

Estudo da interação e migração dos óleos carvacrol e eugenol incorporados no nanocompósito (PEBD/Nanoargila)

Luiz H. C. Damacena¹, Giovanna A. D. Rosa¹; Anderson Maia¹; Derval S. Rosa²; Rondes F. S. Torin^{1,2}.

Resumo - A proposta deste trabalho é investigar a interação e migração dos óleos essenciais (OEs) carvacrol (C) e eugenol (E) incorporados na nanoargila (montmorilonita Cloisite® 20A) em uma matriz de polietileno de baixa densidade de fonte renovável. Neste âmbito, foram utilizadas as análises de difração de raio X e ensaio de migração para caracterizar os nanocompósitos (PE/Clay). Através da difração de raio x foi identificado um aumento da distância interlamelar na nanoargila após incorporação dos OEs, evidenciando-a desta forma como agente carregador. Com ensaio de migração qualificou-se a exsudação dos mesmos para superfície, possibilitando quantificar a porcentagem de ambos e compara-los, sendo que (PE/ClayC) migrou menos em relação ao (PE/ClayE).

Palavras-chave: Nanocompósito, óleos essenciais, migração, interações, nanoargila.

Abstract - The purpose of this work is to investigate the interaction and migration of the essential oils (EOs) carvacrol (C) and eugenol (E) incorporated in nanoclay (montmorillonite) Cloisite® 20A in a matrix of low density polyethylene of renewable source. In this context, X-ray diffraction and migration assays were used to characterize the nanocomposites (PE / Clay). Through x-ray diffraction it was identified an increase in the interlayer distance after incorporation of nanoclay in EOs, demonstrating the role of nanoclay as a carrier agent. With the migration test the exudation of the surface oils was qualified and it was possible to quantify the percentage of the same and compare them, being that (PE / ClayC) migrated less in relation to (PE / ClayE).

Keywords: Nanocomposite, essential oils, migration interactions, nanoclay.

¹ Faculdade de Tecnologia de Mauá, luiz.damacena@fatec.sp.gov.br

¹ Faculdade de Tecnologia de Mauá, giamabilde@bol.com.br

¹ Faculdade de Tecnologia de Mauá, maia.anderson@uol.com.br

² Universidade Federal do ABC, dervalrosa@yahoo.com.br

^{1,2} Faculdade de Tecnologia de Mauá, Universidade Federal do ABC, rondesf@gmail.com

Saberes e práticas contemporâneas em gestão e inovação na Educação Profissional e em Sistemas Produtivos

1. Introdução

Nanocompósitos poliméricos são constituídos pela incorporação de partículas na escala nanométrica (10^{-9} m) em uma matriz polimérica (ANADÃO, 2012). Nanocompósitos de polietileno de baixa densidade adicionados ao sistema híbrido de nanoargila com óleo essencial (OE) são favoráveis para utilização na indústria alimentícia, decorrente das propriedades que atuam como antimicrobianos em alimentos, inibindo ou postergando o crescimento de microrganismos (HOSSEINI, 2015), (AZEVEDO, 2013)

Devido a ampla utilização de embalagens convencionais com aditivos sintéticos, passíveis de migração indevida dos metais responsáveis pelo controle microbiano, despertou-se a necessidade da obtenção de embalagens ativas com óleos essenciais naturais, uma vez que se tratam de moléculas orgânicas oriundas de fonte natural, espera-se que sua migração para o alimento, caso ocorra, seja menos prejudicial no comparativo das partículas inorgânicas, metálicas, comumente usadas. Estudos in vitro relatam que nanoargila de prata, dependendo de sua concentração, afeta de modo nocivo o rendimento de órgãos vitais, sistema vascular e órgão reprodutivos, além de induzir o estresse oxidativos, danos do DNA e apoptose (AHAMED, 2010). Neste contexto, óleos com carvacrol (oriundo do orégano, segurelha, tomilho entre outros) e timol (proveniente do tomilho e alecrim pimenta) vêm sendo utilizados com determinada frequência.

Esta pesquisa tem como finalidade avaliar a interação e migração dos óleos carvacrol e eugenol (extraído do cravo, louro, noz-moscada, poejo e outros), introduzidos na estrutura da nanoargila, formando assim um híbrido, posteriormente inserido em uma matriz de polietileno de baixa densidade formando um nanocompósito.

