

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS BLUMENAU  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

VINÍCIUS PERES CELESTINO

**ADIÇÃO DE AGENTES ANTIMICROBIANOS EM FILMES POLIMÉRICOS A BASE  
DE BLENDAS DE POLIETILENO PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS  
FLEXÍVEIS PARA ALIMENTOS**

Blumenau

2021

VINÍCIUS PERES CELESTINO

**ADIÇÃO DE AGENTES ANTIMICROBIANOS EM FILMES POLIMÉRICOS A BASE  
DE BLENDAS DE POLIETILENO PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS  
FLEXÍVEIS PARA ALIMENTOS**

Trabalho apresentado como requisito para obtenção do título de bacharel no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Campus de Blumenau da Universidade Federal de Santa Catarina.

Orientadora: Profa. Dra. Claudia Merlini  
Coorientadora: Profa. Dra. Marília Miotto

Blumenau

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Celestino, Vinicius Peres  
ADIÇÃO DE AGENTES ANTIMICROBIANOS EM FILMES POLIMÉRICOS  
A BASE DE BLENDAS DE POLIETILENO PARA APLICAÇÃO EM  
EMBALAGENS FLEXÍVEIS PARA ALIMENTOS / Vinicius Peres  
Celestino ; orientador, Claudia Merlini , coorientador,  
Marília Miotto , 2021.  
90 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -  
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau,  
Graduação em Engenharia de Materiais, Blumenau, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Agente Antimicrobiano.  
3. Embalagem Flexível. 4. Polietileno. 5. Nanopartículas  
Metálicas. I. , Claudia Merlini. II. , Marília Miotto.  
III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em  
Engenharia de Materiais. IV. Título.

VINÍCIUS PERES CELESTINO

**ADIÇÃO DE AGENTES ANTIMICROBIANOS EM FILMES POLIMÉRICOS A BASE  
DE BLENDAS DE POLIETILENO PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS  
FLEXÍVEIS PARA ALIMENTOS**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau.

Blumenau, 06 de maio de 2021.

---

Vinícius Peres Celestino  
Acadêmico

**Banca Examinadora:**

---

Profa. Dra. Claudia Merlini  
Orientadora/Presidente

---

Profa. Dra. Andrea Cristiane Krause Bierhalz  
Avaliadora  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Profa. Dra. Larissa Nardini Carli  
Avaliadora  
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho a minha família e amigos.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus pela saúde e por todas as conquistas em minha vida.

Aos meus pais Eunice e Ezio, pela base, princípios e por me apoiarem durante a minha trajetória na universidade. A minha irmã Raissa e minhas sobrinhas Rafaela e Rebeca, pelos momentos de descontração. À toda minha família.

À minha orientadora, Profa. Dra. Claudia Merlini, pelos conselhos, orientação, apoio e tempo dedicado durante a realização desta pesquisa.

Ao Gerente Comercial Douglas Daniel da empresa S<sup>3</sup> Nano, pelo apoio dado durante o desenvolvimento técnico e experimental, que disponibilizou os materiais para teste.

Às empresas Serviplas Industria de Plásticos Eireli e Poli Industria de Plásticos Eireli, pela disponibilidade de produzirem os filmes em escala industrial. Aos meus amigos Gabriel Braga e Francielen Pujol por me auxiliarem e apoiarem na produção dos filmes.

À empresa All4labels Brasil, pela possibilidade de realização dos experimentos.

Ao Laboratório de Materiais (LabMat) da UFSC – Florianópolis, pela possibilidade de realizar os experimentos. À Fabiana Palheta pela dedicação prestada.

Ao Laboratório de Análises (LABCAL) do Departamento de Ciências e Tecnologia de Alimentos (CAL) da UFSC – Florianópolis, pela realização de experimentos. Em especial à minha coorientadora, Profa. Dra. Marília Miotto pelo apoio e dedicação prestada.

Ao Laboratório de Ensaio Térmicos e Espectroscopia (LTE) da UFSC – Blumenau, pela realização do experimento de FTIR.

Agradeço a todos os professores que se dedicaram na transmissão do conhecimento e que me acompanharam nessa jornada. Agradeço aos meus colegas de graduação pelo companheirismo e apoio.

À todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Avanços na área da nanotecnologia têm permitido o desenvolvimento de materiais que podem desempenhar diversas funções tecnológicas. Dentre esses materiais, os polímeros têm se destacado para aplicação na área de embalagens flexíveis para alimentos, possibilitando o desenvolvimento de embalagens ativas. Essas embalagens, especialmente filmes antimicrobianos vêm sendo estudados e avaliados como método para auxiliar a conservação de alimentos, principalmente para aumentar a vida de prateleira e reduzir os níveis de conservantes adicionados diretamente ao alimento. O presente trabalho propõe o desenvolvimento de filmes a partir de blenda de polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD) tratados superficialmente por descarga corona, produzidos por extrusão industrial, adicionando-se dois agentes antimicrobianos (Colorbac® e Microbac®) com concentração de 2% (mm), o primeiro à base de nanopartículas de prata e o segundo à base de nanopartículas de óxido de zinco. Os filmes extrudados foram avaliados quanto as propriedades físicas, mecânicas (tração) e óticas, bem como caracterizados por espectroscopia no infravermelho (FTIR). Adicionalmente, foram avaliados o coeficiente de fricção (COF) e a tensão superficial dos filmes. Por fim, a avaliação da atividade antimicrobiana de cada filme frente ao microrganismo patogênico *Staphylococcus aureus*. Amostras de pães de forma foram acondicionados em embalagens confeccionadas com os filmes com e sem adição de agente antimicrobiano, para avaliação qualitativa em relação ao crescimento microbiano na superfície dos pães por 10 dias. Os resultados mostraram que os filmes com agente antimicrobiano apresentaram um aumento em torno de 35% na tensão máxima sob tração, além de uma maior rigidez em relação ao filme controle. Para todas as composições, o COF estático apresentou valores mais elevados quando comparados ao COF dinâmico, e em relação a face sem tratamento superficial (FST) e face com tratamento superficial (FCT), o COF (estático e dinâmico) na FCT apresentou valores mais elevados para todas as composições, indicando um aumento na rugosidade superficial dos filmes. Após 90 dias da extrusão dos filmes, houve decaimento da tensão superficial. Os espectros de FTIR apresentaram picos característicos de polietileno e bandas características de grupos hidroxilas e compostos carbonílicos, produtos da degradação superficial ocasionados pela descarga corona. A análise microbiológica indicou uma redução logarítmica de 1,3 log para o filme com nanopartículas de prata e 1,2 log para o filme com nanopartículas de óxido de zinco após 4 horas de contato, indicando reduções da população microbiana nesse período, porém testes com mais amostras e maior tempo de incubação são necessários para confirmar a efetividade antimicrobiana dos filmes.

**Palavras-chave:** Embalagem. Polietileno. Agente antimicrobiano. Nanopartículas metálicas

## ABSTRACT

Advances in nanotechnology area have enabled the development of materials that can perform a variety of technological functions. Among these materials, polymers have stood out for application in the area of flexible packaging for food, enabling the development of active packaging. These packages, especially antimicrobial films, have been studied and evaluated as a method to help preserve foods, mainly to increase the shelf life and reduce the levels of preservatives added directly to the food. The present work proposes the development of films from blends of low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE) superficially treated by corona discharge, produced by industrial extrusion, adding two antimicrobial agents (Colorbac® and Microbac®) at a concentration of 2% (mm), the first based on silver nanoparticles and the second based on zinc oxide nanoparticles. The extruded films were evaluated for physical, mechanical (tensile) and optical properties, as well as characterized by infrared spectroscopy (FTIR). Additionally, the coefficient of friction (COF) and surface tension of the films were evaluated. Finally, the antimicrobial activity of each film against the pathogenic microorganism *Staphylococcus aureus* was evaluated. Samples of bread loaves were packed in packages made with the films with and without the addition of antimicrobial agent, for qualitative evaluation in relation to microbial growth on the surface of the bread loaves for 10 days. The results showed that the films with antimicrobial agent showed an increase of about 35% in the maximum tensile strength, and a higher stiffness compared to the control film. For all compositions, the static COF presented higher values when compared to the dynamic COF, and in relation to the face without surface treatment (FST) and face with surface treatment (FCT), the COF (static and dynamic) on the FCT presented higher values for all compositions, indicating an increase in the surface roughness of the films. After 90 days of film extrusion, there was a decrease in surface tension. The FTIR spectra showed characteristic peaks of polyethylene and bands characteristic of hydroxyl groups and carbonyl compounds, products of surface degradation caused by corona discharge. Microbiological analysis indicated a log reduction of 1.3 log for the film with silver nanoparticles and 1.2 log for the film with zinc oxide nanoparticles after 4 hours of contact, indicating significant reductions of the microbial population in this period, but tests with more samples and longer incubation time are needed to confirm the antimicrobial effectiveness of the films.

**Keywords:** Packaging. Polyethylene. Antimicrobial agent. Metallic nanoparticles.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sistemas de embalagens ativas .....	21
Figura 2 - Sistemas de embalagem antimicrobiana: (a) Embalagem que libera agente antimicrobiano para o alimento; (b) embalagem que libera o agente antimicrobiano no espaço vazio; (c) polímeros ou agentes antimicrobianos não migratórios. ....	24
Figura 3 - Número de publicações nos últimos 10 anos de nanopartículas metálicas em embalagens. As palavras-chave usadas foram a combinação de “prata, zinco ou titânio” e “embalagem” e “nanopartículas” .....	27
Figura 4 - Diagrama indicando as possíveis formas de interação da nanopartícula de prata com a célula de uma bactéria. ....	29
Figura 5 - Reação de polimerização do polietileno.....	34
Figura 6 - Estrutura molecular: (A) PEBD; (B) PELBD; (C) PEAD. ....	36
Figura 7 - Componentes de uma extrusora.....	39
Figura 8 - Ilustração do processo de extrusão tubular para o a) PE; b) PP. ....	40
Figura 9 - Ilustração do processo de descarga corona. ....	42
Figura 10 - Processo de polarização da superfície polimérica. ....	43
Figura 11 - Ilustração de uma gota de tinta em uma superfície tratada e não tratada. ....	43
Figura 12 - Fluxograma dos procedimentos experimentos dos filmes produzidos. ....	45
Figura 13 - Agentes antimicrobianos utilizados para fabricação dos filmes. ....	46
Figura 14 - Embalagens para acondicionamento de pães. ....	50
Figura 15 - Curva Força versus Deslocamento gerada na determinação do COF. ....	52
Figura 16 - Canetas utilizadas para determinação da energia superficial dos filmes. ....	54
Figura 17 - Representação esquemática da adaptação a norma JIS Z 2801. ....	57
Figura 18 - Fotografia do acondicionamento de pão de forma na embalagem selada. ....	58
Figura 19 - Força versus deslocamento para as composições F-C, F-Ag e F-ZnO com a FST e FCT.....	63
Figura 20 - Tensão superficial dos filmes com e sem adição de agente antimicrobiano. ....	65
Figura 21 - Avaliação da tensão superficial com líquidos tenso-ativos para F-C, F-Ag e F-ZnO a) logo após a extrusão e b) após 90 dias da extrusão.....	67

Figura 22 - Fotografia dos filmes com composições a) F-C, b) F-Ag e c) F-ZnO.....	70
Figura 23 - Espectro de FTIR para os filmes com e sem agente antimicrobiano.....	71
Figura 24 - Gráfico representativo de tensão <i>versus</i> deformação dos filmes com e sem agente antimicrobiano.....	72
Figura 25 - Aspecto das fatias de pães acondicionados nas embalagens no 1°, 5° e 10° dia para todas as composições.....	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sistemas de embalagem antimicrobiana contendo nanopartículas como agentes antimicrobianos.....	26
Tabela 2 - Características de cada agente antimicrobiano utilizado. ....	47
Tabela 3 - Propriedades do PEBD e PELBD.....	48
Tabela 4 - Formulações utilizadas para produção dos filmes.....	49
Tabela 5 - Concentrações das soluções de formamida e etileno glicol monoetil éter para diferentes tensões superficiais. ....	53
Tabela 6 - Espessura e largura dos filmes com e sem adição de agente antimicrobiano. ....	60
Tabela 7 - Gramatura média dos filmes com e sem adição de agente antimicrobiano. ....	61
Tabela 8 – Valores de COF para a FST e FCT de todas as composições.....	62
Tabela 9 - Valores médios de L*, a*, b* e opacidade dos filmes com e sem adição de agente antimicrobiano. ....	68
Tabela 10 - Valores médios das propriedades mecânicas sob ensaio de tração dos filmes das composições F-C, F-Ag e F-ZnO. ....	72
Tabela 11 - Resultados da análise microbiológica frente ao crescimento de <i>S. aureus</i> nos filmes de todas as composições. ....	74

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ag	Prata
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATP	Adenosina trifosfato
Au	Ouro
BOPP	Polipropileno biorientado
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
COF	Coefficiente de fricção
Cu	Cobre
EVOH	Copolímero de etileno e álcool vinílico
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
IC	Intervalo de confiança
LabMat	Laboratório de Materiais
LTE	Laboratório de Ensaio Térmicos e Espectroscopia
NPs	Nanopartículas
NPs-Ag	Nanopartículas de prata
NPs-ZnO	Nanopartículas de óxido de zinco
O <sub>2</sub>	Oxigênio
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PELBD	Polietileno linear de baixa densidade
PP	Polipropileno
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PEUAPM	Polietileno de ultra alto peso molecular
PEUBD	Polietileno de ultra baixa densidade
ROS	Espécies reativas de oxigênio
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
ZnO	Óxido de zinco

