR, M.; FLOROS, J. D. Analysis and modeling of potassium sorbate diffusion through edible whey protein films. **Journal of Food Engineering**, v. 47, p. 149-155, 2001.

PARK, H. M; MISRA, M.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, A. K. "Green" nanocomposites from cellulose acetate bioplastic and clay: effect of eco-friendly triethyl citrate plasticizer. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 6. p. 2281-2288, 2004.

PIRES, A. C. S.; SOARES, N. F. F.; ANDRADE, N. J.; SILVA, L. H. M.; CAMILLOTO, G. P.; BERNARDES, P. C. Development and evaluation of active packaging for sliced mozzarella preservation. **Packaging Technology and Science**, v. 21, p. 375-383, 2008.

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

QUINTANA, R.; PERSENAIRE, O.; LEMMOUCHI, Y.; SAMPSON, J.; MARTIN, S.; BONNAUD, L.; DUBOIS, P. Enhancement of cellulose acetate degradation under accelerated weathering by plasticization with eco-friendly plasticizers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 1556-1562, 2013.

RABEK, C. L.; STELLE, R. V.; DZIUBLAB, T. D.; PULEO, D. A. The effect of plasticizers on the erosion and mechanical properties of polymeric films. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 28, n. 5, p. 779-789, 2014.

RAMOS, M.; BELTRÁN, A.; PELTZER, M.; VALENTE, A. J. M.; GARRIGÓS, M. C. Release and antioxidant activity of carvacrol and thymol from polypropylene active packaging films. **Food Science and Technology**, v. 58, p. 470-477, 2014.

RODRÍGUEZ, F. J.; GALOTTO, M. J.; GUARDA, A.; BRUNA, J. E. Modification of cellulose acetate films using nanofillers based on organoclays. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 2, p. 262-268, 2012.

RODRÍGUEZ-MARTÍNEZ, A. V.; SENDON, R.; ABAD, M. J.; GONZALEZ-RODRÍGUEZ, M. V.; BARROS-VELAZQUEZ, J.; AUBOURG, S. P.; PASEIRO-LOSADA, P.; QUIROS, A. R. B. Migration kinetics of sorbic acid from polylactic acid and seaweed based films into food simulants. **LWT - Food Science and Technology**, v. 65, p. 630-636, 2016.

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

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis – principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: Centro de Tecnologia de Embalagem/ITAL, 2002.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 28, n. 1, p. 79-88, 2007.

SILVA, A. R. **Métodos de agrupamento: avaliação e aplicação ao estudo de divergência genética em acessos de alho**. 2012, 83p. Dissertação (Mestrado em Estatística Aplicada e Biometria) – Programa de Pós-graduação em Estatística Aplicada e Biometria.

SILVEIRA, M. F. A.; SOARES, N. F. F.; GERALDINE, R. M.; ANDRADE, N. J.; GONÇALVES, M. P. J. Antimicrobial efficiency and sorbic acid migration from active films into pastry dough. **Packaging Technology and Science**, v. 20, p. 287-292, 2007.

SIRIPATRAWAN, U.; VITCHAYAKITTI, W. Improving functional properties of chitosan films as active food packaging by incorporating with propolis. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 695-702, 2016.

SOARES, N. F. F.; HOTCHKISS, J. H. Bitterness reduction in grapefruit juice through active packaging. **Packaging Technology and Science**, v. 11, n. 1, p. 9-18, 1998.

SOTHORNVIT, R.; KROCHT, J. M. Plasticizer effect on mechanical properties of  $\beta$ -lactoglobulin films. **Journal of Food Engineering**, v. 50, n. 3, p. 149-155, 2001.

SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J. M. Plasticizer effect on oxygen permeability of  $\beta$ -Lactoglobulin films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 12, p. 6298-6302, 2000.

SOTHORNVIT, R.; PITAK, N. Oxygen permeability and mechanical properties of banana films. **Food Research International**, v. 40, p. 365-370, 2007.

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

SUPPAKUL, P.; SONNEVELD, K.; BIGGER, S. W.; MILTZ, J. Diffusion of linalool and methylchavicol from polyethylene-based antimicrobial packaging films. **Food Science and Technology**, v. 44, p. 1888-1893, 2011.

TFOUNI, S. A. V.; TOLEDO, M. C. F. Determination of benzoic and sorbic acids in Brazilian food. **Food Control**, v. 13, p. 117-123.

VANIN, F. M.; SOBRAL, P. J. A. MENEGALLI, F. C. CARVALHO, R. A. HABITANTE A. M. Q. B. Effects of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 899-907, 2005.

WANG, X.; SUN, X.; LIU, H.; LI, M.; MA, Z. Barrier and mechanical properties of carrot puree films. **Food and Bioproducts Processing**, v. 89, p. 149-156, 2011.

WOJCIECHOWSKA, P. The **Effect of concentration and type of plasticizer on the mechanical properties of cellulose acetate butyrate organic-inorganic hybrids**. In: Recent Advances in Plasticizers. Eds.: LUQMAN, M. Poznan: InTech, 2012.

ZHANG, S.; ZHAO, H. Study on flavonoid migration from active low-density polyethylene film into aqueous food simulants. **Food Chemistry**, v. 157, p. 45-50, 2014.

ZHANG, Y. HAN, J. H. Crystallization of high-amylose starch by the addition of plasticizers at low and intermediate concentrations. **Journal of Food Science**, v. 75, n.1, p. 8-16, 2010.

ZHONG, Q.; XIA, W. Physicochemical properties of edible and preservative films from chitosan/cassava starch/gelatin blend plasticized with glycerol. **Food Technology and Biotechnology**, v. 46, n. 3, p. 262-269, 2008.

### **CAPÍTULO 3: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA, DO pH DO MEIO SIMULANTE E DA PRESENÇA DE PLASTIFICANTE NA DIFUSÃO DE ÁCIDO SÓRBICO INCORPORADO EM FILMES DE ACETATO DE CELULOSE**

#### **RESUMO**

Filmes de acetato de celulose incorporados com conservante ácido sórbico foram produzidos pelo método *casting* e submetidos a ensaios de difusão. Verificou-se o efeito da temperatura, pH do meio simulante e da presença de plastificante na cinética de difusão do ácido sórbico, sendo temperaturas 8, 24 e 38 °C, representando as condições de refrigeração, ambiente e de abuso, respectivamente; simulantes ácido (pH 2,8) e não ácido (pH 5,1) e; presença (60%) ou não (0%) do plastificante trietil citrato nas formulações dos filmes de acetato de celulose, de acordo com um esquema fatorial completo 3x2x2, totalizando 12 tratamentos. Os coeficientes de difusão foram calculados empregando o modelo matemático baseado na segunda Lei de Fick, sendo obtidos na faixa de  $5,42 \times 10^{-11}$  a  $1,14 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>. A difusão do ácido sórbico foi afetada pelos fatores temperatura, pH do simulante e teor de plastificante nos filmes de acetato de celulose, mas não foi afetada pela interação desses fatores. Os tratamentos que apresentaram filmes de acetato de celulose com maior difusão do conservante ácido sórbico foram aqueles com maior temperatura (38 °C), menor pH do simulante (pH 2,8) e maior teor de plastificante (60%). A manipulação dos fatores envolvidos nos processos difusionais mostrou ser útil para ajustar taxa de difusão requerida de compostos antimicrobianos durante o desenvolvimento de embalagens ativas.

Palavras-chave: Embalagem ativa antimicrobiana; Ensaio de difusão; Coeficiente de difusão; Segunda Lei de Fick; Filmes flexíveis.