2. Referencial Teórico

2.1. Nanocompósitos

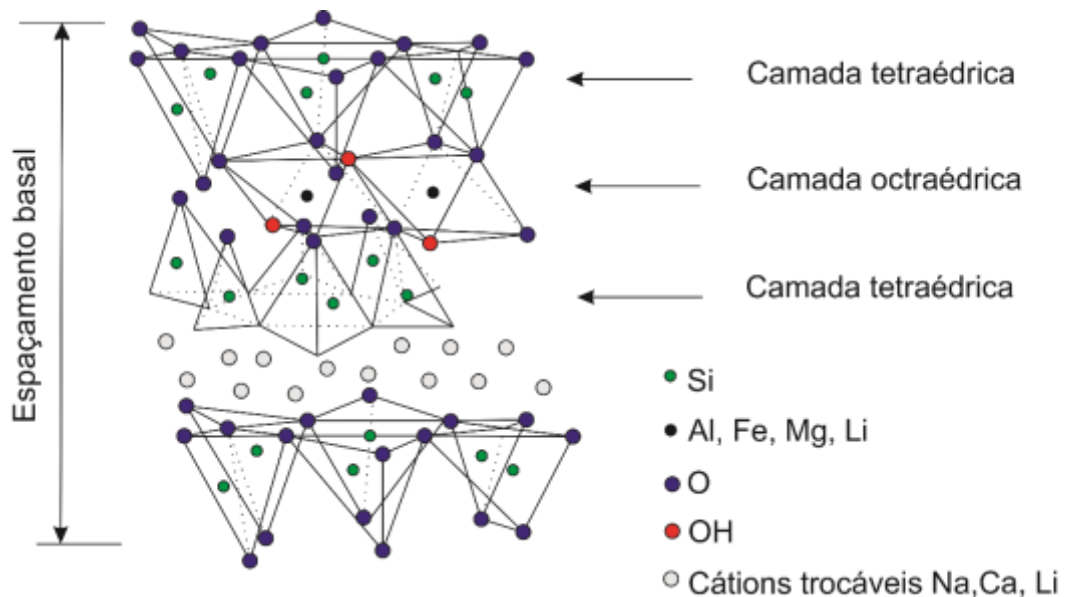
Os nanocompósitos são materiais constituídos por uma fase matriz única ou multicomponente e por outra fase dispersa, em escala nanométrica. A matriz pode ser constituída por cerâmica, metálica ou polimérica. As nanopartículas conferem ao material excelentes propriedades como transparência (relacionado com o tamanho da partícula), baixa densidade, inflamabilidade reduzida, baixa permeabilidade e melhores propriedades mecânicas; são classificadas em lamelar, fibrilar, tubular, esféricos entre outros. (UTRACKI, 2004)

Os minerais mais utilizados em nanocompósitos poliméricos são as argilas esmectíticas (hectorita, saponita e montmorilonita), possuindo uma morfologia lamelar, sendo que, as camadas possuem espessura em torno 1 nanômetro (nm) e dimensões laterais que podem variar de 30 nm a vários micrometros dependendo da argila. A montmorilonita (MMT) possui estrutura de camada tripla, 2:1 constituída por uma folha central octaédrica de hidrargilita-

Saberes e práticas contemporâneas em gestão e inovação na Educação Profissional e em Sistemas Produtivos

brucita, ligadas a duas estruturas tetraédricas de silício e oxigênio (Figura 1). A distância entre as camadas da MMT pode variar 9,6 Å a 12 Å, quando não há nenhuma molécula entre elas, mas existe possibilidade de moléculas polares entrarem no meio das mesmas causando uma expansão entre as lamelas. (ANADÃO, 2012).

Figura 1 – Representação esquemática 2:1 da estrutura das argilas esmectíticas.



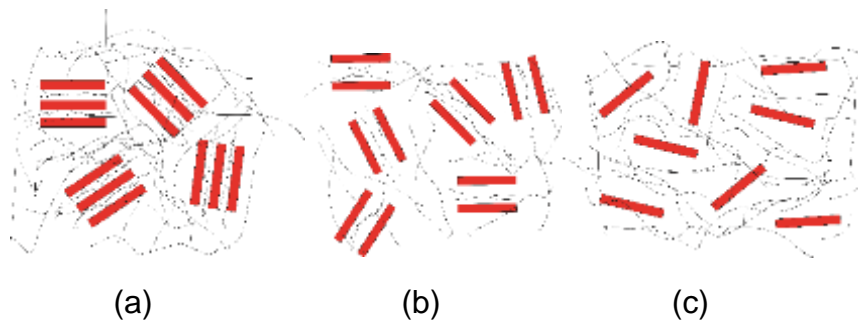
Fonte: Autores, Adaptado do (PAÍVA, 2006).