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
1.1. OBJETIVOS .....	18
1.1.1. <b>Objetivo geral .....</b>	<b>18</b>
1.1.2. <b>Objetivos específicos.....</b>	<b>18</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>19</b>
2.1. EMBALAGENS PLÁSTICAS FLEXÍVEIS PARA ALIMENTOS.....	19
2.2. EMBALAGENS ATIVAS.....	20
2.2.1. <b>Embalagens ativas com propriedades antimicrobianas.....</b>	<b>23</b>
2.3. AGENTES ANTIMICROBIANOS.....	25
2.3.1. <b>Compostos antimicrobianos a base de prata .....</b>	<b>28</b>
2.3.2. <b>Compostos antimicrobianos a base de óxido de zinco .....</b>	<b>31</b>
2.4. FILMES FLEXÍVEIS PARA FABRICAÇÃO DE EMBALAGENS.....	33
2.4.1. <b>Embalagens plásticas flexíveis produzidas a partir do PE.....</b>	<b>34</b>
2.4.2. <b>Aditivação de polímeros utilizados na fabricação de embalagens..</b>	<b>37</b>
2.4.3. <b>Extrusão de filmes tubulares .....</b>	<b>39</b>
2.4.4. <b>Tratamento superficial por descarga corona.....</b>	<b>41</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>45</b>
3.1. MATERIAIS .....	46
3.1.1. <b>Agentes antimicrobianos.....</b>	<b>46</b>
3.1.2. <b>Materiais poliméricos.....</b>	<b>47</b>
3.2. MÉTODOS .....	48
3.2.1. <b>Fabricação dos filmes por extrusão .....</b>	<b>48</b>
3.2.2. <b>Tratamento por descarga corona.....</b>	<b>49</b>
3.2.3. <b>Confecção das embalagens .....</b>	<b>49</b>
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	50
3.3.1. <b>Determinação da espessura, largura e gramatura dos filmes.....</b>	<b>50</b>

<b>3.3.2. Coeficiente de fricção (COF) .....</b>	<b>51</b>
<b>3.3.3. Avaliação da tensão superficial dos filmes .....</b>	<b>53</b>
<b>3.3.4. Determinação das propriedades óticas dos filmes .....</b>	<b>54</b>
<b>3.3.5. Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</b>	<b>55</b>
<b>3.3.6. Determinação das propriedades mecânicas: resistência a tração ..</b>	<b>55</b>
<b>3.4. ANÁLISE MICROBIOLÓGICA.....</b>	<b>56</b>
<b>3.5. ACONDICIONAMENTO DE PÃES NOS FILMES PRODUZIDOS .....</b>	<b>58</b>
<b>3.6. ANÁLISES ESTATÍSTICAS .....</b>	<b>59</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>60</b>
<b>4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....</b>	<b>60</b>
<b>4.1.1. Espessura, largura e gramatura.....</b>	<b>60</b>
<b>4.1.2. Coeficiente de fricção (COF) .....</b>	<b>61</b>
<b>4.1.3. Avaliação da tensão superficial dos filmes .....</b>	<b>65</b>
<b>4.1.4. Opacidade e colorimetria.....</b>	<b>68</b>
<b>4.1.5. Caracterização por espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier .....</b>	<b>70</b>
<b>4.1.6. Propriedades mecânicas .....</b>	<b>71</b>
<b>4.1.7. Avaliação da ação antimicrobiana .....</b>	<b>73</b>
<b>4.1.8. Avaliação do acondicionamento de pães nos filmes.....</b>	<b>75</b>
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>79</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>81</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>82</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Um dos segmentos que mais cresceu na indústria de embalagens é o de embalagens flexíveis, em particular, embalagens plásticas flexíveis. Estas embalagens estão presentes no cotidiano de todas as pessoas, possuindo inúmeras formas, cores e funções que justificam sua aplicação. As embalagens flexíveis são destinadas a proteger os produtos, devem possuir características que permitam a fácil manipulação, adequando-se à forma, tamanho e peso dos produtos, além de apresentarem informações e instruções do uso apropriado dos artefatos embalados (INSTITUTO DE EMBALAGENS, 2017; SARANTOPOULOS et al., 2017).

As embalagens flexíveis são imprescindíveis para a conservação alimentar, onde atuam para retardar a deterioração do alimento, estendendo seu tempo de prateleira e mantendo a qualidade e segurança dos alimentos. Este processo se dá pelo impedimento do contato com fatores ou condições desfavoráveis, tais como microrganismos, contaminantes químicos, oxigênio, luz, etc. Assim, os materiais de embalagem fornecem proteção física e criam condições físico-químicas adequadas para os produtos que são essenciais para a obtenção de uma vida útil satisfatória (JORGE, 2013; HOTCHKISS, 1997).

Diante disso, as embalagens ativas com propriedades antimicrobianas são sistemas de embalagens que atuam para inibir o crescimento microbiano nos alimentos, mantendo a qualidade, frescor e segurança (HAN, 2013). Na indústria alimentícia, normalmente os aditivos antimicrobianos são adicionados diretamente nos alimentos, no entanto, essa via nem sempre se mostra eficaz, uma vez que a capacidade de proteção do agente antimicrobiano é neutralizado em reações e/ou interações do complexo sistema alimentar. Além disso, o composto antimicrobiano não atua somente na superfície do alimento, onde ocorrem as reações de deterioração mais intensivamente (FERREIRA, 2012; FREITAS et. al., 2000). Com isso, o desenvolvimento de embalagens contendo agente antimicrobiano é uma alternativa de ultrapassar estas limitações, pois além de possuírem flexibilidade física, permitem o contato direto com o alimento embalado, sendo eficaz para conservação do produto e diminuição da quantidade de substâncias adicionadas ao alimento para conferir tal propriedade.

Esses agentes antimicrobianos são compostos naturais, sintéticos orgânicos ou inorgânicos, sendo estes últimos com efeito antimicrobiano mais duradouro, pois utilizam íons metálicos, como prata, zinco e cobre e geralmente não ocorre migração de componente ativo para a superfície do produto, como no caso dos compostos orgânicos (RABELLO et al., 2007; SANTOS, 2013). Diante disso, a nanotecnologia tem grande importância para tal aplicação e apresentam um ótimo desempenho em suas atividades antimicrobianas, devido a sua elevada área de superfície das nanopartículas (CERQUEIRA et al., 2018; YILDIRIM et al., 2018). Dentre as nanopartículas metálicas, as nanopartículas de prata e óxido de zinco, apresentam ação antimicrobiana (YILDIRIM et al., 2018), sendo as mais utilizadas em materiais poliméricos. Fronza (2009) desenvolveu filmes monocamadas de PEBD com adição de agente antimicrobiano comercial a base de nanopartículas de prata com três concentrações distintas, sendo elas, 0,1, 0,5 e 1,0% (m/m). As embalagens com as três concentrações de antimicrobiano estudadas pelo autor mostraram-se eficientes na inibição do crescimento in-vitro de *Staphylococcus aureus*, porém, apenas o filme com maior concentração de prata (1%) apresentou inibição de *Salmonella spp.*

O polietileno é um material polimérico amplamente utilizado na indústria de alimentos, sendo utilizado em embalagens de produtos lácteos, cárneos, polpa de frutas, produtos de panificação e produtos alimentícios secos, devido às suas excelentes propriedades mecânicas, ao baixo custo, às propriedades de barreira e por não serem tóxicas (SARANTOPOULOS et al., 2017; BARÃO, 2011). Para essa aplicação, industrialmente são realizadas blendas, misturas físicas de materiais poliméricos, para aliar as boas propriedades mecânicas do PELBD às boas características de processamento e melhor transparência do PEBD. Deste modo, a incorporação de substâncias antimicrobianas favorece ainda mais estas embalagens, prolongando o período de vida útil e reduzindo significativamente o potencial de recontaminação dos produtos (HOTCHKISS, 1997).

Industrialmente, para fabricação dessas embalagens é comum a utilização de materiais poliméricos via processo de extrusão plana ou tubular. Para aplicação desses filmes em embalagens plásticas flexíveis o processo de extrusão tubular é amplamente utilizado onde há necessidade de alta resistência mecânica e alto percentual de alongamento (PIVA, 2014). Durante o processo de extrusão, há necessidade de aplicação de um tratamento para aumentar a energia superficial de alguns materiais poliméricos, visto que, materiais como o polietileno e polipropileno

apresentam baixa tensão superficial (SCARPETA, 2007). Com isso, é aplicado tratamento por descarga corona na superfície do filme para promover uma melhor ancoragem de tinta nos processos subsequentes de fabricação de embalagens, na qual, essas embalagens são destinadas a vários segmentos, incluindo embalagens para alimentos.

Nesse contexto, apresenta-se neste documento, uma proposta inicial de desenvolvimento de filmes poliméricos a partir da blenda de polietileno linear de baixa densidade e polietileno de baixa densidade fabricados via extrusão industrial com adição de dois agentes antimicrobianos comerciais, nanopartículas de prata e óxido de zinco. Os filmes produzidos possuem tratamento superficial por descarga corona para melhor adesão de tintas e adesivos nos processos de fabricação de embalagens. Realizou-se análise das propriedades físicas, mecânicas, superficiais e microbiológicas para aplicação desses filmes em embalagens flexíveis para alimentos.

## 1.1. OBJETIVOS

### 1.1.1. Objetivo geral

Desenvolver filmes monocamadas de PELBD e PEBD tratados superficialmente por descarga corona contendo agentes antimicrobianos à base de nanopartículas de prata (Colorbac®) e óxido de zinco (Microbac®) via processo de extrusão industrial para aplicação em embalagens flexíveis para alimentos.

### 1.1.2. Objetivos específicos

- a) Avaliar a eficiência da fabricação de filmes monocamadas de PELBD e PEBD via processo de extrusão em escala industrial, através da análise de espessura, largura e gramatura;
- b) Determinar as propriedades superficiais através da avaliação da tensão superficial e do coeficiente de fricção;
- c) Avaliar as alterações de propriedades físicas, mecânicas e óticas dos filmes monocamadas com adição dos agentes antimicrobianos, e avaliar as condições para aplicação em embalagens flexíveis para alimentos;
- d) Avaliar a atividade antimicrobiana de filmes de PELBD e PEBD aditivados com diferentes agentes antimicrobianos, nanopartículas de prata e óxido de zinco;
- e) Avaliar qualitativamente o crescimento microbiológico de fungos na superfície de pães de forma embalados nos filmes com e sem adição de agente antimicrobiano.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. EMBALAGENS PLÁSTICAS FLEXÍVEIS PARA ALIMENTOS

A crescente demanda global vem impulsionando a expansão do mercado de embalagens. Essa expansão, no entanto, não é uniforme. Países emergentes vêm criando novas oportunidades para fornecedores e convertedores de materiais. Em contrapartida, países mais desenvolvidos vêm passando por grandes mudanças demográficas e de negócios, transformando assim, as cadeias de valor no segmento de embalagens (INSTITUTO DE EMBALAGENS, 2017).

Com o avanço da tecnologia e desenvolvimento de materiais avançados para aplicação em embalagens, devem ser criadas novas oportunidades para suprir a crescente demanda de embalagens na indústria de alimentos. O apelo visual do alimento embalado e a conveniência para uso devem aumentar as perspectivas dos consumidores no mercado ao longo dos anos. O mercado global de embalagens de alimentos deve expandir a uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 3,7% durante o período de 2020 a 2027 (RESEARCH AND MARKETS, 2021; INSTITUTO DE EMBALAGENS, 2017).

O segmento de embalagens flexíveis é um dos que crescem mais rapidamente, sendo que a indústria de alimentos responde pela maior demanda do setor. As embalagens flexíveis para alimentos devem combinar as melhores propriedades dos polímeros para fornecer uma ampla gama de propriedades protetoras (propriedades de barreira), ao mesmo tempo em que emprega um mínimo de material (menor espessura). A embalagem flexível é essencial e extensiva: essencial, pois sem embalagem a segurança e a qualidade do produto estariam comprometidas, e extensiva, porque quase todos os produtos de alguma forma são embalados, ou seja, ela protege o alimento ou produto embalado de contaminações e deteriorações (INSTITUTO DE EMBALAGENS, 2017).

As embalagens plásticas flexíveis são projetadas de acordo com a forma física do produto acondicionado e sua espessura é inferior a 0,250 mm. A embalagem apresenta diversas funções, sendo que a principal é proteger os produtos contra danos mecânicos durante o manuseio, transporte e estocagem, preservando-os para posteriormente serem consumidos ou usados sem que ocorra perda significativa de

suas características e qualidades originais (SARANTOPOULOS et al., 2017; MORTARA et al., 2009).

As embalagens flexíveis destacam-se pela flexibilidade no acondicionamento de produtos e por apresentarem características que atendem a diversas necessidades, tais como: utilização de diferentes materiais em sua estrutura como, plástico, papel e alumínio; utilização de materiais com várias camadas (multicamadas) e embalagens monocamadas para acondicionamento de doces, balas, líquidos e outros. As embalagens podem ser classificadas de acordo com suas funções, e são divididas nas seguintes categorias:

- ✓ Embalagens primárias: são aquelas que entram em contato direto com o produto. É o caso, por exemplo, de embalagem de pão ou uma garrafa de refrigerante;
- ✓ Embalagens secundárias: são aquelas embalagens que abrigam uma ou mais embalagens primárias. É o caso da caixa de papelão que protege a embalagem primária da pasta de dente ou a caixa que abriga o saco plástico com cereais;
- ✓ Embalagens terciárias: empregadas para acondicionar e proteger as embalagens primárias e secundárias durante o transporte, estocagem e distribuição dos produtos.

Segundo Sarantopoulos et al. (2017), é possível construir estruturas de embalagens flexíveis específicas para cada aplicação, tendo em vista o nível de proteção exigido pelo produto a ser acondicionado, resistência mecânica e desempenho de processo esperado. Mortara et al. (2009) ainda diz que as estruturas das embalagens flexíveis devem ser adequadas à forma, tamanho e peso dos produtos acondicionados, com isso viabiliza o transporte e armazenamento do mesmo. Além disso, a embalagem deve possuir facilidade de manipulação e proteger contra agentes microbianos e enzimáticos, físicos, químicos e ambientais.