### **CHAPTER 3: INFLUENCE OF TEMPERATURE, pH OF THE SIMULATING MEDIA AND THE PRESENCE OF PLASTIFICANT ON THE SORBIC ACID DIFFUSION INCORPORATED IN CELLULOSE ACETATE FILMS**

#### **ABSTRACT**

Cellulose acetate films incorporated with sorbic acid preservative were produced by the casting method and subjected to diffusion tests. The effect of temperature, pH of the simulant medium and the presence of plasticizer on the diffusion kinetics of sorbic acid were verified, being temperatures 8, 24 and 38 °C, representing the cooling, ambient and abuse conditions, respectively; acid (pH 2.8) and non-acid (pH 5.1) simulants and; presence (60%) or not (0%) of triethyl citrate plasticizer in cellulose acetate film formulations, according to a complete 3x2x2 factorial scheme, totaling 12 treatments. The diffusion coefficients were calculated using the mathematical model based on Fick's second law, being obtained in the range of  $5.42 \times 10^{-11}$  to  $1.14 \times 10^{-9}$   $\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ . Sorbic acid diffusion was affected by temperature, simulant pH and plasticizer content in cellulose acetate films, but was not affected by the interaction of these factors. The treatments that presented cellulose acetate films with higher sorbic acid preservative diffusion were those with higher temperature (38 °C), lower simulant pH (pH 2.8) and higher plasticizer content (60%). Manipulation of the factors involved in diffusional processes has been shown to be useful for adjusting the required diffusion rate of antimicrobial compounds during active packaging development.

Keywords: Antimicrobial active packaging; Diffusion tests; Coefficient of diffusion; Fick's Second Law; Flexible films.

## 1. INTRODUÇÃO

As embalagens ativas com propriedades antimicrobianas consistem na tecnologia que incorpora conservantes no material que acondiciona o alimento, com a finalidade de inibir o desenvolvimento microbiano por meio da difusão, proporcionando a manutenção da vida útil do produto (SUNG et al., 2013). Dentre os materiais que podem ser utilizados para incorporar os compostos ativos, têm-se principalmente as embalagens plásticas flexíveis (KUPLENNIK et al., 2015; RAMOS et al., 2014; LÓPEZ et al., 2013), revestimentos (BITENCOURT et al., 2014; SOARES et al., 2011) e os sachês (OTONI et al., 2014; PASSARINHO et al., 2014; SEO et al., 2012).

A classe de compostos ativos antimicrobianos que podem ser incorporados às embalagens é muito ampla como, óleos essenciais ou extratos de plantas (DIAS et al., 2018; DANNENBERG et al., 2017; AGUIRRE et al., 2013; MURIEL-GALET et al., 2012; GUARDA et al., 2011), enzimas (BARBIROLI et al., 2012), bacteriocinas (RESA et al., 2014a; RESA et al., 2014b; CAO-HOANG et al., 2010), nanopartículas inorgânicas (XING et al., 2012; TANKHIWALE e BAJPAI, 2012) ou conservantes químicos (KUPLENNIK et al., 2015; LÓPEZ et al., 2013; SILVEIRA et al., 2007b). Os materiais que compõem as embalagens e que serão incorporados com os compostos podem ser de papéis, plásticos, metais ou combinações (SUNG et al., 2013; DAINELLI et al., 2008).

A preocupação com a produção de embalagens com as questões ambientais tem impulsionado a busca por materiais ambientalmente sustentáveis, como os polímeros biodegradáveis e provenientes de fontes de rápida renovação (DIAS et al., 2018; DANNENBERG et al., 2017). A produção de filmes plásticos à base de derivados de celulose tem se destacado, uma vez que são obtidas a partir do polímero natural mais abundante no ambiente (POLA et al., 2016; RODRÍGUEZ et al., 2012). O acetato de celulose é um dos mais importantes derivados da celulose, sendo formado pela substituição dos grupamentos hidroxilas das cadeias da celulose pelo grupo acetato (RUDAZ e BUDTOVA, 2013).

Os compostos antimicrobianos contidos nas embalagens ativas podem ser liberados para o alimento de forma controlada ou não controlada. Aqueles com liberação controlada dos compostos ativos têm as taxas de liberação dimensionadas

de acordo com as especificidades de cada produto. Dessa forma, o controle da liberação proporciona uma realidade mais próxima das condições industriais e comerciais (YAM e ZHU, 2012).

De acordo com Sung et al. (2013) a efetividade das embalagens com propriedades antimicrobianas é melhor quando comparadas com a adição de conservantes diretamente no alimento por duas razões: a primeira é com relação à fixação dos agentes antimicrobianos nos polímeros, que pode promover uma difusão controlada destes compostos, permitindo sua ação pelo mesmo período requerido e empregando menor quantidade do composto ativo. Essa fixação nos polímeros pode realizar a proteção de compostos instáveis à degradação (YAM e ZHU, 2012). A segunda razão é com relação à atividade dos conservantes, que pode ser reduzida devido a reações de neutralizações, hidrólises e diluições, quando em contato com componentes da matriz alimentícia, nos casos da adição direta no alimento (SUNG et al., 2013).

De acordo com os mesmos autores, a adição direta de conservantes nas formulações pode causar redução da qualidade por, possivelmente, alterar características sensoriais do alimento. Além disso, a efetividade pode ser menor quando comparado à ação dos conservantes por difusão a partir da embalagem, pois, fração considerável dos conservantes adicionados diretamente permanece no interior do alimento, onde a multiplicação microbiana é menor (YAM e ZHU, 2012). Os autores exemplificam enaltecendo que os problemas microbiológicos ocorrem principalmente na superfície do alimento e as embalagens ativas antimicrobianas realizam a liberação dos compostos diretamente na superfície, onde os conservantes são geralmente mais necessários. Assim, outra vantagem dessa tecnologia é que menores quantidades de compostos ativos podem ser usadas para promover o mesmo, ou melhor, nível de proteção que aquele alcançado quando os compostos ativos são adicionados diretamente ao alimento.

Portanto, embalagens com propriedades antimicrobianas podem desempenhar importante papel no controle microbiológico de alimentos, sendo uma alternativa emergente que garante a segurança e a manutenção da vida útil, causando menos impacto negativo na qualidade dos alimentos. Finalmente, tendo conhecimento da demanda de consumidores que buscam alimentos saudáveis (KUPLENNIK et al., 2015; SOARES et al., 2009), com teor reduzido ou até mesmo sem conservantes

químicos (DANNENBERG, 2017; OTONI et al., 2014), a tecnologia de embalagens ativas está inserida neste contexto porque pode proporcionar a atuação primordial de conservação e a possibilidade de atender a essa demanda, por meio da incorporação de conservantes químicos na matriz polimérica de filmes para difusão controlada no alimento acondicionado (DANNENBERG, 2017; SUNG et al., 2013; YAM e ZHU, 2012; MASTROMATTEO et al., 2010).

Vários são os desafios para a implementação dessa tecnologia de embalagens ativas antimicrobianas com liberação controlada dos conservantes, abrangendo desde questões técnicas, financeiras, *marketing* e até aquelas relacionadas ao meio ambiente (MAHALIK e NAMBIAR, 2010; MASTROMATTEO et al., 2010). No que diz respeito às variáveis técnicas relacionadas a viabilização técnica de uma embalagem ativa com propriedades antimicrobianas, tem-se aquelas relacionadas ao processo de produção, estrutura e propriedades do polímero e também daquelas relacionadas ao próprio alimento (MASTROMATTEO et al., 2010).