No momento em que as nanoargilas são aplicadas em materiais poliméricos, apresentam as decorrentes formações (Figura 2):

- Intercalados: a matriz polimérica na estrutura do silicato ocorre de forma regular, alternando cristalograficamente as camadas entre a argila e o polímero;
- Floculados: as camadas de silicato estão intercaladas de forma floculada pela interação entre os grupos hidroxilas do silicato;
- Esfoliados: as camadas das argilas estão separadas em uma matriz polimérica contínua em uma distância relacionada com o tipo de carga.

Figura 2 – Representação dos tipos de nanocompósitos, (a) intercalados, (b) floculados, (c) esfoliados.

Saberes e práticas contemporâneas em gestão e inovação na Educação Profissional e em Sistemas Produtivos



Fonte: Autores, adaptado da (ANADÃO, 2012).

2.2. Óleos essenciais

Os óleos essenciais (OEs) são compostos aromáticos voláteis, extraídos de plantas (flor, semente, folhas, frutas, caules entre outros) sendo geralmente utilizados como aromatizantes e medicamentos naturais. Demonstram propriedades antimicrobianas eficazes para combater microrganismos patogênicos. Desta forma, a aplicação dos óleos como embalagens ativas para alimentos, confere maior tempo de vida de prateleira. (SANTOS, 2016)

2.3. Nanoencapsulação dos óleos essenciais

Em virtude da volatilidade dos óleos essenciais, houve a necessidade de desenvolver novas alternativas para incorporação dos mesmos em materiais poliméricos. A encapsulação é uma técnica na qual a substância ativa é revestida por materiais naturais ou sintéticos. Comumente, possuem tamanho entre 1 e 1000 μ m (micrômetro), mas atualmente estão sendo utilizados nanomateriais na qual o tamanho varia de 1 e 100 nm (nanômetro). No caso na nanoencapsulação de óleos, este processo propõe aumento da estabilidade à oxidação, por reações induzidas pela luz, umidade e altas temperaturas, além de contribuir para aumento de algumas propriedades. (SANTOS, 2016)

2.4. Embalagens ativas

As embalagens tradicionais possuem a finalidade de conter, conservar, facilitar o transporte e manuseio do produto. Devido ao avanço do desenvolvimento tecnológico, a criação de embalagens ativas possibilitou a interação com alimento, preservando a qualidade e segurança do mesmo. Neste contexto o uso de óleos essenciais com agente antimicrobiano, melhora esses fatores e, conseqüentemente, o tempo de vida útil de prateleira de alimentos prontos para consumo. (MONTES, 2013)

Saberes e práticas contemporâneas em gestão e inovação na Educação Profissional e em Sistemas Produtivos**3. Método****3.1. Materiais****3.1.1. Polietileno**

O PE (LDPE) foi fornecido pela Braskem, grau EF2222, EUA; O Anidrido Maleico enxertado com PE (PE-g-MA) (Bondyram 4108) foi fornecido por Polyram, Israel; a argila modificada (Cloisite® 20A) foi obtida da Southern Clay Products Inc, USA; Carvacrol (C) com 71% p. do carvacol e Eugenol (E) com 86% em peso. do eugenol foram fornecidos pela Ferquima; E Emulsionante (TI.029.02.BJ) (Tween 80) da Synth, Brasil.

3.1.2. Híbrido de nanoargila e óleos

Adicionou-se argila e óleo essencial (OE) em proporção 1:2 sob agitação numa solução contendo um agente de compatibilização (Tween 80) e água. A mistura foi agitada e submetida a um processo de ultrassons (Ultrasound, USC151484L323061 Modelo Cristófoli, China). Subsequentemente, as amostras foram secas a 110 °C durante 8 h.

