

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

JÊNIFER THAÍS GRAEBIN

**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES ROTAS TECNOLÓGICAS NA INCORPORAÇÃO
DE ÓLEO ESSENCIAL DE TOMILHO EM ARGILA MONTMORILONITA SÓDICA E
ORGANOFÍLICA**

FELIZ

2022

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

JÊNIFER THAÍS GRAEBIN

**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES ROTAS TECNOLÓGICAS NA INCORPORAÇÃO
DE ÓLEO ESSENCIAL DE TOMILHO EM ARGILA MONTMORILONITA SÓDICA E
ORGANOFÍLICA**

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

Orientadora: Prof.^a Dra. Daiane Romanzini

FELIZ

2022

JÊNIFER THAÍS GRAEBIN

**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES ROTAS TECNOLÓGICAS NA INCORPORAÇÃO
DE ÓLEO ESSENCIAL DE TOMILHO EM ARGILA MONTMORILONITA SÓDICA E
ORGANOFÍLICA**

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 Bacharel em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Nicéia Chies da Fré

Prof. Alessandra Smaniotto

ORIENTADORA

Prof.^a Dra. Daiane Romanzini

Feliz, 12 de julho de 2022.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me permitir chegar até aqui e por ter me ensinado a apreciar a trajetória da vida, nosso bem mais precioso.

Agradeço imensamente aos meus pais, Liliane e Osmar Graebin, que sempre me incentivaram e apoiaram. Imagino que neste momento estejam orgulhosos de mim. Um agradecimento especial à minha mãe, que mesmo sem compreender o que eu tanto estudava, sempre compreendeu minhas ausências e fez tudo que estava ao seu alcance para tornar a trajetória mais leve.

Agradeço a minha irmã, Jéssica Graebin, que contribuiu com sua experiência acadêmica para a estruturação das ideias e correções de ortografia.

Muito obrigada de coração ao meu namorado Rodrigo da Rocha, que se mostrou compreensivo e comprometido em me ajudar em todas as situações que precisei ao longo do curso.

Um agradecimento muito especial à professora doutora Daiane Romanzini, que desempenhou um papel importante e decisivo quanto a minha relação com a Engenharia Química. Obrigada 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 e 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).

A todos que contribuíram de alguma forma para esse trabalho e me acompanharam ao longo do curso, obrigada.

RESUMO

Os óleos essenciais apresentam diferentes propriedades biológicas, como antioxidante, antimicrobiana, antifúngica e anti-inflamatória, fazendo com que atraiam o interesse de aplicação como aditivos em embalagens de alimentos, denominadas embalagens ativas. Nestas embalagens, os aditivos incorporados possuem interação com o alimento de forma controlada e desejável, prolongando a vida de prateleira e preservando a qualidade e segurança do alimento. Entretanto, a utilização dos óleos essenciais em embalagens alimentícias ainda é limitada, devido à alta volatilidade dos óleos essenciais o que compromete a sua ação antioxidante e antimicrobiana. Para contornar o declínio rápido de atividade, estudos propõem a incorporação prévia dos óleos essenciais em materiais inorgânicos, a fim de controlar a liberação do óleo essencial para o ambiente. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é comparar rotas tecnológicas para efetuar a incorporação do óleo essencial de tomilho em uma argila montmorilonita sódica e em uma organofílica a fim de produzir uma argila com potencial para aplicação em embalagens alimentícias. Foram comparados dois métodos de incorporação do óleo essencial de tomilho nas argilas selecionadas, sendo um dos métodos baseados no mecanismo de evaporação-adsorção, sem adição de solvente orgânico; e o outro método baseado no mecanismo de emulsão, aplicando agitação mecânica e ultrassom, além da utilização de Polissorbato 80 (Tween 80). As amostras foram caracterizadas via análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e difração de raios-X. Ambos os métodos apresentaram resultados que comprovam a incorporação do óleo essencial de tomilho, entretanto o teor de incorporação ficou abaixo do previsto na literatura. Devido a interação do Tween 80 com o óleo essencial de tomilho e as argilas, o método de emulsão não apresentou resultados factíveis para determinação quantitativa do óleo essencial de tomilho. O método de evaporação e adsorção apresentou incorporação de óleo essencial de tomilho na superfície externa da argila, sendo o híbrido formado por esse método com uso da argila organofílica o mais efetivo, apresentando incorporação de aproximadamente 14,50 wt%, juntamente com água.

Palavras-chave: Óleos essenciais. Montmorilonita. Óleo essencial de tomilho. Embalagens Ativas.

ABSTRACT

The essential oils exhibit different biological properties, such as antioxidant, antimicrobial, antifungal and anti-inflammatory, making them interesting to be applied as additives in food packaging, called active packaging. In these packages, the incorporated additives have a controlled and desirable interaction with the food, prolonging the shelf life and preserving the quality and safety of the food. However, the use of essential oils in food packaging is still limited, due to the high volatility of essential oils, which compromises its antioxidant and antimicrobial action. To overcome the rapid decline in activity, studies propose the prior incorporation of essential oils in inorganic materials in order to control the release of the essential oil into the environment. Thus, the objective of this work is to compare technological methods for the incorporation of thyme essential oil in a montmorillonite sodium clay and in an organophilic clay in order to produce a clay with potential application in food packaging. Two methods of thyme essential oil incorporation into the selected clays were compared, one method based on the evaporation-adsorption mechanism, without addition of organic solvent; and the other method based on the emulsion mechanism, applying mechanical agitation and ultrasound, and the use of Polysorbate 80 (Tween 80). The samples were characterized via thermogravimetric analysis, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction. Both methods showed results that prove the incorporation of thyme essential oil, however the incorporation content was below the predicted in the literature. Due to the interaction of Tween 80 with thyme essential oil and clays, the emulsion method did not present feasible results for the quantitative determination of thyme essential oil. The evaporation and adsorption method showed incorporation of thyme essential oil on the external surface of the clay, being the hybrid formed by this method with the use of organophilic clay the most effective, presenting incorporation of approximately 14.50 wt%, along with water.

Keywords: Essential oils. Montmorillonite. Thyme essential oil. Active Packaging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. A: tetraedro de SiO ₄ ; B: folha de tetraedros associados em arranjos hexagonais; C: octaedro em que o átomo coordenado pode ser Al, Fe ou Mg; D: folha de octaedros..	5
Figura 2. Representação esquemática configuração 1:1 e 2:1 (T: folha tetraédrica O: folha octaédrica).	6
Figura 3. Estrutura da montmorilonita.	8
Figura 4. Esquema de troca de cátions em argila.	10
Figura 5. Compostos relacionados com a atividade biológica do óleo essencial <i>T. vulgaris</i> , sendo A: carvacrol; B: timol e C: p-cimeno.	13
Figura 6. Termograma do óleo essencial de tomilho.	14
Figura 7. Caminho do OE dentro da argila.	15
Figura 8. FTIR da argila Na-MMT e Org-MMT.	16
Figura 9. Espectro do óleo essencial de tomilho (OET).	17
Figura 10. Estrutura química do Tween 80.	17
Figura 11. Termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) do Tween 80.	18
Figura 12. Espectro FTIR do Tween 80.	18
Figura 13. Estrutura do modificador orgânico da argila Cloisite® 30B.	22
Figura 14. Representação do sistema de evaporação-adsorção utilizado para incorporar óleo essencial na argila.	24
Figura 15. Etapas envolvidas no método de evaporação-adsorção A: argila distribuída em béquer maior, contendo béquer menor com OET. B: sistema selado com papel alumínio na estufa.	24
Figura 16. Etapas envolvidas no método de emulsão sem lavagem – A: Agitação magnética 600 rpm por 3 h. C: Processo de ultrassom. C: Trituração do híbrido seco após secagem de 20 h a 110 °C. H: Etapa de peneiração do híbrido obtido.	25
Figura 17. Esquema método de emulsão sem a etapa de lavagem, utilizado para a argila Na-MMT.	26
Figura 18. Etapas envolvidas no método de emulsão com etapa lavagem – A: Agitação magnética 600 rpm por 3 h. B: Processo de ultrassom. C: Processo de centrifugação. D: Híbrido após centrifugação. E: Trituração do híbrido após secagem de 8 h a 110 °C. F: Etapa de peneiração do híbrido seco.	27
Figura 19. Esquema método de emulsão com etapa de lavagem, utilizado para a argila Org-MMT. Fonte: a autora, 2022.	28
Figura 20. (A): Termograma da argila Na-MMT sem incorporação de OET. (B): Híbrido Na-EM. (C): Híbrido Na-EV. (D): Argila Org-MMT sem incorporação de OET. (E): Híbrido Org-EM. (F): Híbrido Org-EV.	31
Figura 21. (A): Espectros para argila Na-MMT e híbridos Na-MMT/OET. (B): Na-MMT e híbridos Na-MMT/OET entre 1800 e 1400 cm ⁻¹ . (C): Na-MMT e híbridos Na-MMT/OET entre 1600 e 600 cm ⁻¹ . (D): Org-MMT e híbridos Org-MMT/OET. (E):	

Org-MMT e híbridos Org-MMT/OET entre 1800 e 1400 cm^{-1} . (F): Org-MMT e híbridos Org-MMT/OET entre 1600 e 600 cm^{-1} 36

Figura 22. Análise de difração de raios-X (DRX) para argila Na-MMT e Org-MMT e os híbridos. 38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Identificação das amostras de acordo com argila e método utilizados	23
Tabela 2. Resultados de perda de massa.....	32

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	IX
SUMÁRIO.....	X
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
2 REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 Argilas	4
2.2 Argilominerais.....	4
2.3 Esmectitas.....	6
2.4 Bentonitas – Montmorilonita	7
2.5 Argilas Organofílicas	9
2.6 Óleos Essenciais.....	11
2.7 Óleo Essencial de Tomilho – <i>Thymus vulgaris</i> , L.....	12
2.8 Incorporação do óleo essencial em montmorilonita	14
2.9 Possíveis aplicações para argilas modificadas com óleos essenciais	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1 Materiais.....	22
3.2 Métodos.....	22
3.2.1 Método de evaporação-adsorção	23
3.2.2 Método de emulsão – sem lavagem.....	24
3.2.3 Método de emulsão – com etapa de lavagem.....	26
3.3 Técnicas de Caracterização	28
3.3.1 Difração de raios-X (DRX).....	28

3.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)	29
3.3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
4.1 Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)	30
4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	35
4.3 Difração de raios-X (DRX).....	37
5 CONCLUSÕES	41
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	42
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos anos, é perceptível as mudanças de hábitos dos consumidores frente a qualidade e a segurança dos alimentos, ocorrendo um aumento na busca de alimentos mais naturais e minimamente processados. Neste cenário, os aditivos sintéticos – adicionados aos alimentos para conservação do produto – passaram a gerar preocupação em relação à segurança dos alimentos. Dessa forma, o setor alimentício passou a buscar formas de priorizar a segurança alimentar e fornecer produtos de qualidade aos consumidores. Uma das estratégias é a utilização de embalagens ativas em substituição às tradicionais (GRASSI et al., 2020; HASSOUN, ÇOBAN, 2017).

As embalagens ativas são definidas como um sistema no qual há a interação controlada e desejável entre a embalagem e o produto, aumentando o tempo de prateleira do alimento. Ao considerar o mecanismo de ação das embalagens ativas, elas podem ser divididas em dois grupos: sistemas de liberação e sistemas absorventes. Nas embalagens que atuam através do sistema de liberação, os agentes ativos migram para a superfície dos alimentos, evitando a deterioração. Como exemplos de embalagens ativas que atuam por sistema de liberação temos as embalagens antimicrobianas e antioxidantes. Já nas embalagens que atuam pelo sistema de absorção, os compostos ativos absorvem as substâncias indesejáveis do interior da embalagem. Embalagens de etileno e absorvedores de oxigênio são exemplos desse grupo (ALMASI et al., 2020).

As embalagens que atuam como sistemas de liberação podem ainda ser subdivididas em sistemas de lixiviação e sistemas voláteis. Nos sistemas de lixiviação a liberação do agente ativo ocorre através do contato da embalagem com o alimento. Nos sistemas voláteis a liberação ocorre através da difusão do agente ativo desde a camada da embalagem até a superfície dos alimentos, dessa forma, os agentes ativos devem ser voláteis como os compostos bioativos de baixo peso molecular e os óleos essenciais (ALMASI et al., 2020).

Os óleos essenciais (OEs) são constituídos principalmente por uma mistura complexa de compostos voláteis, pouco solúveis em água e com propriedades organolépticas características. Nesta perspectiva, os OEs têm ganhado atenção

devido ao potencial de aplicação em embalagens ativas. As propriedades dos óleos essenciais, como ação antioxidante, antimicrobiana e antifúngica os destacam e tornam substitutos promissores aos conservantes sintéticos (ALMEIDA et al., 2020).

Um dos principais desafios em relação às embalagens ativas é o controle de migração dos componentes ativos. Em muitos casos, a taxa de liberação dos componentes ativos é excessivamente elevada, comprometendo a função que desempenham na embalagem. Dessa forma, muitos estudos passaram a ser desenvolvidos com o objetivo de reter os componentes ativos na embalagem e prolongar os efeitos dos componentes ativos e a aumentar a eficiência da embalagem ativa. Para contornar o declínio rápido de atividade, estudos propõem a incorporação prévia dos OEs em materiais inorgânicos porosos, a fim de controlar a liberação do óleo essencial para o ambiente ((ALMASI et al., 2020; GIANNAKAS et al., 2017).

Um exemplo de material poroso é a argila montmorilonita (MMT) (GIANNAKAS, 2020). A liberação controlada dos óleos essenciais adsorvidos na argila MMT é justificada pela estrutura lamelar das argilas (PROENÇA, 2020). Desse modo, uma das estratégias para produção de embalagens ativas é o desenvolvimento de compósitos de polímeros e nanocargas. Além de melhorar as propriedades físicas dos filmes, a adição de nanocargas em polímeros de embalagem melhora as propriedades de barreira devido à redução do tamanho dos nanomateriais (ALMASI et al., 2020).

Nesta área, estudos recentes já estão sendo relatados na literatura. Bernardos et al. (2018), Camani et al. (2020), Souza et al. (2020) e Giannakas (2020), estudaram filmes poliméricos contendo nanocargas de argilas incorporadas com óleos essenciais e a eficiência da ação antimicrobiana destes filmes, e, de forma geral, obtiveram resultados positivos.

Giannakas et al. (2017), desenvolveu uma metodologia para incorporação de óleo essencial em argila montmorilonita sem o uso de solventes orgânicos, através do mecanismo de evaporação do óleo essencial, seguida da adsorção na argila. Por sua vez, Oliveira et al. (2021), preparou os híbridos de óleo essencial e argila através da metodologia utilizando o tensoativo Tween 80 e submetendo a mistura a agitação magnética e ultrassonificação.

A partir de então, neste trabalho foram estudadas e comparadas duas rotas tecnológicas para obtenção dos híbridos óleo essencial e argila. Uma das metodologias está baseada no mecanismo de evaporação e adsorção, sem o uso de

solventes orgânicos; e na segunda metodologia utiliza-se o tensoativo Tween 80, submetendo-se a mistura a agitação magnética e ultrassom. Com isso, avaliou-se a eficiência da incorporação do óleo essencial de tomilho (*Thymus vulgaris, L*) na argila montmorilonita sódica (Na-MMT) e na argila montmorilonita organofílica (Org-MMT), por meio das análises de termogravimetria (TGA), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios-X (DRX).