Diante do exposto, com esse trabalho objetivou-se produzir filmes ativos de acetato de celulose incorporados com ácido sórbico e verificar o impacto no coeficiente de difusão deste composto proporcionado por diferentes temperaturas de armazenamento, simulantes ácido e não ácido e teor de plastificante nas formulações dos filmes.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. Produção dos filmes**

Os filmes foram preparados pelo método *casting*, descrito por Soares e Hotchkiss (1998), em que as soluções filmogênicas foram produzidas por meio da solubilização do acetato de celulose (Rhodia) em acetona P. A. (Vetec®) durante 24 h, na proporção 1:10 (m/v). Foram produzidos filmes com adição de conservante ácido sórbico, na concentração de 7,5% (m/m), e filmes sem e com o plastificante trietil citrato na concentração de 60% (m/m), adicionados às formulações no momento da solubilização do acetato de celulose em acetona P. A.

### **2.2. Ensaio de difusão**

Diferentes temperaturas nos ensaios de difusão foram empregadas para simular as diferentes condições que os alimentos são submetidos durante o armazenamento e transporte. Foram determinadas as temperaturas de 8, 24 e 38 °C, para simular as condições de refrigeração, ambiente e de abuso, respectivamente. Para a determinação dos simulantes, consultou-se a Resolução RDC nº 51, de 26 de Novembro de 2010, que contém o regulamento técnico que dispõe sobre migração em materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos (BRASIL, 2010). Conforme a RDC, para ensaios de difusão com simulantes de alimentos não ácidos, empregou-se água (pH 5,1) e, para alimentos ácidos, empregou-se solução de ácido acético a 3% (m/v) (pH 2,8). E com relação ao teor de plastificante, foram empregadas as concentrações de 0 e 60%, correspondendo a filmes sem e com o plastificante trietil citrato, respectivamente. Essas concentrações foram determinadas em testes prévios. Os ensaios de difusão do ácido sórbico incorporado nos filmes de acetato de celulose nas diferentes condições mencionadas estão esquematizados na Tabela 8.

Tabela 8. Descrição das condições dos ensaios de difusão do conservante ácido sórbico incorporado em filmes de acetato de celulose.

<b>Tratamento</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Simulante (pH)</b>	<b>Plastificante (%)</b>
<b>1</b>	8	2,8	60
<b>2</b>	8	2,8	0
<b>3</b>	8	5,1	60
<b>4</b>	8	5,1	0
<b>5</b>	24	2,8	60
<b>6</b>	24	2,8	0
<b>7</b>	24	5,1	60
<b>8</b>	24	5,1	0
<b>9</b>	38	2,8	60
<b>10</b>	38	2,8	0
<b>11</b>	38	5,1	60
<b>12</b>	38	5,1	0

Os ensaios de difusão do ácido sórbico dos filmes de acetato de celulose para os simulantes (Tabela 9) foram realizados conforme as metodologias propostas por Kuplennik et al. (2015), Zhang e Zhao (2014), Suppakul et al. (2011), Silveira et al. (2007a) e Ozdemir e Floros (2001), com adaptações. Amostras dos filmes com área de 9 cm<sup>2</sup> (3x3 cm) foram imersas em um recipiente com 100 mL de simulante e armazenadas sob diferentes temperaturas com 50 ± 3% UR. Foram retiradas alíquotas de 20 µL do simulante para a determinação da quantidade de ácido sórbico difundida nos tempos 0,5; 1; 2; 4; 10; 30; 60; 180; 360; 720; 1440 e 2880 minutos de armazenamento. A quantificação foi realizada por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), conforme realizado por Kuplennik et al. (2015), Silveira et al. (2007) e Tfouni e Toledo (2002), com modificações. Foi empregado o cromatógrafo SHIMADZU (modelo 10 AVP), com coluna Shim-pack ODS (4,6 µm; 4,6 x 150 mm) e sistema de detecção UV. A fase móvel utilizada foi metanol, com fluxo de 1,0 mL/min e sendo a detecção realizada a 260 nm, conforme Silveira et al. (2007a). Previamente, soluções de ácido sórbico foram preparadas para realização da curva analítica.

### 2.3. Cálculo do coeficiente de difusão do ácido sórbico

O processo de transferência do ácido sórbico dos filmes de acetato de celulose para os simulantes pode ser descrito pela cinética de difusão, expresso pelo coeficiente de difusão  $D$  (ZHANG e ZHAO, 2014; MANZANAREZ-LÓPEZ et al., 2011). Considerando que a difusão ocorre a partir de um volume limitado do filme para um volume homogêneo e limitado de simulante, o coeficiente de difusão  $D$ , pode ser determinado pela solução analítica da equação da segunda Lei de Fick para difusão (Equação 1) (RAMOS et al., 2014), conforme também empregada por Kuplennik et al. (2015) e Granda-Restrepo et al. (2009). Neste caso, o volume de simulante não contém ácido sórbico no início e, com o processo difusional iniciado, a concentração do ácido sórbico no simulante aumenta, de zero até a concentração de equilíbrio (RAMOS et al., 2014).

$$\frac{M_{f,t}}{M_{f,\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ - \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4L^2} Dt \right] \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que,  $M_{f,t}$  é a quantidade de ácido sórbico difundido no simulante no tempo  $t$ ;  $M_{f,\infty}$  é a quantidade de ácido sórbico difundido no simulante no equilíbrio (liberado no tempo infinito);  $D$  é o coeficiente de difusão do ácido sórbico do filme, expresso em  $\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ ;  $t$  é o tempo, expresso em h;  $L$  é a espessura do filme, expressa em m. A razão  $\frac{M_{f,t}}{M_{f,\infty}}$  é definida como a massa fracional liberada.

O início do processo de difusão (isto é, quando  $\frac{M_{f,t}}{M_{f,\infty}} < 0,6$ ) pode ser descrito pela Equação 2, que consiste em uma expressão simplificada, conforme realizado por Kuplennik et al. (2015) e Zhang e Zhao (2014).

$$\frac{M_{f,t}}{M_{f,\infty}} = 4 \left( \frac{Dt}{\pi L^2} \right)^{0,5} \quad (\text{Eq. 2})$$

Conforme realizado por Choi et al. (2005), Kuplennik et al. (2015) e Franssen et al. (2004), a Equação 2 pode ser manipulada para que a inclinação ( $\alpha$ ) de  $\frac{M_{f,t}}{M_{f,\infty}}$  plotada

versus  $t^{\frac{1}{2}}$  possa ser empregada para o cálculo de  $D$ , conforme apresentado na Equação 3.

