

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO
GRANDE DO SUL - CAMPUS FELIZ

TAINÁ DOS SANTOS GUATIMOSIM

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO A BASE DE ARGILA MONTMORILONITA
MODIFICADA COM ÓLEO ESSENCIAL DE TOMILHO E AMIDO DE MANDIOCA**

FELIZ

2023

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO
GRANDE DO SUL - CAMPUS FELIZ

TAINÁ DOS SANTOS GUATIMOSIM

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO A BASE DE ARGILA MONTMORILONITA
MODIFICADA COM ÓLEO ESSENCIAL DE TOMILHO E AMIDO DE MANDIOCA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de
bacharelado em Engenharia Química.

Orientadora: Daiane Romanzini

FELIZ

2023

TAINÁ DOS SANTOS GUATIMOSIM

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO A BASE DE ARGILA MONTMORILONITA
MODIFICADA COM ÓLEO ESSENCIAL DE TOMILHO E AMIDO DE MANDIOCA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de bacharelado em Engenharia Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharela em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a. Luiza Pieta

Prof.^a Dr.^a. Niceia Chies da Fre

ORIENTADORA

Prof.^a. Dr.^a. Daiane Romanzini

Feliz, 22 de junho de 2023.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Claiton Roni de Lima Guatimosim e Juliana dos Santos Guatimosim que sonharam este sonho de ser Engenheira Química comigo, essa realização também é deles.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por me permitir chegar até aqui, por me ensinar a dar um passo de cada vez e que tudo é na tua hora.

Agradeço imensamente à minha família, por estar ao meu lado durante todo o meu percurso acadêmico, mesmo com a distância que nos separa do convívio diário, sempre me incentivaram neste sonho e nunca me deixaram neste caminho difícil, sempre me motivando e acreditando em mim, quando nem eu acreditava, se eu cheguei até aqui, com certeza foi por vocês. Meus pais Claiton Roni de Lima Guatimosim e Juliana dos Santos Guatimosim sonharam este sonho comigo, e essa realização também é de vocês.

Agradeço ao meu pai, que mesmo sem entender o motivo das minhas crises de ansiedade e o meu sumiço do convívio social em épocas de provas e estudos, sempre me incentivou, mesmo de longe nunca me deixou sozinha. Pai, tu me ensinaste desde criança que se eu tenho um sonho, preciso correr atrás dele, mesmo que seja longe e difícil, me ensinou que o caminho nem sempre é fácil, mas o que importa é a satisfação da realização.

Agradeço à minha mãe, que além de entender meus surtos, surtou comigo também, entendeu todas as datas comemorativas que precisei passar longe e me impulsionou até o fim. Mãe, tu me inspiras todos os dias, se eu tenho persistência e sonho alto, foi ensinamento teu. Tu me ensinaste a gostar dos estudos, a querer ir além, te ver sempre indo atrás das tuas conquistas acadêmicas me inspira a ser igual.

Agradeço ao meu irmão, Claiton Junior dos Santos Guatimosim, que contribuiu com a sua experiência de laboratório de microbiologia, realizando as análises microbiológicas das minhas amostras, sem sua ajuda eu não teria conseguido realizar essas análises. Além disso, foi meu suporte emocional durante esses 6 anos, caminhamos juntos, à distância, cada um lutando pelo seu sonho.

Agradeço às minhas amigas que estiveram sempre torcendo por mim e compreenderam a minha falta em diversos momentos.

Agradeço também aos meus colegas e amigos do curso que caminham ao meu lado ao longo desses 6 anos de Engenharia Química.

Agradeço à mestrandia Nayara Taíne Bohnenberger por todo o auxílio durante a realização deste trabalho.

Agradeço a todos os professores do curso, que desempenharam papéis importantes e decisivos na minha formação, mostrando que o curso que eu sonhei na adolescência é realmente a profissão que eu amo. Agradeço especialmente à minha orientadora, professora Daiane Romanzini, que acreditou no meu potencial em diversos momentos em que eu achei que não seria capaz, por me orientar e oferecer todo o suporte necessário no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Instituto Federal do Rio Grande do Sul, *campus* Farroupilha, pela realização da análise termogravimétrica, à Central de Análises – UTFPR Campus Pato Branco pela realização da análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios-X (DRX), ao Instituto Adolfo Lutz de Santo André/SP pela realização das análises de Concentração mínima inibitória (MIC) e Concentração Bactericida Mínima (MBC), à Universidade de Caxias do Sul – UCS pela realização da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e à Fapergs pelo auxílio financeiro ao projeto de pesquisa.

RESUMO

O amido vem sendo estudado atualmente devido ao fato de ser abundante e de baixo custo, porém sabe-se que não é viável a produção de embalagens compostas apenas por amido, por sua baixa flexibilidade e higroscopicidade, levando então aos estudos de incorporação de outros materiais, como a argila. Para complementar, o uso de óleos essenciais em compósitos de embalagens vem sendo estudado pela sua ação antimicrobiana, prevenindo e controlando o crescimento de microrganismos. O presente trabalho objetivou desenvolver um compósito a base de amido de mandioca e argila modificada com óleo essencial de tomilho. Foram realizadas análises a fim de caracterizar as argilas modificadas com óleo essencial e os compósitos, comparando as diferentes metodologias de incorporação utilizadas. Para analisar a incorporação do óleo essencial nas argilas e compósitos foram realizadas as análises termogravimétrica (TGA), difração de raios-X (DRX) e análise microbiana por difusão em disco para os compósitos e argilas. Os compósitos foram caracterizados por sua absorção de água e morfologia, realizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para visualizar sua sessão transversal e superfície. O óleo essencial foi caracterizado por sua eficiência antibacteriana com a concentração mínima inibitória e concentração bactericida mínima para o óleo essencial e seus espectros característicos com a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A partir dos resultados obtidos nestes experimentos, observou-se que a porcentagem de óleo essencial utilizada nas amostras foi inferior ao necessário para obter-se resultados antibacterianos. Além de as análises de TGA dos compósitos demonstrarem que ocorreu perda de óleo essencial durante o processamento do material. Apesar desses resultados, a incorporação de óleo essencial por evaporação-adsorção durante um período maior, obteve-se melhor resultado de incorporação, demonstrado nas análises de TGA das argilas.

Palavras-chave: Compósito. Amido de milho. Argila Montmorilonita. Óleo essencial de tomilho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da amilose.....	19
Figura 2 - Estrutura da amilopectina.....	20
Figura 3 – Estrutura da Argila Montmorilonita	21
Figura 4 – Matérias-primas utilizadas na preparação do material compósito	24
Figura 5 – Incorporação de OE-Tomilho pelo método de evaporação-adsorção	25
Figura 6 – Amostra de argila.....	26
Figura 7 – Incorporação de óleo essencial de tomilho na argila montmorilonita para a amostra MMT-24h-B.....	27
Figura 8 - Modificação da argila com óleo essencial de tomilho por adsorção de 48 h	27
Figura 9 - Modificação da argila com óleo essencial de tomilho por adsorção no sistema.....	28
Figura 10 – Argilas modificadas com óleo essencial de Tomilho.....	28
Figura 11 – Agitador mecânico (a) e prensa (b) usados para preparar os compósitos.....	29
Figura 12 – Etapas de preparação das amostras de compósito	30
Figura 13 – Caracterização do OE-Tomilho	31
Figura 14 – Caracterização da argila montmorilonita organicamente modificada com óleo essencial.....	31
Figura 15 – Caracterização do compósito	31
Figura 16 – Análise antibacteriana por difusão em disco	34
Figura 17 – Corpos de prova para absorção de água	34
Figura 18 – Absorção de água.....	35
Figura 19 - TGA do OE-Tomilho	36
Figura 20 - Análise termogravimétrica das argilas estudadas.....	37
Figura 21 – FTIR do óleo essencial de tomilho	39
Figura 22 – DRX das amostras de MMT	40
Figura 23 – Amostras MMT-24h-B e MMT-48h-B.....	43
Figura 24 – Amostras de argila durante a análise microbiológica	43
Figura 25 – Análise antibacteriana amostras argila. (a) MMT-ORG; (b) MMT-24h-B; (c) MMT-24h-S; (d) MMT-48h-B	44
Figura 26 – Compósitos com MMT modificada com OE-Tomilho (a) Controle; (b) C-MMT-Controle; (c) C-MMT-24h-B; (d) C-MMT-24h-S; (e) C-MMT-48h-B	45
Figura 27 – Absorção de água dos compósitos.....	46

Figura 28 – TGA das amostras de compósito	48
Figura 29 – DRX das amostras de compósito	49
Figura 30 – MEV da seção transversal das amostras de compósito com aumento de 50x (a) Controle; (b) C-MMT-Controle; (c) C-MMT-24h-B; (d) C-MMT-48h-B	50
Figura 31 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras com aumento de 5kx (a) Controle; (b) C-MMT-Controle; (c) C-MMT-24h-B; (d) C-MMT-48h-B.....	51
Figura 32 – Difusão em disco das amostras de compósitos (a) Controle; (b) C-MMT-Controle; (c) C-MMT-24h-B; (d) C-MMT-24h-S; (e) C-MMT-48h-B	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Intervalo de temperatura de gelatinização de alguns amidos	17
Tabela 2 – Teor de amilose (%) de alguns amidos.	19
Tabela 3 – Amostras de argila	26
Tabela 4 - Composição das amostras utilizando amido de mandioca e argila montmorilonita modificada ou não com óleo essencial de tomilho.....	29
Tabela 5 – Resultados de perda de massa em relação à temperatura.....	38
Tabela 6 – Concentração mínima inibitória (MIC) e Concentração bactericida mínima (MBC) para o microrganismo <i>Salmonella enterica</i> <i>subsp. Enterica serovar Choleraesuis</i>	41
Tabela 7 - Concentração mínima inibitória (MIC) e Concentração bactericida mínima (MBC) para o microrganismo <i>Staphylococcus aureus</i>	41
Tabela 8 - Concentração mínima inibitória (MIC) e Concentração bactericida mínima (MBC) para o microrganismo <i>Escherichia coli</i>	41

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	14
1.1.1 Objetivo geral	14
1.1.2 Objetivos específicos	14
1.2 ABRANGÊNCIA E LIMITES DO TRABALHO	15
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	16
2.1 Materiais compósitos.....	16
2.2 Amido Termoplástico.....	16
2.3 Amido de Mandioca.....	18
2.4 Argila Montmorilonita	21
2.5 Óleo Essencial	22
2.6 Argila Montmorilonita modificada com óleo essencial de tomilho	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 Materiais.....	24
3.2 Métodos.....	24
3.2.1 Preparação das argilas	25
3.2.2 Preparação dos compósitos.....	28
3.2.3 Caracterização do amido de mandioca	30
3.2.4 Caracterização do Óleo Essencial de Tomilho, das Argilas Modificadas e do Compósito.....	30
3.2.4.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	32
3.2.4.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	32
3.2.4.3 Difração de raios-X (DRX)	32
3.2.4.4 Concentração mínima inibitória (MIC) e Concentração Bactericida Mínima (MBC).....	32
3.2.4.5 Análise antibacteriana por difusão em disco	33
3.2.4.6 Absorção de água	34
3.2.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
4.1 Amido de Mandioca.....	36
4.2 Óleo Essencial de Tomilho, argila Cloisite® 30B e argilas modificadas com óleo essencial	36

4.2.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	36
4.2.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	38
4.2.3	Difração de raios-X (DRX)	39
4.2.4	Concentração mínima inibitória (MIC) e Concentração Bactericida Mínima (MBC).....	40
4.3	Argilas.....	42
4.3.1	Análise microbiológica por difusão em disco	43
4.4	Compósitos	45
4.4.1	Absorção de água	45
4.4.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	47
4.4.3	Difração de raios-X (DRX)	48
4.4.4	Microscopia de Varredura (MEV).....	49
4.4.5	Análise microbiológica	52
5	CONCLUSÕES	54
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	55
	REFERÊNCIAS.....	56

1 INTRODUÇÃO

O plástico tornou-se um produto essencial na vida do ser humano, sendo o material mais utilizado no mundo desde 1976, devido a sua versatilidade, durabilidade, praticidade e acessibilidade econômica (CARNEIRO et al. apud MIRANDA, 2021). A produção mundial de plástico cresceu e aumentou rapidamente no século XXI, tendo um ótimo desenvolvimento econômico. Porém, aumentou o uso de plásticos descartáveis, e estima-se que 75% de todo o plástico produzido no mundo já foi descartado como lixo, em ambientes terrestre e marinho (WIT et al., 2019). Além de seu longo tempo de vida, pelo fato de não ser um produto biodegradável, ou seja, que não é degradável com microrganismos, a sua produção emite toneladas de CO₂ por ano (ALMEIDA, 2021; WIT et al., 2019).

Há décadas já vem sendo estudado e alertado sobre a poluição causada pelo descarte inadequado de plástico, tanto em ambiente terrestre quanto nos oceanos. Em 1997 o oceanógrafo Charles Moore localizou uma vasta região no Oceano Pacífico, entre a Califórnia e o Havaí, o qual chamou de “A grande mancha do Pacífico”. Essa poluição por plásticos no oceano causa mortes de diversos animais marinhos por ingestão, além de não se degradarem e se acumularem em aterros e no oceano. Em estudos realizados durante o período de 2015 a 2018 estimou-se que a área ocupada por resíduo era de 1.600.000 km², no ano de 2018, e em 2019 estimou-se que a humanidade produzia 360 milhões de toneladas de plástico por ano (CARNEIRO; SILVA; GUENTHER, 2021; HARRIS et al., 2021; LEBRETON et al., 2018; PLASTICS EUROPE, 2019). No setor alimentício, as embalagens plásticas de uso único são utilizadas com o intuito de armazenar e conservar alimentos, principalmente àqueles que são perecíveis, como frutas e verduras, viabilizando a distribuição e identificação do alimento (VICENTINO; FLORIANO; DRAGUNSKI, 2011).

Ao longo dos anos, têm-se buscado opções de materiais biodegradáveis, com viabilidade de produção e que atendam a demanda de uso, para a substituição de plásticos descartáveis e inutilizáveis. Neste contexto, as embalagens biodegradáveis produzidas por amido e argilas têm-se visto como opções viáveis, devido a abundância e baixo custo desses materiais naturais, porém sabe-se que não é viável a produção de embalagens compostas apenas por amido, por sua baixa flexibilidade e higroscopicidade, levando então aos estudos de incorporação de argilas

(MARENGO; VERCEHEZE; MALI, 2013; PADILHA, 2019). Para complementar, o uso de óleos essenciais em compósitos de embalagens vem sendo estudado para ação antibacteriana, prevenindo e controlando o crescimento de microrganismos (ALMEIDA; ALMEIDA; GHERARDI, 2020).

O presente trabalho busca desenvolver um compósito a base de materiais sustentáveis e abundantes na natureza, com o intuito da solução de dois problemas, sendo eles ambiental e saúde humana. A busca por uma alternativa para o plástico descartável já vem sendo discutido e pesquisado no meio científico, isso porque o uso incontrollável e descarte irresponsável destes materiais, há anos, está causando a destruição ambiental (CARNEIRO; SILVA; GUENTHER, 2021; WIT et al., 2019).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver um compósito a base de amido de mandioca e argila organicamente modificada com incorporação de óleo essencial de tomilho para utilização como uma alternativa às embalagens tradicionais.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Determinar o teor de umidade do amido de mandioca utilizado;
- b) Caracterizar o potencial antimicrobiano do óleo essencial de tomilho por meio de análise de concentração mínima inibitória;
- c) Modificar a argila montmorilonita com óleo essencial de tomilho a partir de três diferentes métodos de adsorção;
- d) Analisar o efeito da incorporação de óleo essencial na argila das três metodologias utilizadas, por meio de análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X (DRX) e ação microbiológica por meio da análise de difusão em disco;
- e) Produzir compósitos contendo amido de mandioca e argila organicamente modificada com e sem incorporação de óleo essencial de tomilho;
- f) Analisar e comparar a ação da incorporação do óleo essencial na argila montmorilonita Cloisite® 30B nos compósitos, quanto à absorção de água, análise termogravimétrica (TGA), difração de Raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ação antibacteriana por meio da análise de difusão em disco.

1.2 Abrangência e limites do trabalho

O presente estudo faz parte de uma linha de pesquisa que busca desenvolver compósitos a base de amido, argila montmorilonita modificada com óleo essencial, como uma alternativa ao uso de embalagens tradicionais. Este trabalho é uma continuidade de um trabalho de conclusão de curso realizado, e vem para esclarecer algumas dúvidas em relação, principalmente, ao método adotado para modificar a argila com óleo essencial, e à caracterização microbiológica. Com os resultados deste estudo, importantes decisões estão sendo tomadas para dar continuidade a um trabalho de mestrado, e ao projeto de pesquisa como um todo.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Materiais compósitos

Material compósito pode ser definido como um material formado por dois ou mais componentes, insolúveis entre si, de propriedades físicas e químicas diferentes. Em geral, o compósito é formado pela fase dispersa e pela matriz, que é contínua, envolve a anterior e pode ser composta por material cerâmico, metálico ou polimérico. Estas combinações resultam em melhores propriedades mecânica, densidade, desempenho em altas temperaturas, resistência quanto à corrosão, dureza e condutividade, dependendo do tipo de material utilizado (ASKELAND, 2014; CALLISTER JUNIOR, 2016; NEWELL, 2010).

Um exemplo de matriz para substituir o plástico que vem sendo estudada é o amido, o qual constitui a principal reserva energética das plantas superiores, é considerado o principal carboidrato da alimentação humana e está presente nos cloroplastos de células vegetais, sendo que seu teor é em torno de 60 a 75% da massa total (CARR, 2007; GUINESI et al., 2006). O amido é considerado um polímero natural, o qual é composto por duas macromoléculas, sendo elas: a amilose, que é essencialmente linear e tem presença dominante no amido, dando características a embalagens mais fortes e flexíveis; e a amilopectina, que é ramificada, dando característica de menor resistência à tensão e alongamento (PADILHA, 2019).