Este estudo é a primeira fase de uma linha de pesquisa que está iniciando no grupo de trabalho que busca desenvolver compósitos a base de amido, argila montmorilonita modificada com óleo essencial e fibras naturais, como uma alternativa ao uso de embalagens tradicionais.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Propor e comparar duas rotas tecnológicas para efetuar a incorporação do óleo essencial de tomilho em uma argila montmorilonita sódica natural e em uma montmorilonita modificada com sal de amônio quaternário.

1.2.2 Objetivos específicos

- Adaptar métodos para incorporação do óleo essencial de tomilho em uma argila montmorilonita sódica e em uma argila montmorilonita organicamente modificada;
- Comparar, através de técnicas de caracterização de termogravimetria (TGA), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a eficiência de dois métodos de incorporação propostos: método de evaporação-adsorção e método de emulsão com agitação magnética e ultrassom.
- Comparar, através de técnicas de caracterização de TGA, DRX e FTIR, a influência das diferentes argilas utilizadas aplicando o mesmo método de incorporação do óleo essencial de tomilho.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Argilas

Argilas são definidas como rochas naturais, de granulação fina, terrosa, que geralmente quando umedecida com água adquire certa plasticidade e são caracterizadas por possuírem um elevado teor de partículas de diâmetro menor que 2 μm . São formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, chamados de argilominerais; e podem conter outros minerais, matéria orgânica e impurezas (NEUMANN et al., 2000; BARBOSA et al., 2006; BARUEL et al., 2018).

Uma característica importante das argilas é a de trocar cátions e ânions, compensando deficiências de carga na estrutura. A deficiência de carga ocorre devido as substituições isomórficas nas folhas estruturais tetraédricas e octaédricas. Dessa forma, as argilas são compostas de partículas pequenas de um ou mais argilominerais e possuem a capacidade de troca reversível para cátions orgânicos, inorgânicos e organometálicos (KLEIN, DUTROW, 2012).

As argilas poder ser classificadas em duas categorias, denominadas de argilas industriais e argilas especiais. Argilas industriais são um grupo de argilas utilizadas em grande escala pelas indústrias de processamento químico, por possuírem propriedades específicas que levam ao seu maior valor tecnológico. Já as argilas especiais são aquelas que se distinguem das argilas industriais por serem comercialmente raras, ocorrerem em quantidades grandes em localidades restritas, por serem produtos industriais modificados quimicamente e, por isso, possuírem elevado valor agregado (CHRISTIDIS, 2011).

2.2 Argilominerais

Os argilominerais são os minerais constituintes das argilas (NEUMANN et al., 2000; BARBOSA et al., 2006; COELHO, SANTOS, 2007). Uma argila pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura deles, bem como conter matéria orgânica, sais solúveis e minerais residuais. Os argilominerais são silicatos de alumínio hidratados que podem conter elementos alcalinos e alcalinos-terrosos como magnésio, cálcio, sódio e ferro. Pertencem à classe mineral dos filossilicatos, sendo constituídos pela superposição de lâminas tetraédricas de silício e lâminas octaédricas de alumínio. Além disso, os argilominerais são comumente chamados de

“silicatos em camadas” ou “*layer silicates*” (CHAIRMAN, 1980; BARBOSA et al., 2006; COELHO, SANTOS, 2007).

Nas folhas tetraédricas, o cátion principal é o Si^{4+} , podendo ser substituído pelo cátion Al^{3+} e pelo Fe^{3+} . Já as folhas octaédricas, consistem em dois planos de oxigênios empacotados e os cátions, geralmente Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} , ocupando os sítios octaédricos que resultam entre os dois planos (PEREIRA, 2003; DANA, SARKAR, 2020). As folhas que formam as unidades estruturais são eletricamente neutras na ausência de substituições isomórficas e, dessa forma, encontram-se estáveis através da ligação de van der Waals, o que ocasiona fácil deslizamento entre as folhas (PAIVA, et al., 2008; ARNDT et al., 2017). A substituição isomórfica é caracterizada pela substituição de um elemento por outro de igual tamanho, podendo ocorrer tanto na folha tetraédrica como na folha octaédrica durante a formação do mineral (PEREIRA, 2003). Na Figura 1, é possível observar as unidades tetraédricas e octaédricas, bem como suas respectivas folhas.

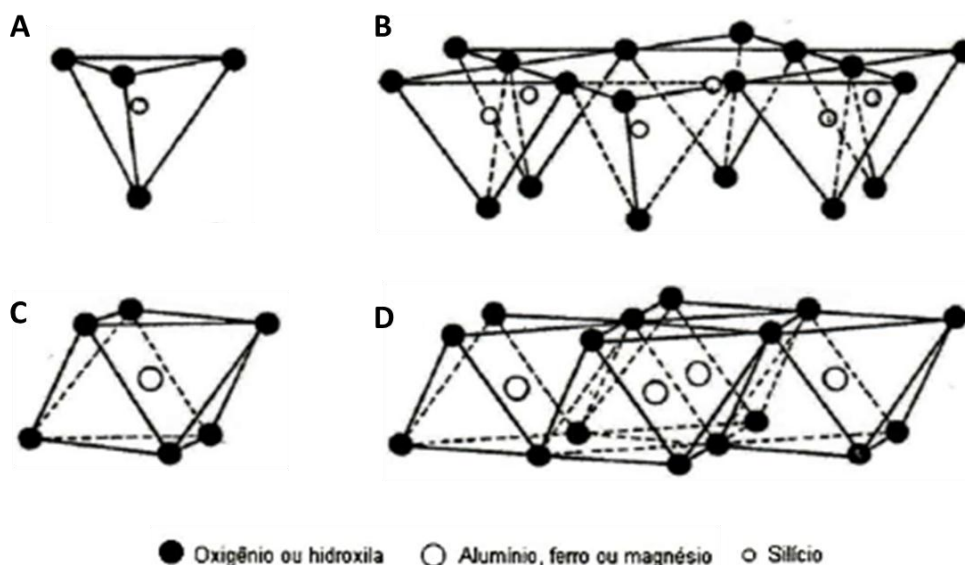


Figura 1. A: tetraedro de SiO_4 ; B: folha de tetraedros associados em arranjos hexagonais; C: octaedro em que o átomo coordenado pode ser Al, Fe ou Mg; D: folha de octaedros. Adaptado de PERREIRA, 2003.

Os argilominerais podem ser divididos em dois grupos conforme a sequência do agrupamento das folhas tetraédricas e octaédricas, sendo eles 1:1 ou 2:1 (CHRISTIDIS, 2011; DANA, SARKAR, 2020). Os argilominerais 1:1, também chamados de difórmicos ou bilaminares, são formados pela superposição contínua de uma folha tetraédrica de silício (Si) sobreposta a uma folha octaédrica de alumínio (Al)

(PEREIRA, 2003; DANA, SARKAR, 2020). Os argilominerais 2:1, também chamados de trifórmicos ou trilaminares, são formados pela superposição contínua de duas folhas tetraédricas de silício para cada folha octaédrica de alumínio (NEUMANN et al., 2000; PEREIRA, 2003). Na Figura 2 estão representadas as duas configurações.

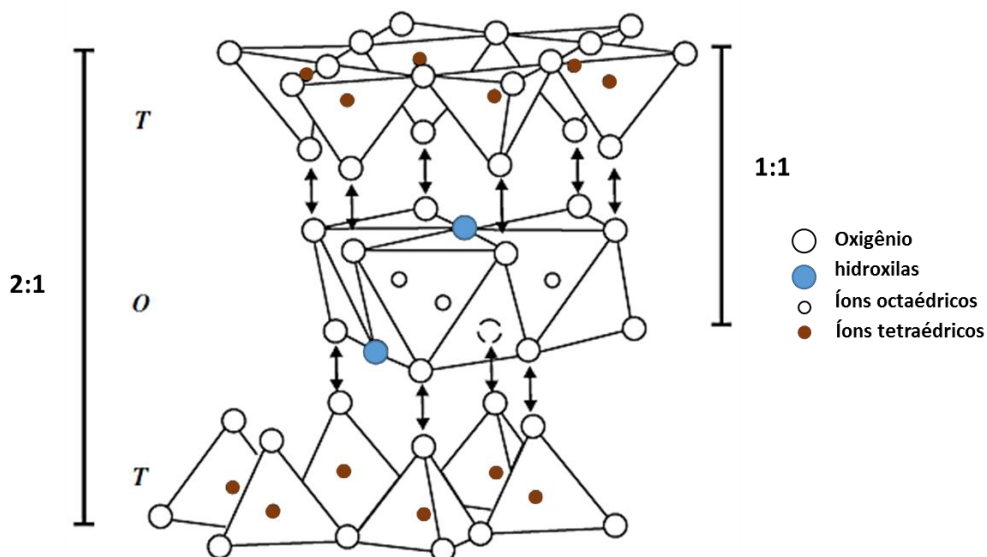


Figura 2. Representação esquemática configuração 1:1 e 2:1 (T: folha tetraédrica O: folha octaédrica). Adaptado de CHRISTIDIS, 2011.

De acordo com Pereira (2003), os argilominerais são classificados em grupos de acordo com a função da composição química ou das características da estrutura cristalina, podendo ser divididos em grupo das caulinitas; das serpentinas; das micas; das esmectitas; das vermiculitas; das cloritas; das paligorsquitas; ou camadas mistas. O grupo das esmectitas será melhor explicado a seguir, por ser objeto do presente estudo.

2.3 Esmectitas

As argilas do grupo esmectitas caracterizam-se por possuírem alta capacidade de troca catiônica e também por apresentarem elevado inchamento quando estão em suspensão. Por serem encontradas em abundância na natureza, apresentam baixo custo, sendo interessante para aplicações industriais (MANZOTTI, SANTOS, 2019).

Os argilominerais que compõem o grupo das esmectitas são: montmorilonita propriamente dita, beidellite, nontronite, volconsoite, saponita, hectorite e sauconite. Cada um desses minerais formam uma estrutura similar, mas são quimicamente

diferentes. Por exemplo, a nontronite é uma esmectita rica em ferro, enquanto a hectorita é rica em lítio (LUZ, OLIVEIRA, 2005).

Os argilominerais do grupo das esmectitas são filossilicatos constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas com uma folha octaédrica central (configuração 2:1), unidas entre si por átomos de oxigênio comuns às duas folhas (PAIVA et al., 2008). Os microcristais dos argilominerais esmectíticos são formados pelo empilhamento das camadas lamelares que, por permitirem a entrada de moléculas de água e a substituição de cátions interlamelares (entre camadas), possuem capacidade de expansão da estrutura, ou seja, possuem distância basal variável (d001) (PAIVA, et al., 2008).

2.4 Bentonitas – Montmorilonita

A rocha na qual os argilominerais esmectíticos são dominantes são chamadas de bentonitas, sendo a montmorilonita propriamente dita o argilomineral predominante. A montmorilonita derivada da bentonita contém, na maioria das ocorrências, sódio ou cálcio na sua estrutura (PEREIRA et al., 2008).

As bentonitas podem ser classificadas em dois grandes grupos para uso industrial. O primeiro tipo são as bentonitas sódicas, que possuem o sódio como principal cátion interlamelar. As bentonitas sódicas apresentam como principal propriedade o inchamento em água, ou seja, são altamente hidrofílicas. O segundo tipo são as bentonitas cálcicas, que possuem o cálcio como cátion predominante ou são policatiônicas. As bentonitas cálcicas não incham em presença de água (PEREIRA et al., 2008).

A montmorilonita é o principal argilomineral do grupo das esmectitas, possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a 0,1 μm , com tamanho médio de 0,5 μm . Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cuja a estrutura é formada idealmente por duas folhas hexagonais sobrepostas, cada uma delas composta por grupos tetraédricos de silicato e uma folha composta por grupos octaédricos de alumínio, unidas entre si por átomos de oxigênios comuns às duas camadas, como representado na Figura 3. Os sítios tetraédricos são geralmente ocupados pelos íons Si^{4+} e Al^{3+} , enquanto que os sítios octaédricos são ocupados pelos íons Al^{3+} e Mg^{2+} . A distância interlamelar pode variar de 0,9 nm a 1,2 nm, sendo suficiente para

acomodar diferentes compostos orgânicos entre as lamelas estruturais da argila, o que viabiliza sua aplicação na formação de nanocompósitos (PROENÇA, 2020).

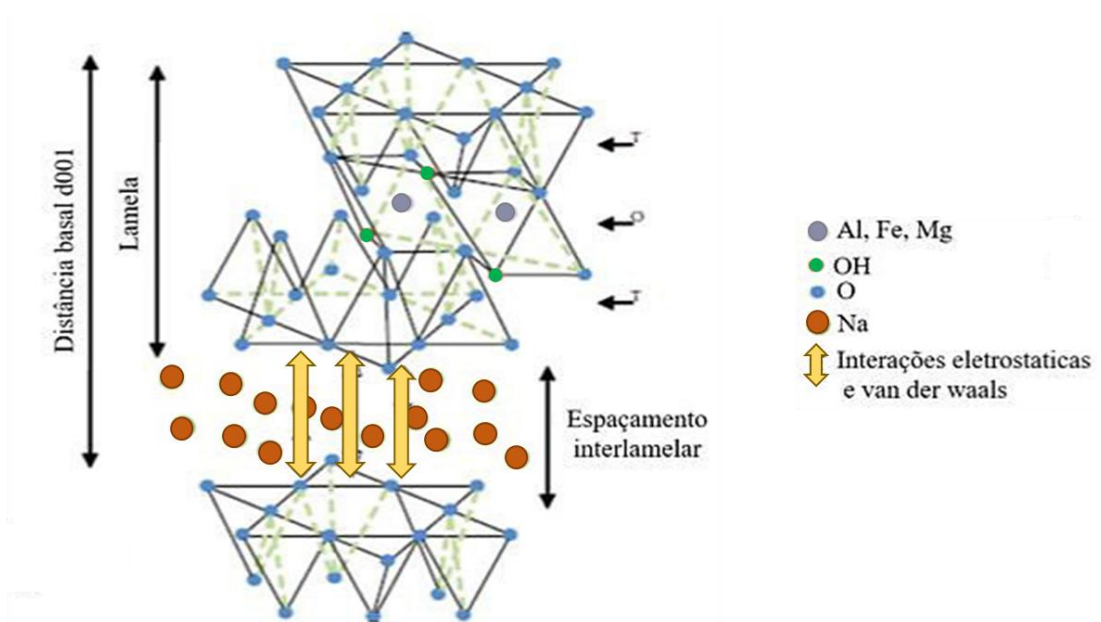


Figura 3. Estrutura da montmorilonita. Adaptado de TRIGUEIRO, 2018.

O empilhamento das camadas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals. Entre as camadas empilhadas existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias, nas quais residem cátions trocáveis hidratados como Na⁺ ou Ca²⁺, fixos eletrostaticamente. Os cátions trocáveis ocupam espaços interlamelares para compensar as cargas negativas geradas por substituições isomórficas (PAIVA, et al. 2008). Os cátions interlamelares podem ser trocados por outros cátions ou moléculas, modificando as propriedades físico-químicas e alterando o espaçamento basal. A montmorilonita possui 80% dos cátions trocáveis nas galerias e 20% nas superfícies laterais (BARUEL et al., 2018; ARNDT et al., 2017).

Chama-se de distância interplanar basal, ou distância basal, a distância entre planos basais correspondentes de duas lamelas unitárias. Para as montmorilonitas hidratadas a distância interplanar é na ordem de 15,4 Å, podendo atingir valores na ordem de 9,5 Å para as montmorilonitas anidras (COELHO, SANTOS, 2007).