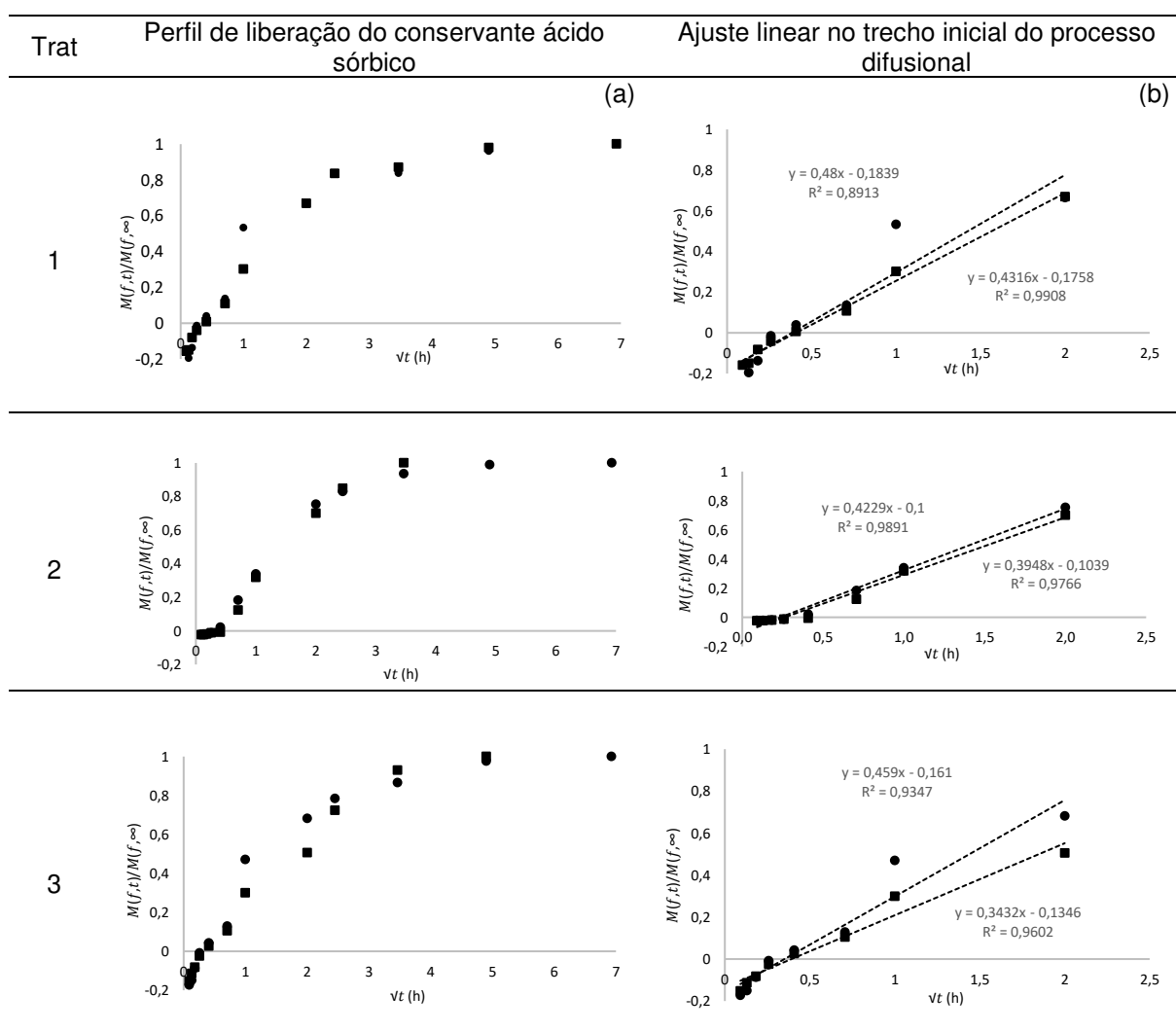
$$D = \left(\frac{\alpha L}{4}\right)^2 \pi \quad (\text{Eq. 3})$$

#### ***2.4. Delineamento experimental e análise dos dados***

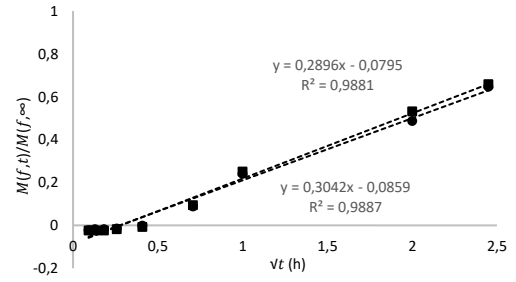
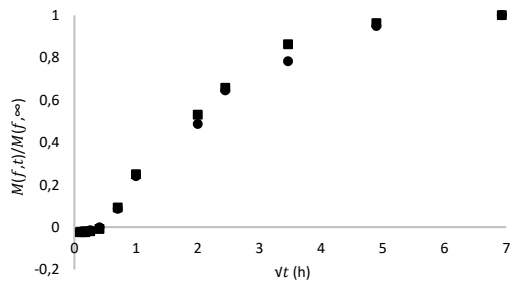
Os ensaios de difusão do ácido sórbico dos filmes de acetato de celulose foram realizados em esquema fatorial triplo 3x2x2, segundo o delineamento inteiramente casualizado (DIC), com duas repetições. Dessa forma, de acordo com as combinações do esquema fatorial empregado, foram casualizados 12 tratamentos. Os coeficientes de difusão obtidos foram submetidos à análise de variância e teste de Tukey quando necessário, com 5% de significância. As temperaturas 8, 24 e 38 °C foram classificadas como refrigerada, ambiente e abuso, respectivamente. Os pH's dos meios simulantes 2,8 e 5,1, em ácido e não ácido, respectivamente. E as concentrações de trietil citrato 0 e 60%, em sem e com plastificante, respectivamente. Por isso, a aplicação do teste de Tukey a posteriori à análise de variância. Nesse caso, não se objetivou estudar outros valores intermediários da temperatura, pH e meio simulante.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

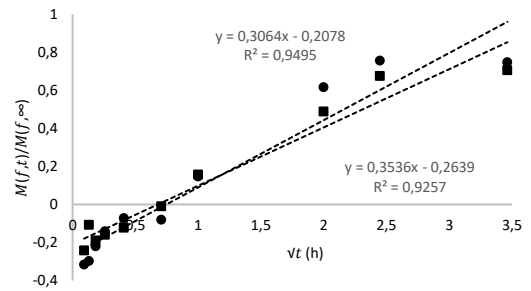
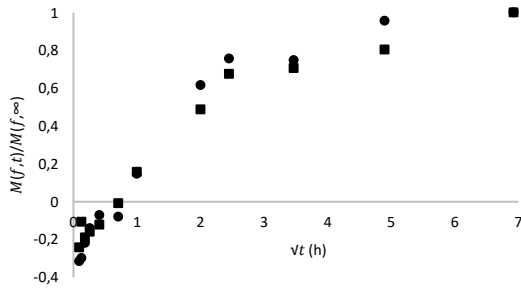
Os comportamentos do processo de difusão do conservante ácido sórbico incorporado nos filmes de acetato de celulose, sob as diferentes condições, estão apresentados na Figura 8. Também estão apresentados os gráficos com os trechos iniciais do processo de difusão (isto é, quando  $\frac{M_{f,t}}{M_{f,\infty}} < 0,6$ ), utilizados para os cálculos dos coeficientes de difusão, juntamente com o ajuste linear, onde o coeficiente angular foi obtido e, em seguida, empregado na Equação 3, obtendo-se o coeficiente de difusão  $D$ , em  $m^2 \cdot h^{-1}$ , para cada tratamento.



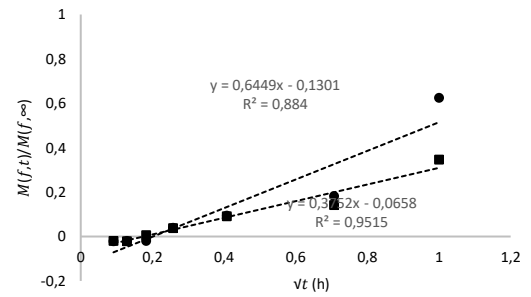
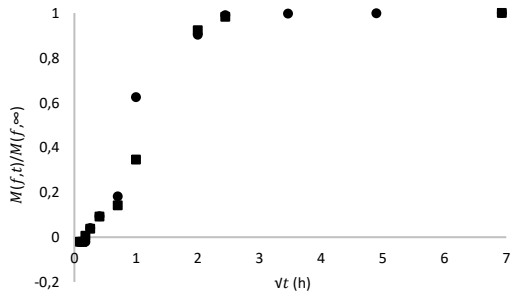
4