## 2.2. EMBALAGENS ATIVAS

Como resultado da interação do produto com a embalagem, tendências atuais incluem o desenvolvimento de materiais de embalagem que interagem com o meio ambiente e com os alimentos, desempenhando um papel ativo na sua preservação. Esse novo sistema de embalagem de alimentos tem sido desenvolvido como uma resposta às tendências nas preferências do consumidor por alimentos frescos, de alta

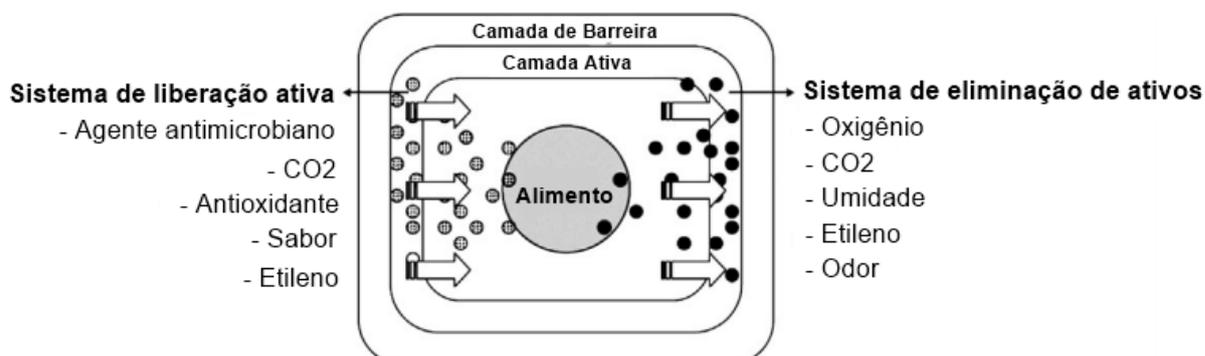
qualidade sensorial, com uma boa proteção externa e com vida útil prolongada. Além disso, as mudanças nas práticas de varejo, como a globalização dos mercados, resultando em maiores distâncias de distribuição, apresentam grandes desafios para a indústria de embalagens de alimentos para desenvolver conceitos de embalagem que prolongam a vida útil, mantendo a segurança e a qualidade dos alimentos embalados.

A embalagem ativa para alimentos trabalha em conjunto com o produto alimentício e seu ambiente para produzir o efeito desejado. Enquanto uma embalagem comum, comumente dita como embalagem passiva, simplesmente fornece uma barreira capaz de proteger o produto, a embalagem ativa desempenha um papel ativo na manutenção ou mesmo na melhoria da qualidade dos alimentos fechados. De fato, a opção para o uso de embalagens ativas foi para fornecer uma margem maior de segurança e qualidade ao alimento embalado (SANTOS, 2013).

Um conceito semelhante também pode ser visto no trabalho de Hotchkiss (1997), onde a embalagem ativa é aquela que interage com o produto nos pontos de contato embalagem-alimento, para restringir o crescimento de microrganismos ou então reduzir processos de deterioração da qualidade.

De acordo com a ilustração apresentada na Figura 1, verifica-se que as embalagens ativas podem ser divididas em sistemas de liberação ativa (emissores) adicionando compostos ao espaço vazio ou aos alimentos embalados e sistemas de eliminação ativos (absorvedores) removendo compostos indesejados dos alimentos ou de seu ambiente.

Figura 1 - Sistemas de embalagens ativas



Fonte: adaptado de Yildirim et al. (2018).

A utilização de um sistema de embalagem ativa depende da aplicação pretendida, incluindo as antimicrobianas, antioxidantes, removedoras de oxigênio, controladoras de umidade, geradoras de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), absorvedoras de etileno e removedoras de aromas, conforme figura acima.

A presença de oxigênio pode favorecer o crescimento de diversos microrganismos, levar a oxidação de compostos importantes presentes nos alimentos, perda de cor e odor. Portanto, a retirada do gás oxigênio (O<sub>2</sub>) presente no espaço interno das embalagens é extremamente importante em alguns casos. Os sistemas eliminadores de oxigênio são vias efetivas de prevenção ao crescimento de bactérias aeróbias e bolores que deterioram os alimentos. Esses sistemas são vantajosos quando se trabalha com substratos sensíveis à luz e ao O<sub>2</sub>. Geralmente as substâncias que eliminam o oxigênio são colocadas em sachês e adicionadas às embalagens, entretanto, há diversos outros tipos de sistemas possíveis para eliminação (SUPPAKUL et al., 2003).

O CO<sub>2</sub> é capaz de agir no metabolismo de bactérias e fungos aeróbios, inibindo e dificultando o crescimento de tais microrganismos. A geração de CO<sub>2</sub> no espaço interno de embalagens também constitui uma alternativa viável no aumento da vida de prateleira dos produtos (FANG et al., 2017). Além disso, sistemas são criados para controle da umidade interna da embalagem são importantes na preservação dos alimentos. A umidade em conjunto com alimentos que possuem elevada atividade de água contribui para o crescimento de bactérias e fungos, ocasionando perda da qualidade e redução do tempo de prateleira dos produtos. Um modo viável de contornar o excesso de água no interior das embalagens é utilizando absorvedores de umidade. Os absorvedores de umidade mais comuns utilizados no mercado consistem de polímeros superabsorventes localizados entre duas camadas de tecidos poliméricos microporosos ou não (REALINI; MARCOS, 2014).

A geração seguinte de embalagens alimentícias inclui materiais com propriedades antimicrobianas, mais conhecidas como embalagens antimicrobianas. Esta tecnologia de embalagem pode desempenhar a função de estender a vida de útil de prateleira (*shelf life*) do alimento embalado, assim como reduzir o risco de vírus patogênicos e fungos presentes na superfície do alimento. Nessas embalagens ativas podem ser utilizadas diversos compostos para inibir o crescimento de microrganismos no alimento, trazendo diversas vantagens frente as embalagens passivas, assim como discutido nesse capítulo.

### 2.2.1. Embalagens ativas com propriedades antimicrobianas

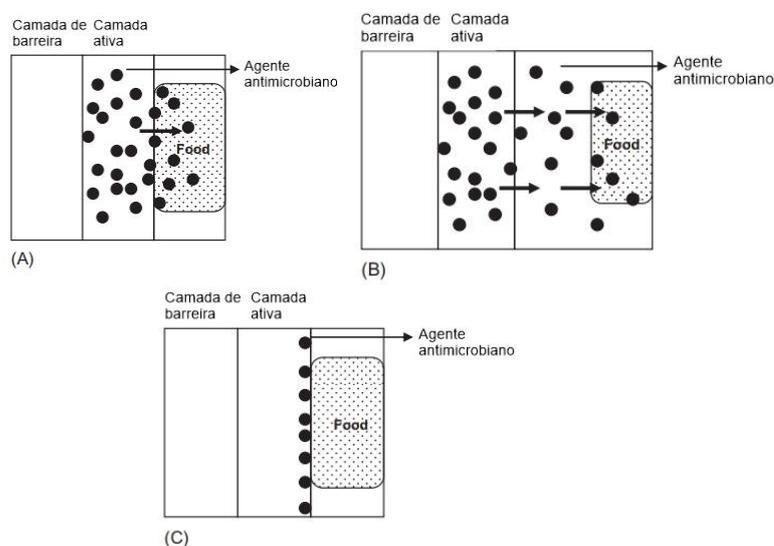
Na indústria de alimentos são utilizados alguns métodos para conservar os produtos embalados a fim de manter a qualidade dos mesmos, o que muitas vezes é definido pelo crescimento microbiológico. A contaminação microbiana pode ocorrer a partir do contato com o meio ambiente que os cercam. A partir disso, embalagens ativas com propriedades antimicrobianas se tornam viáveis para acondicionamento de vários produtos, como pães, carnes, massas, queijos. Principalmente por que a contaminação desses produtos se inicia na superfície, devido ao manuseio após o corte e processamento do produto a ser embalado (FERREIRA, 2012; FREITAS et. al., 2000).

De acordo com Han (2013) a embalagem antimicrobiana é o sistema de embalagem capaz de matar ou inibir a deterioração e os microrganismos patogênicos que contaminam os alimentos. A função antimicrobiana pode ser alcançada adicionando-se agentes antimicrobianos no sistema da embalagem e/ou usando polímeros antimicrobianos que satisfaçam os requisitos de embalagem convencionais. Quando o sistema de embalagem adquire atividade antimicrobiana, o sistema de embalagem (ou material) limita ou impede o crescimento microbiano, estendendo o período de latência e reduzindo a taxa de crescimento ou diminuindo a contagem de microrganismos vivos. López-Carballo et al. (2012), ainda diz que uma embalagem antimicrobiana é uma forma de embalagem ativa, que interage com o produto ou com o espaço que se localiza entre a embalagem e o alimento, para obter um resultado desejado. Da mesma forma, embalagens antimicrobianas de alimentos agem para reduzir, inibir ou retardar o crescimento de microrganismos que podem estar presentes nos alimentos embalados ou no material de embalagem. Em recente estudo, Brito et al. (2019) utilizaram filmes de PEBD incorporados com nanopartículas de prata (NPs-Ag) em diferentes concentrações, sendo elas, 1,50, 15,00 e 75,00 µg/mL para serem aplicados em embalagens alimentícias. De acordo com os resultados apresentados, a adição de NPs-Ag ao PEBD promove propriedades antimicrobianas contra os microrganismos estudados, e observou-se que os filmes nanoestruturados inibiram o crescimento e a reprodução de células bacterianas durante os estágios iniciais.

Segundo Yildirim et al. (2018), a atividade antimicrobiana de um sistema de embalagem pode ser obtida de várias maneiras, através da adição de sachês

contendo voláteis antimicrobianos, incorporação de agentes antimicrobianos à matriz ou superfície da embalagem por métodos de extrusão, imobilização ou adsorção ou usando matérias primas de embalagem que são inerentemente antimicrobianas. Os sistemas de embalagem antimicrobiana podem ser classificados em três tipos (Figura 2): (a) sistemas que liberam agentes antimicrobianos, como ácidos orgânicos, do material de embalagem diretamente para a superfície do alimento, onde se difundem no alimento. Esses sistemas requerem contato direto com os alimentos; (b) sistemas que liberam agentes antimicrobianos voláteis, como extratos de especiarias e ervas, do material de embalagem para o espaço vazio da embalagem, de onde são absorvidos pelo alimento. Esses sistemas não requerem contato direto com os alimentos; (c) polímeros antimicrobianos não migratórios com agente antimicrobiano anexado na estrutura do polímero. Nesses sistemas, o contato com alimentos é necessário, pois o agente antimicrobiano não migra intencionalmente para o alimento para conferir essa propriedade. Esta categoria inclui filmes de superfície modificada com atividades antimicrobianas, filmes de polímero que são antimicrobianos por si só ou filmes com agentes antimicrobianos adicionados ao polímero durante seu processamento. Os filmes produzidos nesse trabalho se enquadram no sistema de embalagem antimicrobiana que utilizam agentes antimicrobianos não migratórios, pois os *masterbatches* foram adicionados durante o processamento do polímero.

Figura 2 - Sistemas de embalagem antimicrobiana: (a) Embalagem que libera agente antimicrobiano para o alimento; (b) embalagem que libera o agente antimicrobiano no espaço vazio; (c) polímeros ou agentes antimicrobianos não migratórios.



Fonte: adaptado de Yildirim et al. (2018).

Tradicionalmente, as substâncias antimicrobianas são adicionadas diretamente aos alimentos. A adição direta dessas substâncias aos alimentos, no entanto, pode resultar na inibição ou perda de sua atividade devido às interações com a matriz alimentar. Além disso, em alimentos sólidos e semissólidos, o crescimento microbiano e a degradação dos alimentos ocorrem principalmente apenas na superfície, até mesmo porque a maior parte da carga microbiana dos alimentos é adquirida na manipulação durante o processamento ou pós processamento dos alimentos. Assim, para que haja contato eficiente entre o alimento e o agente antimicrobiano, o sistema que apresenta maior viabilidade são os filmes, devido à flexibilidade física e facilidade do contato direto. A adição de agentes antimicrobianos em filmes para embalar alimentos pode ser mais eficaz para conservação do produto do que adicioná-las diretamente ao alimento e pode, portanto, diminuir a quantidade de tais substâncias necessária para a atividade antimicrobiana desejada (FRONZA, 2009; YILDIRIM et al. 2018).

### 2.3. AGENTES ANTIMICROBIANOS

A nanotecnologia tem sido aliada para gerar materiais com propriedades únicas e produzir produtos inovadores para um grande número de aplicações. Em um sentido amplo, a nanotecnologia envolve a produção, manipulação, uso e caracterização de materiais em nanoescala, sendo um nanomaterial definido como qualquer material com uma ou mais dimensões externas na faixa de tamanho de 1 a 100 nm. Dessa forma, a nanotecnologia oferece novas possibilidades para desenvolver novos sistemas de embalagem antimicrobiana ou para aumentar a atividade antimicrobiana de substâncias ativas, podendo ser aplicada nos compostos ou agentes antimicrobianos. A alta relação superfície-volume e atividade de superfície aprimorada de agentes antimicrobianos de tamanho nanométrico podem combater microrganismos indesejáveis de forma mais eficaz do que seus equivalentes em micro ou macroescala. Em contraste com os dois últimos, as nanopartículas (NPs) podem se fixar à superfície das células bacterianas e, assim, interagir diretamente com elas. Isso pode causar alterações estruturais e danos, perturbando distintamente as funções vitais das células, como permeabilidade, causando lacunas e depressões, suprimindo a atividade enzimática e, finalmente, levando à morte celular (CERQUEIRA et al., 2018; YILDIRIM et al., 2018).