A argila montmorilonita apresenta inúmeras propriedades, sendo que a fase inorgânica possui maior aplicação em nanocompósitos, apresentando resultados significativos com adição do teor de 2% (m/m) em materiais poliméricos. A incorporação da argila em compósitos a base de amido tem o objetivo de melhorar a absorção de umidade do material, tornando o material mais maleável e menos quebradiço (MARENGO; VERCEHEZE; MALI, 2013; MATSUDA et al., 2013).

2.2 Amido Termoplástico

O amido é considerado um polissacarídeo obtido de fontes vegetais, é um carboidrato produzido por algumas plantas para armazenar energia, e sua estrutura semicristalina é formada por amilose e amilopectina, formado exclusivamente por

moléculas de glicose unidas por ligações covalentes (DINIZ, 2021; MALAFATTI et al., 2021). Esse polissacarídeo pode ser encontrado nas sementes, raízes, tubérculos e frutos como amido transitório, ou seja, que é acumulado durante o dia e degrada à noite, e devido sua natureza botânica existem diferenças em formatos dos grânulos e características físico-químicas (BEMILLER, J.W.R., 2009 apud DINIZ, 2021).

Desta forma, o amido é considerado um polímero natural, e a amilose é essencialmente linear e tem presença dominante no amido, dando características a embalagens mais fortes e flexíveis; e a amilopectina é ramificada, dando característica de menor resistência à tensão e alongamento. Este material é escolhido para estudos de desenvolvimento de compósitos biodegradáveis devido sua característica de gelatinização, quando em contato com água, o qual ocorre em temperaturas baixas, e sua boa estabilidade (PADILHA, 2019).

A formação de um amido termoplástico ocorre com a adição de plastificantes na fase de gelatinização do amido, em meio à uma variação de altas temperaturas (90 a 180 °C) e sob ação de cisalhamento, o qual provoca uma quebra das ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas acarretando a abertura das cadeias e modificação da estrutura semicristalina original dos grânulos, dando origem a uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa (CORRADINI et al., 2008; MALAFATTI et al., 2021; MÜLLER et al., 2009; SOUZA; ANDRADE, 2000).

No amido termoplástico, a presença de plastificante tem o objetivo do aumento de mobilidade das macromoléculas de amilose e amilopectina (CORRADINI et al., 2008; MALAFATTI et al., 2021; MÜLLER et al., 2009; SOUZA; ANDRADE, 2000). A Tabela 1 apresenta intervalos de temperatura de gelatinização de alguns amidos.

Tabela 1 – Intervalo de temperatura de gelatinização de alguns amidos

Fontes de amido	Intervalo de temperaturas de gelatinização (°C)
Milho	62-72
Arroz	61-77
Mandioca	58-70
Batata	56-66
Trigo	52-63

Fonte: adaptado de Isotton (2013).

2.3 Amido de Mandioca

A mandioca é uma planta nativa da América do Sul, de característica tuberosa de porte arbustivo, pertencente à classe das dicotiledôneas, da ordem *Euphorbiales*, da família *Euphorbiaceae*, que possui aproximadamente 7200 espécies com características variáveis (FAO, 2013; SANTANA, 2007; SOUZA; OTSUBO, 2002).

A raiz de mandioca é cultivada em grande escala no Brasil, e conforme dados de fevereiro de 2018, da Conab (Companhia Nacional de Abastecimento) (2018), o Brasil foi o 4º maior produtor mundial naquele ano. O amido de mandioca é chamado por fécula de mandioca na agroindústria, e segundo dados de julho de 2022 da EMATER (Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural) e Conab (2022), o Brasil exporta mais do que importa o amido de mandioca, sendo então, um insumo abundante no país e de baixo custo. Além disso, estima-se que no Brasil, aproximadamente 83% das raízes de mandioca são destinadas à produção de farinha e fécula de mandioca. A fécula é um produto amiláceo, extraído dos tubérculos, raízes e rizomas da planta, é o carboidrato mais abundante na natureza (MAIEVES, 2010; MENDES et al., 2020).

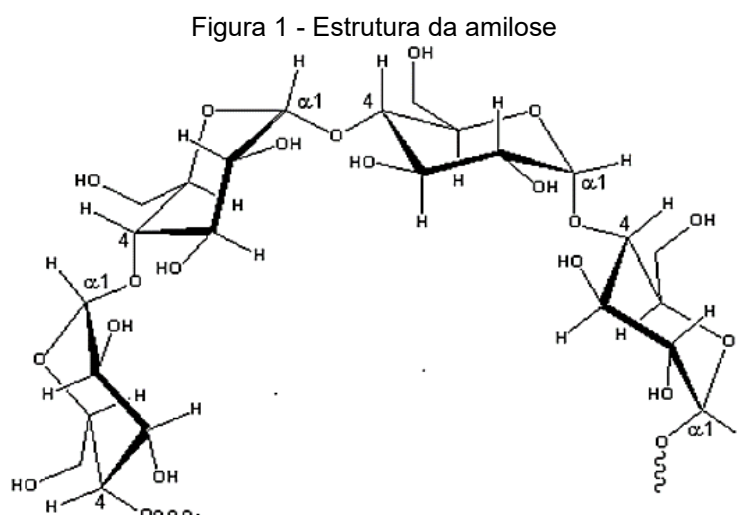
O processo de gelatinização deste material ocorre quando o amido de mandioca entra em contato com uma quantidade superior a 60% de água e é aquecido, neste processo as ligações de hidrogênio são rompidas, o que permite a expansão do grânulo do amido (PADILHA, 2019).

O amiláceo extraído das raízes da mandioca é um homopolissacarídeo, composto por cadeias de amilose e amilopectina, formadas por unidades de glicose unidas por ligações glicosídeas, sendo respectivamente, α -1,4, originando uma cadeia linear e α -1,4 e α 1,6, formando uma estrutura ramificada. As proporções dessas estruturas podem variar em relação às fontes botânicas, variedades de espécies ou de acordo com o grau de maturação da planta, que pode resultar em grânulos de amido com propriedades físico-químicas diferenciadas, podendo afetar a sua aplicação (DENARDIN; SILVA, 2009; MENDES et al.; WALTER, 2005).

A amilose é considerada um polímero fundamentalmente linear, é formado por unidades de α -D-glicopirranose ligadas em α -(1,4), com poucas ligações α -(1,6) (entre 0,1% e 2,2%). A molécula de amilose é apresentada na Figura 1, possui número médio de grau de polimerização, de 500-5000 unidades de resíduos de glicose, seu peso

molecular varia entre as espécies e dependendo do grau de maturação, mas normalmente é da ordem de 250.000 Dalton, ou 1500 unidades de glicose.

Além disso, possui comprimentos médios de cadeia de 250-670 e limite de β -amilose entre 73% e 95%, esse limite está relacionado ao comprimento da cadeia, às proporções lineares e ramificadas da molécula e a quantidade e localização das ramificações. A amilose pode estar presente na forma de amilose livre ou de complexos amilose-lipídios, sendo que esse último, embora detectados no amido nativo, possivelmente sejam formados em maior extensão durante a gelatinização ou o tratamento hidrotérmico. Além disso, a amilose tem habilidade de formar diferentes estruturas moleculares, o que explica muitas de suas propriedades (DENARDIN; SILVA, 2009; MENDES et al., 2021; WALTER, 2005).



Fonte: (DENARDIN; SILVA, 2009)

A Tabela 2 apresenta o teor de amilose de alguns amidos. Para a realização do trabalho de conclusão de curso foi escolhido o amido de mandioca.

Tabela 2 – Teor de amilose (%) de alguns amidos.

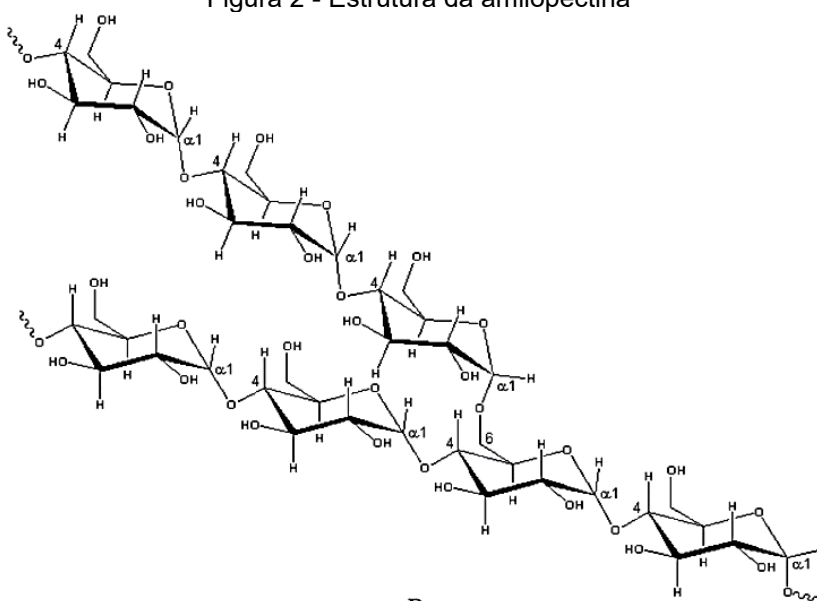
Fontes de amido	Teor de amilose (%)
Milho	25
Arroz	16
Mandioca	18
Batata	18
Trigo	24

Fonte: adaptado de Isotton (2013).

Amilopectina é o componente ramificado da amilose, formada por cadeias de resíduos de α D-glicopirranose (entre 17 e 25 unidades) unidos em α - (1,4), é fortemente ramificada, com 4% a 6% das ligações em α -(1,6), a sua molécula é demonstrada na Figura 2, apresenta um grau de polimerização de 4700-12800 unidades de resíduos de glicose, peso molecular da amilopectina varia entre 50 e 500x10⁶ Dalton. Além disso, a amilopectina possui valores de comprimentos de cadeia de 17-24 e limite de β -amilose entre 55% e 60%, e as cadeias individuais podem variar entre 10 e 100 unidades de glicose (DENARDIN; SILVA, 2009; MENDES et al., 2021; WALTER, 2005).

No amido, a amilopectina é a fração mais importante, estrutural e funcionalmente, entre duas frações (amilose e amilopectina), isso porque ela sozinha é suficiente para formar o grânulo, este fato ocorre em amidos que são desprovidos de amilose (DENARDIN; SILVA, 2009; MENDES et al., 2021). Em comparação à amilopectina, ainda não é de conhecimento a localização exata da amilose dentro do grânulo, acredita-se que ela esteja localizada entre as cadeias de amilopectina, entre regiões cristalinas e amorfas. Sabe-se que as menores moléculas de amilose estão presentes na periferia e podem ser lixiviadas para fora do grânulo e maiores moléculas de amilose estão concentradas no centro do grânulo, e, possivelmente participam das duplas hélices com a amilopectina (DENARDIN; SILVA, 2009; MENDES et al., 2021).

Figura 2 - Estrutura da amilopectina

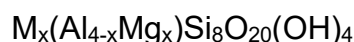


Fonte: (DENARDIN; SILVA, 2009)

2.4 Argila Montmorilonita

As argilas, materiais abundantes na natureza, são silicatos hidratados de alumínio/magnésio que possuem estrutura cristalina lamelar ou fibrosa e são os principais componentes do solo (MATTOS, 2012). A argila montmorilonita é um argilomineral que pertence à família dos filossilicatos 2:1, e é descrita como material natural e terroso, que apresenta boa plasticidade em contato com a água e além da possibilidade de endurecer quando secas ou aquecidas (CABERLON et al., 2021).

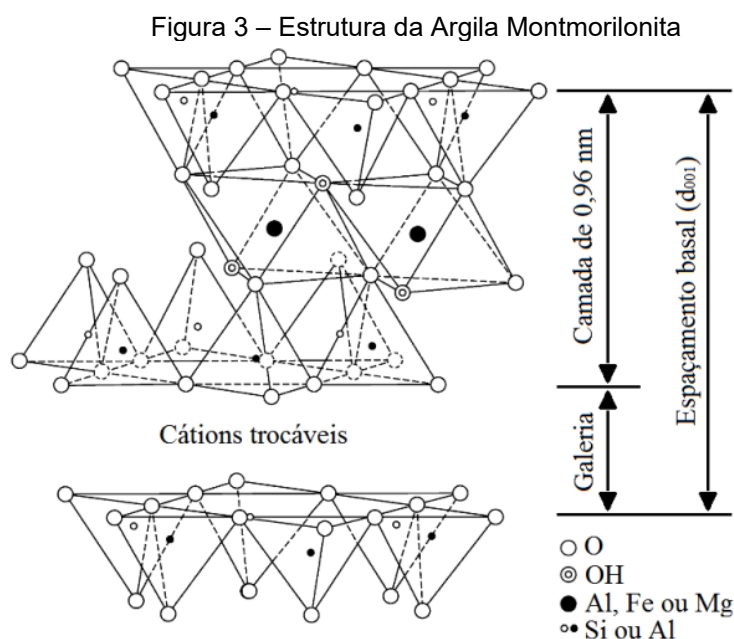
Sua estrutura é apresentada na Figura 3, consiste em duas folhas tetraédricas de silicato (SiO_4) intercalada por uma folha octaédrica de óxido de alumínio (Al_2O_3), e essas folhas são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a elas, formando uma camada com espessura de 0,96 nm. Além disso, essas camadas são ligadas entre si por forças de van der Waals, deixando espaços interlamelares (CAMARGOS et al., 2017; CABERLON et al., 2021). Segundo os autores citados, a fórmula química geral da argila montmorilonita é:



Onde:

M indica os íons monovalentes trocáveis;

x é o grau de substituição isomórfica, que varia entre 0,5 e 1,3.



Fonte: BERTUOLI, 2014

A argila Montmorilonita organicamente modificada possui nome comercial Cloisite® 30B, é descrita como montmorilonita natural modificada com sal de amônio quaternário. A incorporação da argila no compósito tem o objetivo de melhorar a absorção de umidade do material, devido a hidrofobicidade dessas nano partículas, pois o amido, por ser um material predominante hidrofílico, torna-se quebradiço e sensível quando mantido em contato direto com a água, tornando-se inviável a produção de compósitos apenas a base de amido (MARENGO; VERCEHEZE; MALI, 2010; MATSUDA et al., 2013).

2.5 Óleo Essencial

Os óleos essenciais são produtos naturais obtidos por meio de extração, de plantas, podendo estar presentes em flores, folhas, sementes, cascas, raízes etc. São compostos voláteis, pouco solúveis em água e possuem propriedades e características específicas (ALMEIDA; ALMEIDA; GHERARDI, 2020; ALVES, 2018; GRAEBIN, 2022; SOUZA et al., 2022).

Os óleos essenciais possuem propriedades antioxidantes, antimicrobianas e antifúngicas, e, devido à essas propriedades, esse material tem sido estudado para aplicações nas indústrias farmacêutica, alimentícia, de cosméticos e embalagens, buscando atingir essas propriedades utilizando matérias-primas naturais. Devido essas características, os óleos essenciais têm sido estudados para a substituição de conservantes sintéticos (ALMEIDA et al., 2022; ALVES, 2018; GRAEBIN, 2022; SOUZA et al., 2022).

O óleo essencial de tomilho se destaca por seus efeitos antimicrobianos e anti-inflamatórios. O Tomilho, tem nome científico *Thymus vulgaris* e pertence à família *Lamiaceae*, originário da Europa, no Brasil é cultivada em maior escala no sul e sudeste (GRAEBIN, 2022). O *Thymus vulgaris* é uma planta condimentar e é utilizado na culinária, por isso, o óleo essencial de tomilho pode ser utilizado como conservante para alimentos, o que pode ser uma alternativa para substituir os conservantes químicos sintéticos com potencial carcinogênico (GRAEBIN, 2022; RADÜNZ et al., 2019).

As características e atividades biológicas do óleo essencial de tomilho, estão relacionadas com seus principais constituintes ativos, timol, carvacrol e p-cimeno. O

ativo timol dispõe de efeitos antifúngicos, antibacterianos, antioxidantes, carminativos e anti-helmínticos, os ativos carvacrol e p-cimeno apresentam efeitos bactericidas. Além desses, o tomilho possui em sua composição, γ -terpinemo e borneol (GONÇALVES et al., 2018; GRAEBIN, 2022; JAKIEMIU et al., 2010).

Segundo Gonçalves et al. (2018), o óleo essencial de tomilho está entre os antimicrobianos mais ativos, apresentando ação antibacteriana para aos patógenos alimentares *Escherichia coli*, *Salmonella Typhimurium*, *Staphylococcus aureus* e *Listeria monocytogenes*. Devido seus efeitos antimicrobianos, escolheu-se este óleo essencial para a realização do trabalho.

2.6 Argila Montmorilonita modificada com óleo essencial de tomilho

Ao longo dos últimos anos, cada vez mais tem-se buscado realizar estudos sobre a ação antimicrobiana dos óleos essenciais em diversos materiais, para diversas áreas de indústrias, sendo uma das principais a indústria alimentícia, na aplicação de embalagens (BERNARDOS et al., 2019; GRAEBIN, 2022).

A autora Graebin (2022) realizou estudos sobre a caracterização da argila montmorilonita modificada com óleo essencial de tomilho, buscando o melhor caminho para a incorporação do óleo essencial na argila, e a partir de testes em relação à perda de massa em função da temperatura e análise de diminuição de espaçamento entre as lamelas, encontrou como um método eficiente para a incorporação do óleo na argila a evaporação-adsorção.