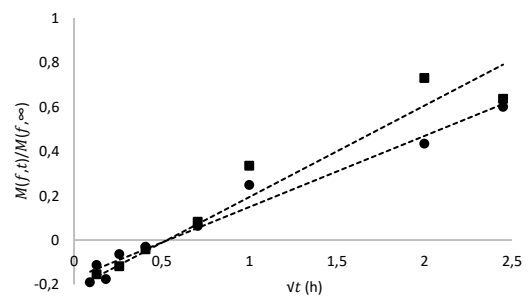
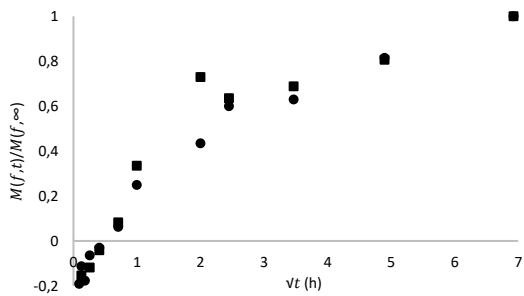
5



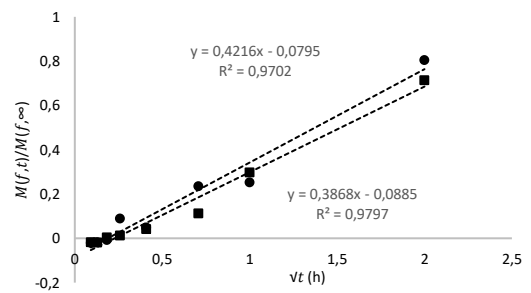
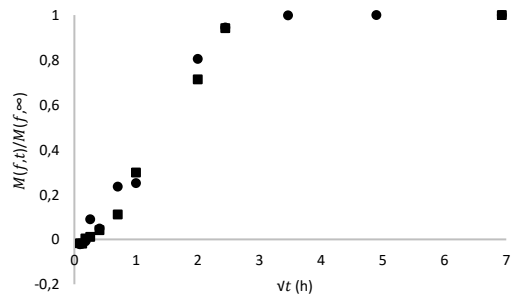
6



7



8



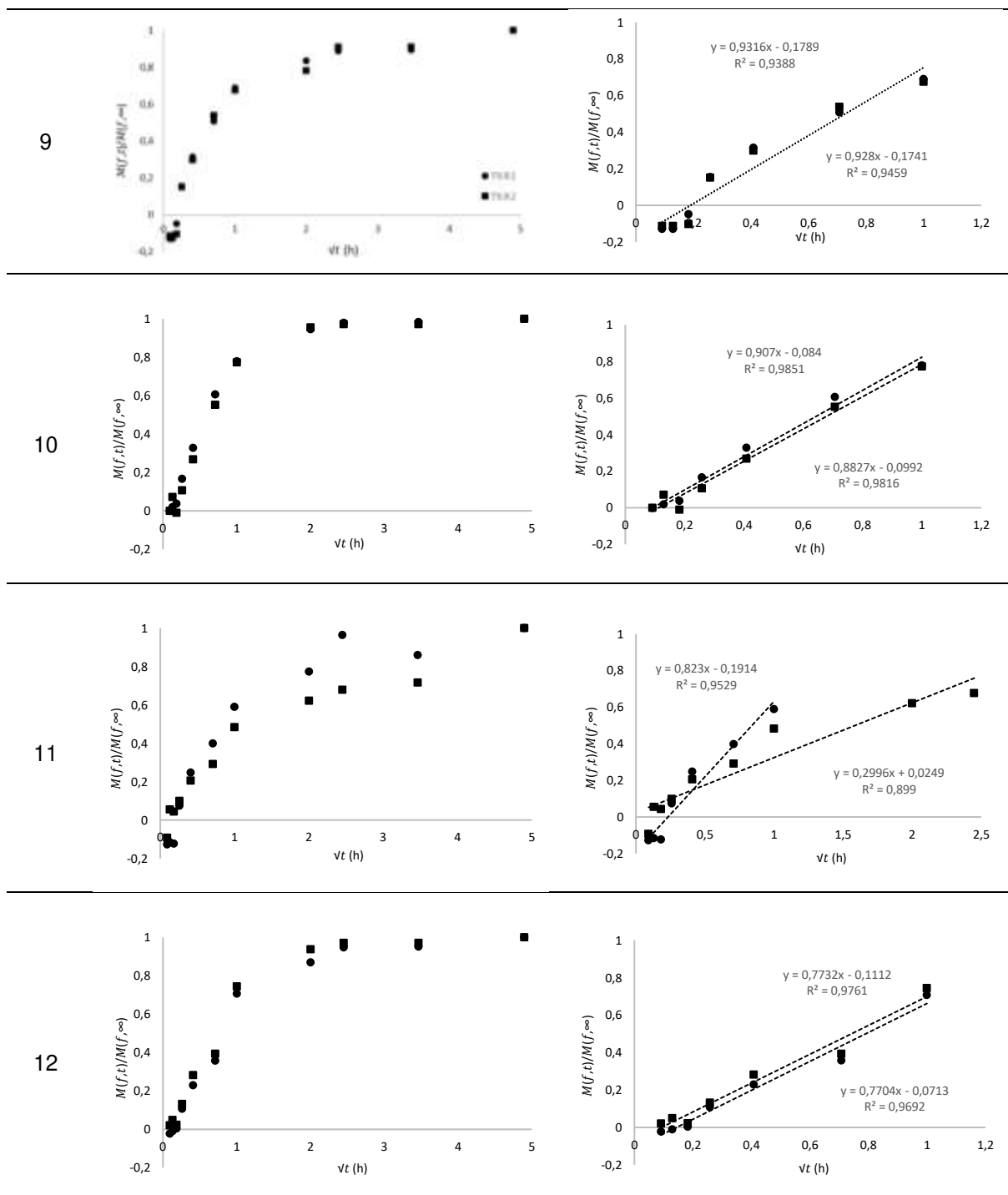


Figura 8. (a) Perfil de liberação do conservante ácido sórbico incorporado nos filmes de acetato de celulose e (b) ajuste linear no trecho inicial do processo difusional para obtenção da inclinação e posterior cálculo do coeficiente de difusão dos 12 tratamentos (● Repetição 1; ■ Repetição 2).

Os valores dos coeficientes de difusão e dos coeficientes de determinação dos ajustes da equa o linear do início do processo difusional, obtidos a partir de cada tratamento, estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Descrição das condições dos ensaios de difusão do conservante ácido sórbico incorporado em filmes de acetato de celulose, coeficiente de difusão D obtido pelo emprego da Equação 3 e o coeficiente de determinação.

Tratamento	Temperatura	Simulante	Trietil citrato	Coeficiente de difusão D (m <sup>2</sup> .h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
1	Refrigeração	Ácido	Com	2,76x10 <sup>-10</sup>	0,94
2	Refrigeração	Ácido	Sem	1,04x10 <sup>-10</sup>	0,98
3	Refrigeração	Não ácido	Com	2,20x10 <sup>-10</sup>	0,96
4	Refrigeração	Não ácido	Sem	5,42x10 <sup>-11</sup>	0,99
5	Ambiente	Ácido	Com	2,25x10 <sup>-10</sup>	0,98
6	Ambiente	Ácido	Sem	2,02x10 <sup>-10</sup>	0,93
7	Ambiente	Não ácido	Com	1,09x10 <sup>-10</sup>	0,90
8	Ambiente	Não ácido	Sem	1,00x10 <sup>-10</sup>	0,98
9	Abuso	Ácido	Com	1,14x10 <sup>-9</sup>	0,94
10	Abuso	Ácido	Sem	4,94x10 <sup>-10</sup>	0,98
11	Abuso	Não ácido	Com	5,09x10 <sup>-10</sup>	0,93
12	Abuso	Não ácido	Sem	3,67x10 <sup>-10</sup>	0,97

A ordem de 10<sup>-9</sup> a 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup> dos coeficientes de difusão está de acordo com diversos trabalhos da literatura que foram empregados ácido sórbico ou seus derivados (KUPLENNIK et al., 2015; RAMOS et al., 2014; SUPPAKUL et al., 2011). Os valores dos coeficientes de determinação apresentados na Tabela 9 expressam a boa correspondência do modelo com os dados experimentais, indicando que o processo de difusão foi governado pela Lei de Fick. Os coeficientes de difusão do ácido sórbico incorporado nos filmes de acetato de celulose foram afetados (P<0,05) pelos fatores temperatura, pH e plastificante, mas não foram afetados (P>0,05) pelas interações duplas e tripla desses fatores. Dessa forma, procedeu-se um teste de comparações de médias para cada fator, de forma independente, conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10. Teste de comparação de médias (Tukey) dos coeficientes de difusão para cada fator (temperatura, pH do simulante e presença de plastificante) de forma independente.