As propriedades destes materiais dependem dos sítios ativos, do tipo de cátion inorgânico interlamelar, da composição, da taxa de substituição e localização na camada (KUMARARAJA, 2017). A montmorilonita pode também ter sua estrutura

modificada quimicamente pela inserção de moléculas orgânicas ou inorgânicas, o que possibilita agregar funcionalidades a fim de intensificar suas propriedades físico-químicas (TEIXEIRA-NETO, 2009).

Dentre os tipos de argila utilizados para a produção de nanocompósitos, a montmorilonita propriamente dita merece destaque devido à sua excelente capacidade de delaminação, além de alta resistência a solventes e estabilidade térmica necessária aos processos de polimerização (ARNDT et al., 2017). Apesar das suas qualidades, a montmorilonita em seu estado natural é hidrofílica, o que a torna quimicamente incompatível com as cadeias poliméricas. Dessa forma, é necessário modificar artificialmente para torná-la organofílica, e portanto, compatível com a matriz polimérica. (ARNDT et al., 2017).

2.5 Argilas Organofílicas

Várias das aplicações das argilas somente são possíveis após sua modificação superficial, cujo objetivo é a obtenção de argilas organofílicas aplicadas na obtenção de nanocompósitos poliméricos. Argilas organofílicas são argilas que contêm moléculas orgânicas intercaladas entre os espaços interlamelares. A inserção de moléculas orgânicas causa a expansão entre os planos cristalinos da argila, e causa a mudança de suas propriedades físico-químicas, alterando a sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica. O aumento no espaçamento basal facilita a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila, possibilitando sua aplicação em diversas tecnologias (MANZOTTI, SANTOS, 2019; PAIVA et al., 2008).

A modificação superficial das argilas pode ocorrer com diversas técnicas, sendo as principais: troca de íons por íons de sais de amônio quaternário; adsorção ou interação íon-dipolo; troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos; graftização de compostos orgânicos, reação com ácidos; pilarização com cátions metálicos; polimerização interlamelar ou intra-partícula; desidroxilação e calcinação; delaminação e reagragação de argilas minerais esmectíticas e tratamentos físicos como liofilização, ultrassom e plasma (BERGAYA, LAGALY, 2001).

As argilas organofílicas são comumente sintetizadas a partir da bentonita sódica, devido a sua natureza hidrofílica e a elevada capacidade de troca de cátions que fazem com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e completa (PAIVA et al., 2008). O procedimento mais comum de

organofilização ocorre pela adição de sais de amônio quaternário a dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Nestas dispersões aquosas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions trocáveis (sódio) da bentonita sódica. Para que isso aconteça, é importante que a argila esteja com um elevado grau de delaminação, ou seja, que as partículas elementares da argila, as lamelas, estejam separadas umas das outras, a fim de facilitar a introdução dos compostos orgânicos (PEREIRA et al., 2007; MANZOTTI, SANTOS, 2019).

O procedimento de organofilização diminui a tensão superficial das bentonitas e melhora seu caráter de molhamento pela matriz polimérica, facilitando a dispersão da argila. Além disso, os cátions alquilamônio podem ter grupos funcionais e reagir com a matriz polimérica ou iniciar a polimerização de monômeros (BARBOSA et al., 2006).

Na Figura 4, é possível observar uma representação simplificada da substituição dos cátions trocáveis de uma argila pelos cátions do intercalante (surfactante catiônico). A parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio (surfactante catiônico) ocupa os sítios dos cátions de sódio (cátions trocáveis) e as longas cadeias orgânicas se situam entre as camadas do argilomineral. A quantidade de intercalante ligado à superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila (PAIVA et al., 2008).

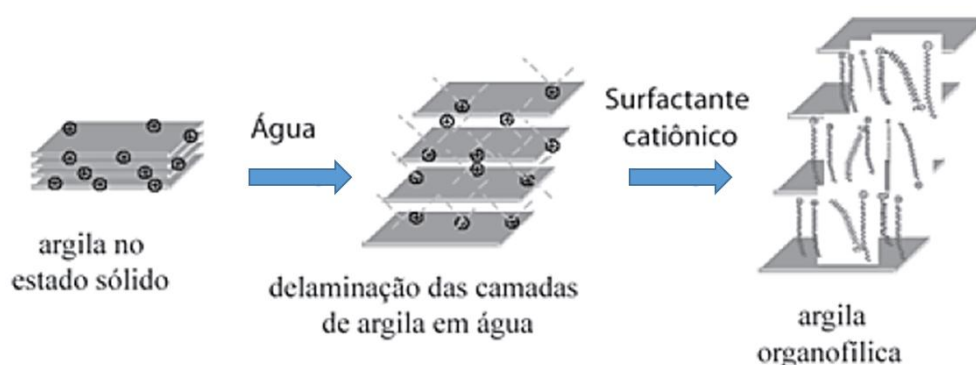


Figura 4. Esquema de troca de cátions em argila. Adaptado de PAIVA et al., 2008.

Apesar de ser a técnica de organofilização mais comumente utilizada, devido a facilidade de substituir os cátions mono ou divalentes presentes na bentonita, os cátions de amônio quaternários não conseguem suportar temperaturas de processamento elevadas (SUIN et al., 2013; CALDERON et al., 2008). Dessa forma, são menos adequadas para utilização em materiais que possuam altas temperaturas de processamento, como por exemplo em polímeros submetidos a processos de extrusão (BARBOSA et al., 2006; BARUEL et al., 2018).

2.6 Óleos Essenciais

De acordo com a Organização internacional de padronização (ISO – *International Organization for Standardization*), óleo essencial (OE) é um produto obtido a partir de uma matéria-prima natural de origem vegetal, por destilação a vapor, por processos de extração mecânica a partir do epicarmo de frutas cítricas, ou por destilação a seco, seguido da separação da fase aquosa, se houver, por processos físicos, podendo também ser tratado fisicamente sem que ocorram alterações da sua composição (SHARMA et al., 2020).

Os óleos essenciais (OEs) são constituídos de uma mistura complexa de compostos voláteis, pouco solúveis em água com odor e cor característicos, como terpenos, terpenóides e fenilpropanóides. São sintetizados por diferentes partes das plantas, a partir de metabólitos secundários, os OEs fornecem proteção contra agentes externos, como luz UV, insetos e herbívoros (RIBEIRO-SANTOS et al., 2018; HASSOUN, ÇOBAN, 2017).

Os terpenos são hidrocarbonetos compostos por várias unidades de isopreno, sendo classificados como mono, sesqui e diterpenos, de acordo com o número de unidades de isopreno presentes nas moléculas. Os terpenóides são terpenos contendo oxigênio e podem ser classificados em álcoois, ésteres, aldeídos, cetonas, éteres e fenóis. Os fenilpropanóides são derivados do aminoácido fenilalanina, como exemplos temos o eugenol e o cinamaldeído (RIBEIRO-SANTOS et al., 2018; STEVANOVIĆ et al., 2018; HASSOUN, ÇOBAN, 2017; DIMA, DIMA, 2015; SANTURIO et al., 2007).

Os óleos essenciais apresentam diferentes propriedades biológicas, como antioxidante, antimicrobiana, inseticida, antidiabética, antifúngica e anti-inflamatória. Tais propriedades são de grande interesse para diversas aplicações, incluindo a indústria de alimentos que, cada vez mais, incorpora óleos essenciais em embalagens (RIBEIRO-SANTOS et al., 2018; STEVANOVIĆ et al., 2018).

O mecanismo de ação antimicrobiano dos OEs ainda não é bem entendido. Acredita-se que o mecanismo de ação esteja associado ao caráter hidrofóbico dos óleos essenciais. A hidrofobicidade permite a separação dos lipídeos da membrana celular e da mitocôndria, resultando em uma célula mais permeável e ocasionando a migração dos conteúdos celulares, levando a morte da célula (SANTURIO et al., 2007).

A aplicação dos óleos essenciais em embalagens tem origem no interesse dos consumidores por alimentos mais naturais e seguros para a saúde. Dessa forma, nas embalagens de alimentos, há a demanda de uso de aditivos naturais como substituintes dos aditivos sintéticos tradicionais, e os OEs apresentam potencial de aplicação devido suas propriedades antifúngicas e antimicrobiana. Um óleo essencial ideal para a indústria de alimentos deve estar disponível em grandes volumes, como co-produto de processamento e que seja reconhecido como seguro por fazer parte da dieta humana há anos (RIBEIRO-SANTOS et al., 2017; HASSOUN, ÇOBAN, 2017; STEVANOVIC et al., 2018).

Entretanto, devido à alta volatilidade, características sensoriais peculiares, toxicidade, variabilidade da composição química, susceptibilidade a oxidação e interação com a matriz alimentar, a utilização dos óleos essenciais na indústria de alimentos ainda é limitada, sendo necessário o desenvolvimento pesquisas para encontrar tecnologias alternativas para aplicação segura e eficaz (STEVANOVIC et al., 2018; RIBEIRO-SANTOS et al., 2018).

2.7 Óleo Essencial de Tomilho – *Thymus vulgaris*, L

Dentre os óleos essenciais, destaca-se o extraído do tomilho (*Thymus vulgaris*, L.). O tomilho (*Thymus vulgaris*, L.) é uma planta pertencente à família Lamiaceae originária da Europa e cultivada no sul e sudeste do Brasil (GONÇALVES et al., 2018). A família Lamiaceae compreende 150 gêneros, com cerca de 2800 espécies, distribuídas em todo o mundo, sendo a região Mediterrâneo o maior centro de dispersão. O *Thymus vulgaris*, L. é uma planta medicinal, aromática e condimentar, produtora de óleos essenciais (MERLIN & CRUZ, 2021). Dentre os gêneros cultivados da família Lamiaceae destacam-se as espécies condimentares como: sálvia (*Salvia officinalis*), manjericão (*Ocimum basilicum*), orégano (*Origanum vulgare* L.), manjerona (*Origanum majorana* L.), entre outras (JAKIEMIĆ et al., 2010; ROCHA et al., 2012).

O tomilho é conhecido na medicina popular pelos efeitos antimicrobianos e anti-inflamatórios (FALCONE et al., 2007). Por se tratar de uma planta condimentar, o tomilho é bastante utilizado na culinária, dessa forma, o óleo essencial de tomilho pode ser utilizado como conservante para alimentos, uma alternativa para substituir

os conservantes químicos sintéticos com potencial carcinogênico (RADÜNZ et al., 2019).

A planta de tomilho, *Thymus vulgaris* L., exibe variações polimórficas na produção de monoterpenos. O timol é o composto majoritário do óleo essencial de tomilho (20-50%) e é o maior responsável pelas atividades biológicas apresentadas pelo OE (MORSY, 2020). Além do timol, o óleo essencial de tomilho possui em sua composição, em concentrações variáveis, p-cimeno, γ -terpinemo, carvacrol e borneol (JAKIEMIU et al, 2010). As características e atividades biológicas do óleo essencial derivado do *Thymus vulgaris* L., estão relacionadas com seus principais constituintes ativos, timol, carvacrol e p-cimeno, cujas estruturas estão representadas na Figura 5. O timol possui efeito antifúngico, antibacteriano, antioxidante, carminativo e anti-helmíntico; já o carvacrol e p-cimeno apresentam efeitos bactericidas (GONÇALVES et al., 2018).

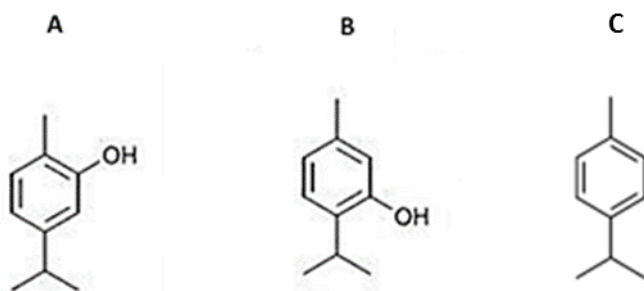


Figura 5. Compostos relacionados com a atividade biológica do óleo essencial *T. vulgaris*, sendo A: carvacrol; B: timol e C: p-cimeno. Adaptado de ROCHA, 2013.

Pesquisas demonstraram que o OE derivado do *Thymus vulgaris* L., está entre os antimicrobianos mais ativos e apresenta ação antibacteriana frente aos patógenos *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella Typhimurium* e *Staphylococcus aureus* causadores de doenças de origem alimentar (GONÇALVES et al., 2018).

Na Figura 6 é apresentada a análise termogravimétrica do óleo essencial de tomilho. É possível observar que a degradação do óleo essencial de tomilho ocorre entre 80 a 150 °C, aproximadamente, fator importante para avaliação da incorporação do óleo essencial de tomilho nas argilas (ROSA, 2016).

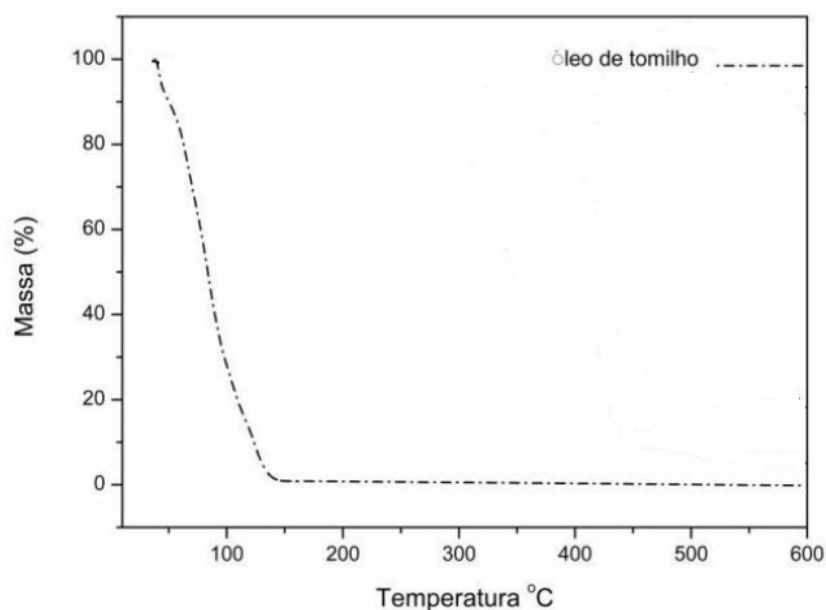


Figura 6. Termograma do óleo essencial de tomilho. Adaptado de ROSA, 2016.

2.8 Incorporação do óleo essencial em montmorilonita

A fim de proporcionar a liberação controlada de OE e superar o rápido declínio de atividade em polímeros, iniciou-se estudos relacionados a adsorção de OE em materiais porosos inorgânicos que proporcionassem não apenas a liberação controlada dos óleos essenciais, mas também a proteção frente as condições de processamento dos polímeros. Um exemplo de material poroso é a argila montmorilonita (MMT) (GIANNAKAS, 2020).

A liberação controlada dos óleos essenciais adsorvidos na argila MMT é justificado devido as lamelas das argilas que, quando dispersas em nanocompósitos, geram um caminho complexo para a passagem das moléculas de óleo essencial, dificultando a difusão desta para fora da argila. A Figura 7 ilustra o caminho tortuoso percorrido pelo OE dentro do material (PROENÇA, 2020).

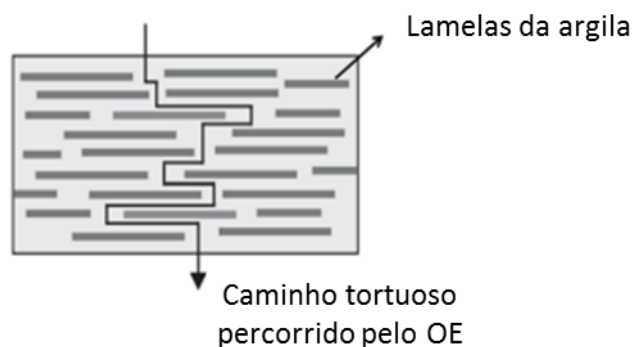


Figura 7. Caminho do OE dentro da argila. Adaptado de PROENÇA, 2020.