Giannakas et al. (2017), desenvolveu um método para incorporar os óleos essenciais de orégano, tomilho e manjerição em montmorilonita comercial organicamente modificada (Cloisite® 30B) utilizando a metodologia de evaporação e adsorção dos óleos essenciais, os autores observaram uma estrutura intercalada e uma interação hidrofóbica com a incorporação das moléculas de óleo essencial entre as camadas da argila.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

As matérias-primas utilizadas foram: argila montmorilonita organicamente modificada (Cloisite® 30B), obtida da Southern Clay Products, óleo essencial de tomilho da marca by Samya, amido de mandioca da marca Pilão Amidos Ltda (Guaíra – PR), glicerol da marca Anidrol, goma guar da marca Zona Cerealista (Guarulhos – SP), estearato de magnésio da marca Bianquímica Comercial (Franca – SP) e água destilada. No desenvolvimento do compósito, a goma guar foi utilizada para evitar a sedimentação, o estearato de magnésio foi utilizado como agente desmoldante, a água destilada e o glicerol foram utilizados como agentes plastificantes, ademais, a água destilada também atuou como agente físico de expansão. A Figura 4 apresenta os materiais utilizados no desenvolvimento do trabalho.



Fonte: Adaptado pela autora.

3.2 Métodos

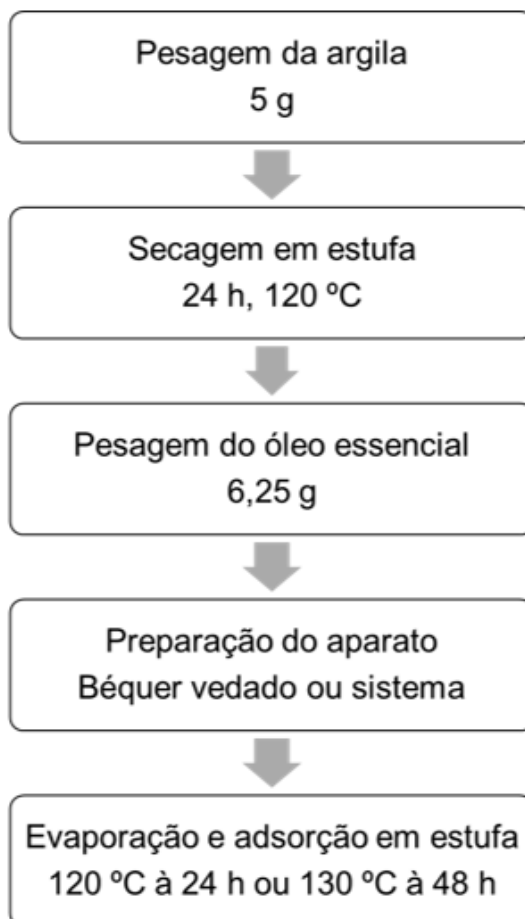
Primeiramente foi realizada a preparação e caracterização da argila organicamente modificada com óleo essencial de tomilho, a caracterização do amido,

da Cloisite® 30B e do óleo essencial de tomilho. Após, o compósito foi preparado e caracterizado.

3.2.1 Preparação das argilas

A metodologia utilizada para a preparação das argilas modificadas com óleo essencial de tomilho (OE-Tomilho) é apresentada na Figura 5, foi adaptada de Graebin (2022), que utilizou 6,25 g de OE-Tomilho em 5 g de argila para atingir a composição nominal final de OE-Tomilho incorporado de 50% em massa. Para atingir essa porcentagem em massa considerou-se o estudo Giannakas et al. (2017), o qual explica que a fração não volátil dos óleos essenciais é de ~30-60%.

Figura 5 – Incorporação de OE-Tomilho pelo método de evaporação-adsorção



Fonte: Adaptado pela autora, 2022.

A incorporação do óleo essencial foi realizada pelo método de evaporação e adsorção, de três formas diferentes, as quais são apresentadas na Tabela 3. As

quantidades em massa dos materiais foram as mesmas para os três métodos, alterou-se a temperatura e tempo em estufa para adsorção, com isso podendo comparar os métodos.

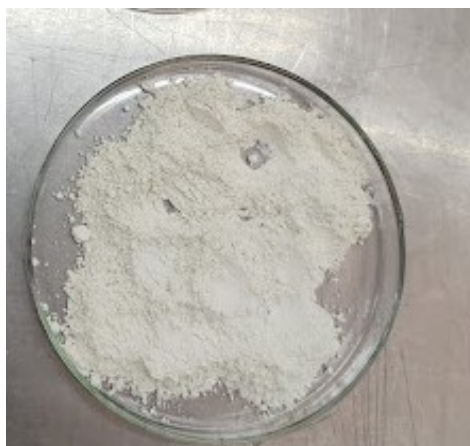
Tabela 3 – Amostras de argila

Amostra	*MMT-ORG (g)	OE-Tomilho (g)	Tempo (h)	Temperatura (°C)
MMT-24h-B	5	6,25	24	120
MMT-48h-B	5	6,25	48	130
MMT-24h-S	5	6,25	24	120

Legenda: *MMT-ORG – argila montmorilonita organicamente modificada - Cloisite® 30B

A argila foi separada em amostras de 5 g e seca em estufa (modelo Luca – 80/64, Lucadema) à uma temperatura de 120 °C, durante 24 h, este procedimento foi realizado para todas as amostras. A Figura 6 apresenta uma amostra contendo 5 g de argila.

Figura 6 – Amostra de argila



Fonte: Autora, 2023.

Para a incorporação do óleo essencial na argila, para a amostra MMT-24h-B foi criado um ambiente saturado com óleo essencial, o qual consiste em distribuir 5 g de argila em um recipiente e ao centro posicionar um recipiente menor com 6,25 g óleo essencial, por fim, selar o recipiente maior e levar a estufa por 24 h, a uma temperatura de 120 °C, assim como apresentado na Figura 7. Desta forma, os componentes voláteis foram evaporados e adsorvidos na argila. Esta etapa foi realizada conforme

estudo de Graebin (2022), a qual obteve resultados eficientes de adsorção de óleo essencial de tomilho na argila montmorilonita.

Figura 7 – Incorporação de óleo essencial de tomilho na argila montmorilonita para a amostra MMT-24h-B



Fonte: Autora, 2023.

Para a incorporação de óleo essencial na argila, para a amostra MMT-48h-B, foi distribuída 5 g de argila em um béquer de 600 mL e, no centro deste, foi posicionado um béquer de 25 mL com 6,25 g óleo essencial. Por fim, o recipiente foi selado com folha de alumínio, levou-se à estufa por 48 h, a uma temperatura de 130 °C, assim como apresentado na Figura 8.

Figura 8 - Modificação da argila com óleo essencial de tomilho por adsorção de 48 h

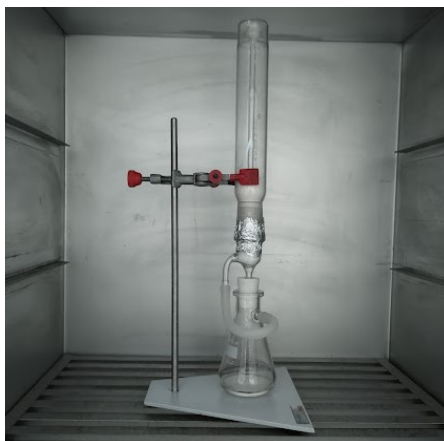


Fonte: Autora, 2023.

Para incorporação de óleo essencial na argila, para a amostra MMT-24h-S, foi montado um sistema, no qual consistia em um borbulhador acoplado à um kitassato,

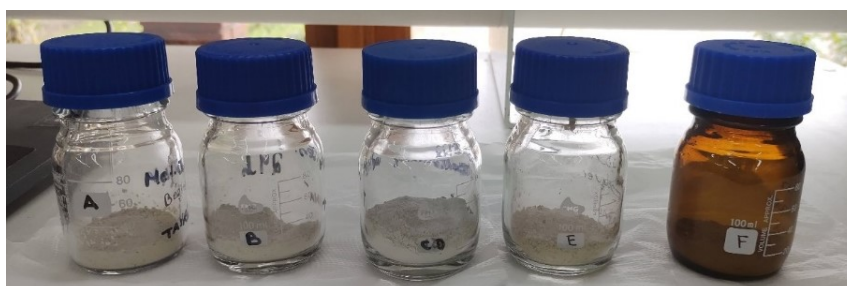
utilizando uma rolha de silicone para vedação e uma mangueira para a ligação das saídas, o sistema foi fixado por uma garra em uma haste universal. O óleo essencial, 6,25 g, foi adicionado dentro do kitassato, enquanto a argila foi adicionada dentro do borbulhador, para evitar a perda de argila, foi feito uma “cama” de algodão antes da argila e o fechamento do sistema foi envolvido por papel laminado. O objetivo deste sistema era que o óleo essencial evaporasse, incorporasse na argila, e o restante que condensasse voltasse para kitassato pela mangueira, havendo assim um refluxo de óleo essencial. Este sistema pode ser observado na Figura 9. As amostras de Cloisite® 30B modificadas e não modificadas com óleo essencial foram armazenadas em frascos de vidro, conforme apresentado na Figura 10.

Figura 9 - Modificação da argila com óleo essencial de tomilho por adsorção no sistema



Fonte: Autora, 2023.

Figura 10 – Argilas modificadas com óleo essencial de Tomilho



Fonte: Autora, 2023.

3.2.2 Preparação dos compósitos

Os compósitos foram produzidos conforme composições apresentadas na Tabela 4, através da incorporação de 10 g de glicerol, 2 g de estearato de magnésio e 1 g de goma guar. Estas formulações são baseadas em projeto de pesquisa que já

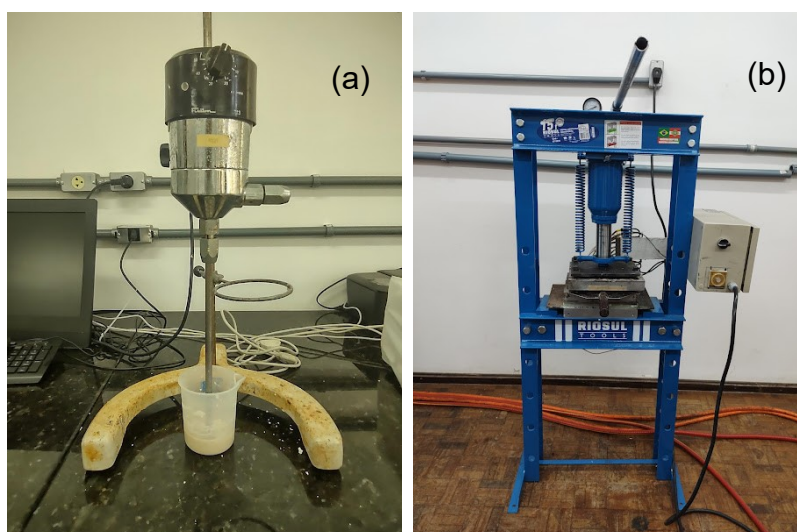
vem sendo realizado no *campus* Feliz. Foram realizadas replicatas conforme necessário para cada análise.

Tabela 4 - Composição das amostras utilizando amido de mandioca e argila montmorilonita modificada ou não com óleo essencial de tomilho

Amostra	Amido de mandioca (g)	Argila montmorilonita (g)	Argila montmorilonita modificada com óleo essencial (g)	Água (mL / 100 g de sólido)
Controle	100	0	0	100
C-MMT-Controle	95	5	0	100
C-MMT-24h-B	95	0	5	100
C-MMT-24h-S	95	0	5	100
C-MMT-48h-B	95	0	5	100

O processo de produção do compósito foi adaptado de Cabanillas et al., (2017), Engel et al., (2019) e Vercezeze et al., (2012). As matérias-primas foram agitadas em um agitador mecânico, apresentado na Figura 11(a), durante 15 min, com rotação de 20 rpm/min. A mistura foi submetida à uma prensa, apresentada na Figura 11(b), em temperatura de 130 °C, a uma pressão de 2 ton, por um período de 20 min, em um molde de 11 x 11 cm.

Figura 11 – Agitador mecânico (a) e prensa (b) usados para preparar os compósitos

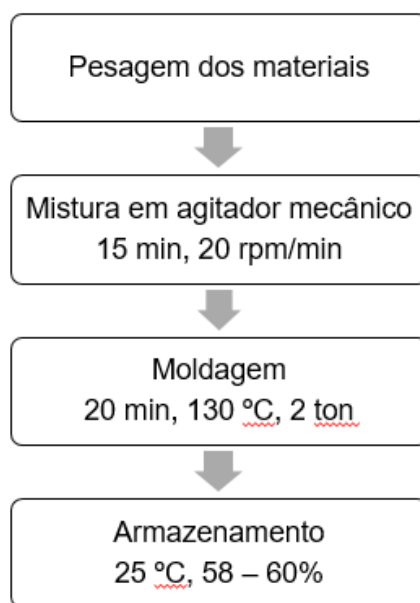


Fonte: Autora, 2023.

Após esse processo, os compósitos foram removidos do molde e mantidos a 25 °C e sob umidade relativa entre 58 e 60%. A

Figura 12 apresenta as etapas para o preparo dos compósitos, os materiais foram misturados sob agitação até homogeneização.

Figura 12 – Etapas de preparação das amostras de compósito



Fonte: Autora.

3.2.3 Caracterização do amido de mandioca

A determinação do teor de umidade do amido de mandioca foi realizada seguindo a norma ASTM D5630(13), e triplicatas de amostras permaneceram em estufa durante 24 h, em uma temperatura de 100 °C. O teor de umidade foi calculado com relação à diferença entre a massa da amostra antes (m_i) e depois da secagem (m_f), com base na Equação 1, e então foram calculadas as médias e desvio padrão.

$$Umidade (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{eq 1})$$

Onde: m_i é a massa inicial e m_f é a massa final.

3.2.4 Caracterização do Óleo Essencial de Tomilho, das Argilas Modificadas e do Compósito

A caracterização do óleo essencial de tomilho (OE-Tomilho) foi realizada pelas análises de concentração mínima inibitória (MIC), concentração bactericida mínima (MBC), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho por

transformada de Fourier (FTIR) e difração de Raios-X (DRX), conforme apresentado na Figura 13.

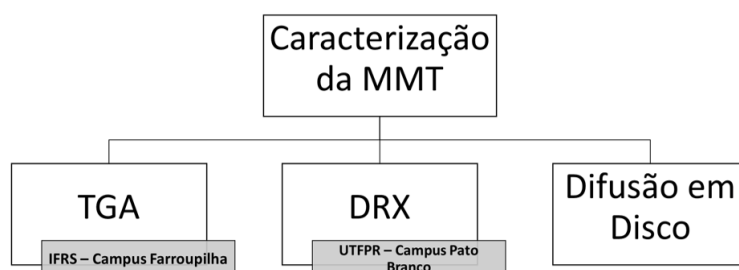
Figura 13 – Caracterização do OE-Tomilho



Fonte: Autora, 2023.

A caracterização das argilas modificadas com óleo essencial de tomilho foi realizada conforme o estudo de Graebin (2022), pelas análises termogravimétrica (TGA) e difração de Raios-X (DRX), incluindo a análise antibacteriana por meio de difusão de disco, conforme apresentado na Figura 14.

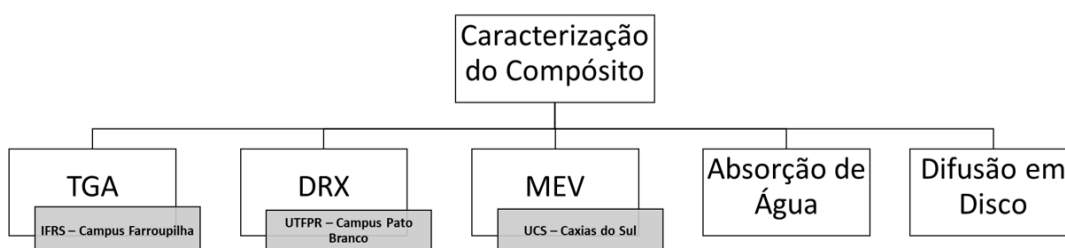
Figura 14 – Caracterização da argila montmorilonita organicamente modificada com óleo essencial



Fonte: Autora, 2023.

A caracterização dos compósitos foi realizada por três ensaios, absorção de água, MEV e análise antibacteriana, conforme apresentado na Figura 15. A seguir, segue um detalhamento sobre as técnicas de caracterização realizadas.

Figura 15 – Caracterização do compósito



Fonte: Autora, 2023.

3.2.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada para a determinar a variação de massa da amostra em função da temperatura. A análise foi realizada no Instituto Federal do Rio Grande do Sul – *Campus* Farroupilha, em um analisador térmico modelo TGA4000, Perkin Elmer, sob atmosfera inerte com refluxo de nitrogênio a 50 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, de 25 a 800 °C.

3.2.4.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O ensaio de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foi realizado para confirmar as bandas características do óleo essencial de tomilho e seu comportamento e degradação em relação a temperaturas. O ensaio foi realizado pela Central de Análises – UTFPR Campus Pato Branco, em um espectrômetro de modelo MPA, Brucker, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras.

3.2.4.3 Difração de raios-X (DRX)

O ensaio de difração de raios-X foi realizado para determinar o espaçamento basal das amostras, ou seja, o espaçamento entre as lamelas da amostra. Nas amostras de argila, foi realizado para comprovar se a adsorção do óleo essencial de tomilho ocorreu na superfície ou entre as lamelas. Nos compósitos, também auxilia na identificação da boa dispersão ou da presença de aglomerados de argila no compósito.

A análise foi realizada pela Central de Análises – UTFPR Campus Pato Branco, em um difratômetro de modelo Miniflex600, Rigaku, operando a uma tensão de 2940 kV e uma corrente de 15 mA, no modo *step*. O ensaio foi realizado conforme os parâmetros de varredura, 2θ de 3 a 12°, incremento de 0,05°, e tempo fixo de varredura com passo de 0,05°/5 s, em um comprimento de onda 0,154 nm.