<b>Fator / Níveis</b>	<b>Média dos Coeficientes de Difusão (m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>)</b>
<b>Temperatura</b>	
Refrigeração	1,63x10 <sup>-10</sup> b
Ambiente	1,59x10 <sup>-10</sup> b
Abuso	6,29x10 <sup>-10</sup> a
<b>Plastificante</b>	
Sem plastificante	2,20x10 <sup>-10</sup> b
Com plastificante	4,14x10 <sup>-10</sup> a
<b>Sumulante</b>	
Ácido	4,07x10 <sup>-10</sup> a
Não ácido	2,26x10 <sup>-10</sup> b

Médias seguidas pela mesma letra, dentro de cada fator, não diferem entre si pelo teste de Tukey (P>0,05).

A difusão do ácido sórbico incorporado nos filmes de acetato de celulose foi maior (P<0,05) na temperatura de condição de abuso, quando comparado às temperaturas de refrigeração e ambiente. Os coeficientes de difusão destas duas últimas condições não apresentaram diferenças (P>0,05).

Sabe-se que a velocidade do processo difusional de moléculas é dobrado ou triplicado a cada aumento de 10 °C na temperatura ambiente (SUPPAKUL et al., 2011). Esta relação foi observada nos resultados obtidos nesse trabalho. O coeficiente de difusão médio obtido nos ensaios na temperatura de 38 °C foi aproximadamente 4 vezes maior do que aquele obtido a 8 °C, isto é, 20 °C acima e o valor do coeficiente de difusão a 38 °C de 6,29x10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup> corresponde aproximadamente a duas vezes o dobro do coeficiente médio obtido na temperatura de 8 °C de 1,63x10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>. Em temperaturas maiores, o maior grau de agitação das moléculas proporciona esse fornecimento de energia para a molécula, acelerando dessa forma, o processo difusional (ZHANG e ZHAO, 2014). Maiores coeficientes de difusão de compostos ativos incorporados em filmes proporcionado pela condução dos ensaios em temperaturas mais elevadas podem ser observados em vários estudos (RODRÍGUEZ-MARTÍNEZ et al., 2016; COLÍN-CHÁVEZ et al., 2014; ZHANG e ZHAO, 2014; COLÍN-CHÁVEZ et al., 2013; SUPPAKUL, et at., 2011; GRANDA-RESTREPO et al., 2009).

Granda-Restrepo et al. (2009) desenvolveram um filme multicamadas, formulado com polietileno de alta e baixa densidade e copolímero de etileno e álcool vinílico, incorporado com  $\alpha$ -tocoferol como composto ativo. Observaram que o coeficiente de difusão foi superior nas condições de ensaio de difusão com maiores temperaturas, sendo 50% maior nas temperaturas 30 e 40 °C quando comparado aos ensaios a 20 °C. Zhang e Zhao (2014) estudaram a difusão de flavonoides incorporados em filmes de polietileno de baixa densidade para os diferentes meios simulantes, água destilada, soluções de ácido acético (4%) e etanol (30%). Observaram que os coeficientes de difusão foram maiores nas condições de ensaio com temperaturas maiores, independente do meio simulante empregado. Coeficientes de difusão de compostos ativos incorporados em embalagens também foram afetados pela temperatura no trabalho de Suppakul et al. (2011). Os autores verificaram que a difusão dos agentes ativos linalol e metilchavicol incorporados em filmes de polietileno de baixa densidade foi aumentada ao empregar maiores temperaturas. Na temperatura de 4 °C, os coeficientes de difusão dos agentes ativos linalol e metilchavicol foram  $0,42 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  e  $0,35 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivamente, enquanto na temperatura de 25 °C foram  $2,46 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  e  $1,10 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivamente.

Com relação à presença de plastificante nos filmes de acetato de celulose incorporados com ácido sórbico, observou-se que aqueles filmes com 60% de plastificante trietil citrato apresentaram coeficientes de difusão maiores ( $P < 0,05$ ) do que aqueles filmes sem plastificante, conforme pode ser observado na Tabela 10.

As formulações dos filmes de acetato de celulose com 60% de plastificante trietil citrato incorporados com ácido sórbico proporcionaram um coeficiente de difusão médio de  $4,14 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ , enquanto as formulações sem o plastificante apresentaram coeficiente de difusão médio de  $2,20 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ . A adição do plastificante trietil citrato na concentração de 60% às formulações dos filmes de acetato de celulose proporcionou um aumento de aproximadamente 100% no coeficiente de difusão do ácido sórbico incorporado. Este aumento está relacionado com o maior volume livre entre as cadeias poliméricas (MEKONNEN et al., 2013; QUINTANA et al., 2013), proporcionado pela adição do plastificante e, permitindo, dessa forma, maior possibilidade de difusão de moléculas (FRANSSEN et al., 2004). Para controlar a liberação de antimicrobianos, a formulação dos filmes ativos pode ser

alterada pela adição de diferentes tipos e quantidades de plastificantes (FRANSSEN et al., 2004).

Frassen et al. (2004) produziram filmes com proteína do soro de leite (PSL) incorporados com conservante sorbato de potássio e com diferentes concentrações do plastificante glicerol. Nas proporções de PSL:glicerol de 1:1, 3:1, 5:1 e 10:1 obtiveram coeficientes de difusão de  $9,73 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $6,67 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $2,27 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  e  $1,09 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivamente. Conforme obtido nesse trabalho, o filme formulado com maior concentração de plastificante proporcionou maior coeficiente de difusão do composto antimicrobiano incorporado no filme ativo.

Por fim, com relação ao pH do simulante na difusão do conservante ácido sórbico incorporado nos filmes de acetato de celulose, observou-se que o coeficiente de difusão foi maior ( $P < 0,05$ ) quando empregado o simulante de alimento ácido, conforme apresentado na Tabela 10. O coeficiente de difusão do ácido sórbico no simulante ácido foi de  $4,07 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ , enquanto no simulante não ácido foi de  $2,26 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ . A justificativa da maior difusão em condição mais ácida é que a solubilidade do ácido sórbico é inversamente proporcional ao pH do meio, ou seja, quanto menor o pH maior a sua solubilidade (ARAÚJO, 2015).

De acordo com os resultados deste estudo, foi observado que os filmes de acetato de celulose têm potencial para serem portadores de compostos ativos antimicrobianos. Eles apresentaram a capacidade de conter e liberar o conservante ácido sórbico, com a difusão afetada pelo teor de plastificante na formulação, temperatura de acondicionamento e pH do simulante. Os coeficientes de difusão foram maiores nos ensaios com filmes formulados com maior teor de plastificante trietil citrato na formulação, emprego de simulante ácido e temperatura de acondicionamento de, simulando uma situação de abuso que pode ser ocasionada durante a logística de produtos embalados. Verificou-se que a difusão pode ser ajustada ao manipular os fatores envolvidos no processo difusional. Então esses fatores devem ser estudados e ajustados no momento do planejamento dos filmes ativos que serão testados como embalagens ativas.