Giannakas et al. (2017), desenvolveu um método industrial ambientalmente amigável para encapsular o óleo essencial de orégano, tomilho e manjerição em montmorilonita sódica (Na-MMT) e em montmorilonita comercial organicamente modificada (Org-MMT) sem a adição de solventes orgânicos, baseado no mecanismo de evaporação e adsorção dos óleos essenciais. O mecanismo interativo entre os óleos essenciais e a Na-MMT ocorreu de forma diferente em comparação com o mecanismo de interação entre os óleos essenciais e Org-MMT. Na interação com a Na-MMT, foi desenvolvida uma estrutura esfoliada, e uma forte ligação de hidrogênio entre as moléculas de OE na superfície externa. Na interação com Org-MMT, foi observada uma estrutura intercalada e uma interação hidrofóbica com a inserção das moléculas de OE entre as camadas da argila. Os diferentes mecanismos podem afetar a liberação das moléculas de OE e conseqüentemente o desempenho dos nanohíbridos quando adicionados às matrizes poliméricas.

A Figura 8 apresenta os espectros de FTIR obtidos para as argilas sódica (Na-MMT) e organomodificada Cloisite 30B (Org-MMT). Para a argila Na-MMT, a banda em 3630 cm^{-1} é atribuída à vibração do estiramento da hidroxila ligada ao alumínio $\text{Al}(\text{OH})$ ou magnésio $\text{Mg}(\text{OH})$ do argilomineral. As bandas em 3440 , 1638 e 1050 cm^{-1} estão associadas ao estiramento dos grupos hidroxilas (OH) presentes na argila e vibrações das moléculas de água intercaladas na argila. As bandas em 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} (CH) são encontradas nas argilas organomodificadas e são referentes ao estiramento assimétrico e simétrico do $-\text{CH}_2$, e a banda em 1470 cm^{-1} é atribuída à vibração de flexão do $-\text{CH}_2$ (ROMANZINI, 2014).

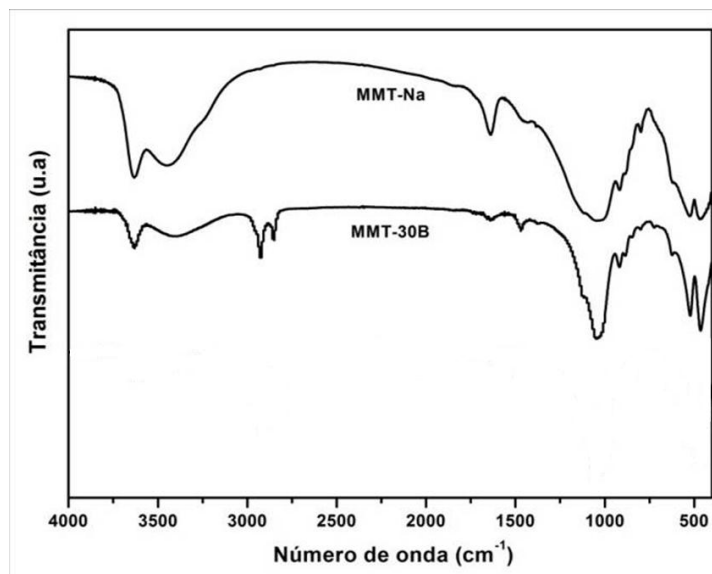


Figura 8. FTIR da argila Na-MMT e Org-MMT. Adaptado de ROMANZINI, 2014.

Na Figura 9 é apresentado o espectro de FTIR do óleo essencial de tomilho. As bandas são decorrentes dos componentes majoritários do óleo essencial de tomilho: timol, carvacrol e p-cimeno. As principais bandas características se encontram na faixa de $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$, atribuída ao alongamento da ligação de hidrogênio O–H. Entre $3100 - 3000\text{ cm}^{-1}$, correspondem a vibração de estiramento da ligação C=C. Na faixa de $3000\text{ a }2800\text{ cm}^{-1}$ devido a estiramentos simétricos e assimétricos de ligações C-H. A faixa de $1600\text{ a }1400\text{ cm}^{-1}$ refere-se a vibração de estiramento da ligação C=C do anel aromático. Entre $1380\text{ e }1360\text{ cm}^{-1}$, é observada a vibração de flexão do grupo isopropilmetil. O fenil para-substituído é atribuído à banda na faixa de $1055\text{ a }1019\text{ cm}^{-1}$. A vibração do anel espectral do timol é vista em 807 cm^{-1} . Os picos característicos do carvacrol ocorrem em $837, 862, 994, 116\text{ e }1173\text{ cm}^{-1}$. Enquanto que para o timol ocorrem em $877, 945, 1044, 1087, 1153\text{ e }1289\text{ cm}^{-1}$ (GIANNAKAS et al., 2017; VALDERRAMA, ROJAS, 2017).

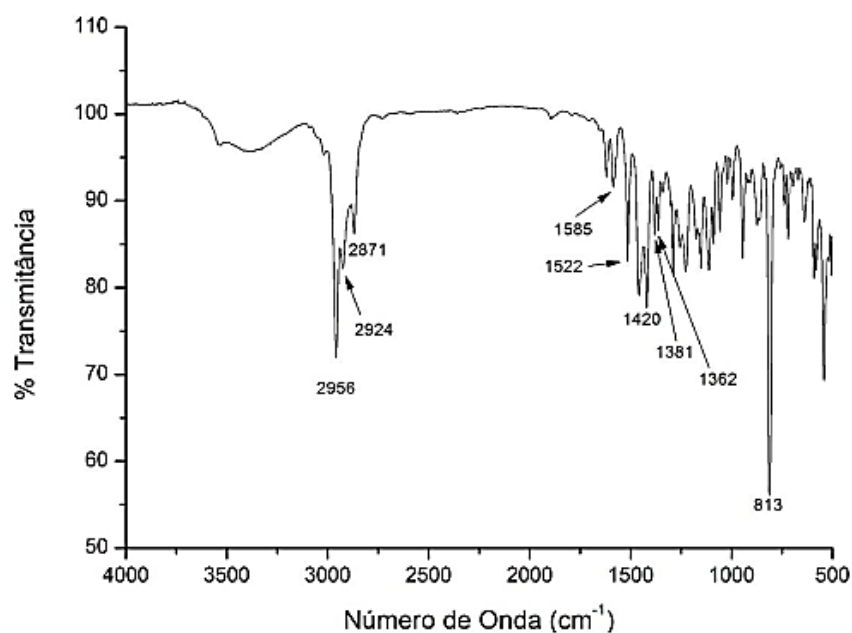


Figura 9. Espectro do óleo essencial de tomilho (OET). Adaptado de VALDERRAMA, ROJAS, 2017.

Devido à natureza lipofílica, os óleos essenciais apresentam limitações em relação à solubilidade no meio aquoso. Para contornar essa limitação, os óleos essenciais podem ser incorporados à nanopartículas por meio de nanoemulsões, formadas por duas fases imiscíveis unidas por um tensoativo. O Polissorbato 80 (Tween 80) é um exemplo de tensoativo não iônico, comumente utilizado na indústria farmacêutica e alimentícia. A estrutura química do Tween 80 é apresentada na Figura 10. O objetivo da utilização de um tensoativo é promover a interação do óleo essencial com a água e, dessa forma, permitir a incorporação do óleo na argila MMT (PROENÇA, 2020).

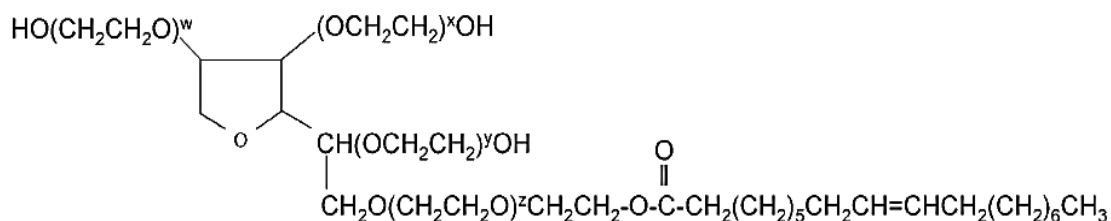


Figura 10. Estrutura química do Tween 80. Adaptado de KERWIN, 2008.

Os tensoativos podem atuar sinergicamente aos componentes do óleo essencial, como também podem afetar negativamente as propriedades do OEs. Altas concentrações de Tween 80 podem aumentar a atividade antimicrobiana produzindo

um resultado falso-positivo, ou diminuir a bioatividade do óleo ao formar micelas que não permitam o contato direto do óleo com os microorganismos (PROENÇA, 2020).

Na Figura 11, é apresentado o termograma do tensoativo não iônico Tween 80. A curva mostra um evento único de perda de massa entre 360 e 460 °C, que está associado a completa degradação do Tween 80 (OLIVEIRA et al., 2021).

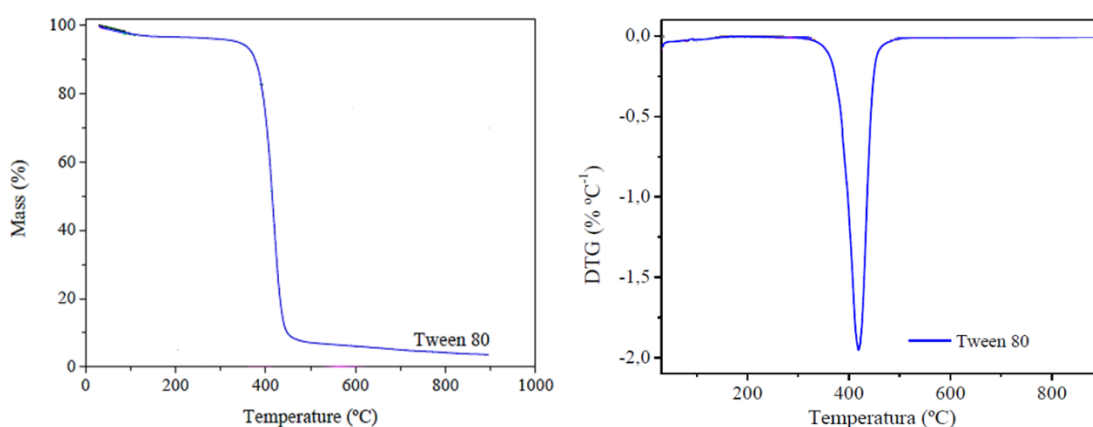


Figura 11. Termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) do Tween 80.

Adaptado de OLIVEIRA et al, 2021.

Na Figura 12 é apresentado o espectro obtido por FTIR do Tween 80. As faixas em ~ 2900 e ~ 2800 cm^{-1} estão associadas às vibrações de estiramento do metileno ($-\text{CH}_2$). A faixa em ~ 1730 cm^{-1} tem origem no estiramento do grupo éster ($\text{C}=\text{O}$). Já a faixa em torno de 3400 cm^{-1} é atribuída as vibrações do alongamento do O-H (LI et al., 2012; REN et al., 2012).

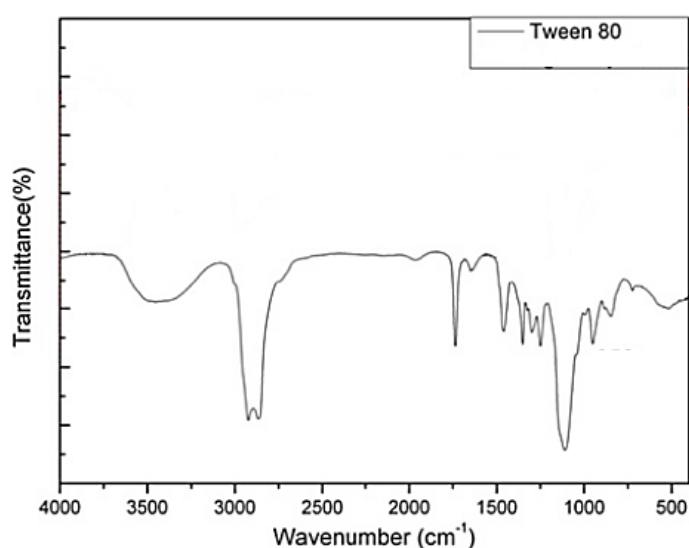


Figura 12. Espectro FTIR do Tween 80. Fonte: Adaptado de LI et al, 2012.

Souza et al. (2020), Torin et al. (2017), Camani et al. (2020) e Oliveira et al. (2021) abordam a etapa de preparação de híbridos através da metodologia utilizando Tween 80. O Tween 80 é primeiramente misturado com a água até a obtenção de uma mistura homogênea, para então adicionar o óleo essencial seguido da argila montmorilonita. A mistura é agitada magneticamente e pode ser submetida a técnica de ultrassonificação ou ultrassom, a fim de promover o aumento da eficiência no mecanismo de incorporação. Oliveira et al. (2021), mostraram em seu estudo que a etapa de ultrassonificação aliada a agitação magnética eleva a incorporação de óleo essencial na argila.

Do ponto de vista molecular, a molécula orgânica pode ser intercalada ou adsorvida na superfície da argila (LOBO-SANCHEZ et al., 2018). As interações podem ser de natureza: ligação de hidrogênio, eletrostática e interações π - π entre a molécula e a superfície da argila (NAKHLI et al., 2017).

A inclusão das moléculas orgânicas, como os óleos essenciais, na argila durante a mistura com cisalhamento é o método de preparação mais utilizado. Neste procedimento, é realizada a mistura entre a argila e a solução do composto orgânico em uma proporção fixa. Em seguida, a dispersão da argila na suspensão é promovida por meio de ultrassonificação. Para a remoção de compostos não absorventes, é realizada a centrifugação e a evaporação (PINTO et al., 2021).

Na técnica de ultrassom o sistema é submetido a uma vibração que gera bolhas e cavitação energética que colapsam em jatos de alta energia, e quebram o empilhamento das lamelas de MMT. A quebra do empilhamento das lamelas da argila faz com que a distância basal entre as camadas aumente e, dessa forma, permite a incorporação de compostos orgânicos no interior dessas lamelas (PROENÇA, 2020).

2.9 Possíveis aplicações para argilas modificadas com óleos essenciais

Recentemente, os óleos essenciais e suas aplicações têm sido estudados extensivamente, visto suas propriedades antioxidantes e antimicrobianas. As principais aplicações dos óleos essenciais estão relacionadas com as indústrias farmacêuticas, cosméticas e de alimentos. Entretanto, a alta volatilidade e reatividade dos óleos essenciais limitam suas aplicações (BERNARDOS et al., 2018).

Uma das aplicações mais estudada é a adição de óleos essenciais nas embalagens de alimentos, com o objetivo de aumentar a vida útil de prateleira. O

aumento significativo de estudos relacionados a essa aplicação dos óleos essenciais, está relacionado com o aumento da demanda de produtos mais naturais, sem a adição de aditivos sintéticos (SOUZA et al., 2020). Chamadas de “embalagens ativas”, os aditivos adicionados possuem interação com o alimento de forma planejada e desejável, prolongando a vida de prateleira e preservando a qualidade e segurança do mesmo (DAMACENA, 2017).

As embalagens ativas podem ser classificadas como “sistemas de liberação” e “sistemas de absorção” de acordo com o mecanismo de atuação. Nos sistemas de liberação, os agentes ativos migram para a superfície dos alimentos, evitando a deterioração e a perda da qualidade, como exemplo pode-se citar as embalagens antimicrobianas e antioxidantes. Já nos sistemas de absorção, o composto ativo absorve as substâncias indesejáveis ou da atmosfera interna da embalagem ou na atmosfera interior da embalagem, como exemplos pode-se citar os absorvedores de etileno, dióxido de carbono, água e oxigênio (ALMASI et al., 2020).