Nos últimos anos, a atividade antimicrobiana pode ser observada por muitas nanopartículas, como a maioria dos metais, como prata (Ag), ouro (Au) ou cobre (Cu), e óxidos metálicos, como dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), óxido de zinco (ZnO) ou óxido de magnésio (MgO). A Tabela 1 resume as aplicações bem-sucedidas de sistemas de embalagem de alimentos antimicrobianos onde as NPs antimicrobianas retardaram ou inibiram o crescimento de bactérias patogênicas.

Tabela 1 - Sistemas de embalagem antimicrobiana contendo nanopartículas como agentes antimicrobianos.

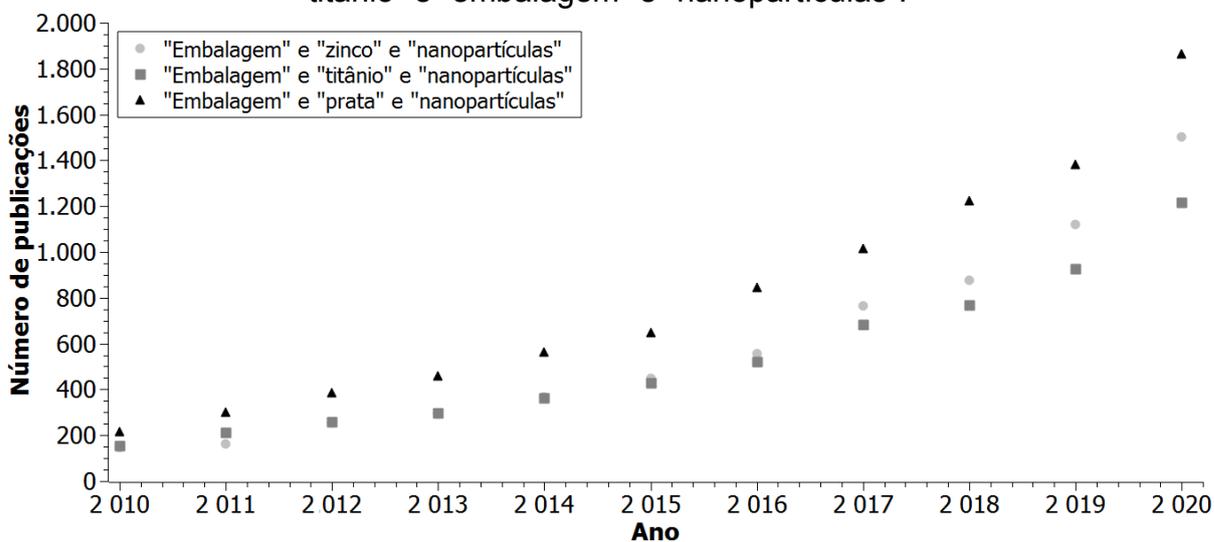
<b>Substâncias ativas</b>	<b>Material da embalagem</b>	<b>Microrganismo</b>	<b>Aplicação (alimento)</b>
ZnO	Filme alginato de cálcio	<i>S. typhimurium</i> , <i>S. aureus</i>	Frango
	Filme PEBD	<i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i> e <i>L. monocytogenes</i>	Filé de frango
	Filme PEBD	Bactéria aeróbia total, Levedura total e bolores	Suco de laranja
TiO <sub>2</sub>	Filme PE	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i>	<i>In vitro</i>
	Filme PEAD	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i>	<i>In vitro</i>
	Filme fino PEBD	<i>In vitro: Pseudomonas spp. e Rhodotorula mucilaginosa</i>	<i>In vitro: solução salina</i>
Ag	Filme PVC	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>B. cereus</i> , <i>P. fluorescens</i>	Filé de frango
	Filme PEBD	Bactérias aeróbias totais, fermento total e bolores	Suco de laranja
	Filme PEBD	<i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i> , and <i>L. monocytogenes</i>	Filé de frango

Fonte: adaptado de Yildirim et al. (2018).

De acordo com Cerqueira et al. (2018), a incorporação de nanomateriais em embalagem não é só interessante para conferir propriedades antimicrobianas, mas também pela sua influência nas propriedades mecânicas (alta resistência e rigidez) e de barreira (baixa permeabilidade). Tanto as argilas como as nanopartículas metálicas

são nanomateriais mais utilizados em embalagens, devido à sua capacidade de melhorar as propriedades de barreira, térmicas e mecânicas. A Figura 3 mostra o número crescente de trabalhos que utilizaram nanopartículas metálicas em embalagens. Com destaque para a maior incidência de buscas nos últimos anos por nanopartículas de prata e zinco para aplicação em embalagens. A busca foi realizada pesquisando por palavras-chave no título, resumo e palavras-chave no texto na base de dados do *Science Direct*. Conforme Figura 3, outra nanopartícula metálica tem sido explorada, como nanopartícula de  $TiO_2$ , e se mostra alternativa interessante quando o objetivo é melhorar a capacidade de barreira e obter propriedades antimicrobianas.

Figura 3 - Número de publicações nos últimos 10 anos de nanopartículas metálicas em embalagens. As palavras-chave usadas foram a combinação de “prata, zinco ou titânio” e “embalagem” e “nanopartículas”.



Fonte: autoria própria (2021).

Em seu estudo, Santos (2013) diz que os agentes patogênicos mais frequentemente detectados na indústria alimentícia durante o processamento são *Staphylococcus*, *Salmonella*, *Campylobacter*, *Escherichia coli*, *Clostridium perfringens* e *Vibrio cholerae*. *E. coli* é um agente do trato gastrointestinal onde está presente em grandes números com causa emergente de patologias em alimentos, e agora é reconhecida como uma importante patogênia ao ser humano. A presença de enterotoxinas de *S. Aureus* em produtos alimentares é considerada como um perigo para a saúde pública, devido à capacidade desta bactéria produzir sintomas de intoxicação estafilocócica ou intoxicação alimentar. Esta toxina pode ser produzida

quando a população de *S. aureus* excede 10<sup>5</sup> UFC/g (unidades formadoras de colônias).

Para controlar as bactérias patogênicas o uso convencional de agentes antimicrobianos nos últimos anos tornou-se uma grande alternativa, pois impedem ou inibem o crescimento de microrganismos em polímeros empregados nos mais diversos produtos. Esses agentes antimicrobianos são compostos sintéticos orgânicos ou inorgânicos de baixa massa. Os aditivos orgânicos, que incluem as moléculas organometálicas, atuam pela migração do componente ativo para a superfície do produto formando um filme que é repostado por novas migrações na medida em que os aditivos são consumidos. Os agentes inorgânicos utilizam íons metálicos, como prata, zinco e cobre e geralmente não são eliminados no meio, causando um efeito antimicrobiano mais duradouro (RABELLO et al., 2007; SANTOS, 2013).

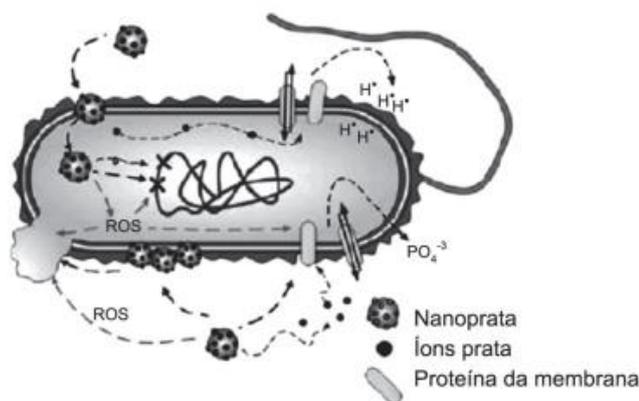
### **2.3.1. Compostos antimicrobianos a base de prata**

De ocorrência natural, a prata é um elemento químico brilhante, maleável, dúctil e apresenta ótima condutividade elétrica. É pouco reativa e bastante resistente à corrosão, sendo, portanto, muito utilizada em diversas aplicações, como fabricação de joias, moedas, talheres e outros produtos com aplicações industriais. Desde as mais antigas civilizações suas propriedades antibacterianas são conhecidas (ARAÚJO, 2019). Tem sido utilizado como agente antimicrobiano em embalagens de alimentos, pois apresenta inúmeras vantagens em relação a outros antimicrobianos, como uma forte toxicidade contra uma ampla gama de patógenos de origem alimentar, incluindo bactérias, fungos e alguns vírus, mesmo em concentrações muito baixas com toxicidade insignificante para células humanas. Além disso, o uso de compostos inorgânicos como agentes antimicrobianos apresenta diversos benefícios, como maior estabilidade e baixa volatilidade em comparação aos antimicrobianos orgânicos (NOCCHETTI et al., 2013; CASTRO-MAYORGA et al., 2016).

Segundo Castro-Mayorga et al. (2016), as NPs-Ag têm um efeito antimicrobiano maior do que a prata iônica, pois podem ser inseridos na membrana celular devido ao seu pequeno tamanho e matam bactérias por lesão direta e/ou pela liberação de íons de prata localmente das nanopartículas, causando danos às enzimas bacterianas. Além disso, sabe-se que a atividade antimicrobiana das NPs-Ag pode estar

relacionada à indução de estresse oxidativo, que pode causar danos na cadeia respiratória e no maquinário de divisão celular. A Figura 4 apresenta um diagrama ilustrativo com as diferentes propostas de ação das NPs-Ag quando em contato com uma membrana.

Figura 4 - Diagrama indicando as possíveis formas de interação da nanopartícula de prata com a célula de uma bactéria.



Fonte: RABELLO et al. (2007).

Conforme diagrama apresentado na Figura 4, devido a interação de NPs-Ag com a membrana celular tem-se algumas propostas de ação das mesmas:

1) liberação de íons prata geram espécies reativas de oxigênio (ROS), que provocarão um estresse oxidativo. Este que é um desbalanceamento entre as reações oxidativas que ocorrem e a habilidade do organismo em reparar os danos causados. A consequência é uma geração desproporcional de peróxidos e radicais livres, que afetam todos os componentes da célula.

2) nanopartículas de prata interagem com as proteínas das membranas celulares afetando o seu funcionamento;

3) nanopartículas de prata se acumulam na membrana celular afetando a sua permeabilidade;

4) nanopartículas de prata penetram na célula gerando ROS, liberando íons de prata que impedem a produção de adenosina trifosfato (ATP) e a replicação do DNA celular.

De acordo com Yang et al. (2009), compostos a base de íons de prata estão entre os agentes antimicrobianos inorgânicos mais promissores para aplicação em embalagens de alimentos devido ao alto efeito biocida para diversas espécies de

bactérias. Entretanto, conforme RDC N° 326 (2019), a prata possui um limite de migração específica (LME) de 0,05 mg de Ag/kg de amostra.

O uso de nanopartículas na matriz polimérica tem provado ser eficaz na preservação de alimentos, como no caso de embalagens contendo NPs-Ag. Em particular, os efeitos antimicrobianos destes materiais os tornam plataformas versáteis para serem utilizados em aplicações na área de saúde e ambiental (DALLAS et al., 2011). Alguns estudos sobre o desenvolvimento e utilização de embalagem de alimentos contendo NPs-Ag demonstraram uma boa distribuição de NPs-Ag em polietileno de baixa densidade (ZAPATA et al., 2011) e uma diminuição da taxa de crescimento microbiano (EMAMIFAR et al., 2011). Por exemplo, (INCORONATO et al., 2011) avaliaram a eficácia da NPs-Ag sobre microrganismos que podem causar a deterioração dos alimentos e obtiveram resultados muito promissores. Outros estudos também relataram o aumento do tempo de vida de prateleira de alimentos (HU et al., 2011), além do benefício de um processamento simples e viabilidade de se tornar um produto industrializado (YANG et al., 2010).

Estudos mostraram que a incorporação de 1% de Ag-zeólita em polietileno foi suficiente para reduzir, na superfície do polímero, a contagem microbiana de  $10^5$  a  $10^6$  células/mL para menos de 10 células/mL em 24 horas. O aumento da espessura do filme não aumentou a atividade antimicrobiana devido à dificuldade encontrada para a migração do íon prata para a superfície, já que sua efetividade depende de um contato direto com o microrganismo. Com elevada resistência térmica, o Ag-zeólita resiste às temperaturas de extrusão dos filmes plásticos, podendo ser incorporados, por exemplo, ao polietileno e ao polipropileno. A quantidade de Ag-zeólita incorporada ao filme e o diâmetro das partículas podem ter efeitos adversos nas propriedades de termossoldagem e outras propriedades físicas, a exemplo da transparência (BRODY et al., 2001).

Em seu trabalho, Li et al. (2011) mostraram que filmes de celulose microcristalina com NPs-Ag obtidas através de rotas de síntese assistida por microondas apresentaram melhor efeito antimicrobiano quando a concentração de prata nos filmes compósitos era aumentada. Em filmes compósitos com 0,075g de conteúdo de prata, os halos de inibição formados contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* foram de 10 mm e 2,5 mm, respectivamente. Para a concentração de prata de 0,15 g os halos de inibição passaram a ser de 12,5 mm e 6,5 mm, respectivamente. Esses resultados demonstraram claramente a dependência

entre a concentração das NPs-Ag nos filmes compósitos e o aumento do perfil antimicrobiano dos filmes.

Os aditivos à base de NPs-Ag são normalmente comercializados na forma de concentrados prontos para serem misturados ao polímero no equipamento de processamento final (injetora ou extrusora). A maioria dos fabricantes não divulga a forma como foi preparada a nanop prata, ou se ela está incorporada a algum tipo de suporte, que pode ser: outro polímero, partículas de dióxido de titânio ou dendrímeros. As concentrações recomendadas do concentrado variam de 1 a 10 %, dependendo do tempo de persistência do efeito antimicrobiano desejado e da concentração em massa das NPs aplicadas no mesmo (RABELLO et al., 2007).