#### 4. CONCLUSÃO

Verificou-se o efeito da temperatura, pH do meio simulante e da presença de plastificante na cinética de difusão do ácido sórbico dos filmes de acetato de celulose. Os coeficientes de difusão obtidos foram na faixa de  $5,42 \times 10^{-11}$  a  $1,14 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ .

Os tratamentos que apresentaram filmes de acetato de celulose com maior difusão do conservante ácido sórbico foram aqueles com temperatura de abuso, meio simulante ácido e presença de plastificante.

A manipulação dos fatores envolvidos nos processos difusionais mostrou ser útil para ajustar taxa de difusão requerida de compostos antimicrobianos durante o desenvolvimento de embalagens ativas.

## 5. REFERÊNCIAS

AGUIRRE, A.; R. BORNEO, R.; LEÓN, A. E. Antimicrobial, mechanical and barrier properties of triticale protein films incorporated with oregano essential oil. **Food Bioscience I**, p. 2-9, 2013.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos – Teoria e Prática**. 6 ed. Viçosa:UFV, 2015.

BARBIROLI, A.; BONOMI, F.; CAPRETTI, G.; IAMETTI, S.; MANZONI, M.; PIERGIOVANNI, L.; ROLLINI, M. Antimicrobial activity of lysozyme and lactoferrin incorporated in cellulose-based food packaging. **Food Control**, v. 26, p. 387-392, 2012.

BITENCOURT, R. G.; POSSAS, A. M. M.; CAMILLOTO, G. P.; CRUZ, R. S.; OTONI, C. G.; SOARES, N. F. F. Antimicrobial and aromatic edible coating on fresh-cut pineapple preservation. **Ciência Rural**, v. 44, n. 6, p. 1119-1125, 2014.

BRASIL. Resolução-RDC nº 51, de 26 de Novembro de 2010. **Regulamento Técnico que estabelece os critérios de migração para materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos**. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Brasília, 2010.

CAO-HOANG, L.; CHAINE, A.; GRÉGOIRE, L.; WACHÉ, Y.; Potential of nisin-incorporated sodium caseinate films to control *Listeria* in artificially contaminated cheese. **Food Microbiology**, v. 27, p. 940-944, 2010.

CHOI, J. H.; CHOI, W. Y.; CHA, D. S.; CHINNAN, M. J.; PARK, H. J.; LEE, D. S.; PARK, J. M. Diffusivity of potassium sorbate in  $\kappa$ -carrageenan based antimicrobial film. **Food Science and Technology**, v. 38, p. 417-423, 2005.

COLÍN-CHÁVEZ, C.; SOTO-VALDEZ, H.; PERALTA, E. Diffusion of carotenoids from mono and bilayer polyethylene active packaging into soybean oil. **Food packaging and shelflife I**, p.170-178, 2014.

COLÍN-CHÁVEZ, C.; SOTO-VALDEZ, H.; PERALTA, E.; LIZARDI-MENDOZA, J.; BALANDRÁN-QUINTANA, R. Diffusion of natural astaxanthin from polyethylene active packaging films into a fatty food simulant. **Food Research International**, v. 45, p. 873-880, 2013.

DAINELLI, D.; GONTARD, N.; SPYROPOULOS, D.; BEUKEN, E. Z.; TOBBAK, P. Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. **Trends in Food Science & Technology**, v. 19, n. 1, p. S103 - S112, 2008.

DANNENBERG, G. S.; FUNCK, G. D.; CRUXEN, C. E. S.; MARQUES, J. L.; SILVA, W. P.; FIORENTINI, A. M. Essential oil from pink pepper as an antimicrobial

component in cellulose acetate film: Potential for application as active packaging for sliced cheese. **LWT – Food Science and Technology**, v. 81, p. 314-318, 2017.

DIAS, M. V.; SOUSA, M. M.; LARA, B. R. B.; AZEVEDO, V. M.; Nilda de Fátima SOARES, N. F. F.; BORGES, S. V.; QUEIROZ, F. Thermal and morphological properties and kinetics of diffusion of antimicrobial films on food and a simulant. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, p. 15-22, 2018.

FRANSSSEN, L. R.; RUMSEY, T. R.; KROCHTA, J. M. Whey protein film composition Effects on potassium sorbate and natamycin diffusion. **Journal of Food Science**, v. 69, n. 5, p. 347-350, 2004.

GRANDA-RESTREPO, D. M.; SOTO-VALDEZ, H.; PERALTA, E.; TRONCOSO-ROJAS, R.; VALLEJO-CÓRDOBA, B.; GÁMEZ-MEZA, N.; GRACIANO-VERDUGO, A. Z. Migration of  $\alpha$ -tocopherol from an active multilayer film into whole milk powder. **Food Research International**, v. 42, p. 1396–1402, 2009.

GUARDA, A.; RUBILAR, J. F.; MILTS, J.; GALOTTO, M. J. The antimicrobial activity of microencapsulated thymol and carvacrol. **International Journal of Food Microbiology**, v. 146, p. 144-150, 2011.

KUPLENNIK, N.; TCHOUDAKOV, R.; ZELAS, Z. B. B.; SADOVSKI, A.; FISHMAN, A.; NARKIS, M. Antimicrobial packaging based on linear low-density polyethylene compounded with potassium sorbate. **Food Science and Technology**, v. 62, p. 278-286, 2015.

LÓPEZ, O. V.; GIANNUZZI, L.; ZARITZKY, N. E.; GARCÍA, M. A. Potassium sorbate controlled release from corn starch films. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, p. 1583-1591, 2013.

MAHALIK, N. P.; NAMBIAR, A. N. Trends in food packaging and manufacturing systems and technology. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, p. 117-128, 2010.

MANZANAREZ-LÓPEZ, F.; SOTO-VALDEZ, H.; AURAS, R.; PERALTA, E. Release of  $\alpha$ -tocopherol from Poly(lactic acid) films, and its effect on the oxidative stability of soybean oil. **Journal of Food Engineering**, v. 104, n. 4, p 508-517, 2011.

MASTROMATTEO, M.; MASTROMATTEO, M.; CONTE, A.; DEL NOBILE, M. Advances in controlled release devices for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, p. 591-598, 2010.

MEKONNEN, T.; MUSSONE, P.; KHALILB, H.; BRESSLER, D. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 13379-13398, 2013.

MURIEL-GALET, V.; CERISUELO, J. P.; LÓPEZ-CARBALLO, G.; LARA, M.; GAVARA, R.; HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P. Development of antimicrobial films for microbiological control of packaged salad. **International Journal of Food Microbiology**, v. 157, p. 195-201, 2012.

OTONI, C. G.; PONTES, S. F. O.; MEDEIROS, E. A. A.; SOARES, N. F. F. Edible films from methylcellulose and nanoemulsions of clove bud (*Syzygium aromaticum*) and oregano (*Origanum vulgare*) essential oils as shelf life extenders for sliced bread. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, p. 5214-5219, 2014.

OZDEMIR, M.; FLOROS, J. D. Analysis and modeling of potassium sorbate diffusion through edible whey protein films. **Journal of Food Engineering**, v. 47, p. 149-155, 2001.