Uma limitação para a incorporação dos óleos essenciais diretamente nas embalagens para alimentos está relacionada com a rápida perda do óleo essencial por evaporação, o que compromete a sua ação antioxidante e antimicrobiana no alimento. Para contornar o declínio rápido de atividade, pesquisas propõem a adsorção do OE em material inorgânicos, a fim de controlar a liberação do OE com o meio. Dessa forma, a incorporação prévia de OE em argilas para aplicação em embalagens poliméricas passou a ser estudada (TENCI et al., 2017; GIANNAKAS, 2020). Nessa área, Nattinee e Seonghyuk (2019) desenvolveram um estudo sobre os benefícios de utilizar nanoargilas para melhorar as propriedades de polímeros utilizados em embalagens de alimentos, que além de melhorar propriedades térmicas, mecânicas e de barreira, auxiliam no controle de difusão de agentes ativos (BUMBUDSANPHAROKE, KO, 2019).

Bernardos et al. (2018) estudaram a eficiência dos óleos essenciais de carvacrol, eugenol e timol incorporados em argila montmorilonita hidrofílica frente a *Aspergillus niger* e *Staphylococcus aureus*, patógenos fúngico e bacteriano, respectivamente. Os resultados obtidos mostraram a maior eficiência da atividade antimicrobiana dos híbridos formados pela incorporação do óleo essencial na argila ao ser comparado com a incorporação direta do óleo essencial no filme polimérico.

Camani et al. (2020) estudaram a quantidade de OE necessária para atingir um potencial antimicrobiano mínimo. Os filmes poliméricos estudados foram de polietileno de baixa densidade (PEBD) contendo híbridos de MMT-OE utilizando carvacrol e eugenol como óleos essenciais. Os resultados mostraram uma boa eficiência na atividade antimicrobiana contra o *Staphylococcus aureus*. Já Souza et al. (2020) estudaram o efeito antimicrobiano do híbrido MMT-OE utilizando o carvacrol como óleo essencial, incorporado em amido termoplástico (TPS). O filme gerado mostrou ação antimicrobiana contra *Escherichia coli*, mostrando-se ter boa aplicabilidade.

Por fim, Giannakas (2020) estudou o efeito antioxidante de um filme de PEBD contendo nanocargas de híbridos formados pela incorporação do OE em argila MMT. As argilas estudadas foram a montmorilonita sódica e a montmorilonita organofílica, e os óleos essenciais utilizados foram de orégano, tomilho e manjeriço. O estudo mostrou que todas as amostras apresentaram melhor controle da ação antioxidante do filme que apresentaram até 70% da atividade depois de seis meses de incubação.

Desta forma, os estudos recentes mostram que a incorporação de óleos essenciais em argilas apresentam um efeito promissor para contornar o declínio rápido da sua atividade, a fim de controlar a liberação do OE, quando aplicado em embalagens.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para a execução deste trabalho, foram utilizados o polissorbato 80 (Tween 80), adquirido da marca AQia Química Inovativa, e o óleo essencial de tomilho (OET), adquirido da marca *By Samia*. Além disso, foram utilizadas duas argilas montmorilonitas (MMT), sendo uma montmorilonita sódica (Na-MMT) e uma montmorilonita organicamente modificada (Org-MMT). Ambas argilas foram fornecidas pela *Southern Clay Products Inc.*, EUA.

- (i) Montmorilonita sódica (Na-MMT), com nome comercial CLOISITE® Na⁺, é descrita como bentonita natural. Possui densidade mássica 2,86 g/cm³, tamanho de partícula seca (d₅₀) <25 μm e distância basal (d₀₀₁) de 11,7 Å.
- (ii) Montmorilonita organicamente modificada (Org-MMT), com nome comercial CLOISITE® 30B, é descrita como montmorilonita natural modificada com sal de amônio quaternário. Utiliza como modificador orgânico o metil *tallow* bis-2-hidroxi-étil amônio quaternário, Figura 13, onde *tallow* é um grupo alquila com aproximadamente 65% C18, 30% C16 e 5% C14. Possui densidade mássica 1,98 g/cm³, tamanho de partícula seca (d₅₀) <6 μm e distância basal (d₀₀₁) de 18,5 Å.

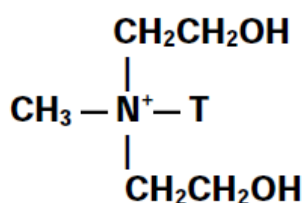


Figura 13. Estrutura do modificador orgânico da argila Cloisite® 30B. Adaptado do Boletim técnico dos produtos, *Southern Clay Products Inc.*

3.2 Métodos

Neste trabalho, foram comparados dois métodos de incorporação do óleo essencial de tomilho nas argilas Na-MMT e Org-MMT. Para isso, foram produzidas quatro amostras, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Identificação das amostras de acordo com argila e método utilizados

Amostra	Identificação	Argila	Método
1	Na-EV	Na-MMT	Evaporação-adsorção
2	Org-EV	Org-MMT	Evaporação-adsorção
3	Na-EM	Na-MMT	Emulsão
4	Org-EM	Org-MMT	Emulsão

3.2.1 Método de evaporação-adsorção

A incorporação do OE na argila ocorre através do mecanismo de evaporação e adsorção, com a criação de um ambiente saturado com óleo essencial, sem a necessidade da adição de solventes orgânicos. A metodologia proposta para incorporar óleo essencial nas argilas foi adaptada de Giannakas et al. (2017) e Tsagkalias et al. (2021).

Antes de iniciar o procedimento de incorporação por evaporação-adsorção, as argilas Na-MMT e Org-MMT foram secas em estufa (modelo Luca – 80/64, marca Lucadema) por 24 h na temperatura de 120°C. Posteriormente, 5 g da argila seca foram espalhadas em um béquer de vidro. No meio deste recipiente foi colocado um béquer de vidro menor, preenchido com a quantidade apropriada de OET, o sistema está representado na Figura 14. De acordo com Giannakas et al. (2017), a fração não volátil dos OEs é de ~30-60%. Considerando fração não volátil de 60%, a quantidade de OET utilizada foi de 6,25 g para atingir a composição nominal final de OET incorporado de 50 wt%. O sistema foi selado com papel alumínio e colocado em na estufa a 120 °C por 24 h. Sob estas condições, os componentes voláteis do OET foram evaporados e adsorvidos nas argilas. Após o procedimento de evaporação-adsorção, os híbridos de Na-MMT/OET e Org-MMT/OET foram armazenados em recipientes plásticos e identificados para posterior caracterização. Na Figura 15 estão apresentadas as etapas da parte experimental da metodologia de evaporação-adsorção aplicada em laboratório.

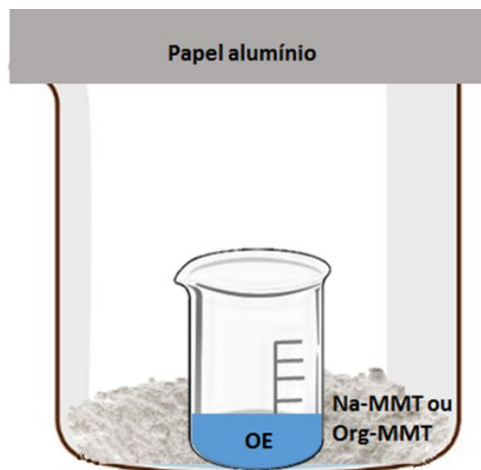


Figura 14. Representação do sistema de evaporação-adsorção utilizado para incorporar óleo essencial na argila.

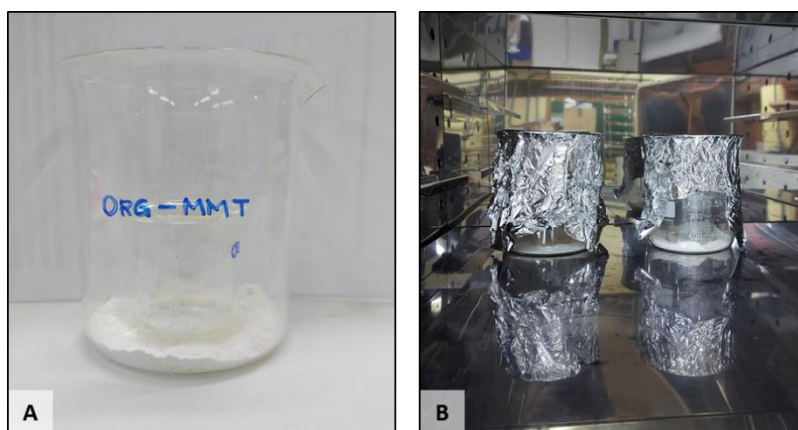


Figura 15. Etapas envolvidas no método de evaporação-adsorção A: argila distribuída em béquer maior, contendo béquer menor com OET. B: sistema selado com papel alumínio na estufa.

3.2.2 Método de emulsão – sem lavagem

A metodologia de emulsão sem a etapa de lavagem do híbrido foi utilizada para a argila Na-MMT. Nesta metodologia, o sistema não passou pela etapa de centrifugação devido a emulsão formada pela argila Na-MMT, que possui natureza hidrofílica.

Baseado na metodologia de Camani et al. (2020) e Oliveira et al. (2021), 150 mL de água destilada foram misturados com 5 mL de Tween 80 até se obter uma mistura homogênea. Após, 6,25 g de óleo essencial e, na sequência, 5 g de argila

foram incorporados à mistura e agitados durante 3 h a 600 rpm em temperatura ambiente, utilizando um agitador magnético (modelo Cama 4, marca Centauro), Figura 16 – A. Para melhorar a incorporação, a mistura foi submetida a um processo de ultrassom (Modelo LS-3D, marca Limp sonic), durante 10 min, Figura 16 – B. As amostras foram secas em estufa (modelo Luca – 80/64, marca Lucadema), a 110 °C durante 20 h. Por fim, as amostras foram trituradas utilizando triturador elétrico (marca Philco), Figura 16 – C, e peneiradas em peneira de inox malha 100 (abertura 150 µm), Figura 16 – D. A Figura 17 apresenta o esquema da metodologia de emulsão sem a etapa de lavagem.

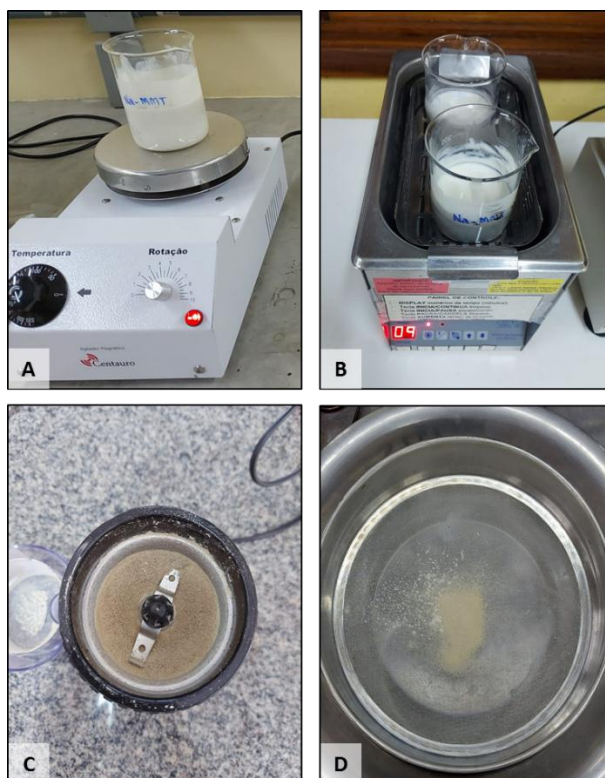


Figura 16. Etapas envolvidas no método de emulsão sem lavagem – A: Agitação magnética 600 rpm por 3 h. B: Processo de ultrassom. C: Trituração do híbrido seco após secagem de 20 h a 110 °C. D: Etapa de peneiração do híbrido obtido.

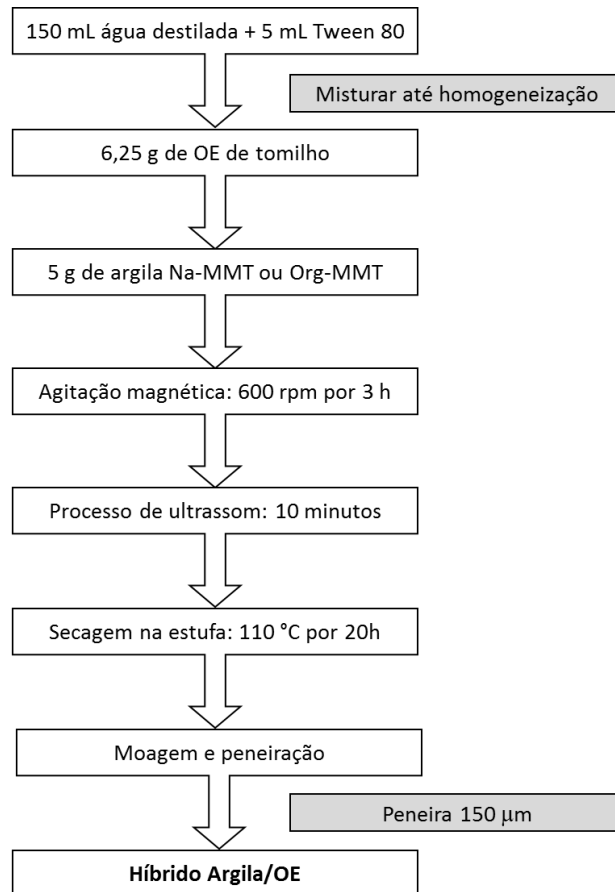


Figura 17. Esquema método de emulsão sem a etapa de lavagem, utilizado para a argila Na-MMT.

3.2.3 Método de emulsão – com etapa de lavagem

O híbrido Org-MMT/OET não possibilitou ser triturado para formação de pó, possivelmente devido a incorporação demasiada de Tween 80. Dessa forma, optou-se pela adaptação do método com a inclusão da etapa de lavagem. Baseado na metodologia de Camani et al. (2020) e Oliveira et al. (2021), 150 mL de água destilada foram misturados com 5 mL de Tween 80 até se obter uma mistura homogênea. Após, 6,25 g de óleo essencial e, na sequência, 5 g de argila Cloisite 30B (Org-MMT) foram incorporados à mistura e agitados durante 3 h a 600 rpm em temperatura ambiente, utilizando um agitador magnético (modelo Cama 4, marca Centauro), Figura 18 – A. Para melhorar a incorporação, a mistura foi submetida a um processo de ultrassom (Modelo LS-3D, marca Limp sonic), durante 10 min, Figura 18 – B. Em seguida, a mistura foi inserida em tubo tipo Falcon e centrifugada por 5 min a 3300 rpm, utilizando a centrífuga (Modelo CT-3500, marca

Maxim Lab), Figura 18 – C, a fim de separar o sobrenadante do híbrido. A Figura 18 – D mostra a mistura formada pelo híbrido e sobrenadante depois da centrifugação. Após a retirada do sobrenadante, o híbrido foi lavado com água destilada e novamente submetido ao processo de centrifugação e separação do sobrenadante. A etapa de lavagem foi realizada 5 vezes. Após, as amostras foram secas, em estufa (modelo Luca – 80/64, marca Lucadema), a 110 °C durante 8 h. Por fim, as amostras foram trituradas utilizando triturador elétrico (marca Philco), Figura 18 – E, e peneiradas em peneira de inox malha 100 (abertura 150 μm), Figura 18 – F. A Figura 19 apresenta o esquema da metodologia de emulsão com a etapa de lavagem.