### **2.3.2. Compostos antimicrobianos a base de óxido de zinco**

O óxido de zinco é um semicondutor, de coloração branca ou levemente amarelada, e é alvo de grande interesse pelas suas propriedades eletrônicas, ópticas, químicas e térmicas. A adição de nanopartículas de ZnO (NPs-ZnO) pode oferecer várias vantagens. Na indústria de alimentos, o óxido de zinco é amplamente utilizado como suplemento, onde o ZnO se decompõe em íons de zinco ( $Zn^{2+}$ ) após entrar no corpo humano, e também pode ser incorporado em revestimentos de latas de alimentos para evitar deterioração e preservar a cor. As principais aplicações das nanopartículas de ZnO para materiais de embalagem de alimentos incluem o fornecimento de atividade antimicrobiana, uma vez que a presença de nanopartículas de ZnO na matriz polimérica permite que a embalagem interaja com o alimento e tenha um papel dinâmico na sua preservação. Além disso, as nanopartículas de ZnO permitem a melhoria das propriedades de embalagem, como resistência mecânica, propriedades de barreira e estabilidade (ESPITIA et al., 2016; YILDIRIM et al., 2018).

O ZnO tem sido estudado devido ao seu excelente potencial antimicrobiano e antifúngico. Esta substância, atualmente, é reconhecida como substância segura (GRAS) pela U.S. *Food and Drug Administration* (FDA, 2020), motivando o estudo da sua aplicação em comparação a outras nanopartículas metálicas com ação antimicrobiana.

Os efeitos antimicrobianos de NPs-ZnO podem ser atribuídos a diversos mecanismos, os quais ainda devem ser mais estudados para maior compreensão. Os principais mecanismos de ação são atribuídos à indução do estresse oxidativo, devido

à geração de espécies reativas de oxigênio (ROS); à desorganização da membrana devido a um acúmulo de NPs-ZnO na membrana bacteriana e à sua internalização celular; e a liberação de íons ( $Zn^{2+}$ ). Basicamente, esses óxidos metálicos são usados como fotocatalisadores, derivando sua atividade catalítica pela absorção de energia de uma fonte de luz. Desse modo, a radiação ultravioleta leva à geração de espécies altamente reativas de oxigênio que parecem ser um dos principais mecanismos de sua atividade antimicrobiana. As vantagens do uso de óxidos inorgânicos como agentes antimicrobianos podem ser que eles contêm elementos minerais essenciais ao ser humano e apresentam forte atividade mesmo quando aplicados em pequenas quantidades. Além de sua forte atividade antimicrobiana, os óxidos metálicos têm maior estabilidade química do que os agentes antimicrobianos orgânicos. Geralmente, bactérias gram-negativas (como *E. coli*) parecem ser mais resistentes contra óxidos de nanopartículas metálicas do que bactérias Gram-positivas (como *S. aureus*) devido às diferenças estruturais e de polaridade na membrana celular bacteriana (YILDIRIM et al., 2018; SOUZA, 2015).

Vários estudos foram realizados usando NPs-ZnO em aplicações de embalagens de alimentos. Akbar e Anal (2014) produziram filmes de alginato de cálcio com NPs-ZnO (cerca de 50 nm) e avaliaram sua atividade antibacteriana contra *S. typhimurium* e *S. aureus* em aves prontas para comer. Desse modo, o filme à base de alginato contendo 3mg/mL de NPs-ZnO mostrou-se mais adequado e eficaz para uso em embalagens ativas. Envolvendo a carne de frango nos filmes ativos, os testes de desafio foram realizados a  $8 \pm 1$  °C, resultando em uma redução do número inicial de bactérias inoculadas (*S. aureus* e *S. typhimurium*  $10^6$  - $10^7$  UFC/mL) em 2 log dentro das primeiras 24 horas (de  $10^7$  para  $10^5$  UFC/mL). Após 6 e 8 dias de incubação, não foram detectadas células viáveis de *S. aureus* e *S. typhimurium*, respectivamente, enquanto na carne de frango sem filme ativo nenhuma redução significativa das bactérias inoculadas foi observada.

Padmavathy e Vijayaraghavan (2008) estudaram a atividade antimicrobiana de suspensões de ZnO de 12 nm, 45 nm e 2  $\mu$ m contra *Escherichia coli* e observaram efetiva inibição de crescimento da bactéria em uma concentração entre 100 a 5 mM. Segundo os autores, abrasividade e geração de ROS promoveram as propriedades biocidas das NPs-ZnO.

## 2.4. FILMES FLEXÍVEIS PARA FABRICAÇÃO DE EMBALAGENS

Os filmes monocamadas, são aqueles fabricados pela extrusão de apenas um material polimérico ou de uma mistura mecânica de dois materiais diferentes (blenda termoplástica). Esses filmes permitem a utilização de embalagens com menores espessuras, reduzindo assim a quantidade de material utilizado para tal aplicação, assim como possibilita uma melhor separação e reciclagem por possuir apenas uma camada de material. Porém, comparado com filmes multicamadas, esses filmes apresentam piores propriedades mecânicas. A capacidade de alongamento de um filme é uma característica do material que depende muito do grau de estiramento na fabricação, pois filmes monocamadas possuem baixa capacidade de alongamento na direção da orientação (SARANTOPOULOS et al., 2017).

Na fabricação de embalagens é comum a combinação de diferentes polímeros, para que propriedades específicas sejam obtidas, de modo a atender aos requisitos econômicos, ambientais e ainda de conservação e comercialização dos produtos. Para isso, podem ser utilizados filmes multicamada, que por sua vez, apresentam estrutura composta pela combinação de diferentes materiais (chamados de substratos), sendo tal estrutura obtida por meio de processos como, revestimentos, laminação ou coextrusão (SARANTOPOULOS et al., 2017).

Industrialmente, os filmes monocamadas e multicamadas são utilizados conforme requisitos do produto a ser acondicionado. No caso de filmes monocamadas, são utilizados polietileno (PE), polipropileno (PP) ou blendas de polietileno de baixa densidade (PEBD)/polietileno linear de baixa densidade (PELBD), nesse caso, as propriedades desses filmes, além de dependerem das características intrínsecas dos materiais, são influenciadas pelas condições do processo de fabricação, em especial o grau de estiramento e as condições de resfriamento. Já no caso de filmes multicamadas, são utilizados diferentes tipos de polímeros e estruturas, como polipropileno biorientado (BOPP)/PP e poli(tereftalato de etileno) (PET)/PE, com a finalidade de aumentar as propriedades de barreira, assim como melhorar o aspecto visual da embalagem, devido alterações nas propriedades óticas (SARANTOPOULOS et. al., 2017). Em seu estudo, Putti et al. (2014) utilizou filme monocamada de PEBD com adição de nanopartículas de prata para aplicação em embalagens para alimentos, e verificou-se redução microbiana em 90,9% contra bactérias *E. coli*, mostrando assim a eficácia no aumento da conservação de frutas e



O polietileno é um polímero semicristalino, ou seja, possui regiões amorfas e cristalinas, e é considerado um polímero flexível devido ao seu baixo valor de Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), cerca de  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  e  $-125\text{ }^\circ\text{C}$  para o PEBD e polietileno de alta densidade (PEAD), respectivamente. A  $T_g$  é uma temperatura de transição característica de regiões amorfas. Devido ao seu alto peso molecular ( $10^4$  e  $10^6$  para catalisadores Ziegler-Natta e Metalocênicos, respectivamente) e sua estrutura parcialmente cristalina, o PE é inerte à maioria dos produtos químicos comuns. Em condições normais, os polímeros etilênicos não são tóxicos, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos. (COUTINHO et al., 2003; SPERLING, 2006).

De acordo com a norma ASTM D4976 (2006), o polietileno pode ser classificado segundo sua densidade como:

- ✓ Classe 1 ( $0,910$  a  $0,925\text{ g/cm}^3$ ) = Polietileno de Baixa Densidade;
- ✓ Classe 2 ( $>0,925$  a  $0,940\text{ g/cm}^3$ ) = Polietileno de Média Densidade;
- ✓ Classe 3 ( $>0,940$  a  $0,960\text{ g/cm}^3$ ) = Polietileno de Alta Densidade;
- ✓ Classe 4 ( $>0,960\text{ g/cm}^3$ ) = Polietileno de Alta Densidade.

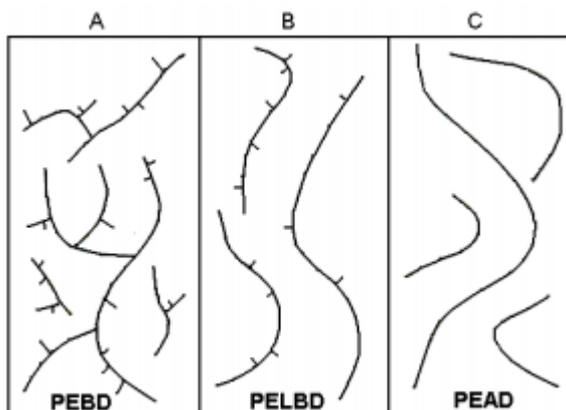
Embora as classes 3 e 4 cubram duas faixas de densidade, ambas são descritas pelo termo "alta densidade", diferenciando apenas o peso molecular.

Segundo Sarantopoulos et al. (2017), o PE é descrito como um polímero ramificado e linear, apresentando ramificações ou cadeias laterais, em maior ou menor quantidade. O grau de ramificação e o comprimento das ramificações laterais exercem influência considerável na estrutura do material, uma vez que são obstáculos à formação de regiões cristalinas. Quanto menor o grau de ramificação das cadeias poliméricas, maior a cristalinidade e, conseqüentemente, maior a densidade. O comprimento, a quantidade e o grau de ramificação dependem do processo de polimerização e do comonômero utilizado.

Como mencionado anteriormente, existem diferentes tipos de polietileno, sendo estes classificados principalmente em relação à configuração das cadeias e à densidade, tais como PEAD, PELBD e PEBD, como representado na Figura 6. Referências de polietileno de ultra baixa densidade (PEUDB) e polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) podem também ser encontradas (COUTINHO et al., 2003). O PEBD é caracterizado por ramificações laterais longas que dão ao polímero combinação de flexibilidade, transparência e facilidade de processo. O PEAD tem uma estrutura mais linear, permitindo um empacotamento mais organizado das moléculas,

resultando em um material mais denso e rígido. O PELBD possui ramificações curtas, que são obtidas devido ao comonômero utilizado, além de ter uma distribuição de massa molar mais estreita (SARANTOPOULOS et al., 2017; COUTINHO et al., 2003).

Figura 6 - Estrutura molecular: (A) PEBD; (B) PELBD; (C) PEAD.



Fonte: Knack (2016).

O PEBD apresenta aproximadamente 50 % de cristalinidade, enquanto o PEAD possui alta cristalinidade, cerca de 90 % ou mais. A cristalinidade do PELBD, embora menor (cerca de 70 %) que a do PEAD, é maior do que a do PEBD. Essa maior cristalinidade em adição à linearidade das cadeias poliméricas afeta positivamente as propriedades mecânicas dos filmes de PELBD (COUTINHO et al., 2003; SARANTOPOULOS et al., 2017).

De acordo com Coutinho et al. (2003), a diversidade de polietilenos, em grande parte, se deve à utilização de diferentes sistemas catalíticos, onde as condições de síntese para os três tipos são distintas. A síntese do PEBD é realizada em condições de alta pressão e alta temperatura por um processo de polimerização por radicais livres, produzindo um polímero ramificado. O processo mais utilizado para a obtenção de filmes é a extrusão de um tubo de polímero, que é expandido com pressão interna de gás inerte. As características e propriedades dos polietilenos de baixa densidade são adequados para produção de filmes com alta flexibilidade, boa transparência quando apresentam baixa espessura (cerca de 0,020 mm), boa barreira ao vapor de água, baixo custo e boa resistência química a solventes aquosos (SARANTOPOULOS et al., 2017).

O PELBD é um copolímero linear formado por etileno e uma  $\alpha$ -olefina (1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno). Em relação ao PEBD, o PELBD apresenta distribuição

de massa molecular mais estreita, o que acarreta diferenças em propriedades reológicas (maior viscosidade e baixa resistência do fundido) que levam à maior dificuldade na extrusão dos filmes. Pelo fato do PELBD possuir maior cristalinidade que o PEBD, apresenta maior rigidez, menor transparência e maior temperatura de fusão (120 – 130°C). Por outro lado, têm maior resistência à tração, maior alongamento, maior resistência à perfuração, maior resistência ao impacto e ao rasgamento (SARANTOPOULOS et al., 2017; COUTINHO et al., 2003).

Por essas características, é muito comum aliar as boas propriedades mecânicas do PELBD às boas características de processamento e melhor transparência do PEBD. Industrialmente, são feitas blendas de ambos polímeros, em diferentes proporções, para aplicação em filmes, lonas em geral, brinquedos, artigos farmacêuticos e hospitalares e revestimento de fios e cabos. Becker et al. (2002) realizaram avaliações térmicas e reológicas de blendas de PEBD/PELBD em diferentes concentrações, onde foram preparadas em extrusora de rosca simples e dupla a fim de verificar a influência destes últimos na viscosidade e cristalinidade das misturas. As resinas de PELBD utilizadas no estudo diferem entre si pelo tipo e teor de comonômero (1-buteno (C4) ou 1-hexeno (C6) ou 1-octeno (C8)), pela massa molar, pela polidispersão, pelo índice de fluidez e pela densidade. Através desse estudo, pode-se observar que as misturas de PEBD com PELBD com comonômero de 1-buteno e de 1-octeno, preparadas em extrusora de rosca simples ou dupla, não apresentaram diferenças no perfil das curvas reológicas. Entretanto, as misturas de PEBD com PELBD com comonômero 1-hexeno apresentaram diferenças nas curvas de viscosidade. Verificou-se também que a adição de PELBD na mistura modifica significativamente a viscosidade principalmente em altas taxas de cisalhamento, e em relação a avaliação térmica, observou-se que o aumento da concentração de PELBD nas misturas provoca uma variação no comportamento térmico das mesmas com o consequente alargamento da faixa de fusão.