3.1.3. PEBD com híbrido de nanoargila (Clay) e óleos

O nanocompósito PE/Clay (OE), bem como amostras de controle, foram preparados utilizando um K-Misturador (MH 100), MH Equip. Ltda. Primeiro, homogeneizaram-se o PE e o PE-g-MA e depois adicionou-se o híbrido de nanoargila (0,3 e 9% em peso). As amostras foram conformadas utilizando uma prensa (Modelo Marconi, BTC 9090) a 135 °C, de 8 toneladas durante 3 minutos.

3.1.4. Ensaio de migração

Procedimento foi adaptado da norma ASTM C 772-0, e para a sua realização foram produzidos dois corpos de provas com 38 mm de largura, 38 mm de comprimento e 4 mm de espessura. As amostras foram colocadas entre dois papéis filtros de 76 mm de diâmetro, em uma estufa provida de circulação de ar, com a temperatura de 70°C durante três semanas, sendo que na última semana de ensaio a temperatura foi alterada para 100°C. As alterações das massas das amostras foram acompanhadas no intervalo de 24 horas durante os 21 dias.

3.1.5. Difração de raio X

Saberes e práticas contemporâneas em gestão e inovação na Educação Profissional e em Sistemas Produtivos

Para analisar e comparar o deslocamento interplanar em filmes de argila e híbridos, realizaram-se alguns experimentos de difração de raios X usando um difractômetro STADI-P (Stoe®, Darmstadt, Alemanha), operando em modo de transmissão usando radiação com comprimento de onda MoK α 1 ($\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$), selecionado por um monocromador Ge (111) curvo. Os fótons dos raios-X foram coletados por um detector Microstrip Mythen 1K. Para calcular as distâncias interplanares e o ângulo de difração a Lei de Bragg eq. (1) foi utilizada. O grau de cristalinidade foi estimado pela integração dos picos característicos do polietileno puro com relação aos seus compósitos (CALLISTER, 2013).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

4. Resultados e Discussão**4.1. Difração de raio X**

A difração de raio X (DRX) auxiliou na avaliação da cristalinidade do PEBD puro frente aos compósitos PEBD/Clay e PEBD/Clay (OE), e para determinar a distância interplanar entre as lamelas da argila, também denominada distância interlamelar da argila MMT.

Tabela 1: Valores do espaçamento interplanar, d (001) e d (002), para a nanoargila pura e híbridos nanoargila/carvacrol (Clay/C) e nanoargila/eugenol (Clay/E).

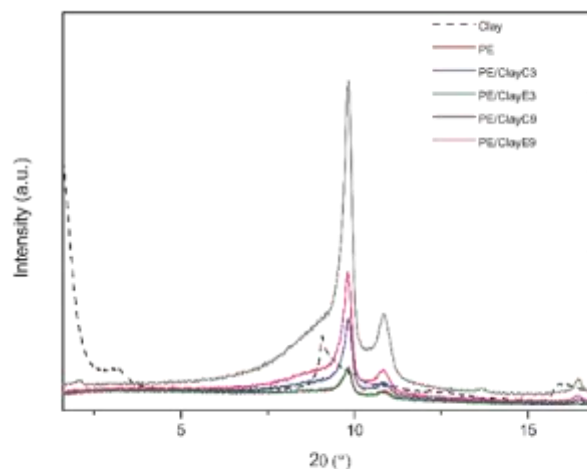
	d (001) (Å)	d (002) (Å)	Δd (001) (Å)	Δd (002) (Å)
Clay pura	13	4,5	-	-
ClayC3	20,8	13,9	7,7	9,5
ClayC9	20,3	13,6	7,3	9,1
ClayE3	20,3	13,6	7,3	9,1
ClayE9	20,3	13,6	7,3	9,1

Fonte: Autores, 2017.