Figura 18. Etapas envolvidas no método de emulsão com etapa lavagem – A: Agitação magnética 600 rpm por 3 h. B: Processo de ultrassom. C: Processo de centrifugação. D: Híbrido após centrifugação. E: Trituração do híbrido após secagem de 8 h a 110 °C. F: Etapa de peneiração do híbrido seco.

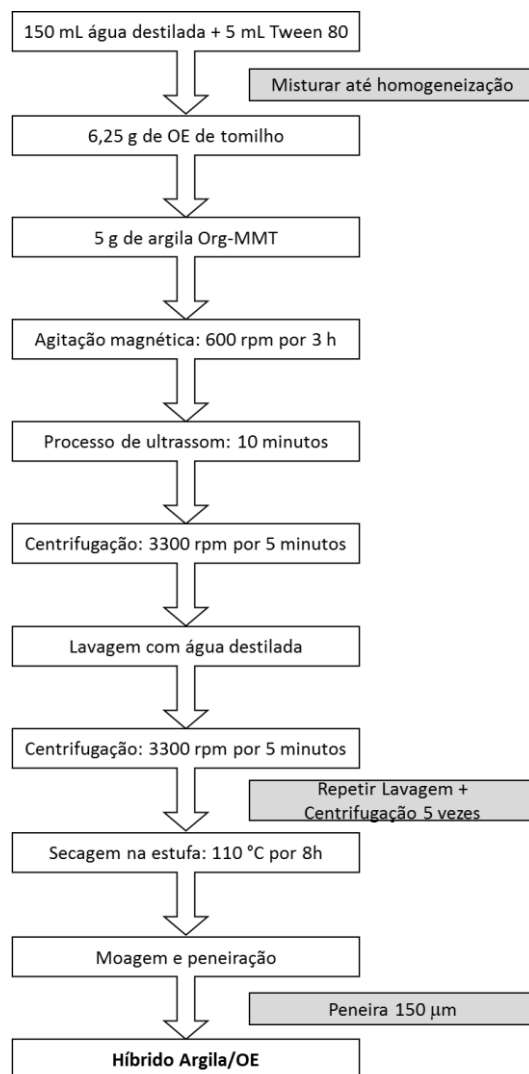


Figura 19. Esquema método de emulsão com etapa de lavagem, utilizado para a argila Org-MMT. Fonte: a autora, 2022.

3.3 Técnicas de Caracterização

Para avaliar a incorporação de óleo essencial de tomilho nas argilas (Na-MMT e Org-MMT), foram realizadas as análises de difração de Raios-X (DRX), termogravimetria (TGA) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

3.3.1 Difração de raios-X (DRX)

Os ensaios de DRX foram realizados pela Central de Análises – UTFPR *campus* Pato Branco. O difratômetro (modelo *Miniflex 600*, Rigaku) operou a uma tensão de

40 kV e uma corrente de feixe de 15 mA, no modo *step*. O radiador CuK α operou em modo 1-D com comprimento de onda $\lambda = 0,154$ nm. Os parâmetros de varredura foram definidos da seguinte forma: 2θ de 3-12°, incremento de 0,05°, e tempo fixo de varredura com passo de 0,05°/5 s. As amostras foram ajustadas para que sua superfície permanecesse no mesmo nível que o plano de referência do instrumento.

A análise de DRX permitiu calcular a distância entre as camadas da argila (d001), de acordo com a Lei de Bragg expressa pela Equação (1):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (1)$$

Onde: n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (1,54 Å), d é a espaçamento interlamelar e θ é o ângulo de difração de raios-X. (ROMANZINI, 2014).

3.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Os ensaios de TGA foram realizados pelo Instituto Federal do Rio Grande do Sul *campus* Farroupilha. O analisador térmico (modelo TGA 4000, Perkin Elmer) operou sob atmosfera inerte com fluxo de nitrogênio (50 mL·min⁻¹). As amostras de cerca de 10 mg foram aquecidas de 25°C a 800°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C·min⁻¹.

3.3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os ensaios de FTIR foram realizados pela Central de Análises – UTFPR *campus* Pato Branco. Os espectros foram registrados utilizando espectrômetro (modelo MPA, Bruker) na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 16 varreduras. As medidas foram realizadas usando a técnica de pastilhas de KBr.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A partir dos resultados de termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG), determinou-se a variação de massa da amostra em função da temperatura. Primeiramente realizou-se a discussão em relação as metodologias aplicadas para obtenção dos híbridos Na-MMT/OET e Org-MMT/OET, para posterior comparação entre as argilas utilizadas aplicando o mesmo método de incorporação do óleo essencial de tomilho.

Como apresentado anteriormente, o evento de perda de massa do óleo essencial de tomilho ocorre entre 80 e 150 °C (ROSA, 2016). De acordo com Giannakas et al. (2017), a perda de massa referente ao óleo essencial incorporado na argila montmorilonita ocorre acima de 100 °C até a temperatura de aproximadamente 500 °C, na qual inicia-se o processo de desidroxilação da argila. A perda de massa total pode ser dividida em duas etapas de perda de massa, sendo elas etapa de baixa temperatura, entre 100 e 220 °C; e etapa de alta temperatura, entre 220 e 500 °C.

A Figura 20 apresenta os resultados de termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) da argila Na-MMT e Org-MMT, bem como dos híbridos formados com a utilização destas argilas aplicando os dois métodos em estudo. As linhas tracejadas referem-se as duas etapas de perda de massa: em baixa temperatura, entre 100 e 220 °C; e alta temperatura, entre 220 e 500 °C.

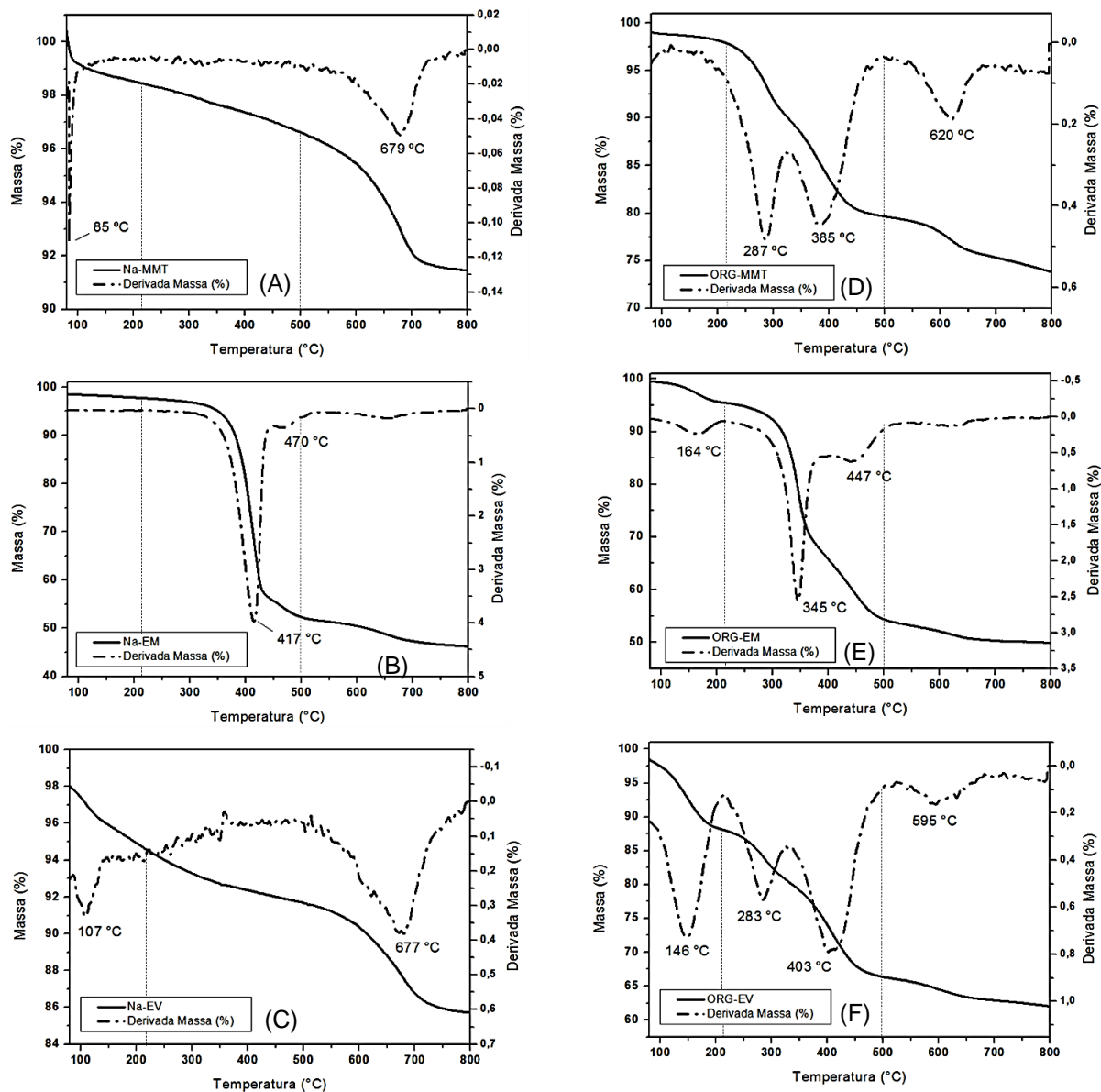


Figura 20. (A): Termograma da argila Na-MMT sem incorporação de OE. (B): Híbrido Na-EM. (C): Híbrido Na-EV. (D): Argila Org-MMT sem incorporação de OE. (E): Híbrido Org-EM. (F): Híbrido Org-EV.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados de perda de massa em baixa e em alta temperatura para todos os híbridos obtidos.

Tabela 2. Resultados de perda de massa.

Amostra	Argila (g)	Óleo essencial de tomilho (g)	Perda de massa 100 - 220°C (%)	Perda de massa acima de 220 - 500 °C (%)
Na-MMT	5	6,25	0,83	2,26
Org-MMT	5	6,25	1,14	18,32
Na-EM	5	6,25	0,6	46,63
Org-EM	5	6,25	4,11	42,52
Na-EV	5	6,25	2,73	2,43
Org-EV	5	6,25	9,57	23,25

Em relação à argila Na-MMT sem a incorporação do óleo essencial de tomilho, Figura 20 (A), até 500 °C houve perda de massa relacionada à perda de água que adsorvida na superfície externa e intercalada entre as camadas da argila. A curva representativa da derivada (DTG) apresentou máxima velocidade de degradação em 85 °C, relacionada a perda de água, e em 679 °C, devido à desidroxilação do aluminossilicato (HE et al., 2005; SHEN et al., 2007).

Na Figura 20 (B), é apresentado o termograma referente ao híbrido Na-MMT/OET obtido pela incorporação do óleo essencial de tomilho através da metodologia de emulsão sem etapa de lavagem. A metodologia de emulsão sem etapa de lavagem foi utilizada para obter apenas o híbrido Na-MMT/OET. Devido à natureza hidrofílica da argila montmorilonita sódica, a mistura contendo o híbrido Na-MMT/OET formou uma emulsão, não sendo possível separar por centrifugação. No termograma, é possível observar que a perda de massa ocorreu acima de 400 °C, com máximas velocidades de degradação em 417 e 470°C. Dessa forma, não houve a incorporação significativa no óleo essencial de tomilho na argila Na-MMT, visto a ausência de perda de massa entre 100 e 220 °C, faixa de temperatura mais expressiva para perda de massa do óleo essencial de tomilho (ROSA, 2016).

Como relatado na revisão da literatura, o Tween 80 apresenta um evento único de perda de massa entre 360 e 460 °C, que está associado a completa degradação do Tween 80 (OLIVEIRA et al., 2021). Dessa forma o evento de perda de massa com máxima velocidade de degradação em 417 °C refere-se a degradação do Tween 80 que foi utilizado como tensoativo na metodologia de emulsão. Entretanto o evento de perda de massa com máxima velocidade de degradação em 470 °C possivelmente refere-se ao óleo essencial de tomilho incorporado na argila Na-MMT, juntamente com o Tween 80, visto que o Tween 80 (hidrofóbico) disputa com o óleo essencial

(hidrofóbico) por interação química com a argila Na-MMT (hidrofílica), a fim de promover a mistura entre a argila e o óleo essencial (OLIVEIRA et al., 2021). Para a metodologia de emulsão não é possível determinar o teor de incorporação do óleo essencial de tomilho na argila, visto a influência do Tween 80 na faixa de temperatura em estudo.

Na Figura 20 (C), é apresentado o termograma referente ao híbrido Na-MMT/OET obtido pela incorporação do óleo essencial de tomilho através da metodologia de evaporação e adsorção. É possível observar que ocorreu um evento de perda de massa com máxima velocidade de degradação em 107 °C, associado a incorporação do óleo essencial na argila Na-MMT. Na primeira etapa de perda de massa, entre 100 e 220 °C, a perda de massa foi de 2,73%. Já na segunda etapa de perda de massa, entre 220 e 500 °C, a perda de massa foi de 2,43%, totalizando 5,16% de perda de massa, associada a presença de água e a incorporação do óleo essencial de tomilho. Na metodologia de evaporação e adsorção há a vantagem de não utilizar o tensoativo Tween 80, o que possibilita a melhor precisão na determinação do percentual perda de massa relacionada ao óleo essencial de tomilho incorporado na argila Na-MMT.

A Figura 20 (D), apresenta o termograma referente a argila Org-MMT sem a incorporação do óleo essencial de tomilho. O primeiro evento de perda de massa, entre 220 e 450 °C, refere-se a degradação do organomodificador presente na argila organofílica. O evento de perda de massa ocorrido acima de 500 °C refere-se à desidroxilação do aluminossilicato (HE et al., 2005; SHEN et al., 2007). A curva representativa da derivada (DTG) apresentou máximas velocidades de degradação em 287 °C, 385 °C e 620 °C, associadas aos eventos mencionados.

Na Figura 20 (E), é apresentado o termograma referente ao híbrido Org-MMT/OET obtido pela incorporação do óleo essencial de tomilho através da metodologia de emulsão com etapa de lavagem. Diferentemente do comportamento observado para o híbrido Na-MMT/OET no método de emulsão, o termograma da amostra Org-EM apresenta um evento de máxima velocidade de degradação em 164 °C, primeira etapa de perda de massa, indicando a incorporação do óleo essencial na argila em 4,11%, juntamente com água. Novamente é possível observar a perda de massa referente a degradação do Tween 80, apresentando máxima velocidade de degradação em 345 °C, seguido de outro evento de máxima velocidade de

degradação em 447 °C, possivelmente relacionado a interação do Tween 80 com o óleo essencial de tomilho incorporado no híbrido Org-MMT/OET. Para a metodologia de emulsão não é possível determinar o teor de incorporação do óleo essencial de tomilho na argila, visto a influência do Tween 80 na faixa de temperatura em estudo.

Na Figura 20 (F), é observado o termograma referente ao híbrido Org-MMT/OET obtido através do método de evaporação e adsorção. É possível observar a alteração do comportamento da curva ao comparar com a argila Org-MMT sem incorporação de OE, sendo mais expressivo o evento de perda de massa entre 100 e 220 °C. Para a primeira etapa de perda de massa, a curva representativa da derivada (DTG) apresentou máxima velocidade de degradação em 146 °C, que corresponde a liberação de moléculas do óleo essencial de tomilho incorporadas na argila Org-MMT. Na segunda etapa, entre 220 e 500 °C a perda de massa envolve a degradação do organomodificador da argila organofílica. Na primeira etapa de perda de massa, entre 100 e 220 °C, a perda de massa foi de 9,57%, associada a presença de água e a incorporação do óleo essencial de tomilho. Na segunda etapa de perda de massa, entre 220 e 500 °C, a perda de massa relacionada ao OET foi de ~4,90%, totalizando 14,50% de OET incorporado no híbrido Org-MMT/OET obtido pelo método de evaporação e adsorção.