#### **2.4.2. Aditivação de polímeros utilizados na fabricação de embalagens**

Para fabricação de embalagens plásticas flexíveis torna-se necessário melhorar algumas propriedades dos polímeros para agregar valor ao mesmo ou para auxiliar durante e após o processamento do polímero. Com isso, são adicionados

aditivos durante o processo de fabricação sem que tal ação altere de maneira significativa sua estrutura química (CALLISTER et al., 2013).

Existe uma variedade de aditivos com as mais diferentes funções, que são incorporados para modificação de características de termoplásticos, tais como:

- ✓ Pigmentos: substâncias orgânicas ou inorgânicas que conferem cor ao polímero durante o processamento, geralmente são obtidos na forma de *masterbatch*;
- ✓ Antibloqueio: agente que causa uma rugosidade na superfície do filme reduzindo a área de contato, sendo a sílica o material mais utilizado;
- ✓ Auxiliar de fluxo: usado com objetivo de facilitar o processo de extrusão, tal aditivo promove um revestimento interno da superfície metálica do equipamento que fica em contato com o polímero fundido. Tal ação melhora as condições de fluxo do material eliminando os problemas de fratura superficial;
- ✓ Deslizantes: tem a capacidade de migrar para a superfície do filme reduzindo o atrito entre a superfície do mesmo e outra superfície com o qual esteja em contato;
- ✓ Antiestáticos: com objetivo principal de eliminar ou reduzir a carga de eletricidade estática do produto final.

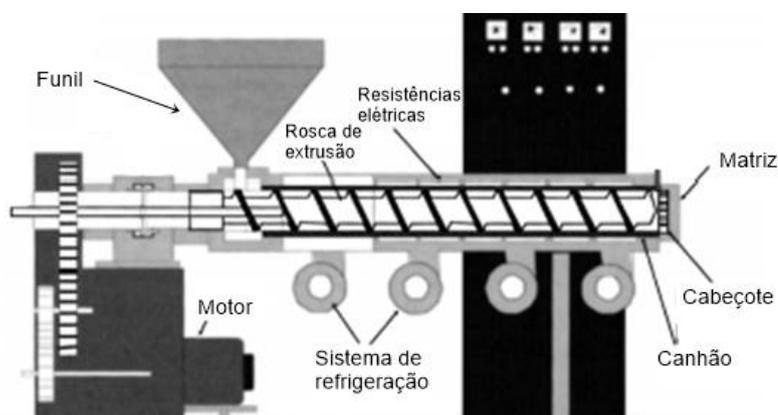
Segundo Sarantopoulos et al. (2017), a utilização de aditivos em materiais poliméricos pode gerar a migração do aditivo utilizado para o produto embalado. Como a maioria dos aditivos são compostos de baixo peso molecular, grande parte deles difunde-se para dentro do polímero, e tende a migrar para a superfície do material, podendo ocorrer a transferência do aditivo para o produto. Com isso, ao utilizar aditivos em embalagens plásticas para alimentos, os mesmos precisam ser aprovados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

Muitos fabricantes utilizam *masterbatches*, que são concentrados de pigmentos e/ou aditivos, em forma de grânulos, utilizados para colorir e/ou incorporar outras propriedades ao polímero termoplástico. Nesse caso, podem ser incorporadas partículas em nanoescala com a finalidade de obter novas propriedades físico-químicas, além de novas possibilidades de manipulação, processamento e combinação de materiais gerando aplicações com propriedades ou funcionalidades inéditas. A boa dispersão dessas nanopartículas, possibilita o uso de menores quantidades para se obter as propriedades desejadas (SARANTOPOULOS et al., 2017).

### 2.4.3. Extrusão de filmes tubulares

O processo de conformação de filmes poliméricos é conhecido por extrusão, é utilizado para obter produtos de forma contínua, como, filmes, tubos, fibras, perfis, entre outros. A extrusora é constituída basicamente de um eixo com um fuso helicoidal, também chamado de rosca de extrusão, responsável pelo transporte, mistura e plastificação do material polimérico, e um cilindro metálico aquecido por resistências elétricas. O canhão como é comumente chamado é movimentado por um conjunto mecânico e elétrico, constituído por um motor de alta potência e uma caixa de redução, e uma matriz, a qual é responsável pela conformação do material. O material polimérico é alimentado através de um funil em uma das extremidades da extrusora aquecida, que funde e transporta o material até a matriz para conformação (OTTERBACH, 2011). A Figura 7 apresenta os principais componentes de uma extrusora.

Figura 7 - Componentes de uma extrusora.



Fonte: adaptado de Wagner et al. (2014).

De acordo com Manrich (2013), a rosca é um dos componentes mais importantes do processo de extrusão devido ao fato de ser responsável por transportar, fundir (amolecer), homogeneizar e plastificar o polímero. O processo de amolecimento do material não é feito exclusivamente pelas resistências elétricas acopladas no canhão, mas também pelo movimento, e conseqüente cisalhamento que gera entre a rosca e o material.

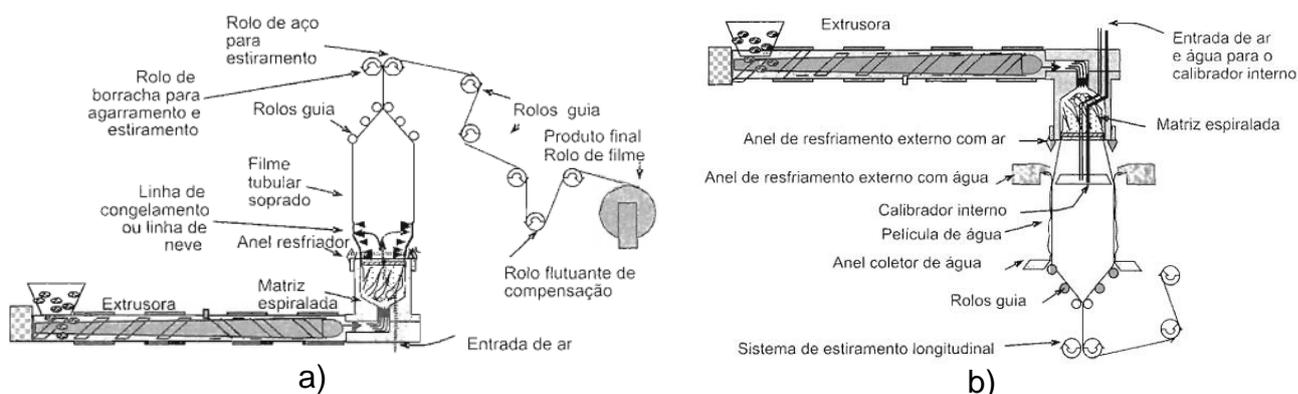
Existem dois processos de extrusão utilizados na obtenção de filmes flexíveis, o processo de extrusão plano e o processo de extrusão tubular. Considerando

somente o processamento, a diferença básica entre eles é o tipo de matriz utilizado, sendo que a extrusão tubular utiliza uma matriz circular (anelar), e a extrusão plana utiliza uma matriz plana (MANRICH, 2013).

A extrusão de filmes tubulares é um método muito usado na fabricação de filmes com aplicação em diversos produtos, assim como para embalagens flexíveis onde há necessidade alta resistência mecânica e alto percentual de alongamento (PIVA, 2014). Nessa técnica, o material é extrudado por uma matriz circular e o perfil tubular é inflado verticalmente (ascendente ou descendente) ao se introduzir ar em sua extremidade. O filme inflado forma um balão que é puxado e esticado simultaneamente e estirado longitudinal e transversalmente (CALLISTER et al., 2013; MANRICH, 2013).

De acordo com a Figura 8, ao comparar os dois processos de obtenção de filmes de PE e PP, pode-se observar que para o primeiro a formação do balão é vertical ascendente, ou seja, de baixo para cima. Nesse caso, o filme tubular é soprado internamente a uma pressão constante, e o resfriamento é realizado com ar frio jateado por um anel, na parte externa e ao longo da periferia da base do tubo. A cristalinidade e o grau de orientação do filme são diretamente dependentes do controle da temperatura e da altura do resfriamento. Para o PP, a formação do balão é vertical descendente, pois o mesmo apresenta índice de fluidez inferior ao PE e possui baixa velocidade de nucleação e cristalização, portanto o mesmo deve ser fabricado de cima para baixo e com um sistema de resfriamento com água antes do estiramento. Esse procedimento acelera a cristalização, gera cristais de tamanhos pequenos e o filme fica totalmente transparente (MANRICH, 2013).

Figura 8 - Ilustração do processo de extrusão tubular para o a) PE; b) PP.



Fonte: adaptado de Manrich (2013).

Algumas embalagens necessitam apresentar propriedades específicas, e para atender essas necessidades os filmes podem ser produzidos com uma mistura de materiais poliméricos e aditivos ou ser produzidos com várias camadas.

#### **2.4.4. Tratamento superficial por descarga corona**

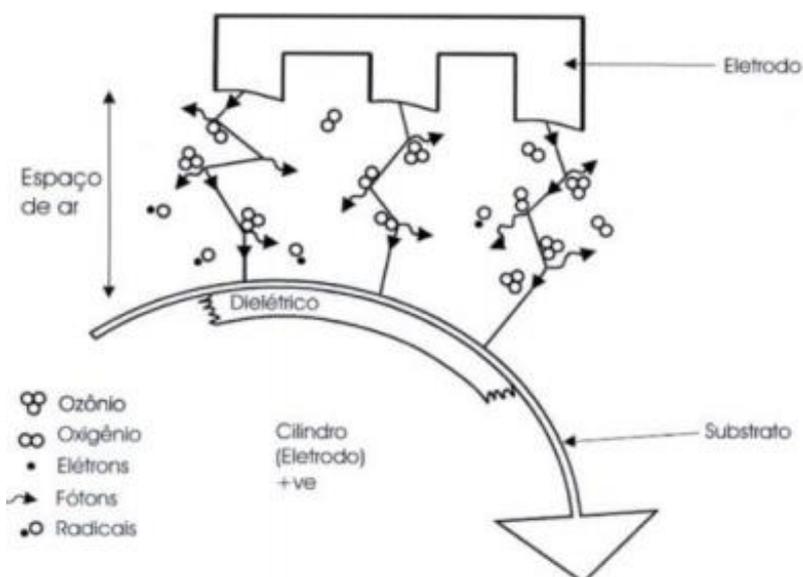
Em embalagens plásticas flexíveis, o filme a ser utilizado deve ser capaz de receber a tinta proveniente do processo de impressão e em alguns casos o adesivo proveniente do processo de laminação. Portanto, utilizam-se tratamentos superficiais, como descargas corona para permitir uma boa ancoragem da tinta e/ou adesivo.

O tratamento corona é realizado durante o processo de extrusão do material e consiste na aplicação de descargas eletrostáticas sobre a superfície do filme de forma a aumentar a energia superficial, visto que, materiais poliméricos como polietileno e polipropileno apresentam uma baixa tensão superficial e geralmente requerem algum tipo de tratamento superficial para serem utilizados em aplicações industriais (SCARPETA, 2007).

O tratamento consiste em uma descarga de alta frequência, na ordem de 3,0kW e alta tensão sobre o filme. Tal descarga produz ozônio e óxidos de nitrogênio que são fortes oxidantes, de odor característico, que, ao entrar em contato com a superfície do filme a torna polarizada, já que existe a formação de radicais orgânicos que são compatíveis com as tintas de impressão e adesivos (PIVA, 2014).

A Figura 9 ilustra o processo de tratamento corona, onde o filme polimérico antes de ser embobinado passa por um cilindro metálico emborrachado que serve como eletrodo. A uma certa distância do filme está localizada outro conjunto de eletrodos que geram uma descarga elétrica. A descarga corona pode ser gerada quando uma alta tensão é aplicada através de dois eletrodos assimétricos permitindo, dessa forma, a ionização do ar. O plasma, quando formado gera uma luz azul que pode ser observada próximo ao eletrodo (ponta), ou seja, na região de mais alta ionização (PIVA, 2014).

Figura 9 - Ilustração do processo de descarga corona.



Fonte: Scarpeta (2007).

De acordo com Scarpeta (2007), o tratamento corona promove três diferentes fenômenos na superfície dos materiais poliméricos, sendo eles:

1) A descarga elétrica provoca, simultaneamente, a ionização do ar e a formação de ozônio. Nessa atmosfera extremamente oxidante, a estrutura do material polimérico é oxidada, gerando grupos químicos muito mais polares que a cadeia original. Dentre os grupos formados destacam-se o C=O, C-O e C-OH, todos muito mais energéticos, possuindo relevantes níveis de forças de polarização de Keelson, contra as predominantes forças de dispersão de London, principalmente no caso das poliolefinas;

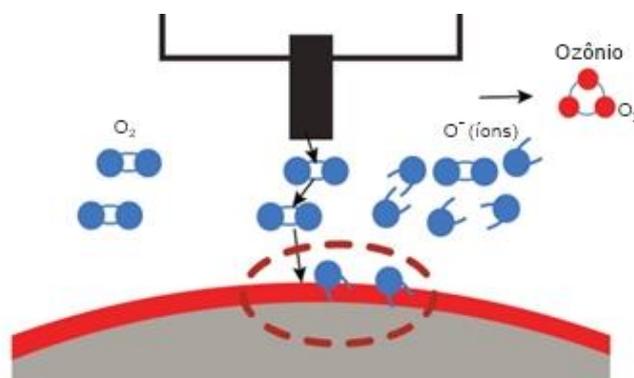
2) Outro fenômeno que explica a melhor adesão de tintas e adesivos na superfície instantaneamente após o tratamento corona é que alguns dos radicais formados, como C=O apresentam alta reatividade, podendo reagir com a própria estrutura do polímero tratado. Caso a impressão se dê muito brevemente após o tratamento, é de se supor que haja uma maior disponibilidade de grupos reativos para provocar ligações cruzadas com a tinta, causando uma melhor adesão;

3) Por fim, o tratamento aumenta a rugosidade do filme, ou seja, maior área de superfície, que implica em um somatório maior de energia por área macroscópica.