2.2.4.4 Concentração mínima inibitória (MIC) e Concentração Bactericida Mínima (MBC)

O óleo essencial de tomilho foi submetido aos ensaios de Concentração mínima inibitória (MIC) e Concentração Bactericida Mínima (MBC), com o objetivo de determinar o potencial antibacteriano do óleo. Esses ensaios foram realizados no Centro de Procedimentos Interdisciplinares para Coleta de Microrganismos do

Instituto Adolfo Lutz, filiado à *World Federation Culture Collections*, em Santo André/SP.

Os ensaios foram realizados para os microrganismos: *Staphylococcus aureus* (ATCC #6538), *Escherichia coli* (ATCC #11229) e *Salmonella enterica subsp. Enterica serovar Choleraesuis* (ATCC #10708). Os isolados foram testados quanto à suscetibilidade por microdiluição em caldo seguindo as normas de método de microdiluição em caldo modificado do *Clinical Laboratory Standard Institute* (CLSI) M07-M10, 2022.

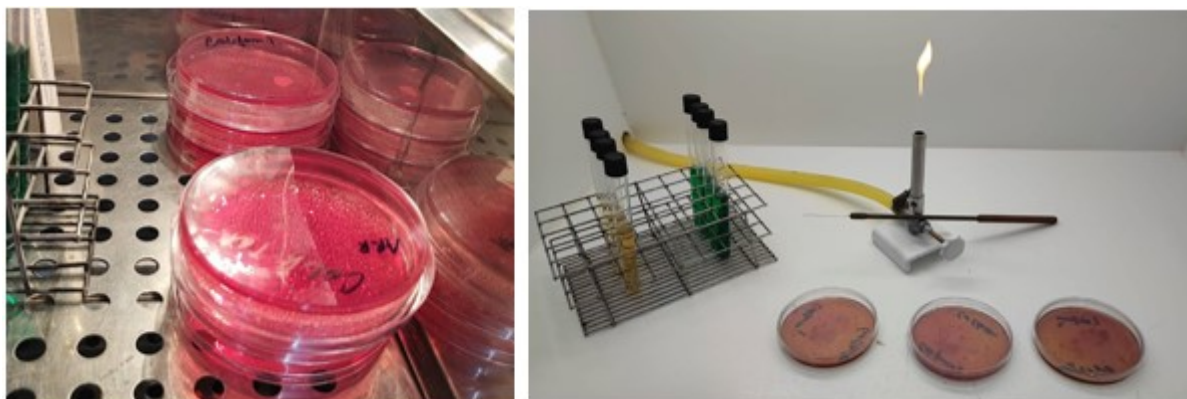
Os ensaios de MIC e MBC foram realizados em microplacas com 96 poços (fundo plano), utilizando o método de diluição seriada. Cada poço foi preenchido com 100 µL de Caldo Mueller Hinton (KASVI) com 20% de surfactante polissorbato (Tween® 20, da Sigma Aldrich). No primeiro poço foram adicionados 200 µL de *Thymus vulgaris* (Tomilho), e 100 µL deste volume foram transferidos para o segundo poço, assim sucessivamente até o 12º poço. Na sequência, 100 µL da suspensão de cada bactéria isolada foram distribuídos em cada poço. As placas foram incubadas a 37 °C durante 24 h. O primeiro poço com a menor concentração que não apresenta o crescimento visível da bactéria é a Concentração Mínima de Inibição (CIM). A Concentração Bactericida Mínima (MBC) é o próximo poço em que não há crescimento bacteriano presente (Silva et al., 2021). Este ensaio foi realizado em duplicata em dias diferentes.

2.2.4.5 Análise antibacteriana por difusão em disco

A análise antibacteriana foi realizada para as argilas e compósitos pela técnica difusão em disco, com o objetivo de avaliar a atividade antimicrobiana do óleo essencial de tomilho em relação às bactérias de *Escherichia coli* e Coliformes totais.

Essa análise foi realizada conforme estudo de Alves (2018), no qual foi transferido assepticamente 0,1 mL da suspensão microbiana das bactérias para a placa de Petri contendo o meio de cultura ágar nutritivo, na ordem de 10^7 UFC/mL, de acordo com a escala de turvação de McFarland. Discos das amostras foram transferidos assepticamente para a superfície do meio de cultura. As placas de Petri foram incubadas durante 24 h a uma temperatura de 35 °C e após esse período foi verificado o crescimento microbiano nos compósitos. Foram realizadas triplicatas para cada amostra descrita na Tabela 4.

Figura 16 – Análise antibacteriana por difusão em disco



Fonte: Autora, 2023.

3.2.4.6 Absorção de água

As amostras de compósitos foram submetidas à ensaios de absorção de água, os quais foram realizados conforme a norma ABNT NBR ISSO 535 (1999), para determinar a variação de massa dos corpos de prova após submetidos à imersão em água destilada. Para a análise, foram utilizados 5 corpos de prova, de cada amostra, com medidas de 25 x 50 mm, conforme apresentado na Figura 17.

Figura 17 – Corpos de prova para absorção de água



Fonte: Autora, 2023.

Cinco corpos de prova, de 25 x 50 mm, foram pesados e imersos em 100 mL de água destilada durante os tempos de 1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 min, posteriormente, secos em papel toalha e pesados novamente, conforme apresentado na Figura 18.

Figura 18 – Absorção de água



Fonte: Autora, 2023.

2.2.6.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura, foi realizada para analisar a morfologia do material. O ensaio foi realizado na Universidade de Caxias do Sul (UCS), utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (FEG-SEM) (Tescan Orsay Holding MIRA 3 - LMU, República Tcheca). A partir do ensaio obteve-se imagens da superfície e da seção transversal das amostras Controle, C-MMT-Controle, C-MMT-24h-B e C-MMT-48h-B.

Para a realização do ensaio, as amostras foram secas em estufa a 105 °C durante 24 h, cortadas e armazenadas em dessecador durante uma semana. Então, foram recobertas por uma fina camada de ouro. As amostras foram submetidas à aceleração de 10 kV e foram feitas aproximações de 50x para seção transversal e 5kx para superfície.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Amido de Mandioca

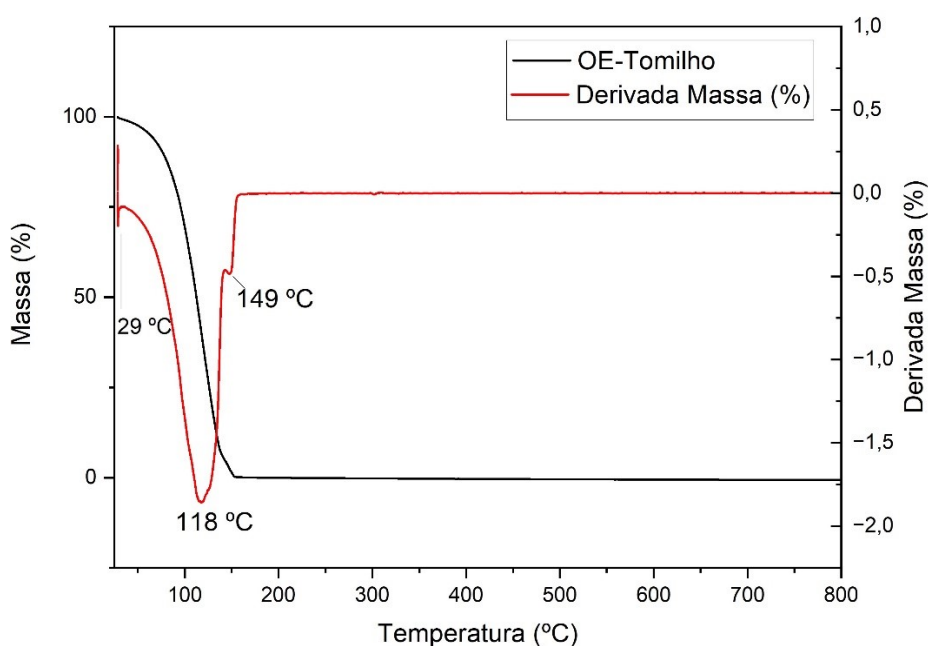
O amido de mandioca utilizado apresentou teor de umidade médio de $13,8 \pm 1,74\%$. A Instrução Normativa 23/2005 do MAPA (Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento) indica que o teor de umidade do amido de mandioca deve ser menor que 14%, ou seja, o resultado obtido da análise está conforme o esperado pelo fabricante.

4.2 Óleo Essencial de Tomilho, argila Cloisite® 30B e argilas modificadas com óleo essencial

4.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Os resultados da análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) indicam a estabilidade térmica e a temperatura de degradação do material. A Figura 19 apresenta as curvas de TGA e DTG do óleo essencial de Tomilho, e a Figura 20 apresenta a TGA e DTG das argilas modificadas com óleo essencial de tomilho e Cloisite® 30B (denominada no trabalho de MMT-ORG).

Figura 19 - TGA do OE-Tomilho



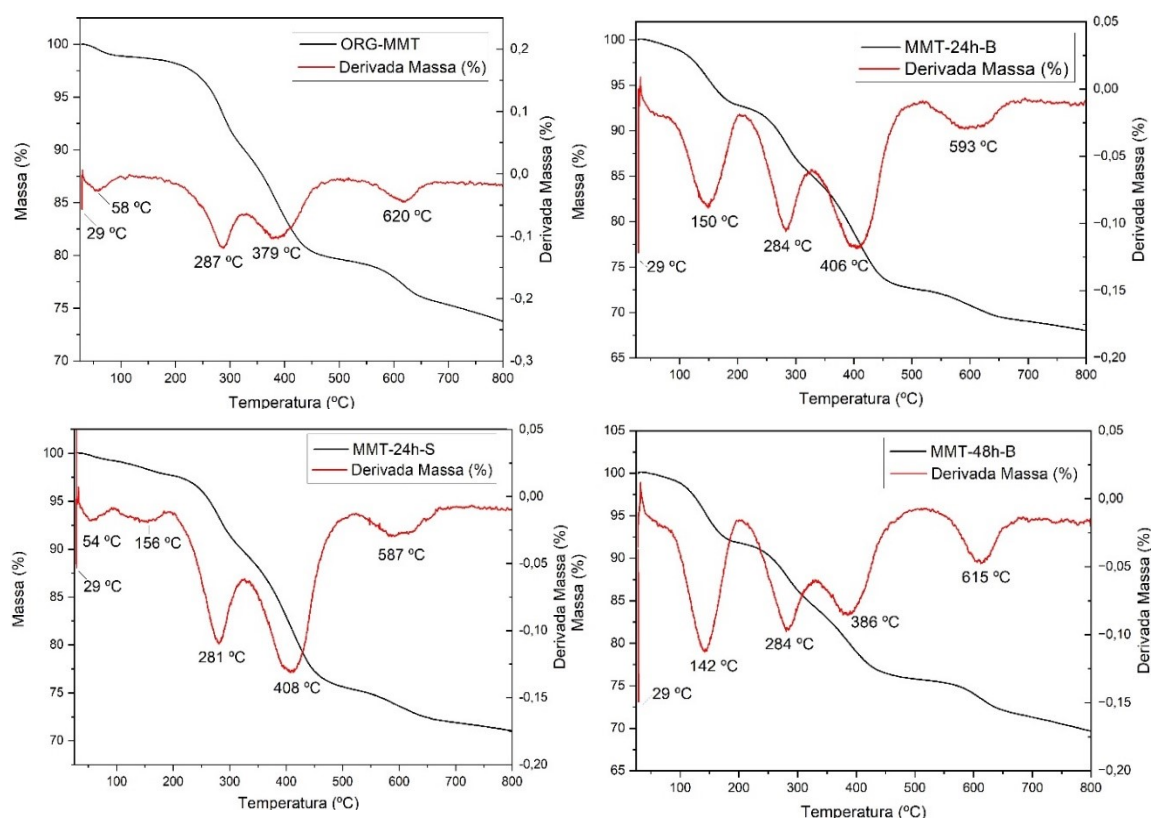
Fonte: Autora, 2023.

A curva DTG do OE-Tomilho demonstra que o maior evento de perda de massa ocorre em 118 °C, ou seja, o óleo essencial de tomilho evapora quase totalmente nesta temperatura. Este resultado é compatível e aproximado com os resultados encontrados na literatura. O autor Rosa (2016) identificou que o evento de perda de massa do óleo essencial de tomilho ocorre entre 80 e 150 °C.

Para todas as amostras de argila foram observadas perdas de massa iniciais, associadas à volatilização da água absorvida, entre 29 e 60 °C. Observam-se os primeiros picos de perda de massa na MMT-ORG à 287 °C, se comparado às argilas com incorporação de óleo essencial, que obtiveram seus primeiros picos de perdas de massa em aproximadamente 124 °C, o que pode comprovar que a incorporação do óleo essencial de tomilho na Cloisite® 30B foi eficaz.

Os autores Giannakas et al. (2017) demonstraram em seu estudo que, a perda de massa referente ao óleo essencial incorporado na Cloisite® 30B ocorre na primeira etapa de perda de massa, sendo entre 100 e 220 °C, a segunda etapa de degradação da argila com incorporação de OE-Tomilho, entre 220 e 500 °C, é referente à perda de massa do organomodificador da argila organofílica.

Figura 20 - Análise termogravimétrica das argilas estudadas



Fonte: Autora, 2023.

Na Tabela 5 são apresentados os resultados de perda de massa das amostras em relação às temperaturas características de perda, sendo de 100 – 200 °C referente ao óleo essencial de tomilho e de 200 – 500 °C referente ao organomodificador.

Tabela 5 – Resultados de perda de massa em relação à temperatura

Amostra	MMT-ORG (g)	OE-Tomilho (g)	Perda de massa 100 - 200 °C (%)	Perda de massa de 200 - 500 °C (%)
MMT-ORG	5	0	0,70	18,53
MMT-24h-B	5	6,25	6,01	20,16
MMT-24h-S	5	6,25	1,51	22,02
MMT-48h-S	5	6,25	7,01	15,98

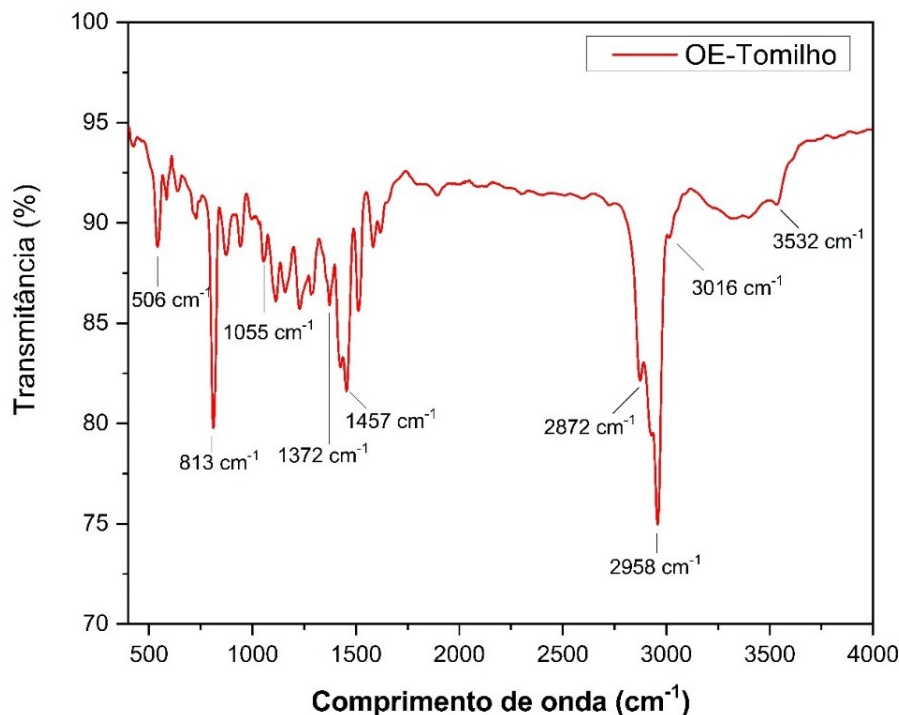
A partir disso, é observado que as argilas MMT-24h-B e MMT-48h-B obtiveram resultados positivos em relação à incorporação do OE-Tomilho, sendo observado em suas perdas de massa, nas respectivas temperaturas, 150 °C e 142 °C. Entretanto, a argila MMT-24h-S não obteve resultados positivos em sua incorporação, tendo perda de massa na temperatura 281 °C, devido à ausência de perda de massa entre 100 e 220 °C, a qual é a faixa de temperatura mais expressiva para perda de massa do óleo essencial de tomilho (ROSA, 2016).

O TGA da MMT-ORG apresenta maior perda de massa à 287 e 379 °C, o que se refere a degradação do organomodificador presente na argila organofílica, que ocorre na primeira etapa de 220 a 450 °C. O segundo período de degradação da massa ocorreu em 620 °C, que se refere à desidroxilação do aluminossilicato, evento que ocorre acima de 500 °C (HE et al., 2005; SHEN et al., 2007).

4.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 21 apresenta os espectros para o óleo essencial de tomilho (OE-Tomilho). As bandas em 506 e 813 cm^{-1} são características do timol e carvacrol, em 1055 cm^{-1} do fenil para-substituído, em 1372 cm^{-1} da flexão isopropilmetil, em 1457 cm^{-1} do estiramento C=C anel aromático, em 2872 e 2958 cm^{-1} do estiramento C-H, em 3016 cm^{-1} do estiramento C=C, e em 3532 cm^{-1} do grupo OH.