Saberes e práticas contemporâneas em gestão e inovação na Educação Profissional e em Sistemas Produtivos

Os resultados de DRX e os valores do espaçamento basal entre as camadas correspondentes a 2θ , calculados usando a Lei de Bragg, estão expressos na Tabela 1 (CALLISTER, 2013). A referência DRX da nanoargila apresentou um pico de difração a 2θ de cerca de $3,5^\circ$, equivalendo a $d(001)$ de $13,0 \text{ \AA}$, característico da nanoargila montmorilonita modificada com grupos alquila, (HOSSEINI, 2015), (AZEREDO, 2013) e outro pico $8,0^\circ$ assemelhando-se a $d(002)$ de $4,5 \text{ \AA}$. Com base nos valores apresentados nesta tabela, percebe-se que quando os óleos essenciais são incorporados à nanoargila para a formação dos sistemas híbridos, nanoargila/carvacrol (Clay/C) e nanoargila/eugenol (Clay/E), ocorre um aumento na distância interlamelar da argila devido a variação de 7 \AA para 9 \AA respectivamente para os picos da nanoargila $3,5^\circ$ e $8,0^\circ$. Além disto, não houve alteração significativa no espaçamento interlamelar da nanoargila em relação ao aumento da quantidade de carvacrol e eugenol incorporados, indicando que há saturação dos óleos incorporados na nanoargila.

Figura 3: Espectros de DRX das amostras, Clay, PE puro, PE/ClayC3, PE/ClayC9, PE/ClayE3 e PE/ClayE9.



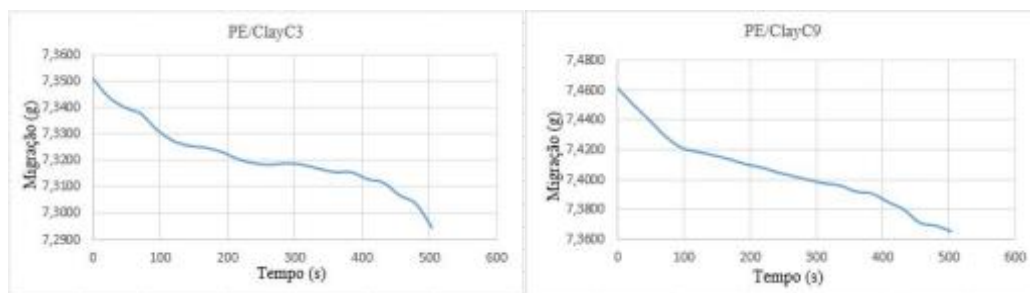
Fonte: Autores, 2017.

Após análises dos espectros da Fig.3, constatou-se um aumento de cristalinidade do PEBD devido a introdução dos híbridos na cadeia polimérica. Para as amostras de PE/ClayC3 e PE/ClayC9, os valores do grau de cristalinidade foram 27,2% e 40%, respectivamente; para as amostras de PE/ClayE3 e PE/ClayE9, os teores de cristalinidade foram de 20,2% e 30,6%, respectivamente. Os nanocompósitos contendo carvacrol apresentaram um grau de cristalinidade ligeiramente mais elevado em comparação aos nanocompósitos com eugenol.

Saberes e práticas contemporâneas em gestão e inovação na Educação Profissional e em Sistemas Produtivos**4.2. Ensaio de Migração**

Este estudo foi realizado para verificar a migração dos óleos a partir dos nanocompósitos, PE/ClayC e PE/ClayE, através da medição da quantidade que desloca para a superfície do nanocompósito.

Figura 4: Gráficos de migração em função do tempo, PE/ClayC3 (a) e PE/ClayC9(b).

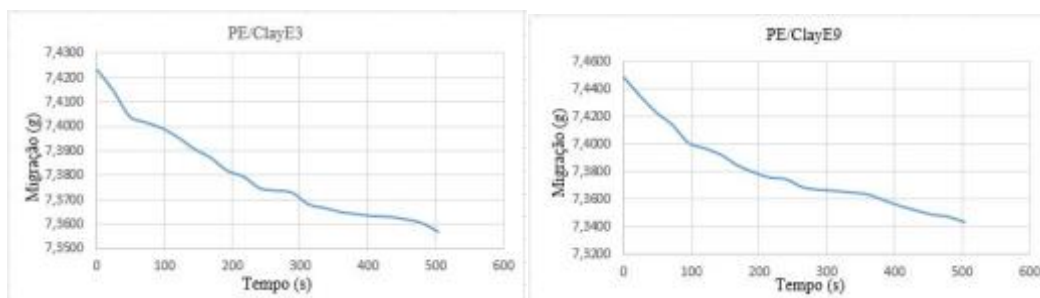


(a)

(b)

Fonte: Autores, 2017.

Figura 5: Gráficos de migração em função do tempo, PE/ClayE3 (c) e PE/ClayE9(d).



(c)

(d)

Fonte: Autores, 2017.