Conforme mostra a Figura 10, ao aplicar o tratamento, ocorre a conversão da superfície de um substrato não polar em uma superfície polar. Isso ocorre porque as moléculas de oxigênio da área de descarga corona estão livres para se ligar

quimicamente às terminações das moléculas no substrato sob tratamento, resultando em um aumento da tensão superficial (SCARPETA, 2007; VETAPHONE, 2020).

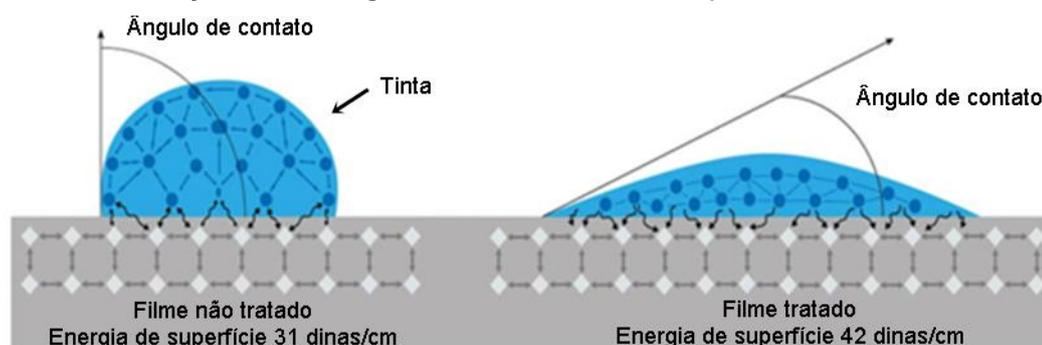
Figura 10 - Processo de polarização da superfície polimérica.



Fonte: adaptado de Vetaphone (2020).

A Figura 11 mostra uma superfície polimérica com e sem tratamento por descarga corona, onde o filme sem tratamento corona apresenta um ângulo de contato superior a  $90^\circ$ , enquanto o filme com tratamento aplicado apresenta ângulo de contato inferior a  $90^\circ$ . Quanto menor o ângulo, melhor a molhabilidade e maior a tendência de adesão da gota, nesse caso, a tinta (SCARPETA, 2007).

Figura 11 - Ilustração de uma gota de tinta em uma superfície tratada e não tratada.



Fonte: adaptado de Vetaphone (2020).

O tratamento afeta apenas a camada superficial do polímero, a uma profundidade de 0,01 micrometro, e não altera sua aparência ou resistência. O nível de tratamento é medido em dinas/cm e a faixa de trabalho para impressão pode variar em função do material, porém esses valores ficam entre 38 e 44 dinas/cm (SCARPETA, 2007; VETAPHONE, 2020).

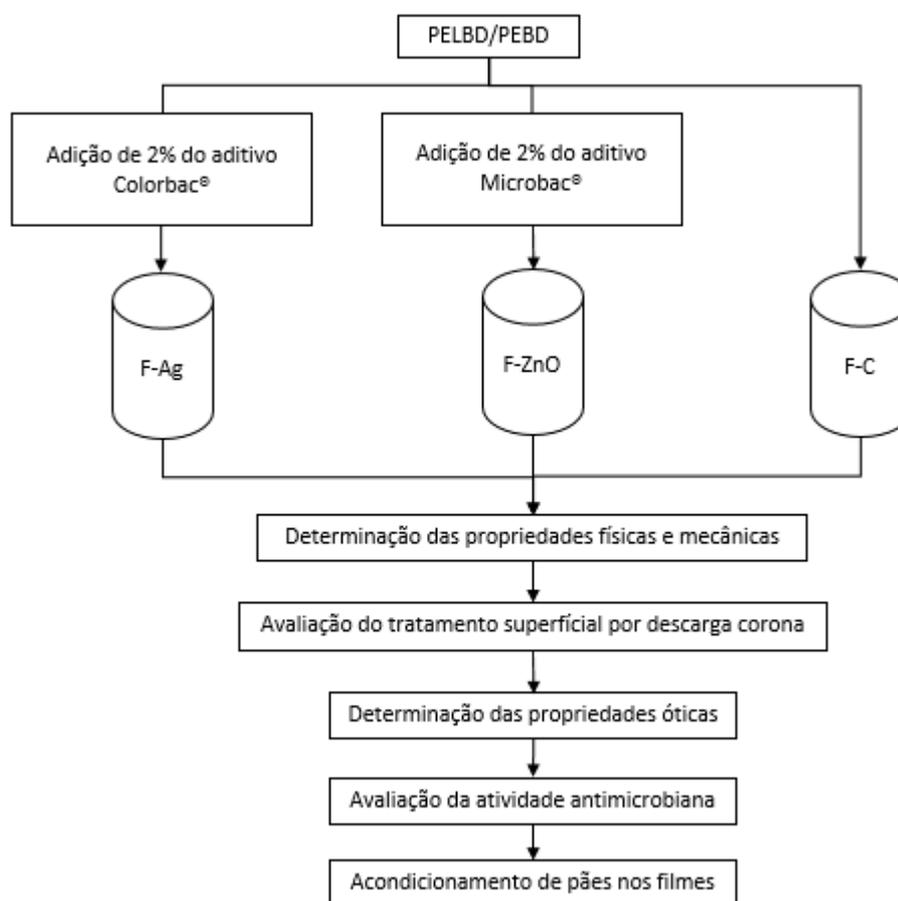
Em relação a durabilidade do tratamento superficial no polímero, o mesmo pode variar de acordo com o polímero utilizado, ou seja, enquanto em alguns polímeros o tratamento superficial se mantém por várias semanas, em outros o tratamento diminui da superfície em apenas alguns dias ou até horas (COLTRO et al., 2001). De acordo com Vetaphone (2020), a aplicação de um agente de deslizamento ao polímero, diminui o coeficiente de fricção (COF), pois o filme ficará mais escorregadio, assim como o nível do tratamento superficial tenderá a cair mais rápido, onde o agente de deslizamento pode migrar para a superfície do polímero após o tratamento. Isso se aplica também a substratos mais espessos e com tempo de cura adequado, no caso de filmes multicamadas. Coltro et al. (2001) diz que as principais razões para a redução da eficiência do tratamento superficial são a recombinação dos grupos ativos superficiais, bem como a migração desses grupos para o interior do material.

Com o tratamento, o filme está pronto para o processo de impressão e/ou laminação. Geralmente, o tratamento é feito durante o processo de extrusão. No entanto, pode ser feito também na máquina impressora antes do material entrar no grupo impressor.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e metodologias utilizadas, tanto na fabricação como para caracterização física e analítica dos filmes. Os filmes foram denominados da seguinte forma: F-Ag, filmes aditivados com nanopartículas de prata, F-ZnO filmes aditivados com nanopartículas de óxido de zinco e F-C como filme de controle, sem aditivo. Ao final do capítulo serão abordados os procedimentos para avaliação da eficiência antimicrobiana e o acondicionamento de pães nos filmes produzidos. O fluxograma, apresentado na Figura 12, representa a sequência de procedimentos experimentais utilizados.

Figura 12 - Fluxograma dos procedimentos experimentais dos filmes produzidos.



Fonte: autoria própria (2021).

Os filmes foram produzidos durante o estágio curricular II nas empresas Poli Industria de Plásticos Eireli e Serviplas Industria de Plásticos Eireli, e como parte do trabalho de conclusão de curso estavam previstas atividades experimentais em

laboratório relacionadas à caracterização química, térmica e determinação das propriedades de barreira dos filmes produzidos. Porém devido o prolongamento da situação da pandemia Covid-19 houve restrição quanto ao uso dos laboratórios da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) tanto de alunos quanto de colaboradores da UFSC. Nesse sentido, foi possível realizar apenas alguns testes preliminares relacionados à caracterização dos filmes para serem aplicados como embalagens plásticas flexíveis na indústria alimentícia.

### 3.1. MATERIAIS

#### 3.1.1. Agentes antimicrobianos

De acordo com a Figura 13, os *masterbatches* comerciais utilizados para aplicação em filmes poliméricos foram fornecidos pela empresa S<sup>3</sup> Nano. Os agentes antimicrobianos Colorbac® e Microbac® são à base de prata metálica e óxidos metálicos (zinco), respectivamente. Possuem como material de veículo o PE para ter compatibilidade com a blenda polimérica durante a extrusão dos filmes. Ambos agentes antimicrobianos são reconhecidos pelo órgão FDA - USA para aplicação em materiais de embalagens, utensílios e equipamentos em contato com alimentos.

Figura 13 - Agentes antimicrobianos utilizados para fabricação dos filmes.



Fonte: autoria própria (2021).

De acordo com as informações do fabricante, os agentes antimicrobianos na forma de *masterbatch* são eficazes contra bactérias *gram* positivas e *gram* negativas. Atendendo uma gama completa de eliminação de fungos e bactérias. Sua ação

antimicrobiana também inclui fungos e algas nocivas aos seres humanos. Suas características são apresentadas na Tabela 2:

Tabela 2 - Características de cada agente antimicrobiano utilizado.

	<b>Masterbatch com nanopartículas de óxido de zinco</b>	<b>Masterbatch com nanopartículas de prata</b>
<b>Composição base</b>	Polímero PE, óxidos metálicos purificados (zinco), prata metálica, estabilizante polimérico, sílica e aditivos.	Polímero PE, prata metálica, sílica, estabilizantes poliméricos e aditivos.
<b>Densidade (a 20°C)</b>	1,0 g/cm <sup>3</sup>	1,0 g/cm <sup>3</sup>
<b>Compatibilidade</b>	Polímeros do tipo PE e PP.	Polímeros do tipo PE e PP
<b>Diluição</b>	Varia de acordo com cada tipo de aplicação.	Varia de acordo com cada tipo de aplicação.
<b>Aspecto</b>	<i>Masterbatch</i> peletizado de coloração branca.	<i>Masterbatch</i> peletizado de coloração amarelada.
<b>Incompatibilidade</b>	Evitar contato com agentes oxidantes fortes ou ácidos.	Evitar contato com agentes oxidantes fortes ou ácidos.

Fonte: autoria própria (2021).

### 3.1.2. Materiais poliméricos

Os polímeros utilizados para incorporação dos *masterbatches* foram polietileno de baixa densidade – PEBD (Braskem) e polietileno linear de baixa densidade – PELBD (Sabic). Ambos materiais foram utilizados na forma de *pellets*. Na Tabela 3 estão apresentadas as propriedades de acordo com os fabricantes.

Tabela 3 - Propriedades do PEBD e PELBD.

	<b>PEBD</b>	<b>PELBD</b>
<b>Massa específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,921	0,919
<b>Índice de fluidez (190°C/2,16 Kg) (g/10min)</b>	2,60	1,00
<b>Temperatura de fusão (°C)</b>	117	NE*

\*NE: não especificado.

Fonte: autoria própria (2021).

## 3.2. MÉTODOS

### 3.2.1. Fabricação dos filmes por extrusão

O processo de extrusão dos filmes foi realizado na empresa Poli Indústria de Plásticos Eireli, em Pomerode – SC. A operação ocorreu em uma extrusora de escala industrial marca Carnevalli modelo E-50, com velocidade da rosca de 900 rpm. Diversos parâmetros de máquina foram testados e observados, como a temperatura do material fundido, velocidade de rotação de rosca, a fim de se obter a melhor condição de processo. Após estes procedimentos foram definidas as seguintes configurações de temperatura de processo: Z1=149 °C, Z2=160 °C, Z3=170 °C, Z4=185 °C, sendo Z1 a zona de alimentação; Z2 a zona de homogeneização; Z3 a zona de compressão e Z4 a zona do bico de extrusão.

Procedeu-se à pesagem dos *masterbatches* em balança semi analítica (Marte e modelo AD500) para obtenção de concentrações finais de antimicrobiano nos filmes de 2,0% (m/m). As massas pesadas são mostradas na Tabela 4. Um filme, sem antimicrobiano (filme controle F-C), foi extrudado para ensaios controle. A mistura do *masterbatch* e do material polimérico foi realizado manualmente em uma bombona por 10 minutos. A extrusora foi ajustada para obtenção de filmes com 26 µm de espessura e largura de 500 mm.

Tabela 4 - Formulações utilizadas para produção dos filmes.

Composição	PELBD		PEBD		<i>Masterbatch</i>		Aditivo deslizante		Total
	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	kg
<b>F-C</b>	75	30,0	24	9,6	-	-	1	0,4	40,0
<b>F-Ag</b>	75	30,0	23	9,2	2	0,8	-	-	40,0
<b>F-ZnO</b>	75	30,0	23	9,2	2	0,8	-	-	40,0

Fonte: autoria própria (2021).

Como ambos os filmes possuem concentrações iguais de agente antimicrobiano (2% m/m), a escolha para iniciar a produção foi em relação a sua coloração. Com isso, iniciou-se a produção dos filmes com o agente antimicrobiano à base de nanopartículas de óxido de zinco e após cada operação foi aplicado o procedimento de limpeza e higienização do equipamento, que consiste em passagem de um agente de purga no sentido da rosca de condução para a rosca de extrusão. O principal objetivo desta etapa foi a homogeneização dos compostos poliméricos contendo os princípios ativos antimicrobianos e estabelecer as melhores condições de processamento para a produção dos *masterbatches* antimicrobianos.