Figura 21 – FTIR do óleo essencial de tomilho



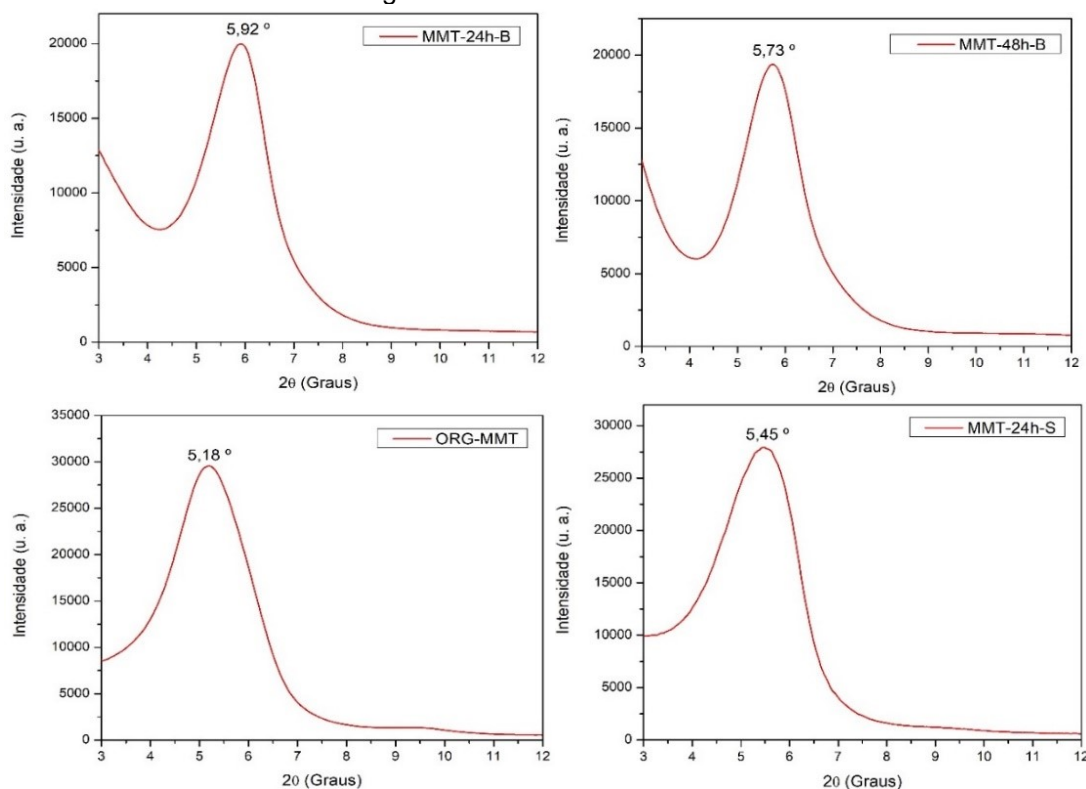
Fonte: Autora, 2023.

As bandas apresentadas no FTIR para o óleo essencial de tomilho corroboram com aquelas reportados na literatura, que são em $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ (grupo OH), entre 3100 e 3000 cm^{-1} (estiramento C=C), entre 3000 e 2800 cm^{-1} (estiramento C-H), entre 1600 e 1400 cm^{-1} (estiramento C=C anel aromático), entre 1380 e 1360 cm^{-1} (flexão isopropilmetil), entre 1055 a 1019 cm^{-1} (fenil para-substituído) e outras bandas características do timol e carvacrol, como 807 , 837 , 862 , 945 e 1044 cm^{-1} (GIANNAKAS et al., 2017; OLIVEIRA et al., 2021). A comparação entre o FTIR realizado para a amostra estudada e as bandas reportadas na literatura, comprovam que o óleo essencial utilizado no trabalho era tomilho.

4.2.3 Difração de raios-X (DRX)

Os resultados para a difração de raios-X (DRX) das argilas estudadas é apresentado na Figura 22. Analisando a amostra ORG-MMT, pode-se observar a presença do pico característico da argila Cloisite® 30B estudada. Com a incorporação de óleo essencial, não houve uma alteração significativa nestes valores.

Figura 22 – DRX das amostras de MMT



Fonte: Autora, 2023.

Na Figura 22 observa-se que os picos se deslocaram para maiores valores, sendo um indicativo de diminuição do espaçamento basal, ou seja, espaçamento entre as lamelas da argila, deslocamento de pico da curva sugere a aglomeração de moléculas de óleo essencial de tomilho na parte externa das moléculas da argila, indicando que o óleo essencial possivelmente está presente na superfície, e não entre as camadas da argila, o que pode confirmar que o óleo foi adsorvido (BARBOSA et al., 2012; COELHO, SANTOS, 2007). Essa diminuição de espaçamento basal também pode estar relacionada à secagem da argila, acarretando na remoção de água interlamelar, que pode ter ocorrido durante o processo de evaporação e adsorção (BARBOSA et al., 2012).

4.2.4 Concentração mínima inibitória (MIC) e Concentração Bactericida Mínima (MBC)

As tabelas 5, 6 e 7 apresentam os resultados para a concentração mínima inibitória (MIC) e concentração bactericida mínima (MBC) frente aos microrganismos *Salmonella enterica subsp. Enterica serovar Choleraesuis*, *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, respectivamente.

Tabela 6 – Concentração mínima inibitória (MIC) e Concentração bactericida mínima (MBC) para o microrganismo *Salmonella enterica subsp. Enterica serovar Choleraesuis*.

Data do ensaio	Bactéria	MIC (%)	MBC (%)
17/05/2023	<i>Salmonella enterica</i>	3,125	6,25
17/05/2023	<i>subsp. Enterica serovar</i>	3,125	6,25
18/05/2023	<i>Choleraesuis</i> ATCC	3,125	6,25
18/05/2023	10708	6,25	12,5

Tabela 7 - Concentração mínima inibitória (MIC) e Concentração bactericida mínima (MBC) para o microrganismo *Staphylococcus aureus*

Data do ensaio	Bactéria	MIC (%)	MBC (%)
17/05/2023		12,5	25
17/05/2023	<i>Staphylococcus aureus</i>	12,5	25
18/05/2023	ATCC 6538	12,5	25
18/05/2023		12,5	25

Tabela 8 - Concentração mínima inibitória (MIC) e Concentração bactericida mínima (MBC) para o microrganismo *Escherichia coli*

Data do ensaio	Bactéria	MIC (%)	MBC (%)
17/05/2023		25	50
17/05/2023	<i>Escherichia coli</i>	12,5	25
18/05/2023	ATCC 11229	3,125	6,25
18/05/2023		3,125	6,25

As análises foram realizadas para patógenos alimentares devido à intenção do estudo de criar compósitos com objetivo de uso em embalagens alimentícias, com isso, necessitando possuir ação antibacteriana para os patógenos alimentares comuns para infecções bacterianas no organismo humano.

A resposta antimicrobiana contra bactérias patogênicas de origem alimentar pode ser atribuída à natureza fenólica dos óleos essenciais. Os mecanismos de ação referem-se à capacidade dos compostos fenólicos de alterar a permeabilidade da célula microbiana, danificando as membranas citoplasmáticas, o que resulta em morte celular (BAJPAI et al., 2012; HEBERLE et al., 2016).

Analisando os dados reportados nas tabelas 5, 6 e 7, pode-se perceber que a bactéria *Staphylococcus aureus* apresentou maiores resultados de concentração mínima inibitória (12,5%). De acordo com a literatura, as bactérias gram-positivas, tais como *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes* e *Bacillus cereus*, são mais susceptíveis aos óleos essenciais comparado as bactérias gram-negativas, tais como *Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis*, isso pode ocorrer devido à interação direta das membranas das células com componentes hidrofóbicos dos óleos (CALO et al., 2015; HEBERLE et al., 2016).

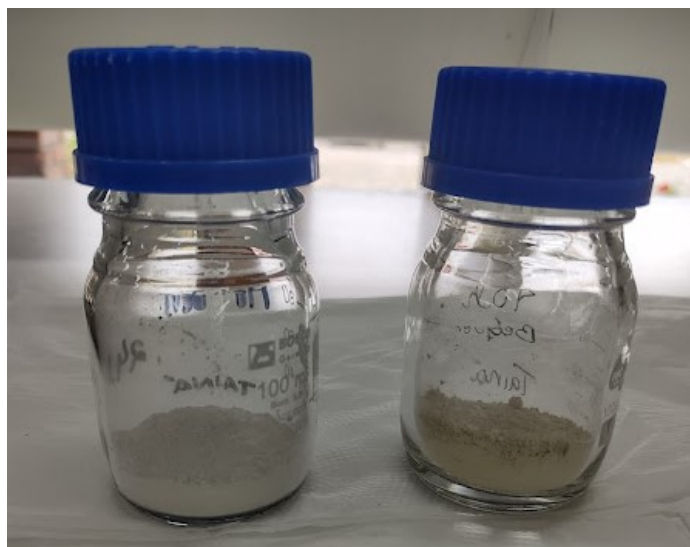
A *Escherichia coli* é da família de bactérias *Enterobacteriaceae*, são Gram-negativos em forma de bacilos, anaeróbio facultativo. O *Staphylococcus aureus*, é do gênero *Staphylococcus* e filo *Firmicutes*, é um microrganismo Gram-positivo, anaeróbio facultativo e se apresenta em forma de cocos, e é a espécie mais significativa pelo fato de ser patogênica. A enterotoxina produzida pelo *Staphylococcus aureus* é uma das grandes causadoras de intoxicações alimentares (CONTRUCCI et al., 2019; DIEMER, 2016; FREIRE et al., 2014; TORTORA; FUNKE; CASE, 2005).

Os óleos essenciais são conhecidos por terem grande potencial antibacteriano, isso devido a sua composição, incluindo compostos aromáticos e terpênicos. Os mecanismos de ação dos compostos naturais frente aos microrganismos patogênicos estão relacionados à desintegração da membrana citoplasmática, desestabilização da força motora do próton, fluxo de elétrons, transporte ativo e coagulação do conteúdo celular (CONTRUCCI et al., 2019; FREIRE et al., 2014; SAVIUC et al., 2016).

4.3 Argilas

Após a incorporação de óleo essencial na MMT-ORG, essas argilas foram armazenadas em frascos vedados, para evitar a absorção de umidade. Na Figura 23 pode-se observar a diferença visual entre as argilas MMT-24h-B e MMT-48h-B, que pode ser observado pela coloração mais escurecida da MMT-48h-B. Essa diferença visual induz a percepção de que a argila MMT-48h-B obteve maior incorporação do óleo essencial, o que pode ser comprovado com as análises de TGA, DRX e difusão em disco.

Figura 23 – Amostras MMT-24h-B e MMT-48h-B

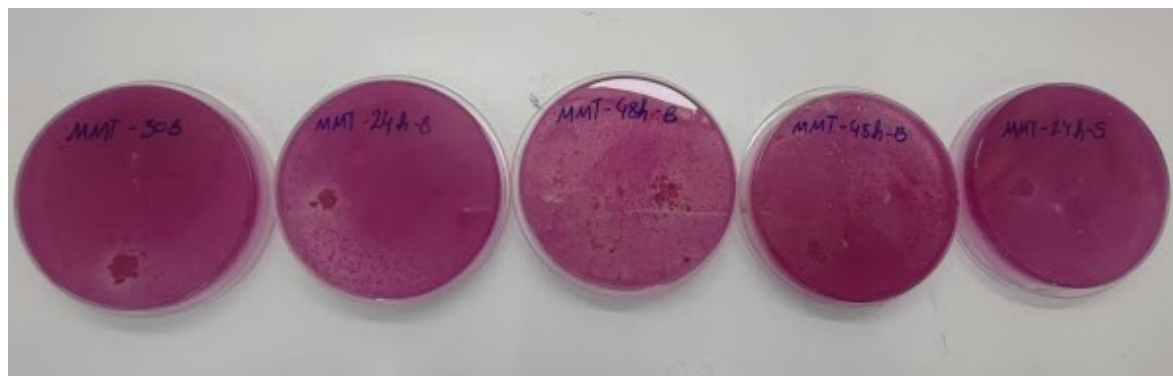


Fonte: Autora, 2023.

4.3.1 Análise microbiológica por difusão em disco

As argilas submetidas à análise microbiológica por difusão em disco são apresentadas na Figura 24, as quais foram a MMT-ORG, MMT-24h-B, MMT-24h-S e MMT-48h-B.

Figura 24 – Amostras de argila durante a análise microbiológica



Fonte: Autora, 2023.

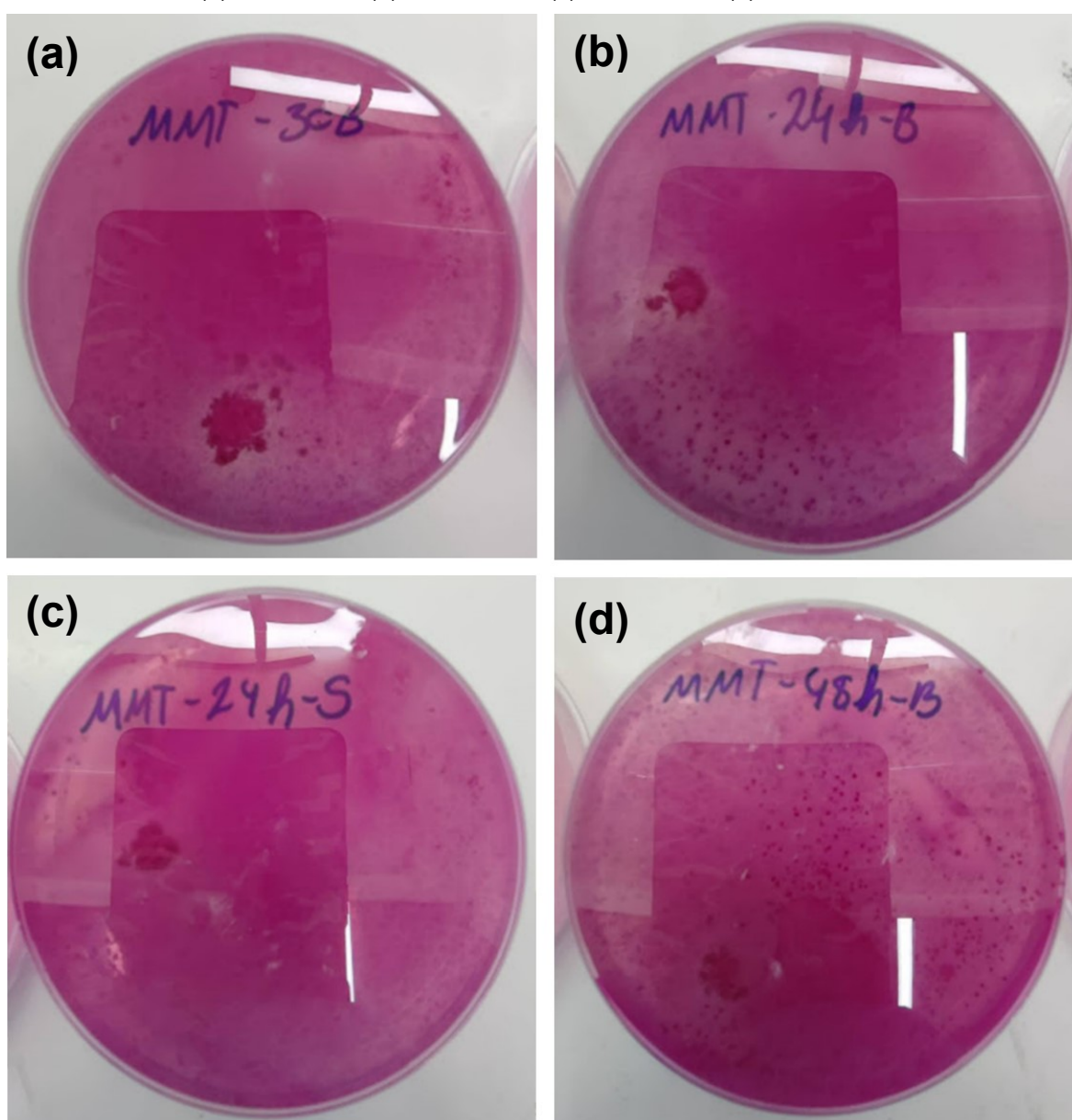
A partir do ensaio de difusão em disco, é possível observar um halo, ou seja, afastamento de colônias, das amostras de argila modificada com óleo essencial, se comparada à MMT-ORG, além de observar-se maior halo na MMT-24h-B comparando com a MMT-24h-S, que significa um melhor resultado em relação à inibição dos microrganismos, observando a Figura 25. Porém, a quantidade de óleo essencial

incorporada na argila não é suficiente para considerar que terá efeito antibacteriano na argila.

A concentração mínima inibitória do OE-Tomilho, apresentada anteriormente, demonstra que a porcentagem necessária de incorporação é de 12,5%, para inibir os dois microrganismos utilizados na análise, *escherichia coli* e coliformes totais, a porcentagem de óleo essencial incorporada nas argilas foi menor do que o necessário.

Figura 25 – Análise antibacteriana amostras argila.