Giannakas et al. (2017), aplicando a metodologia de evaporação-adsorção com o objetivo de incorporar 40% de OET nas argilas, obteve a incorporação total de OET de 19,3% para a argila Na-MMT e 41,1% para a argila Org-MMT. A diferença na incorporação obtida pode estar relacionada com a argila utilizada, bem como com vedação do sistema durante o processo de incorporação de OET nas argilas.

Portanto, o método de evaporação e adsorção apresentou resultados positivos para a incorporação do óleo essencial de tomilho nas argilas, com destaque para a amostra Org-MMT, que apresentou maior perda de massa na primeira etapa de perda de massa, entre 100 e 220 °C.

Pela análise termogravimétrica, pode-se também verificar incorporação do óleo essencial pelo método de emulsão, no entanto, visto a influência do Tween 80 nos eventos de perda de massa apresentados, não foi possível determinar de forma quantitativa o valor do óleo essencial incorporado na mesma faixa de degradação do Tween 80.

4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 21 apresenta os espectros obtidos para as argilas Na-MMT e Org-MMT sem a incorporação do óleo essencial de tomilho, bem como para os híbridos Na-MMT/OET e Org-MMT/OET obtidos aplicando as metodologias de emulsão e evaporação e adsorção.

As principais bandas características do óleo essencial de tomilho reportadas na literatura são $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ (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; VALDERRAMA, ROJAS, 2017). Para complementar, em relação ao Tween 80, as faixas em ~ 2900 e $\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ estão associadas às vibrações de estiramento do metileno (-CH₂). A banda em $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ tem origem no estiramento do grupo éster (C=O) (LI et al., 2012; REN et al., 2012).

Para o híbrido Na-MMT/OET obtido pelo método de emulsão, Figura 21 (A), é possível verificar a modificação da banda em aproximadamente 3400 cm^{-1} , sugerindo a presença de moléculas de água adsorvidas nas galerias da argila Na-MMT. Também é possível verificar a presença de uma banda em 2920 cm^{-1} , característica do OET, não existente na argila Na-MMT, indicando a adsorção do OET na superfície na argila Na-MMT. Entretanto, esta banda também é característica do surfactante Tween 80 e, juntamente com o pico em 1735 cm^{-1} indicam a presença de Tween 80 no híbrido Na-MMT/OET obtido pelo método de emulsão. O híbrido Na-MMT/OET obtido pelo método de evaporação-adsorção também apresentou a banda em 2950 cm^{-1} , em menor amplitude, o que pode estar relacionado com a ausência de Tween 80 (OLIVEIRA et al., 2021). Aproximando-se o comprimento de onda, Figura 21 (B) e Figura 21 (C), é possível observar a presença de picos sutis característicos do óleo essencial de tomilho nos híbridos obtidos com a argila Na-MMT. Para o método de emulsão, há o surgimento de picos característicos do OET em 1465 , 1355 e 1250 cm^{-1} , bem como a mudança dos picos em 1045 e 945 cm^{-1} . Para o método de evaporação e adsorção, há o surgimento de um pequeno pico em 1382 cm^{-1} e mudança dos picos em 1045 e 840 cm^{-1} .

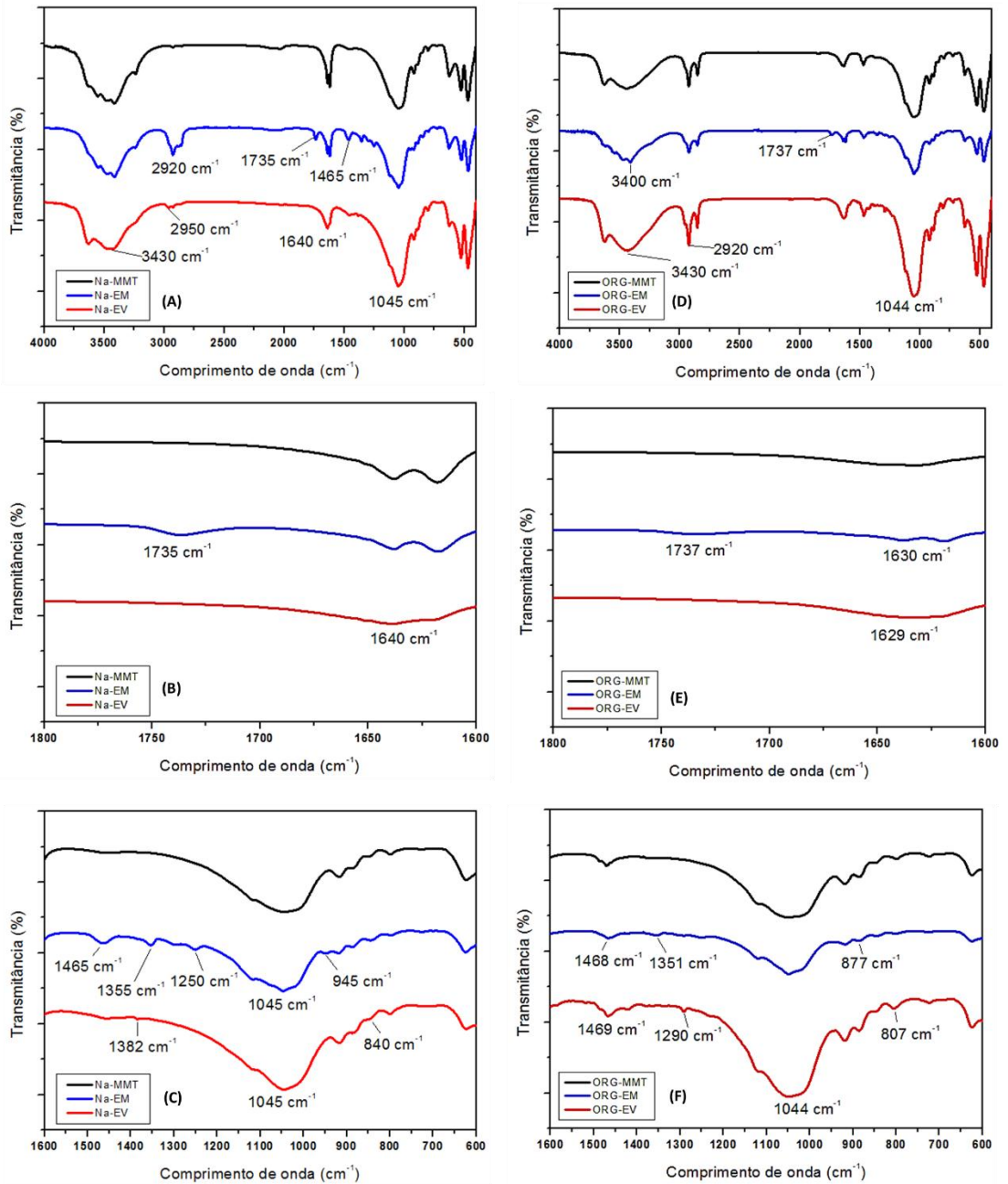


Figura 21. (A): Espectros para argila Na-MMT e híbridos Na-MMT/OET. (B): Na-MMT e híbridos Na-MMT/OET entre 1800 e 1400 cm^{-1} . (C): Na-MMT e híbridos Na-MMT/OET entre 1600 e 600 cm^{-1} . (D): Org-MMT e híbridos Org-MMT/OET. (E): Org-MMT e híbridos Org-MMT/OET entre 1800 e 1400 cm^{-1} . (F): Org-MMT e híbridos Org-MMT/OET entre 1600 e 600 cm^{-1} .

A análise de FTIR, para o híbrido Na-MMT/OET obtido através do método de emulsão, confirma que o pico de máxima velocidade de degradação observada em 470°C na análise de TGA refere-se a incorporação do OET na argila Na-MMT, juntamente com o Tween 80.

Para o híbrido Org-MMT/OET obtido pelo método de emulsão, Figura 21 (D), também é possível verificar a modificação da banda em aproximadamente 3400 cm^{-1} , sugerindo a presença de moléculas de água adsorvidas nas galerias da argila Org-MMT. Para o método de emulsão, é possível observar o surgimento de um pico em 1737 cm^{-1} , banda característica do Tween 80, indicando a presença do tensoativo no híbrido obtido. A mudança do pico em 2920 cm^{-1} para o híbrido obtido pelo método de evaporação-adsorção sugere a presença de OET na amostra. Aproximando-se a faixa do comprimento de onda, Figura 21 (E) e Figura 21 (F), é possível observar a presença de picos sutis característicos do óleo essencial de tomilho nos híbridos obtidos com a argila Org-MMT. Para o método de emulsão, há o surgimento de picos característicos do OET em 1468 , 1351 , bem como a mudança dos picos em 1045 e 877 cm^{-1} . Para o método de evaporação e adsorção, há a mudança do pico em 1469 , 1044 e 807 cm^{-1} , bem como o surgimento do pico em 1290 cm^{-1} e mudança dos picos em 1045 e 840 cm^{-1} , confirmando a incorporação do óleo essencial de tomilho nos híbridos obtidos.

4.3 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 22, apresenta a análise de difração de raios-X (DRX) para as argilas Na-MMT e Org-MMT sem a incorporação do óleo essencial de tomilho, bem como para os híbridos Na-MMT/OET e Org-MMT/OET obtidos aplicando as metodologias de emulsão e evaporação e adsorção. A partir dos resultados de DRX determinou-se o espaçamento basal (d_{001}) das amostras Na-MMT e Org-MMT, bem como dos híbridos formados após a incorporação do óleo essencial de tomilho (Tabela 3).

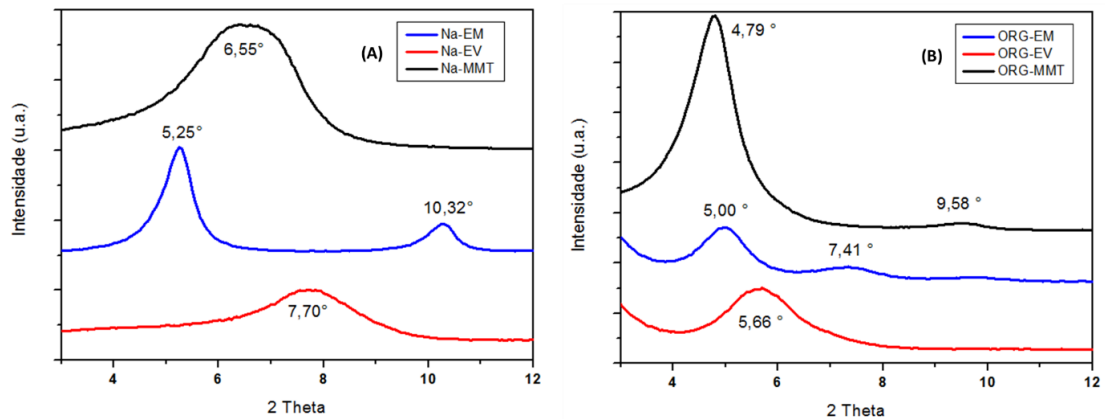


Figura 22. Análise de difração de raios-X (DRX) para argila Na-MMT e Org-MMT e os híbridos.

Tabela 3. Resultados do d_{001} (Å).

Amostra	Argila (g)	Óleo essencial de tomilho (g)	d_{001} (Å)
Na-MMT	5	6,25	13,49
Org-MMT	5	6,25	18,45
Na-EM	5	6,25	16,83
Org-EM	5	6,25	17,67
Na-EV	5	6,25	11,48
Org-EV	5	6,25	15,61

Para a argila Na-MMT, Figura 22 (A), a argila sem incorporação do óleo essencial de tomilho apresentou distância basal (d_{001}) de 13,49 Å. De acordo com o boletim técnico da fornecedora, Southern Clay Products Inc., EUA, a argila Na-MMT possui espaçamento basal de 11,7 Å. A diferença no resultado obtido sugere a presença de água entre as lamelas da argila Na-MMT utilizada, que também foi verificado na análise termogravimétrica.

O híbrido Na-MMT/OET obtido pelo método de emulsão apresentou dois picos, sendo o primeiro em 2θ igual a $\sim 5,25^\circ$ e o segundo pico em 2θ igual a $\sim 10,32^\circ$. Nesse caso, a presença do pico relativo, que é múltiplo da distância interplanar do primeiro pico, refere-se ao d_{002} , paralelo ao d_{001} (AMORIM, 2007; BARBOSA et al., 2006). Considerando-se o d_{001} , o híbrido apresentou distanciamento basal de 16,83 Å. Considerando a presença do surfactante Tween 80 da metodologia de emulsão, bem como o evento de perda de massa e FTIR, o aumento do distanciamento basal está

possivelmente associado a incorporação do Tween 80 e do OET nas lamelas da argila montmorilonita sódica.

Para o híbrido Na-MMT/OET obtido pelo método de evaporação e adsorção, o deslocamento do pico da curva de 13,49 Å para 11,48 Å, sugere a aglomeração de moléculas de OET na parte externa da argila Na-MMT, diminuindo o espaçamento basal. A diminuição do espaçamento basal também pode estar relacionada à secagem da argila durante o processo de evaporação e adsorção, com a remoção de água interlamelar (BARBOSA et al., 2012).

Para a argila Na-MMT sem incorporação do óleo essencial de tomilho, bem como para o híbrido Na-MMT/OET obtido pelo método de evaporação e adsorção, é possível observar bandas mais largas em comparação com o híbrido Na-MMT/OET obtido pelo método de emulsão. Picos mais largos e de menor intensidade, sugerem maior desorganização das lamelas da argila (MORELLI, FILHO, 2010). Dessa forma, é sugerido que o método de emulsão apresentou maior incorporação entre as lamelas da argila Na-MMT.

Para a argila Org-MMT, Figura 22(B), a argila sem incorporação do óleo essencial de tomilho apresentou espaçamento basal (d001) de 18,45 Å, resultado condizente com o boletim técnico da fornecedora, *Southern Clay Products Inc.*, EUA, que indica espaçamento basal de 18,5 Å.

O híbrido Org-MMT/OET obtido pelo método de emulsão apresentou distanciamento basal de 17,67 Å com pico de amplitude menor do que a argila Org-MMT. O híbrido Org-MMT/OET obtido pelo método de evaporação e adsorção apresentou comportamento semelhante ao híbrido Na-MMT/OET obtido aplicando a mesma metodologia.

A menor amplitude verificada para as amostras modificadas com óleo essencial pode estar associada a um possível aumento do espaçamento basal, com deslocamento do pico para menores ângulos, inferiores a faixa de varredura, não sendo detectado pelo equipamento, que é de bancada e apresenta restrição ao valor inicial ($2\theta = 3$). Giannakas et al. (2017) verificou um deslocamento do pico para valores de 2θ entre dois e três para a maior parte das argilas organomodificadas, quando adicionado óleo essencial. Isso é uma possibilidade, visto que ocorreu um aumento significativo do percentual da parte orgânica incorporada na argila, de acordo

com o TGA, que aumentou de 18% (Org-MMT) para uma faixa entre 42 a 46% (Org-MMT/OET).

Esse fato corrobora os resultados do TGA, em que o maior percentual de óleo essencial e/ou Tween 80 foi incorporado, provavelmente entre as lamelas da argila, devido ao deslocamento do pico para valores de 2 theta inferiores a 3, e o outro percentual poderia estar relacionado com a incorporação na superfície da argila, pela diminuição do espaçamento basal, e pelo processo de perda de massa que ocorreu na faixa entre 100 e 220 °C.