Os resultados dos ensaios de migração obtidos estão reportados nas Fig. 4 e Fig. 5, e demonstram que houve exsudação dos óleos essenciais, em ambas amostras com menor e maior concentração, PE/ClayC3 (a), PE/ClayC9 (b), PE/ClayE3 (c) e PE/ClayE9 (d). Por meio da lei de proporcionalidade verificou-se a quantidade que migrou para superfície do nanocompósito em 504 horas, sendo alcançados valores de 0,7713% no PE/ClayC3 e 1,2773% no PE/ClayC9. Já para as amostras com eugenol, a mesma característica de exsudação, tanto

Saberes e práticas contemporâneas em gestão e inovação na Educação Profissional e em Sistemas Produtivos

na amostra PE/ClayE3 quanto para amostra PE/ClayE9, foi encontrada. Os valores obtidos através da lei da proporcionalidade foram 0,8918% para PE/ClayE3 e 1,4139% para PE/ClayE9. Ao comparar as amostras de PE/ClayE3, PE/ClayE9 com as amostras PE/ClayC3, PE/ClayC9, identificou-se a ocorrência de exsudação levemente mais acentuada do eugenol a partir do nanocompósito ao confrontar com o carvacrol. Esses dados estão coerentes com os estudos realizados anteriormente, uma vez que foi constatado que os nanocompósitos PE/ClayC apresentaram maior cristalinidade e estabilidade térmica frente aos PE/ClayE. A maior cristalinidade pode oferecer restrições à migração do óleo para a superfície, a estabilidade térmica superior do carvacrol indica que o mesmo é menos volátil quando presente no nanocompósito, interagindo mais fortemente com o sistema do que o eugenol, o que justifica os resultados encontrados de maior migração a partir do nanocompósito contendo o eugenol (TORIN, 2015)

5. Considerações finais

A partir das análise de DRX constatou-se um aumento interlamelar da nanoargila proveniente das interações apolares entre as lamelas da argila com os óleos essenciais (carvacrol e eugenol), demonstrando assim a permanência dos mesmos na estrutura da argila, não obstante, ocorreu uma saturação dos mesmos nos compósitos PE/ClayC9 e PE/ClayE9, provocando a exsudação do carvacrol e eugenol, fator confirmado por meio dos ensaios de migração. Na comparação do processo de exsudação obtido nas amostras, o eugenol demonstrou um suave aumento na porcentagem de migração em relação ao carvacrol, devido ao valor proeminente de cristalinidade do híbrido PE/ClayC que viabilizou ao mesmo, um êxito satisfatório na capacidade de obstruir a passagem do óleo.

Referências

AHAMED, M ; ALSALHI, S. M ; Siddiqui M. K. J. *Silver nanoparticle applications and human health. Clinica Chimica Acta, 2010.*

ANADÃO, Tecnologia de Nanocompósitos polímero/argila, Ed.; Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2012. 17 – 30 p.

AZEREDO, H. M. C. de. *Antimicrobial Nanostructures in Food Packaging. Trends of Food Science. Technology.* 2013. 30, 56-69p.

Saberes e práticas contemporâneas em gestão e inovação na Educação Profissional e em Sistemas Produtivos

CALLISTER, W. D. Jr ; RETHWISCH, D. G, *Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução*, ALMEIDA, J. R. M, 8ed, GEN/LTC, Rio de Janeiro, 2013, 38-71p.

HISSEINI, S. F ; REZAEI, M ; ZANDI, M ; FARAHMANDGHAVI, F. *Bio-based composite edible films containing Origanum vulgare L. essential oil*, 2015.

MONTES, S. S, NETA, L. G. S ; CRUZ, R. S ; *Óleos essenciais em embalagens para alimentos-Revisão de literatura de 2000 à 2012, 2013.*

PAÍVA, L. B ; MORALES A. R. *Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica*, 2006.

SANTOS, R. R ; ANDRADE, M ; Silva, S. A. *Application of Encapsulated Essencial Oils as Antimicrobial Agents in Food*, 2016.

TORIN, R. F. S ; CAMANI, P. H ; SILVA, L. ROSA, D. S ; (no prelo). *Polymer Composites*, 2015.

UTRACKI, L. A. *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*. 1 ed ; Rapra Technoly Limited, Shawbury, 2004, Vol. 1, 1-255.