(a) MMT-ORG; (b) MMT-24h-B; (c) MMT-24h-S; (d) MMT-48h-B



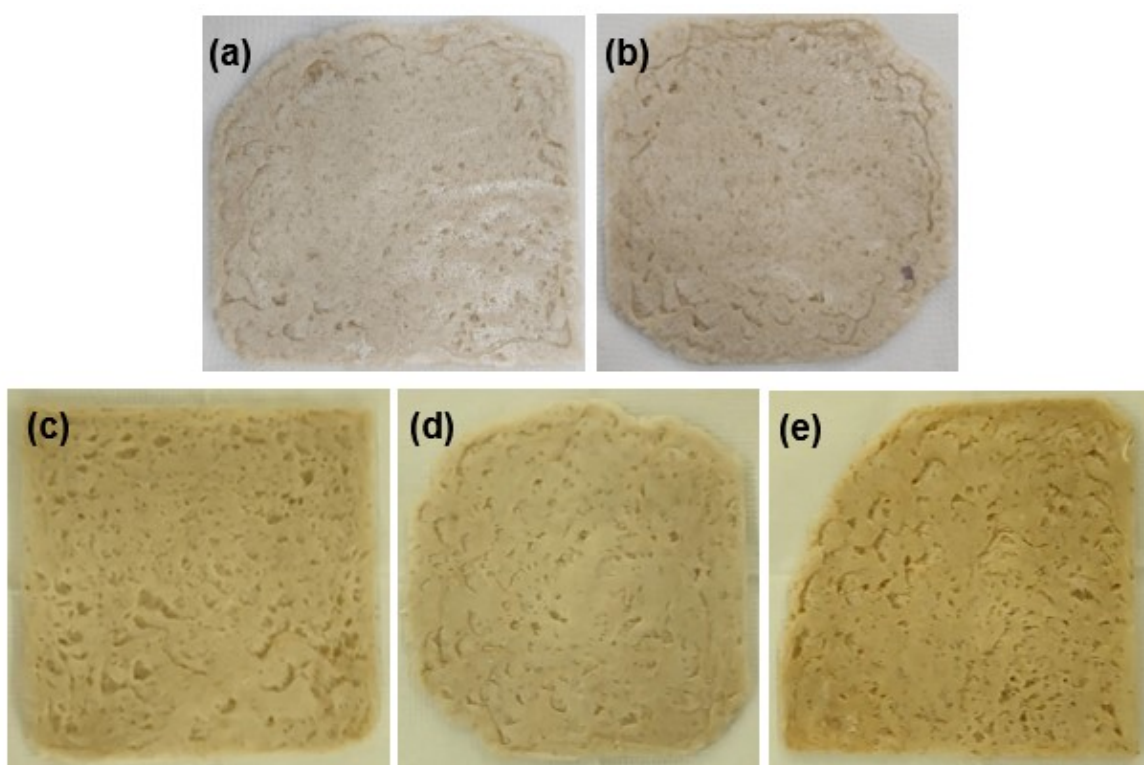
Fonte: Autora, 2023.

4.4 Compósitos

Os compósitos foram feitos em moldes de 11 x 11 cm e a Figura 26 apresenta a aparência final das amostras de compósito. Visualmente, a olho nu, observa-se que as amostras Controle e C-MMT-Controle possuem poros menores, se comparado às amostras com a incorporação de óleo essencial de tomilho. Também é possível observar diferenças nas colorações das amostras, que foram causadas pela incorporação do óleo essencial de tomilho.

Figura 26 – Compósitos com MMT modificada com OE-Tomilho

(a) Controle; (b) C-MMT-Controle; (c) C-MMT-24h-B; (d) C-MMT-24h-S; (e) C-MMT-48h-B



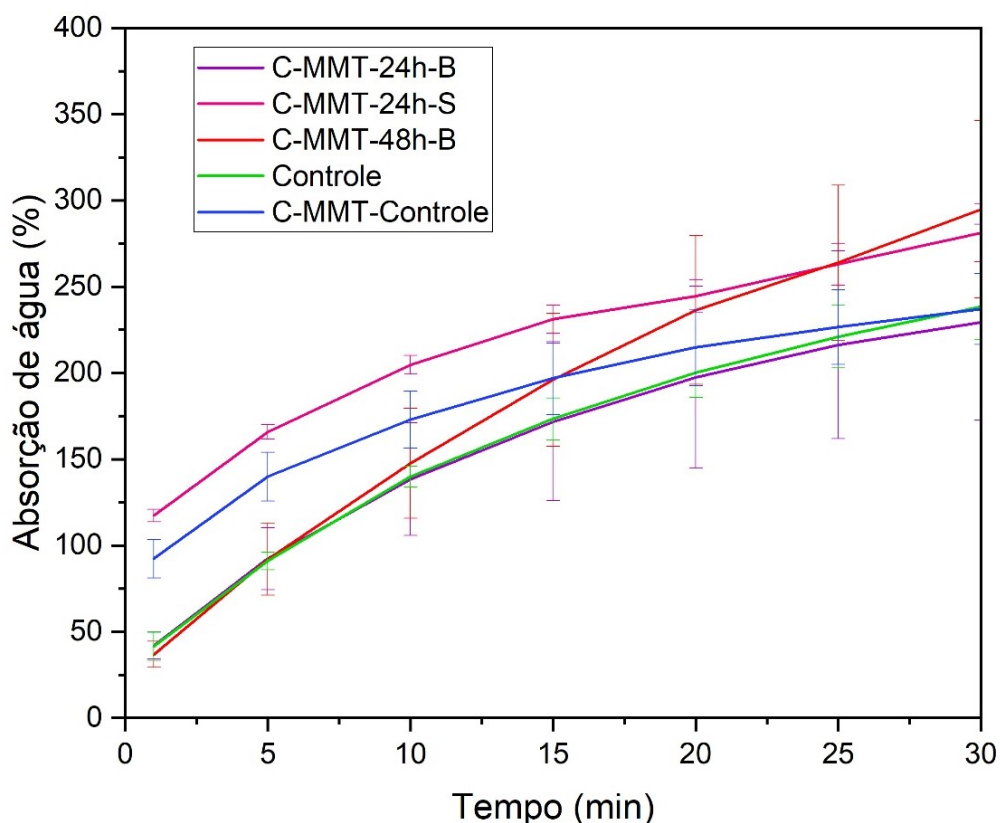
Fonte: Autora, 2023.

4.4.1 Absorção de água

A absorção de água nos compósitos pode ser observada devido a dois fatores, sendo eles a quantidade e tamanho de poros do material analisado ou a característica hidrofílica do amido de mandioca. Porém, por meio desta análise, não é possível identificar qual o fator que favoreceu a absorção de água prevaleceu nas amostras

(VERCEHEZE et. al, 2012). A Figura 27 apresenta as curvas de absorção de água observado nos compósitos.

Figura 27 – Absorção de água dos compósitos



Fonte: Autora, 2023.

Entre os compósitos analisados, o C-MMT-24h-B foi o que obteve menores resultados de absorção de água ao longo do experimento, de $41,84 \pm 7,7$ (g de água / 100 g de sólidos) no primeiro minuto e de $229,41 \pm 56,79$ (g de água / 100 g de sólidos), no final do experimento. O compósito C-MMT-24h-S foi o que obteve menor desvio padrão entre as médias de absorção de água ao longo do experimento, $117,38 \pm 3,66$ (g de água / 100 g de sólidos) no primeiro minuto e $281,29 \pm 16,92$ (g de água / 100 g de sólidos), no final do experimento.

Entre as formulações de compósitos analisadas, a C-MMT-24h-B foi a que absorveu menos água durante a análise, enquanto a amostra C-MMT-48h-B absorveu mais água. Comparando-se a amostra controle e a amostra com a adição de Cloisite® 30B, houve maior absorção de água na amostra com argila C-MMT-Controle, principalmente nos 10 primeiros minutos do experimento, ou seja, a adição de argila

pode ter levado ao aumento da capacidade de absorção, porém, essa análise está compatível com os estudos encontrados na literatura. Por exemplo, Matsuda e colaboradores (2013) analisaram amostras de amido de mandioca contendo e não contendo argila, e ao final do experimento observaram que as amostras contendo argila apresentaram menor capacidade de absorção de água, comparada a amostra controle.

Entretanto, comparando-se a amostra C-MMT-Controle e as amostras com incorporação de OE-Tomilho, C-MMT-24h-B e C-MMT-48h-B, obteve-se menor capacidade absorção de água nas amostras contendo argila incorporada com OE-Tomilho, principalmente nos 10 primeiros minutos do experimento. Os compósitos apresentam alta porosidade, o que afetou o resultado da absorção de água.

A massa de material utilizada para prensar o compósito é um fator que pode ser aprimorado, com testes para saber qual a quantidade exata para que a absorção de água seja menor.

4.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)

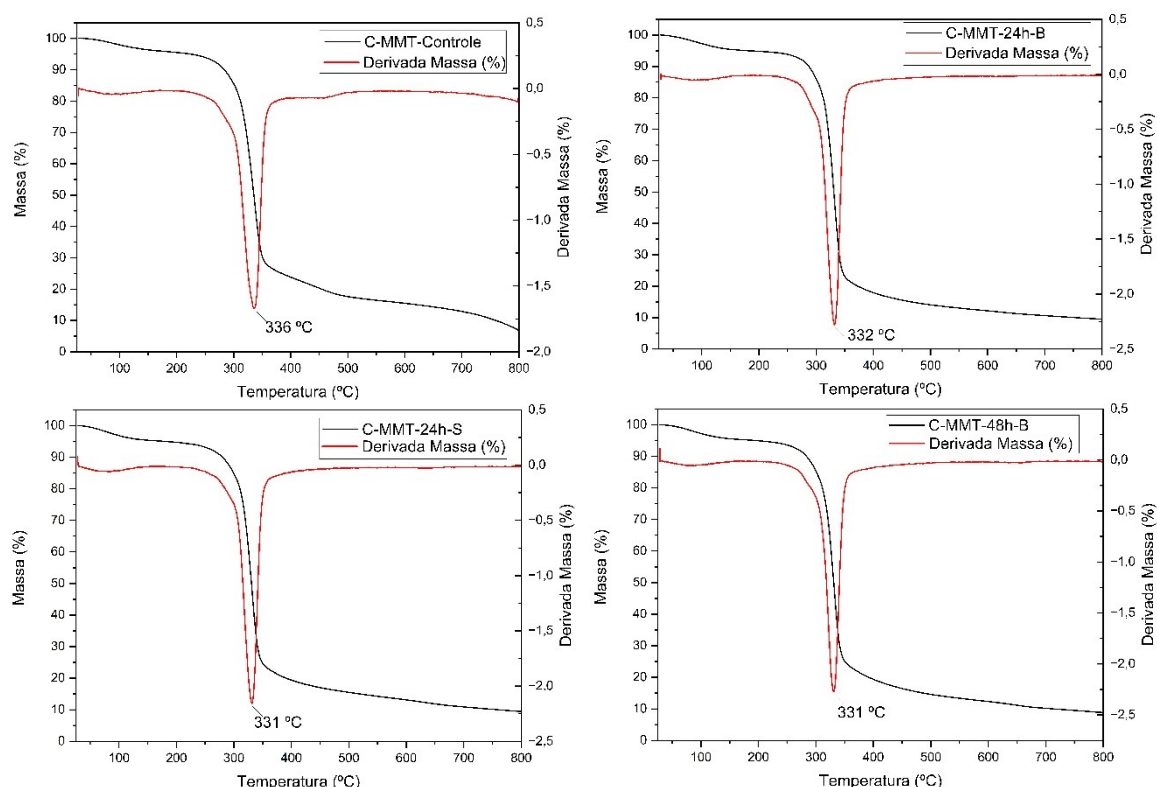
Os resultados da análise termogravimétrica (TGA) e da sua derivada (DTG), foram utilizados para analisar a estabilidade térmica e a temperatura de degradação dos compósitos. Na Figura 28 são apresentadas as curvas de TGA e DTG dos compósitos.

Para todas as amostras de compósito foram observadas perdas de massa iniciais, associadas à volatilização da água adsorvida e superficial. Observa-se que para todas as amostras há um pico de perda de massa de aproximadamente 330 °C, que são referentes à degradação das unidades de anidroglicose da matriz. O amido de mandioca é o material com maior presença na formulação do compósito, e devido a isso, é o constituinte que mais afeta a estabilidade térmica do compósito (MACHADO, 2020).

Observa-se que não há diferença significativa entre os compósitos com e sem OE-Tomilho, o que pode indicar que a incorporação do OE-Tomilho nos compósitos não afeta a estabilidade térmica e a temperatura de degradação deles. O compósito foi prensado à uma temperatura de 130 °C, temperatura maior que a de degradação do OE-Tomilho, apresentado no TGA da Figura 19, o que comprova que grande parte do óleo essencial foi perdido no processo. Para melhorar este resultado, será

necessário um estudo mais aprofundado para a temperatura de preparação do compósito e para a incorporação do óleo essencial, de forma que se obtenha menor perda. Ao final do experimento, os compósitos apresentaram massa residual na faixa de 5 a 10%, essa massa residual significa que o compósito não se degradou completamente, e isso ocorre devido aos materiais inorgânicos incorporados.

Figura 28 – TGA das amostras de compósito

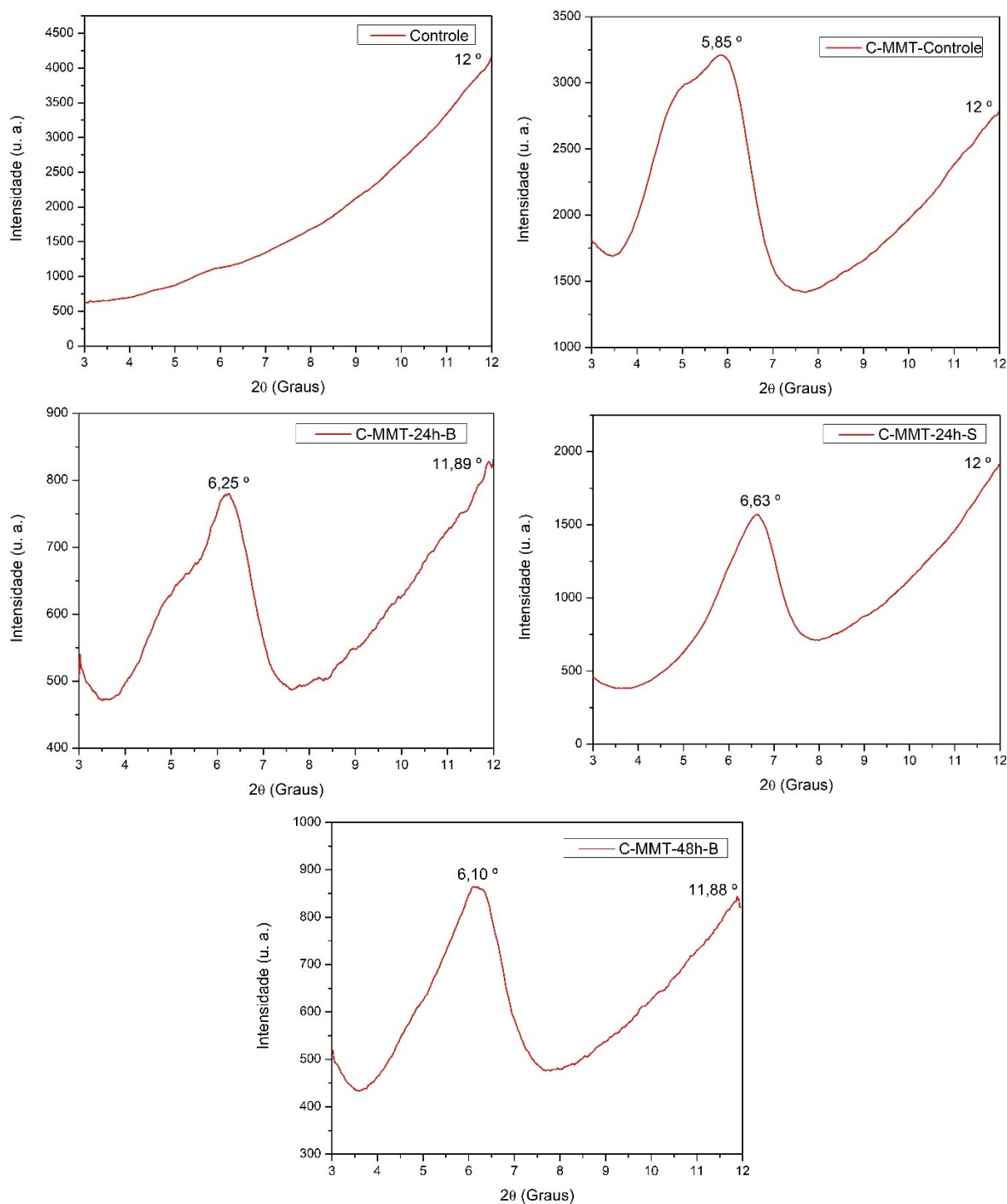


Fonte: Autora, 2023.

4.4.3 Difração de raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X (DRX) para os compósitos é apresentada na Figura 29. A partir dos resultados de DRX é possível verificar um aumento nos valores de 2 theta, para as amostras contendo argila modificada com óleo essencial, em relação à amostra controle, que possui apenas a argila Cloisite® 30B. Maiores valores para 2 theta são um indicativo de diminuição da altura das galerias da argila, e de uma tendência de aglomeração destas no compósito (COELHO; SANTOS, 2007). A aglomeração de argila poderá ser observada nas microscopias dos compósitos.

Figura 29 – DRX das amostras de compósito



Fonte: Autora, 2023.