Portanto, o método de evaporação e adsorção promove a incorporação do óleo essencial de tomilho na superfície externa das argilas Na-MMT e Org-MMT. O método de emulsão promove a incorporação do óleo essencial entre as lamelas das argilas Na-MMT e Org-MMT, possivelmente relacionado com a presença de surfactante que promove, juntamente com a etapa de ultrassom, a melhor interação entre o OET e as argilas.

5 CONCLUSÕES

Com este trabalho conclui-se que as duas rotas tecnológicas necessitam aprimoramentos para incorporação efetiva do óleo essencial de tomilho em argila montmorilonita sódica e montmorilonita organofílica.

Os dois métodos apresentaram resultados de incorporação abaixo do esperado. No método de emulsão, o baixo teor de OET incorporado é possivelmente justificado pela disputa de incorporação entre o OET e o Tween 80. Já no método de evaporação e adsorção, o baixo teor de incorporação pode estar associado ao próprio método que não promove a separação das lamelas da argilas, e não favorece a interação entre a argila hidrofílica (Na-MMT) com o OET hidrofóbico, proporcionando a adsorção superficial do OET nas argilas.

Ao longo do desenvolvimento experimental, observou-se a necessidade de incluir a etapa de lavagem para o método de emulsão, uma vez que o híbrido Org-MMT/OET obtido sem a etapa de lavagem não possibilitou a moagem, possivelmente devido a incorporação do Tween 80.

De acordo com os resultados obtidos, no método de emulsão ocorre a disputa entre Tween 80 e OET para a incorporação entre as lamelas da argila. O Tween 80, a fim de promover a interação entre o OE e a argila, acaba ocupando os espaços interlamelares e interagindo com o OET (OLIVEIRA et al., 2021). Dessa forma, a comparação das duas rotas tecnológicas foi prejudicada pela falta da amostra representando o branco do método de emulsão, que seria executada sem o OET, a fim de verificar a incorporação do Tween 80 nas argilas Na-MMT e Org-MMT.

A melhor rota tecnológica para incorporação do óleo essencial de tomilho é o método de evaporação e adsorção que promove a adsorção do OET na superfície externa das argilas Na-MMT e Org-MMT. O híbrido Org-MMT/OET obtido pela método de evaporação e adsorção apresentou a maior incorporação do óleo essencial de tomilho ~14,50%, juntamente com água.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos, são propostas algumas sugestões de trabalhos futuros:

- Aplicação do método de emulsão com diferentes concentrações de Tween 80, bem como na ausência do surfactante, possibilitando avaliar se a aplicação do Tween 80 é vantajosa para a incorporação do OE;
- Realização de análise de TGA e FTIR das amostras do óleo essencial e do Tween 80.
- Realização do branco no método de emulsão, possibilitando avaliar o teor incorporado de Tween 80 a fim de permitir quantificar o teor de OE incorporado através do método;
- Padronização da secagem das argilas antes da aplicação do método e antes da realização das análises;
- Realização de análises de DRX em equipamento que permite a visualização de valores de 2 theta inferiores a 3, possibilitando confirmar a possibilidade de aumento do espaçamento basal de algumas amostras estudadas.
- Confeção de compósitos contendo as argilas incorporadas com óleos essenciais, e realização de análises antimicrobianas, de modo a comparar a eficiência dos métodos estudados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMASI, H., JAHANBAKHS, M. O., SALEH, A. A review on techniques utilized for design of controlled release food active packaging. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 1–21, junho, 2020.

ALMEIDA, J. C., ALMEIDA, P. P., GHERARDI, S. R. M. Potencial antimicrobiano de óleos essenciais: uma revisão de literatura de 2005 a 2018. **NutriTime**, 17, N° 01, 8623-8633, jan/fev, 2020.

AMORIM, C. L. G. **Estudo do efeito das interações água-argila no inchamento de argilominerais através da difração de raios X**. Tese – Departamento de Engenharia Nuclear, UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.

ARNDT, A., SANDRIN, B. M., BALDER, P. S., TAVARES, M. I. B., MEIER, M. M., PEZZIN, A. P. T. Avaliação das propriedades físico-químicas de nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade de montmorilonita organofílica obtidos por extrusão. **Matéria**, 22, 2017.

BARBOSA, R., ARAÚJO, E. M., OLIVEIRA, A. D., MELO, T. J. A. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. **Cerâmica**, 52, 264-268, 2006.

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.

BARUEL, A. F., DUTRA, R. C. L., BALDAN, M. R., LOPES, C. M. A., CASSU, S. N. Organofilização e silanização de argila bentonita. **Química Nova**, 41, nº 2, 134-139, 2018.

BERGAYA, F., LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. **Applies Clay Science**, 19, 1-3, 2001.

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, nº 3, 251-162, 2018.

- BUMBUDSANPHAROKE, N., KO, S. Nanoclays in Food and Beverage Packaging. **Journal of Nanomaterials**, 2019, 1–13, 2019.
- CALDERON, J. U., LENNOX, B., KAMAL, M. R. Thermally stable phosphonium-montmorillonite organoclays. **Applied Clay Science**, 40, 90-98, 2008.
- CAMANI, P. H., TORIN, R. F., SOUZA, C. W., ZANATA, L., ROSA, D. Antimicrobial films containing hybrid systems aiming at packaging application. *Polymer International*, V. 70, n° 5, 628-635, 2020.
- CHRISTIDIS, G. E. Industrial Clays. **EMU Notes in Mineralogy**, Vol. 9, 341-414, 2011.
- COELHO, A. C. V., SANTOS, P. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, volume 30, n° 1, 146-152, 2007.
- CHAIRMAN, S. W. B. Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals. **American Mineralogist**, volume 65, 1-7, 1980.
- COELHO, A. C. V., SANTOS, P. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, volume 30, n° 5, 1282-1294, 2007.
- DAMACENA, L. H. C., ROSA, G. A. D., MAIA, A., ROSA, D. S., TORIN, R. F. S. Estudo da interação e migração dos óleos carvacrol e eugenol incorporados no nanocompósito (PEBD/Nanoargila). **Anais eletrônicos**. In: XII Workshopp de pós-graduação e pesquisa do centro Paula Souza. São Paulo/SP, 2017.
- DANA, K., SARKAR, M. Organophilic nature of nanoclay. **Clay Nanoparticles**, 117-138, 2020.
- FALCONE, P.M.; MASTROMATTEO, M.; DEL NOBILE, M.A.; CORBO, M.R.; SINIGAGLIA, M. Evaluating in vitro antimicrobial activity of thymol toward hygieneindicating and pathogenic bacteria. **Journal of Food Protection**, v. 70, n° 2, 425-431, 2007.
- DIMA, C., DIMA, S. Essential oils in foods: extraction, stabilization, and toxicity. **Food Science**, 5, 29-25, 2015.
- 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.

GRASSI, L. I., BITTENCOURT, V. R., DALLA NORA, F. M. Embalagens ativas como novas abordagens sustentáveis e ambientalmente corretas: uma revisão da literatura. In: 9º Fórum Internacional Ecoinovar, 9ª edição, Santa Maria/RS. **Anais eletrônicos**. Universidade Federal de Santa Maria: 2020.

HASSOUN, A., ÇOBAN E. Ö. Essential oils for antimicrobial and antioxidant applications in fish and other seafood products. **Trends in Food Science & Technology**, 68, 26–36, Julho, 2017.

HE, H.; DUCHET, J.; GALY, J.; GERARD, J. Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, p. 171-176, 2005.

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.

KERWIN, B. A. Polysorbates 20 and 80 Used in the Formulation of Protein Biotherapeutics: Structure and Degradation Pathways. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 97, n° 8, 2924-2935, Agosto, 2008.

KLEIN, C., DUTROW, B. **Descrições sistemáticas dos silicatos formadores de rochas**. Manual de ciências dos minerais. Editora Bookman, 551-553, 2012.

KUMARARAJA P., MANJIAIAH K. M., DATTA S. C., SARKAR B. Remediation of metal contaminated soil by aluminium pillared bentonite: Synthesis, characterization, equilibrium study and plant growth experimente. **Applied Clay Science**, 137, 115-122, 2017.

- LI, H., ZHANG, A., HU, Y., SUI, L., QIAN, D., CHEN, M. Large-scale synthesis and self-organization of silver nanoparticles with Tween 80 as a reductant and stabilizer. **Nanoscale Research Letters**, 7:612, 2012.
- LOBO-SÁNCHEZ, M., NÁJERA-MELÉNDEZ, G., LUNA, G., SEGURA-PÉREZ, V., RIVERA, J. A., FETTER, G. ZnAl layered double hydroxides impregnated with eucalyptus oil as efficient hybrid materials against multi-resistant bacteria. **Applied Clay Science**, 153, 61–69, 2018.
- LUZ, A. B., OLIVEIRA, C. H. Bentonita. In: Rochas e Minerais Industriais, 213-230, Editores: Adão Benvindo da Luz, Cristiano Honório de Oliveira, CETEM/2005.
- MANDAL, S., DEBMANDAL, M. Thyme (*Thymus vulgaris* L.) Oils. **Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety**, 825-834, 2016.
- MANZOTTI, F., SANTOS, O. A. A. Evaluation of removal and adsorption of different herbicides on commercial organophilic clay. **Chemical Engineering Communications**, 206 (11), 1515-1532, 2019.
- MERLIN, E., CRUZ, W. C. C. Teste da atividade antimicrobiana do óleo essencial do tomilho (*Thymus vulgaris*). **Revista Multidisciplinar De Educação E Meio Ambiente**, v. 2, nº 1, 1-8, 2020.
- MORELLI, F. C., FILHO, A. R. Nanocompósitos de Polipropileno e Argila Organofílica: Diafração de Raio X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Permeação ao Vapor D'água. **Polímeros**, vol. 20, Nº 2, p. 121-125, 2010.
- MORSY, N. F. S. Production of thymol rich extracts from ajwain (*Carum copticum* L.) and thyme (*Thymus vulgaris* L.) using supercritical CO₂. **Industrial Crops & Products**, 145, 2020.
- NAKHLI, A., MBOUGA, M. G. N., BERGAOUI, M., KHALFAOUI, M., CRETIN, M., HUGUET, P. Non-linear analysis in estimating model parameters for thymol adsorption onto hydroxyiron-clays. **Journal of Molecular Liquids**, 244, 201–210, 2017.
- NEUMANN, M. G., GESSNER, F., CIONE, A. P. P., SARTORI, R. A., CAVALHEIRO, C. S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, 23, 818-824, março, 2000.

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: 16° Conferência Brasileira de Polímeros (CBPOL), Ouro Preto/MG, Outubro, 2021.

PAIVA, L. B., MORALES, A. R., DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnica de caracterização. **Cerâmica**, 54, 213-226, 2008.

PEREIRA, K. R. O. **Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectita proveniente do Estado da Paraíba**. 2003. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003.

PEREIRA, K. R. O., RODRIGUES, M. G. F., VALENZUELA DIAZ, F. R. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos. **Materiais e Processos**, volume 2, 01-08, 2007.

PINTO, L., BONIFACIO, M. A., GIGLIO, E., SANTOVITO, E., COMETA, S., BEVILACQUA, A., BARUZZI, F. Biopolymer hybrid materials: development, characterization, and food packaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**. 28, 100676, 2021.

PROENÇA, L. B. **Desenvolvimento e caracterização de bionanocompósitos de poli(ácido) láctico e argila montmorilonita incorporados com óleo essencial de melaleuca**. 2020. Dissertação – Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, 2020.

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.

REN, W., TIAN, G., JIAN, S., GU, Z., ZHOU, L., YAN, L., JIN, S., YIN, W., ZHAO, Y. Tween coated NAYF₄:Yb,ER/NaYF₄ core/shell upconversion nanoparticles for bioimaging and drug delivery. **The Royal Society of Chemistry**, 2012.

RIBEIRO-SANTOS, R., ANDRADE, M., SANCHES-SILVA, A., MELO, N. R. Essential oils for food application: natural substances with established biological activities. **Food and Bioprocess Technology**, v. 11, n° 1, 43-71, 2018.

ROCHA, R. P., MELO, E. C., BON, J. **Influência do processo de sacagem sobre a qualidade do óleo essencial de tomilho**. In: IV Simpósio Iberoamericano de Plantas Medicinais, Ponto Grossa/PR, 2012.

ROCHA, B. C. A. **Extração e caracterização do óleo essencial de tomilho (*Thymus Vulgaris*)**. Dissertação – Departamento de engenharia química, UFRRJ, Serotopédica/RJ, 2013.

ROMANZINI, D. **Efeito da silanização e organomodificação de argilas montmorilonita (MMT) nas propriedades de nanocompósitos MMT/poliéster e MMT/poliéster/fibra de vidro**. Tese – Departamento de Ciência dos Materiais. UFRS, Porto Alegre, 2014.

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.

SANTURIO, J. M., SANTURIO, D. F., POZZATTI, P., MORAES, C., FRANCHIN, P. R., ALVEZ, S. H. Atividade antimicrobiana dos óleos essenciais de orégano, tomilho e canela frente a soroaves de Salmonella entérica de origem avícola. **Ciência Rural**, v. 37, n° 3, 803-808, maio/junho, 2007.

SHARMA, S., BARKAUSKAITE, S., JAISWAL, A. K., JAISWAL, S. Essential oils as additives in active food packaging. **Food Chemistry**, 343, 1-47, 2020.

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, n° 2, 48-58, 2010.

SHEN, W.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P.; FROST, R. L. Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 313, p. 268-273, 2007.

SOUZA, A. G., SANTOS, N. M. A., TORIN, R. F. S., ROSA, D. S. Synergic antimicrobial properties of Carvacrol essential oil and montmorillonite in biodegradable

starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, 164, 1737-1747, 2020.

STEVANOVIĆ, Z. D., NEUMÜLLER, J. B., LIJAKOVIĆ, I. P., RAJ, J., VASILJEVIĆ, M. Essential oils as feed additives – Future Perspective. **Molecules**, v. 23, n° 7, 2-20, 2018.

SUIN, S., SHRIVASTAVA, N. K., MAITI, S., KHATUA, B. B. Phosphonium modified organoclay as potential nanofiller for the development of exfoliated and optically transparente polycarbonate/clay nanocomposites: Preparation and characterizations. **European Polymer Journal**, 49, 49-60, 2013.

TEIXEIRA-NETO, E., TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n° 3, 809-817, 2009.

TENCI, M., ROSSI, S., AGUZZI, C., CARAZO, E., SANDRI, G., BONFERONI, M. C., GRISOLI, P., VISERAS, C., CAMELLA, C. M., FERRARI, F. Carvacrol/clay hybrids loaded into in situ gelling films. **International Journal of Pharmaceutics**. 531 (2), 767-688, 2017.

TRIGUEIRO, P. A. **Montmorilonita como suporte para remoção de proteínas no processo de clarificação/estabilização dos vinhos e para obtenção de pigmentos híbridos**. Tese – Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, 2018.

TSAGKALIAS, I. S., LOUKIDI, A., CHATZIMICHAILIDOU, S., SALMAS, C. E., GIANNAKAS, A. E., ACHILIAS. Effect of Na- and Organo-Modified Montmorillonite/Essential Oil Nanohybrids on the Kinetics of the In Situ Radical Polymerization of Styrene. **Nanomaterials**, 11, 474, 2021.

VALDERRAMA, A. C. S., ROJAS, G. C. Traceability of Active Compounds of Essential Oils in Antimicrobial Food Packaging Using a Chemometric Method by ATR-FTIR. **American Journal of Analytical Chemistry**, 8, 726-741, 2017.