PASSARINHO, A. T. P.; DIAS, N. F.; CAMILLOTO, G. P.; CRUZ, R. S.; OTONI, C. G.; MORAES, A. R. F.; SOARES, N. F. F. Sliced bread preservation through oregano essential oil-containing sachet. **Journal of Food Process Engineering**, v. 37, p. 53-62, 2014.

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

QUINTANA, R.; PERSENAIRE, O.; LEMMOUCHI, Y.; SAMPSON, J.; MARTIN, S.; BONNAUD, L.; DUBOIS, P. Enhancement of cellulose acetate degradation under accelerated weathering by plasticization with eco-friendly plasticizers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 1556-1562, 2013

RABEK, C. L.; STELLE, R. V.; DZIUBLAB, T. D.; PULEO, D. A. The effect of plasticizers on the erosion and mechanical properties of polymeric films. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 28, n. 5, p. 779-789, 2014.

RAMOS, M.; BELTRÁN, A.; PELTZER, M.; VALENTE, A. J. M.; GARRIGÓS, M. C. Release and antioxidant activity of carvacrol and thymol from polypropylene active packaging films. **Food Science and Technology**, v. 58, p. 470-477, 2014.

RESA, C. P. O.; GERSCHENSON, L. N.; JAGUS, R. J. Effect of natamycin, nisin and glycerol on the physicochemical properties, roughness and hydrophobicity of tapioca starch edible films. **Materials Science and Engineering C**, v. 40, p. 281-287, 2014a.

RESA, C. P. O.; GERSCHENSON, L. N.; JAGUS, R. J. Natamycin and nisin supported on starch edible films for controlling mixed culture growth on model systems and Port Salut cheese. **Food Control**, v. 44, p. 146-151, 2014b.

RODRÍGUEZ, F. J.; GALOTTO, M. J.; GUARDA, A.; BRUNA, J. E. Modification of cellulose acetate films using nanofillers based on organoclays. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 2, p. 262-268, 2012.

RODRÍGUEZ-MARTÍNEZ, A. V.; SENDON, R.; ABAD, M. J.; GONZALEZ-RODRÍGUEZ, M. V.; BARROS-VELAZQUEZ, J.; AUBOURG, S. P.; PASEIRO-LOSADA, P.; QUIROS, A. R. B. Migration kinetics of sorbic acid from polylactic acid and seaweed based films into food simulants. **LWT - Food Science and Technology**, v. 65, p. 630-636, 2016.

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

SEO, H.; BANG, J.; KIM, H.; BEUCHAT, L. R.; CHO, S. Y.; RYU, J. Development of an antimicrobial sachet containing encapsulated allyl isothiocyanate to inactivate *Escherichia coli* O157:H7 on spinach leaves. **International Journal of Food Microbiology**, v. 159, p.136-143, 2012.

SILVEIRA, M. F. A.; SOARES, N. F. F.; GERALDINE, R. M.; ANDRADE, N. J.; GONÇALVES, M. P. J. Antimicrobial efficiency and sorbic acid migration from active films into pastry dough. **Packaging Technology and Science**, v. 20, p. 287–292, 2007b.

SILVEIRA, M. F. A.; SOARES, N. F. F.; GERALDINE, R. M.; ANDRADE, N. J.; BOTREL, D. A.; GONÇALVES, M. P. J. Active film incorporated with sorbic acid on pastry dough conservation. **Food Control**, v. 18, p. 1063–1067, 2007a.

SOARES, N. F. F.; HOTCHKISS, J. H. Bitterness reduction in grapefruit juice through active packaging. **Packaging Technology and Science**, v. 11, n. 1, p. 9-18, 1998.

SOARES, N. F. F.; SILVA, D. F. P.; CAMILLOTO, G. P.; OLIVEIRA, C. P.; PINHEIRO, N. M.; MEDEIROS, E. A. A. Antimicrobial edible coating in post-harvest conservation of guava. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, p. 281-289, 2011.

SOARES, N. F. F.; SILVA, W. A.; PIRES, A. C. S.; CAMILLOTO, G. P.; SILVA, P. S. Novos desenvolvimentos e aplicações em embalagens de alimentos. **Revista Ceres**, v. 56, n. 4, p. 370-378, 2009.

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

SUPPAKUL, P.; SONNEVELD, K.; BIGGER, S. W.; MILTZ, J. Diffusion of linalool and methylchavicol from polyethylene-based antimicrobial packaging films. **Food Science and Technology**, v. 44, p. 1888-1893, 2011.

TANKHIWALE, R.; BAJPAI, S. K. Preparation, characterization and antibacterial applications of ZnO-nanoparticles coated polyethylene films for food packaging. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 90, p. 16-29, 2012.

TFOUNI, S. A. V.; TOLEDO, M. C. F. Determination of benzoic and sorbic acids in Brazilian food. **Food Control**, v. 13, p. 117-123.

XING, Y.; LI, X.; ZHANG, L.; XU, Q.; CHE, Z.; LI, W.; BAI, Y.; LI, K. Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the antibacterial and physical properties of polyethylene-based film. **Progress in Organic Coatings**, v. 73, p. 219-224, 2012.

YAM, K. L.; ZHU, X. Controlled release food and beverage packaging. In: **Emerging food packaging Technologies – Principles and practice**. Eds.: YAM, K. L.; LEE, D. S. Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, 2012.

ZHANG, S.; ZHAO, H. Study on flavonoid migration from active low-density polyethylene film into aqueous food simulants. **Food Chemistry**, v. 157, p. 45-50, 2014.

## CONCLUSÃO GERAL

No capítulo 1 foi possível verificar que em baixas concentrações de trietil citrato, até 30%, predominou o efeito antiplastificante nas propriedades mecânicas dos filmes de acetato de celulose, aumentando a resistência máxima à tração e o módulo e elasticidade e a reduzindo o alongamento na ruptura dos filmes. Concentrações de trietil citrato, a partir de 30%, manifestaram efeito plastificante desse aditivo, proporcionando a plastificação esperada, reduzindo a resistência máxima à tração e o módulo de elasticidade e o aumentando do alongamento na ruptura, obtendo-se filmes mais flexíveis. O efeito plastificante foi maior na medida que a concentração de trietil citrato foi maior, até o limite de 75% que foi a concentração máxima testada.

No Capítulo 2, verificou-se que as diferentes concentrações do conservante ácido sórbico não afetaram as propriedades mecânicas e de barreira ao oxigênio e ao vapor de água dos filmes de acetato de celulose. O plastificante trietil citrato, por sua vez, afetou essas propriedades, sendo que maiores concentrações desse aditivo promoveram menor resistência, maior flexibilidade e permeabilidade. Por outro lado, os filmes formulados com as menores concentrações de trietil citrato apresentaram como características, maior resistência, menor flexibilidade e permeabilidade. A difusão do ácido sórbico incorporados nos filmes de acetato de celulose foi maior no filme que continha trietil citrato.

Finalmente no Capítulo 3, verificou-se que o efeito da temperatura, pH do simulante e teor de plastificante na cinética de difusão do ácido sórbico dos filmes de acetato de celulose foi na faixa de  $5,42 \times 10^{-11}$  a  $1,14 \times 10^{-9}$   $\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ . Os tratamentos que apresentaram filmes de acetato de celulose com maior difusão do conservante ácido sórbico foram aqueles com maior temperatura (38 °C), menor pH do simulante (pH 2,8) e presença de plastificante (60%).

Assim, o estudo das concentrações de aditivos plastificantes e o efeito nas propriedades mecânicas de filmes se mostrou como uma etapa importante no desenvolvimento de filmes flexíveis.

O uso de diferentes concentrações de plastificante pode ser uma estratégia para melhorar as propriedades mecânica e de barreira e, a difusão de conservantes em embalagens ativas antimicrobianas.