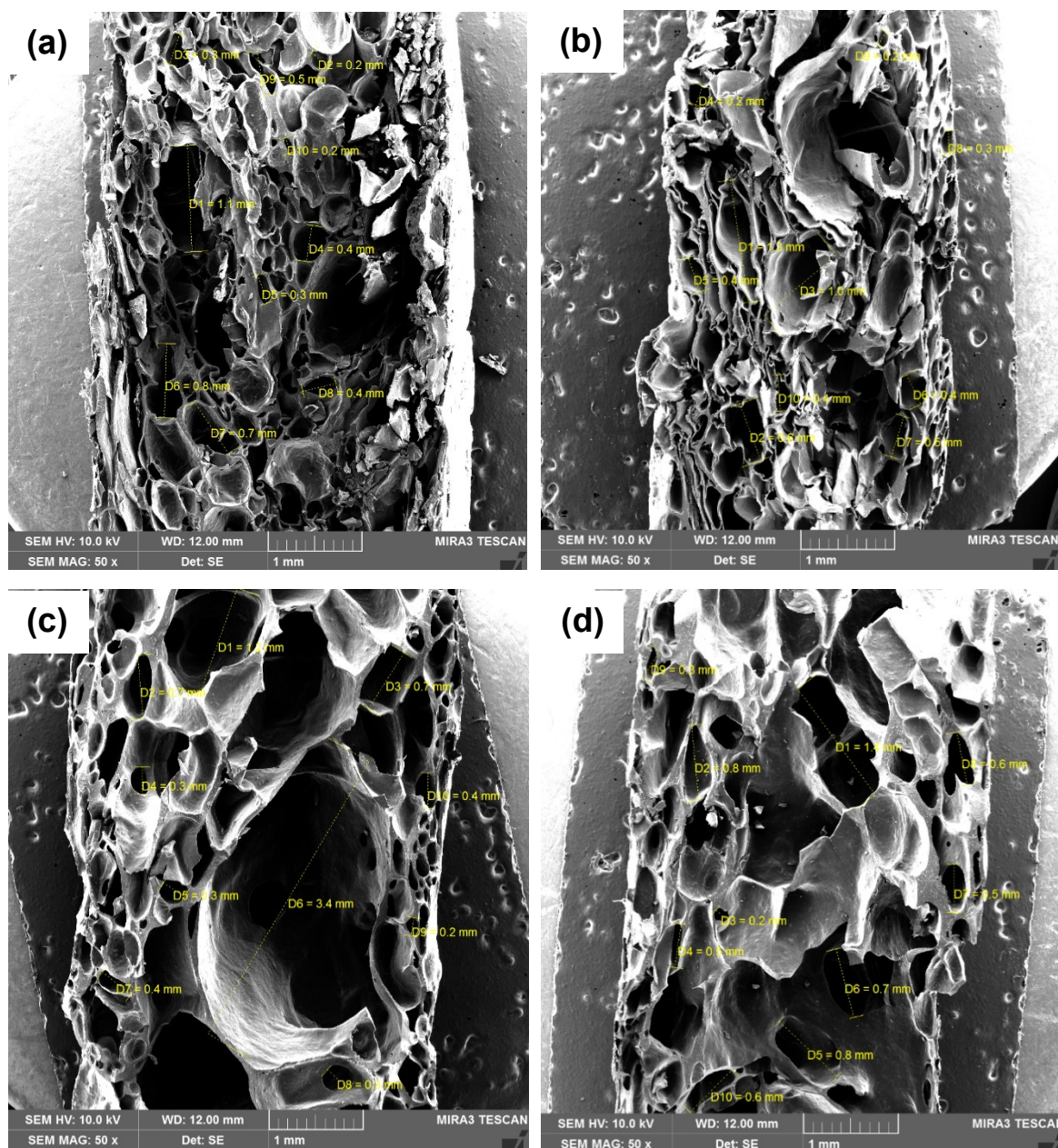
4.4.4 Microscopia de Varredura (MEV)

Na Figura 30 são apresentadas as micrografias da seção transversal das amostras de compósitos, com aumento de 50 vezes. Em todas as formulações são observados vazios, que são resultantes da etapa de evaporação da água, o que

comprova que ocorreu a expansão do material, já que a água foi utilizada também como agente de expansão. Nas amostras de compósito é possível verificar as células grandes de ar no centro e uma camada externa constituída por células pequenas de ar.

Figura 30 – MEV da seção transversal das amostras de compósito com aumento de 50x

(a) Controle; (b) C-MMT-Controle; (c) C-MMT-24h-B; (d) C-MMT-48h-B



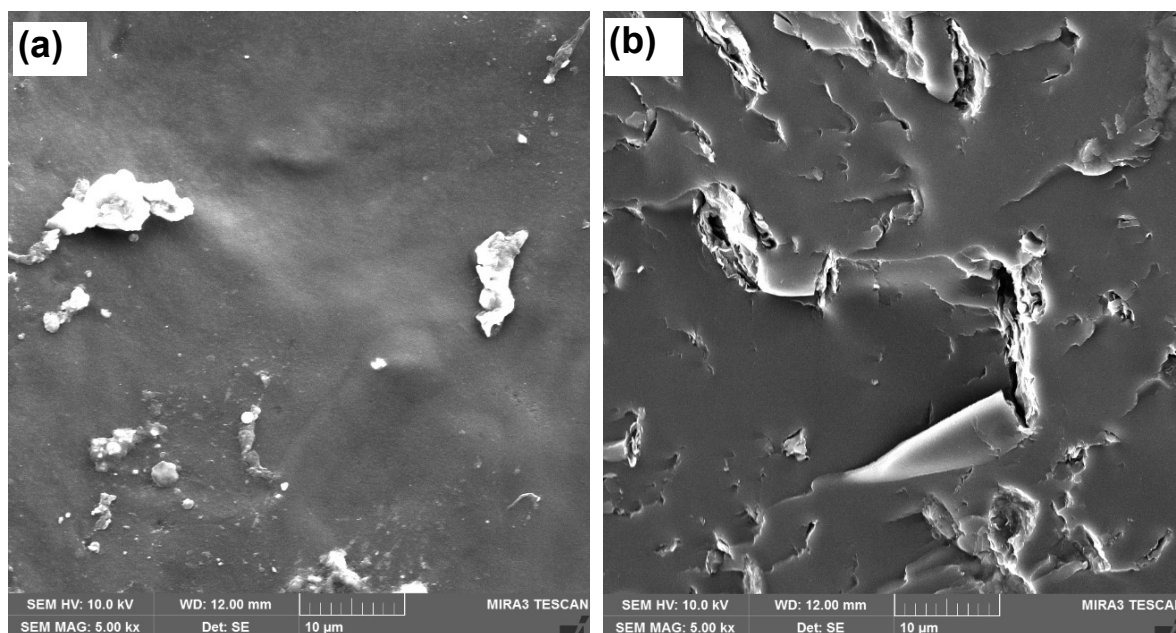
Fonte: Autora, 2023.

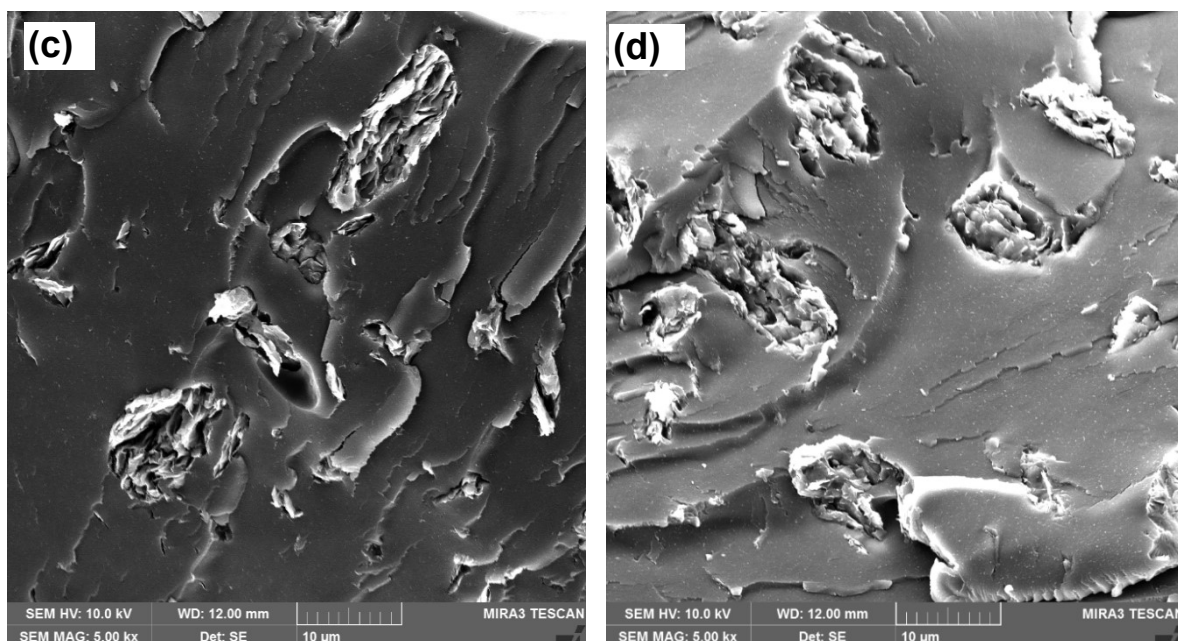
A camada externa é mais densa, uma estrutura denominada de sanduíche, é encontrada na literatura, nos artigos de Matsuda e colaboradores (2013) e Vercezeze e colaboradores (2012), e é característica de compósitos a base de amido obtidas por meio de termoformagem, isso ocorre devido a não expansão do material, que esteve diretamente em contato com o molde aquecido, e desta forma, seca em velocidade maior que o centro do compósito.

A camada interna do compósito possui uma estrutura com maiores células ar do centro da amostra, que se formaram devido à saída de vapor de água do compósito, nessa estrutura comprova-se que houve expansão do material devido à água utilizada.

Na Figura 31 são apresentadas as micrografias da superfície das amostras de compósitos, com aumento de 50.000 vezes. Nas formulações contendo argila, C-MMT-Controlle, C-MMT-24h-B e C-MMT-48h-B pode-se observar os aglomerados de argila, demonstrando que argila é incorporada no compósito em forma de pequenos aglomerados, corroborando com resultados do DRX. A amostra controle não deve apresentar aglomerados de amido ou outro material, o que demonstra que contém sujidades em sua superfície.

Figura 31 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras com aumento de 5kx
(a) Controle; (b) C-MMT-Controlle; (c) C-MMT-24h-B; (d) C-MMT-48h-B





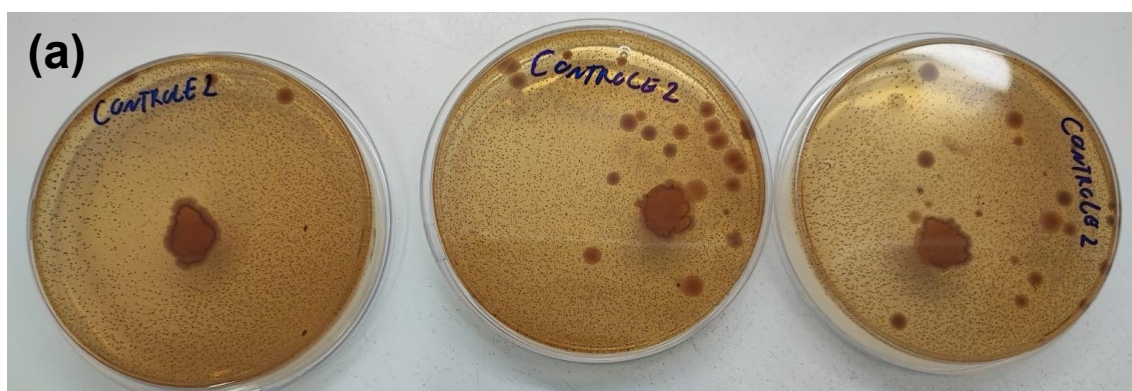
Fonte: Autora, 2023.

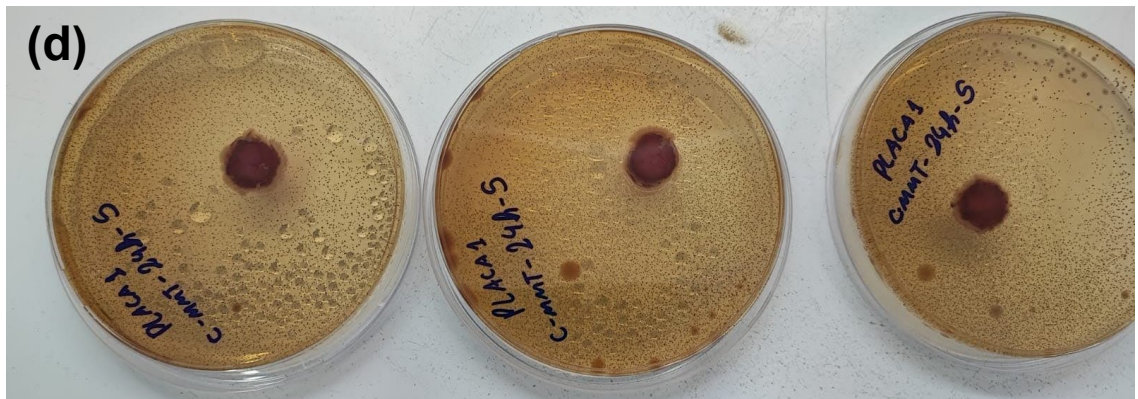
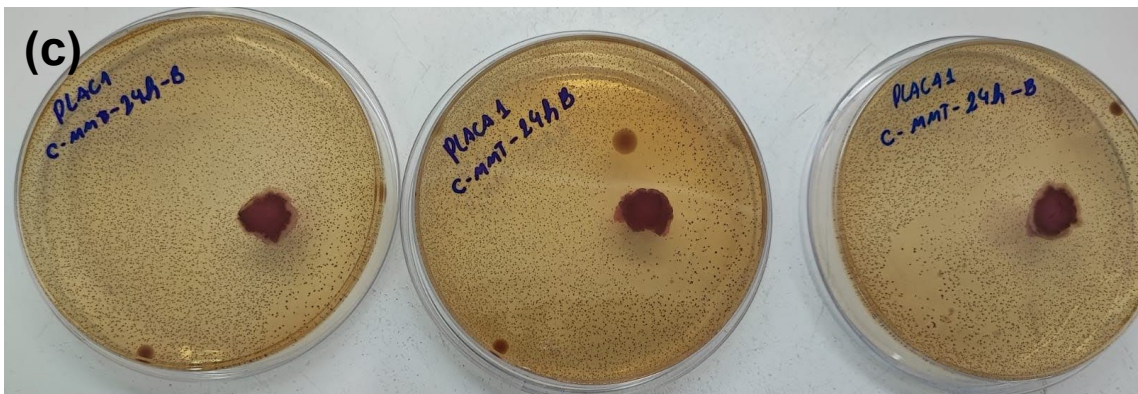
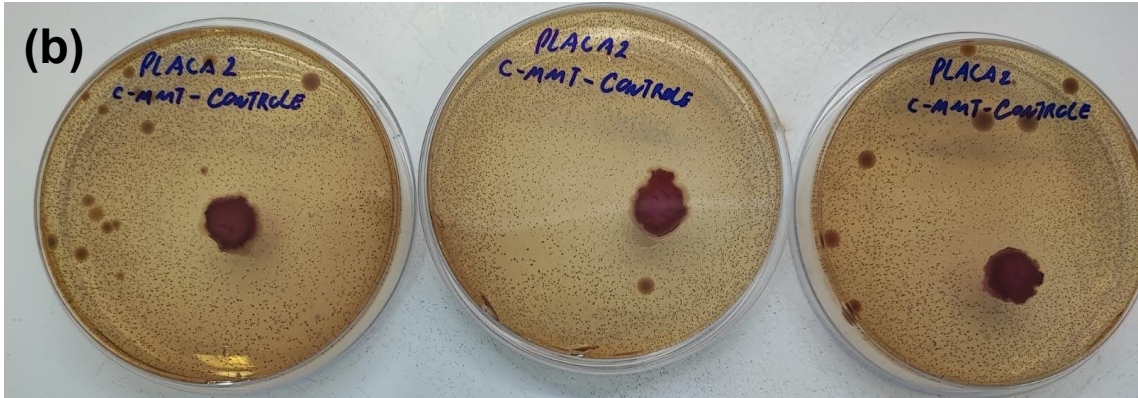
4.4.5 Análise microbiológica

A partir do ensaio de difusão em disco observou-se que as amostras de compósito foram atacadas pelas colônias de bactérias, o que pode ser visto na Figura 32. Este resultado inesperado ocorreu devido a quantidade de óleo essencial incorporada na argila e compósitos não ser suficiente para considerar que o efeito antibacteriano no compósito, conforme a concentração mínima inibitória, deveria ser incorporado uma porcentagem maior. Outro fator que levou à baixa incorporação de óleo essencial no compósito foi o processamento de termoformagem, que ocorreu a uma temperatura de 130 °C, como visto na Figura 19, o OE-Tomilho evapora quase totalmente entre 118 e 150 °C, levando a perda de óleo essencial durante o processo.

Figura 32 – Difusão em disco das amostras de compósitos

(a) Controle; (b) C-MMT-Controle; (c) C-MMT-24h-B; (d) C-MMT-24h-S; (e) C-MMT-48h-B





Fonte: Autora, 2023.

5 CONCLUSÕES

Com este trabalho conclui-se que a metodologia de evaporação-adsorção na incorporação de óleo essencial na argila montmorilonita organicamente modificada necessita aprimoramentos, a utilização de metodologia mantendo mais tempo de incorporação em estufa apresentou melhores resultados de incorporação. Porém, a partir dos resultados das análises de concentração mínima inibitória (MIC) e concentração Bactericida Mínima (MBC), observou-se que existe a necessidade de maior quantidade de óleo essencial nas amostras, para que possa ser considerada antibacteriana.

Os compósitos não apresentaram a ação antibacteriana esperada, o que ocorreu devido à dois fatores, o primeiro fator é devido aos resultados de MIC e MBC, os quais comprovaram a necessidade de pelo menos 12,5% de incorporação de óleo essencial nas amostras, para que o óleo conseguisse inibir as colônias de bactérias de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, o que pelo método de evaporação-adsorção não conseguiu-se a eficiência esperada; e o segundo fator é devido à temperatura utilizada na termoformagem do compósito, de 130 °C, pois o TGA do OE-Tomilho comprovou que ele se degrada quase totalmente à 118 °C.

Contudo, essas análises com resultados inesperados irão auxiliar na pesquisa e aprimoramento de estudos futuros que irão ocorrer futuramente neste projeto de pesquisa.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As amostras podem ser aprimoradas a partir da análise de quantidade de massa para prensar no molde, para que a amostra apresente menor quantidade de poros, diminuindo a absorção de água do material.

As amostras precisam ser aprimoradas em relação à quantidade de óleo essencial de tomilho incorporado no compósito, pode-se estudar uma melhor metodologia para essa incorporação.

REFERÊNCIAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR NM ISO 535. Papel e Cartão. Determinação da capacidade de absorção de água. Método de Cobb**, 1999.
- ALMEIDA, J. C. DE; ALMEIDA, P. P. DE; GHERARDI, S. R. M. Potencial antimicrobiano de óleos essenciais: uma revisão de literatura de 2005 a 2018. **Nutritime Revista Eletrônica**, v. 17, n. 1, p. 8623–8633, 2020.
- ALMEIDA, S. L. DE. **CONSUMO DE EMBALAGENS PLÁSTICAS EM SERVIÇO DENUTRIÇÃO DE UM HOSPITAL UNIVERSITÁRIO – AVALIAÇÃO DECONSUMO ANTES E DURANTE PANDEMIA POR COVID-19**. Trabalho de conclusão de Curso (Graduação) —Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2021.
- ALMEIDA, V. S. DE et al. Ação antimicrobiana de óleos essenciais de pimenta preta, salsa e manjeriço doce. **ResearchGate**, p. 1–6, 2022.
- ALVES, A. C. DE S. B. **Estudo da influência do óleo essencial de alecrim nas propriedades de poli-(3-hidroxitirato)/poliestilenoglicol**. Dissertação de Mestrado—Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2018.
- ASKELAND, D. R. **Ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2014.
- ASTM - American Society for Testing and Materials, ASTM D790 (2017). **Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials**. In: Annual Book of ASTM Standards, 2017.
- ASTM - American Society for Testing and Materials, **ASTM D5630 (2013) Standard Test Method for Ash Content in Plastics**. In: Annual Book of ASTM Standards, 2013.
- BAJPAI, V. K., BAEK, K.-H., e KANG, S. C. Control of Salmonella in foods by using essential oils: a review. **Food Research International**, 45, 722-734, March 2012.
- BARBOSA, R., MORAIS, D. D. S., ARAÚJO E. M., MELO, T. J. A. Caracterizações de argilas bentoníticas e síntese de argilas organofílicas para uso em nanocompósitos poliméricos –Parte II. **Cerâmica**, 58, 495-499, 2012.
- BEMILLER, J.W.R. et al. Starch: **Chemistry and Technology**. 3o. ed. [S.l.]: Elsevier, 2009.
- BERNARDOS, A.; BOZIK, M.; ALVAREZ, S.; SASKOVA, M.; PEREZ-ESTEVE, E.; KLOUCEK, P.; LHOTKA, M.; FRANKOVA, A.; MARTINEZ-MANEZ, R. The efficacy of essential oil components loaded into montmorillonite against *Aspergillus niger* and *Staphylococcus aureus*. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 34, n. 3, p. 151–162. 1 mai 2019.

BERTUOLI, P. T. **Desenvolvimento e caracterização de uma tinta em pó base poliéster contendo montmorilonita funcionalizada com silano**. Dissertação—Caxias do Sul, RS: Universidade de Caxias do Sul, 2014.

BEVITORI, A. B. **Avaliação das propriedades e estrutura de fibras de rami e seus compósitos poliméricos**. Tese de Doutorado—Campos dos Goytacazes, RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, 2014.

BEVITORI, A. B.; SILVA, I. L. A. DA. Caracterização das propriedades térmicas de fibra de rami por técnicas fototérmicas. **Perspectivas Online: Ciências Exatas e Engenharia**, v. 3, n. 5, p. 15–21, 2013.

CABANILLAS, A.; N., J.; C., J.; VEJARANO, R.; TAPIABLÁCIDO, D. R; ARTEAGA, Hubert; SICHE, Raúl. Pineapple shell fiber as reinforcement in cassava starch foam trays. **Polymers And Polymer Composites**, [S.L.], v. 27, n. 8, p. 496-506, 22 maio 2019. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/0967391119848187>.

CABERLON, G. O.; PERONDI, D.; MAROCCO, M. V.; PELLIZZONI, V. G.; TROMBETTA, D. V.; PIAZZA, D. Influência da incorporação de argila Montmorilonita nas propriedades Mecânicas e físicas de revestimentos. **Tecnologias aplicadas às pesquisas geo21**. Em: FRANCISCO, P. R. M. (Ed.). [s.l: s.n.]. p. 101–119. 2021.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais – uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2016.

CALO, J. R.; CRANDALL, G.; O'BRYAN, C. A.; RICKE, S. C. Essential oils as antimicrobials in food systems – A review. **Food Control**, v. 54, p. 111–119, ago. 2015.

CAMARGOS, F. J. S.; SEMMER, A. D. O.; DA SILVA, S. N. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v.3, n.8, p.1118–1130, 2017.

CARNEIRO, T. M. Q. A.; SILVA, L. A. DA; GUENTHER, M. A poluição por plásticos e a educação ambiental como ferramenta de sensibilização. **Revista Brasileira de Educação Ambiental (Revbea)**, v. 16, n. 6, p. 285–300, 2021.

CARR, L. G. **Desenvolvimento de embalagem biodegradável tipo espuma a partir de fécula de mandioca**. Tese de Doutorado—São Paulo: Universidade de São Paulo, 2007.

CARMONA, V. B. **Desenvolvimento de compósitos biodegradáveis a partir de amido termoplástico e fibras vegetais**. Dissertação de Mestrado—São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2011.

CLSI - Clinical Laboratory Standard Institute. **Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing**, M100 32nd Edition., Wayne, PA. 2022.

COELHO, A. C. V., SANTOS, P. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, volume 30, nº 1, 146-152, 2007.

COELHO, A. C. V., SANTOS, P. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, volume 30, nº 5, 1282-1294, 2007.

CONAB. Análise mensal – Mandioca. Companhia Nacional de Abastecimento – Conab. Fev. 2018. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuário-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensal-de-mandioca?start=50>. Acesso em: 25 mai 2023.

CONTRUCCI, B. A.; SILVA, R.; JUNIOR, R. A.; KOZUSNY-ANDREANI, D. I. **Efeito de Óleos Essenciais Sobre Bactérias Gram-Negativas Isoladas de Alimentos**. *Ensaio e Ciênc.*, v. 23, n. 3, p. 180-184, 2019.

CORRADINI, E.; AGNELLI, A. M.; MORAIS, L. C. de; MATTOSO, L. H. C. Estudo das Propriedades de Compósitos Biodegradáveis de Amido/Glúten de Milho/Glicerol Reforçados com Fibras de Sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 4, p. 353–358, 2008.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. da. **Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas**. *Ciência Rural*, v.39, n.3, jun, 2009

DIEMER, A. W. Ação antimicrobiana de *Rosmarinus officinalis* e *Zingiber officinale* frente a *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* em carne mecanicamente separada de frango. Dissertação de Mestrado – Lageado, RS: Centro Universitário UNIVATES, 2016.

DINIZ, C. S. **Modificação química de amido termoplástico por extrusão reativa**. Dissertação de Mestrado—Belo Horizonte, MG: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2021.

EMATER, R.; CONAB; USDA. **Boletim Milho e Soja: RS/BR/EUA**. [s.l: s.n.].

ENGEL, Juliana B.; AMBROSI, Alan; TESSARO, Isabel C.. Development of biodegradable starch-based foams incorporated with grape stalks for food packaging. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 225, p. 115234, dez. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115234>.

FAO. **Save and Grow: Cassava A guide to sustainable production intensification**. E-ISBN 978-92-5-107642-2. 2013. Disponível em: <https://www.fao.org/3/i2929pt/i2929pt.pdf>. Acesso em: 16 out. 2022.

FREIRE, I.C.M.; PÉREZ, A.L.A.L.; CARDOSO, A.M.R.; MARIZ, B.A.L.A.; ALMEIDA, L.F.D.; CAVALCANTI, Y.W.; PADILHA, W.W.N. **Atividade antibacteriana de Óleos Essenciais sobre *Streptococcus mutans* e *Staphylococcus aureus***. *Rev. Bras. Pl. Med.*, Campinas, v.16, n.2, supl. I, p.372-377, 2014.

GIANNAKAS, A., TSAGKALIAS, I., ACHILIAS, D. S., LADAVOS, A. A novel method for the preparation of inorganic and organo-modified montmorillonite essential oil hybrids. **Applied Clay Science**, 146, 356-370, Junho, 2017.

GIANNAKAS, A. Na-Montmorillonite vs. Organically Modified Montmorillonite as Essential Oil Nanocarriers for Melt-Extruded Low-Density Poly-ethylene Nanocomposite Active Packaging Films with a Controllable and Long-Life Antioxidant Activity. **Nanomaterials**, v. 10, n° 6, 1027, 2020.

GONÇALVES, B. T., LAGES, L. Z., ALVES, P. I. C., GANDRA, E. A. Atividade antibacteriana do óleo essencial de tomilho (*Thymus vulgaris* L.) frente à patógenos alimentares. In: 4ª Semana Integrada UFPEL. **Anais eletrônicos**. XXVII Congresso de Iniciação Científica, 2018.

GRAEBIN, J. T. **Influência de diferentes rotas tecnológicas na incorporação de óleo essencial de tomilho em argila montmorilonita sódica e organolífica**. Feliz: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul – Campus Feliz. 2022.

GUINESI, L. S.; RÓZ, A. L. da; CORRADINI, E.; MATTOSO, L. H. C.; TEIXEIRA, E. de M.; CURVELO, A. A. da S. **Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures**. *Thermochimica Acta*, v. 447, n. 2, p. 190-196, 2006

HARRIS, P.; WESTERVELD, L.; NYBERG, B.; MAES, T.; MACMILLAN-LAWLER, M.; APPELQUIST, L. Exposure of coastal environments to river-sourced plastic pollution. **Science of the Total Environment**, v. 769, 15 mai 2021.

HEBERLE, T.; KRINGEL, D. H.; DANNEMBERG, G.; EVANGELHO, J. A.; OLIVEIRA, R. P. de; DIAS, A. R. G. Atividade antimicrobiana do óleo essencial de laranja. In: **Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos: Alimentação: a árvore que sustenta a vida**. XXV, 2016, Gramado/RS.

JAKIEMIU, E. A. R., SCHEER, A. P., OLIVEIRA, J. S., CÔCCO, L. C., YAMAMOTO, C. I., DESCHAMPS, C. Estudo da composição e do rendimento do óleo essencial de tomilho (*Thymus vulgaris* L.). **Ciência Agrárias**, v. 31, n° 3, 683-688, julho/setembro, 2010.

LEBRETON, L.; SLAT, B.; FERRARI, F.; SAINTE-ROSE, B.; AITKEN, J.; MARTHUSE, R.; HAJBANE, S.; CUNSOLO, S.; SHWARZ, A.; LEVIVIER, A.; NOBLE, K.; DEBELJAK, P.; MARAL, H.; SCHOENEICH-ARGENT, R.; BRAMBINI, R.; REISSER, J. Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–15, 1 dez. 2018.

MAIEVES, H. A. **Caracterização Física, Físico Química e Potencial Tecnológico de novas Cultivares de Mandioca**. Dissertação (mestrado) - Florianópolis, Brasil: Universidade federal de Santa Catarina, abr. 2010.

MALAFATTI, J. O. D.; RUELLAS, T. M. de O.; SCHILDT, L. F. L.; DOMINGUES, M. Á.; MARINHO, B. S.; MEIRELLES, M. R.; PARIS, E. C. Propriedades mecânicas de filmes de amido termoplástico na presença de ureia. **A Geração de Novos Conhecimentos na Química**, v. 2, p. 237–249, 2021.

MALI, S.; DEBIAGI, F.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. **Starch, sugarcane bagasse fibre and polyvinyl alcohol effects on extruded foam properties: a mixture design approach**. *Ind. Crop Prod.* 32, 353–359. 2010.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa 23/2005. **Regulamento técnico de identidade e qualidade dos produtos amiláceos derivados da raiz de mandioca**. Disponível em: <https://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtoPortalMapa&chave=1141329604>. Acesso em: 11 jun. 2023.

MARENGO, V. A.; VERCEHEZE, A. E. S.; MALI, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. **Quim. Nova**, v. 36, n. 5, p. 680–685, 2013.

MATSUDA, D. K. M.; VERCEHEZE, A. E. S.; CARVALHO, G. M.; YAMASHITA, F.; MALI, S. Baked foams of cassava starch and organically modified nanoclays. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 705–711, jan. 2013.

MATTOS, F. C. G. **Desenvolvimento de Argilas Montmorilonitas Modificadas para Aplicação em Catálise**. Dissertação de Mestrado—Brasília: Universidade de Brasília, out. 2012.

MELLO, L. R.P.F.; MALI, S. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. **Industrial Crops And Products**, [S.L.], v. 55, p. 187-193, abr. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.02.015>.

MENDES, M. L. B.; TORRES, C. T. da S.; SOUZA, I. T.; SOUZA, N. B. D., BATISTA N. B.; WETMANN, S. M.; PIRES C. R. F.; ZUNIGA, A. D. G.; SILVA, C. A. Propriedades físico-químicas e tecnológicas de féculas de mandioca (*esculentia crantz*) comercializada na região metropolitana de Palmas - TO. Em: **Tecnologia de Alimentos: Tópicos Físicos, Químicos e Biológicos - Volume 2**. [s.l.] Editora Científica Digital, 2020. p. 531–544.

MIRANDA, J.G. **Era do plástico**. Monografia. Curso de Graduação em Comunicação Social, Faculdades Integradas Hélio Alonso. 2010. 29 f.

MÜLLER, R. L.; TEIXEIRA, D. B.; MÄHLMANN, C. M.; RODRÍGUEZ, A. L. Compósito polimérico biodegradável a partir de amido, glicerol e fibras de rami. **10º CBPol**, out. 2009.

NEWELL, J., **Fundamentos da moderna engenharia e ciência dos materiais**, 1ª Ed., Rio de Janeiro, Editora LTC, 2010.

OLIVEIRA, P. R., MALVESSI, D. S., COSTA, R. C., CRESPO, J. S., TEIXEIRA, C. S., BELLETTINI, I. C., CARLI, L., N. Kaolin nanoclays organically modified with orégano essential oil for active packaging applications. **Anais eletrônicos**. In: 16º Conferência Brasileira de Polímeros (CBPOL), Ouro Preto/MG, Outubro, 2021.

PADILHA, A. C. **Produção de embalagem biodegradável a base de amido de mandioca e gelatina para aplicação em produtos alimentícios**. Francisco Beltrão: [s.n.]. 2019.

PLASTICS EUROPE. **Plastics - the Facts 2019**. Disponível em: <<https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/10/2019-Plastics-the-facts.pdf>>. Acesso em: 16 out. 2022.

RADÜNZ, M., CAMARGO, T. M., HACKBART, H. C. S., RADÜNZ, A. L., GANDRA, E. A., ZAVAREZE, E. R. Atividade antimicrobiana e antioxidante de óleo essencial de tomilho (*Thymus vulgaris*, L). 5ª Semana Integrada UFPEL, 2019. **Anais eletrônicos**. XXI Encontro de Pós-Graduação (ENPOS), 2019.

ROSA, C. G. **Síntese e caracterização de nanopartículas de zeína carregadas com óleos essenciais para aplicação em filmes nanocompósitos de poli (óxido etileno)**. Tese – Departamento de Ciência dos Alimentos. UFSC, Florianópolis, 2016.

SANTANA, N. B. **Eficiência da hidrólise de amido de mandioca por diferentes fontes de enzimas e rendimento da fermentação alcoólica para produção de etanol**. Dissertação (mestrado). Viçosa, MG, Brasil: Universidade Federal de Viçosa, out. 2007.

SAVIUC, C.; GHEORGHE, I.; ÇOBAN, S.; DRUMEA, V. **Rosmarinus officinalis essential oil and eucalyptol act as efflux pumps inhibitors and increase ciprofloxacin efficiency against Pseudomonas aeruginosa and Acinetobacter baumannii MDR Strains**. Romanian Biotechnol. Lett., v.21, n.4, p.11782-11790, 2016.

SILVA, T. B., RANGEL, E. T. Avaliação da atividade antimicrobiana do extrato etanólico do tomilho (*Thymus vulgaris* L.) in vitro. **Revista Eletrônica de Farmácia**, vol. 7, nº 2, 48-58, 2010.

SILVA, C. G.; YUDICE, E. D. C.; CAMPINI, P. A. L.; ROSA, D. S. The performance evaluation of Eugenol and Linalool microencapsulated by PLA on their activities against pathogenic bacteria. **Materials Today Chemistry**, v. 21, p. 100493, ago. 2021.

SOUZA, R. R. O. de; SILVA, G. A. da; AVELLAR, J. G. M de; PALHA, M. de L. A. P. F.; VINHAS, G. M. Estudo da biodegradação do Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) com óleo essencial de manjeriço exótico em lodo anaeróbico). **Research, Society and Development**, v. 11, n. 9, p. e12811931682, 20 jul. 2022.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 24–30, 2000.

SOUZA, J. da S.; OTSUBO, A. A. **Perspectivas e Potencialidades de Mercados para os Derivados de Mandioca**. Aspectos do Cultivo da Mandioca em Mato Grosso do Sul. EMBRAPA Agropecuária Oeste; Campo Grande: UNIDERP, 2002.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. Procariotos: Domínios Bactéria e Archaea. Microbiologia, Porto Alegre: Artemed, v.8, p. 305-303, 2005.

VERCEHEZE, A. E. S.; FAKHOURI, F. M.; DALL'ANTÔNIA, L. H.; URBANO, A.; YOUSSEF, E. Y.; YAMASHITA, F.; MALI, S. Properties of baked foams based on cassava starch, sugarcane bagasse fibers and montmorillonite. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 87, n. 2, p. 1302-1310, jan. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.09.016>.

VICENTINO, S. L.; FLORIANO, P. A.; DRAGUNSKI, D. C. Filmes de amidos de mandioca modificados para recobrimento e conservação de uvas. **Quim. Nova**, v. 34, n. 8, p. 1309–1314, 2011.

WALTER, M.; SILVA, L. P. DA; EMANUELLI, T. **Amido resistente: características físico-químicas, propriedades fisiológicas e metodologias de quantificação**. Ciência Rural, v. 35, n. 4, p. 974–980, 2005.

WIT, W. DE et al. **Solucionar a poluição plástica: transparência e responsabilização**. WWF Internacional ed. Gland, Suíça: 2019. Disponível em: https://jornalimosocioambiental.files.wordpress.com/2019/03/plastic_report_02-2019.pdf. Acesso em: 26 set. 2022