### 3.2.2. Tratamento por descarga corona

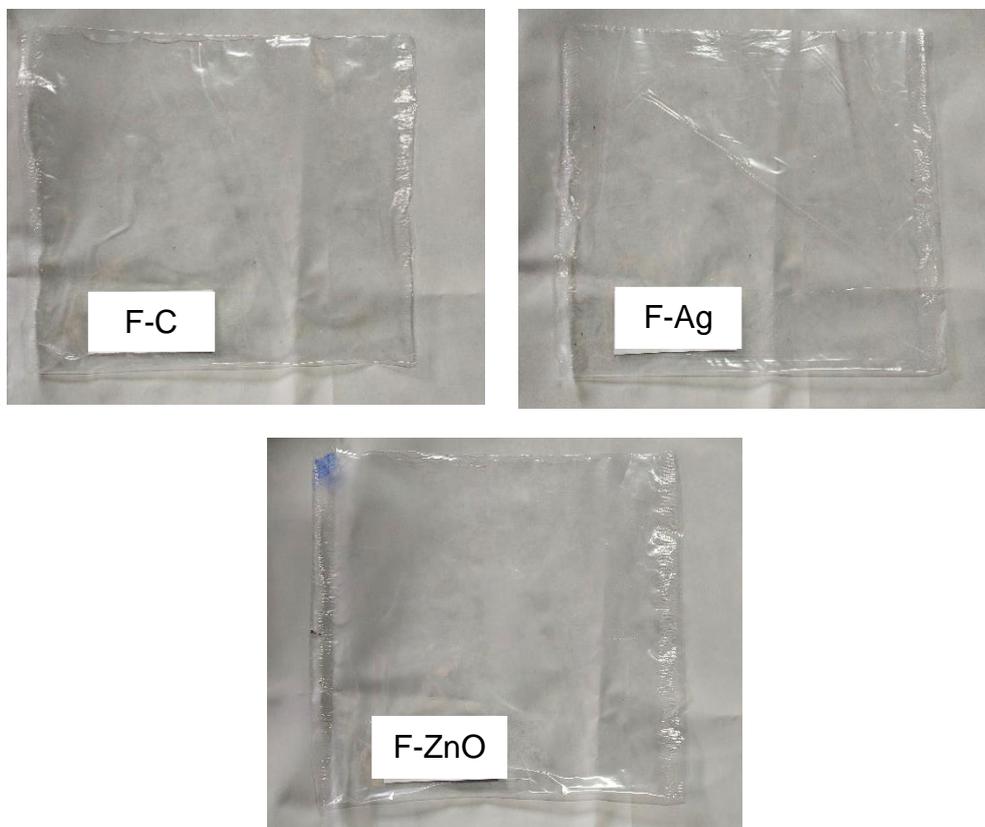
Antes dos filmes serem bobinados, os mesmos foram tratados por descarga corona em ar atmosférico, em um sistema ponta-plano, em condições ambientes controladas (temperatura de 20°C e umidade relativa de 55%). O potencial aplicado entre os eletrodos foi de 5000 Volts. O tratamento foi realizado apenas em um lado do filme, sendo em toda sua extensão, denominado por tratamento corona completo.

### 3.2.3. Confecção das embalagens

Após a extrusão e tratamento dos filmes com diferentes composições (F-Ag, F-ZnO e F-C), foram confeccionadas embalagens com dimensões de 150 x 150 mm<sup>2</sup>. A selagem foi empregada na seladora semi-automática, modelo SAD 300, na extremidade inferior e nas duas extremidades laterais, permanecendo aberta apenas

a face superior, para posterior acondicionamento dos pães, como ilustrado na Figura 14.

Figura 14 - Embalagens para acondicionamento de pães.



Fonte: autoria própria (2021).

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

#### 3.3.1. Determinação da espessura, largura e gramatura dos filmes

A determinação da espessura total de cada filme foi realizada no Laboratório de Qualidade da empresa All4Labels Brasil. Gráfica de rótulos, unidade de Blumenau, SC. Utilizou-se como equipamento de análise um medidor de espessura, marca Regmed, modelo ME-1000 com escala de 0 a 20 mm e menor divisão de escala de 0,001 mm (1 $\mu$ m). A metodologia da análise utilizada foi dada pela norma ASTM F 2251-03. O valor de espessura nominal para as amostras de cada tratamento foi realizado em triplicata, e calculado através da média aritmética dos resultados de 5 repetições em cada amostra, conforme solicitado pela norma.

Para aferição da largura dos filmes, foi utilizada uma trena da marca Vonder e modelo Plus. A medição foi realizada em triplicata com 5 medições em cada filme para cada tratamento.

A norma ASTM D646 apresenta um procedimento para determinação da gramatura de papel e papelão ondulado, o qual foi adaptado por Sarantopoulos et al. (2017) para determinação de gramatura de materiais plásticos. Com auxílio de um estilete foram cortadas 5 amostras de cada filme utilizando-se um gabarito de 10 x 10 cm<sup>2</sup> (0,001 m<sup>2</sup>). Com as amostras cortadas, procedeu-se à pesagem dos filmes em uma balança semi analítica (Marte e modelo AD500). A gramatura foi obtida através da Equação 1:

$$G = \frac{m}{a} \quad (1)$$

Onde:

G: gramatura (g/m<sup>2</sup>);

m: massa do filme (g);

a: área do filme (m<sup>2</sup>).

### 3.3.2. Coeficiente de fricção (COF)

O COF está relacionado com as propriedades de atrito ou deslizamento de filmes flexíveis. O atrito é a força de resistência que surge quando duas superfícies deslizam ou tentam deslizar uma sobre a outra, ou seja, é uma medida da dificuldade relativa do deslizamento entre duas superfícies. Essas superfícies podem ser ambas plásticas ou uma metálica e uma plástica ou mesmo de outras naturezas. A força de atrito tem direção paralela às superfícies e sentido contrário ao do movimento.

Os COF dos filmes foram determinados conforme norma ASTM D1894, utilizando uma máquina de ensaios mecânicos da marca Kratos, modelo Série KE, cedido pela empresa All4Labels Brasil. Um bloco metálico quadrado com massa de 200g e dimensões de 63,5mm x 63,5mm x 6mm, recoberto com borracha esponjosa foi utilizado. O ensaio foi realizado utilizando uma célula de carga de 1 kgf, uma velocidade de deslocamento de 127mm/min e pré-carga de 0,4000gf. Foi realizado 1 ensaio para cada composição, utilizando a face sem tratamento superficial (FST) e

com tratamento superficial (FCT), para comparação. Para cada teste cortou-se o material para revestir o plano horizontal, com as dimensões de 130 mm x 320 mm, bem como material para revestir o bloco, com dimensões de 80 mm x 80 mm. O bloco foi colocado sobre o plano horizontal de modo que o fio fique completamente esticado, sem folga e paralelo ao deslocamento.

Para obtenção dos resultados, deve-se calcular os coeficientes de atrito estático ( $\mu_e$ ) e dinâmico ( $\mu_d$ ) utilizando as Equações 2 e 3:

$$\mu_e = \frac{A_e}{B} \quad (2)$$

$$\mu_d = \frac{A_d}{B} \quad (3)$$

Onde:

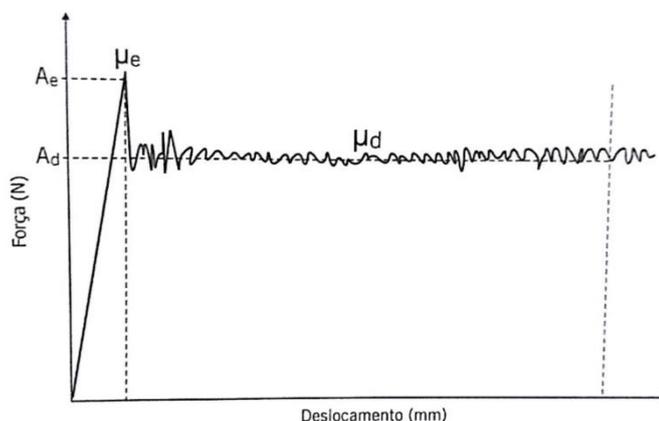
$A_e$  = força máxima registrada no início do movimento (gf);

$A_d$  = força média registrada ao longo do deslizamento (gf);

$B$  = peso do bloco (gf).

A Figura 15 mostra um exemplo de gráfico Força versus Deslocamento, e como são determinados os valores para calcular o COF. Esse gráfico é importante para avaliar a tendência de bloqueio do material, pois permite a visualização do nível de oscilação do material no deslizamento durante o ensaio.

Figura 15 - Curva Força versus Deslocamento gerada na determinação do COF.



Fonte: Sarantopoulos et al. (2017).

### 3.3.3. Avaliação da tensão superficial dos filmes

Para avaliar o tratamento superficial por descarga corona, foi utilizado o método para medição da molhabilidade de filmes de polietileno e polipropileno, conforme a norma ASTM D2578. De acordo com a Tabela 5, nessa norma são definidas quantidades padrões de formamida ( $\text{CH}_3\text{NO}$ ) e etileno glicol monoetil éter (etil Cellosolve®) ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ ) que normalmente são utilizadas em canetas com pontas de algodão. A técnica de medição de tensão de molhamento a partir dessas canetas consiste em verificar o espalhamento da solução sobre a superfície polimérica. Caso ocorra bom espalhamento, significa que a superfície possui energia superficial maior ou igual ao líquido. Caso o líquido não se espalhe uniformemente, com a formação de glóbulos, isso significa que a superfície possui menor energia superficial que o líquido aplicado.

Tabela 5 - Concentrações das soluções de formamida e etileno glicol monoetil éter para diferentes tensões superficiais.

<b>Formamida (% v/v)</b>	<b>Etileno glicol monoetil éter (% v/v)</b>	<b>Tensão superficial* (dinas/cm)</b>
42,4	57,5	36
54,0	46,0	38
63,5	36,5	40
71,5	28,5	42
78,0	22,0	44

\*Valor determinado a 23 °C e 50% UR.

Fonte: adaptado de Sarantopoulos et al. (2017).

Neste trabalho foram utilizadas canetas com líquido tenso-ativo em diferentes escalas de tensão superficial. As canetas utilizadas são da marca Corona Brasil com tensões superficiais que variam de 36 a 44 dinas/cm. Um exemplo das canetas utilizadas pode ser visto na Figura 16. As tensões superficiais das amostras de cada tratamento foram monitoradas a cada 10 dias ao longo de 3 meses. O líquido foi aplicado sobre a superfície com a ponta da caneta traçando uma faixa contínua com comprimento mínimo de 7 cm na superfície do material a testar. Depois de aplicado,

observou-se por 2 segundos o comportamento do filme líquido sobre a superfície. A molhabilidade foi aquela para a qual o filme de tinta permaneceu intacto.

Figura 16 - Canetas utilizadas para determinação da energia superficial dos filmes.



Fonte: autoria própria (2021).

### 3.3.4. Determinação das propriedades óticas dos filmes

A cor dos filmes foi medida utilizando um espectrofotômetro marca X-Rite, modelo eXact Standard, com iluminante D65 (luz do dia) e foram obtidos os parâmetros do espaço CiELab, como,  $L^*$  que varia de 0 (preto) a 100 (branco),  $a^*$  que varia do verde (-) ao vermelho (+) e  $b^*$  que varia do azul (-) ao amarelo (+). Foram realizadas cinco leituras subsequentes para cada amostra.

A opacidade aparente dos filmes foi determinada pela utilização de um espectrofotômetro marca X-Rite, modelo eXact Standard empregando-se iluminante D65 e ângulo visual  $10^\circ$ . Segundo a metodologia descrita por Sobral (2000) a opacidade foi calculada a partir da relação sobre leituras do parâmetro  $L^*$  feitas sobre fundo branco e preto, conforme a Equação 2. As análises foram realizadas em triplicata.

$$Y (\%) = \frac{Y_p}{Y_b} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

Y: opacidade;

Yp: luminosidade sobre o fundo preto;

Yb: luminosidade sobre fundo branco.

### 3.3.5. Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas utilizando um espectrômetro PerkinElmer modelo Frontier. As medições foram realizadas no Laboratório de Ensaios Térmicos e Espectroscopia (LTE) da UFSC – Blumenau. Os espectros foram obtidos considerando uma faixa de número de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , sob uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e utilizando 32 varreduras para cada espectro. As amostras foram avaliadas para todas as composições dos filmes fabricados, sendo o principal objetivo dessa análise a identificação dos grupos funcionais através da verificação de bandas de absorção obtidas no espectro.

### 3.3.6. Determinação das propriedades mecânicas: resistência a tração

As propriedades de mecânicas de tração dos filmes foram realizadas no Laboratório de Materiais (LabMat) da UFSC, campus Florianópolis. As amostras com 100 x 25,4  $\text{mm}^2$  foram utilizadas como corpos de prova para o teste de tração, com distância fixa de 50 mm entre as garras, e velocidade de tração de 50 mm/min, conforme a norma ASTM D882-18. Foi utilizado o aparelho universal de testes MTS Acumen, com célula de carga de 3 kN (300 kg). Considerando que as propriedades dos filmes e embalagens plásticas podem sofrer alterações significativas com as alterações de temperatura e umidade relativa, foi efetuado o condicionamento prévio dos corpos de prova em dessecador com umidade relativa constante de  $58 \pm 2\%$  UR e temperatura de  $25 \pm 2$  °C por 40h.

Os ensaios de tração foram realizados com duas repetições para as três composições, na direção de extrusão do filme (direção da máquina: DM), sendo determinadas as componentes de Tensão Máxima (MPa), Tensão ao Escoamento (MPa) e Módulo de Elasticidade (MPa). Os valores dessas propriedades foram calculados de acordo com as Equações 5 a 7:

$$\text{Tensão Máxima (MPa): } \frac{F_{\text{máx}}}{A_{\text{min}}} \quad (5)$$

$$\text{Tensão no Escoamento (MPa): } \frac{F_{esc}}{A_{min}} \quad (6)$$

$$\text{Módulo de Elasticidade (MPa): } \frac{T_{esc}}{D_{esc}} \quad (7)$$

Onde:

$F_{m\acute{a}x}$  = força máxima (N);

$F_{esc}$  = força registrada no ponto de escoamento (MPa);

$A_{min}$  = área mínima inicial do corpo de prova (mm<sup>2</sup>);

$T_{esc}$  = tensão de escoamento (MPa);

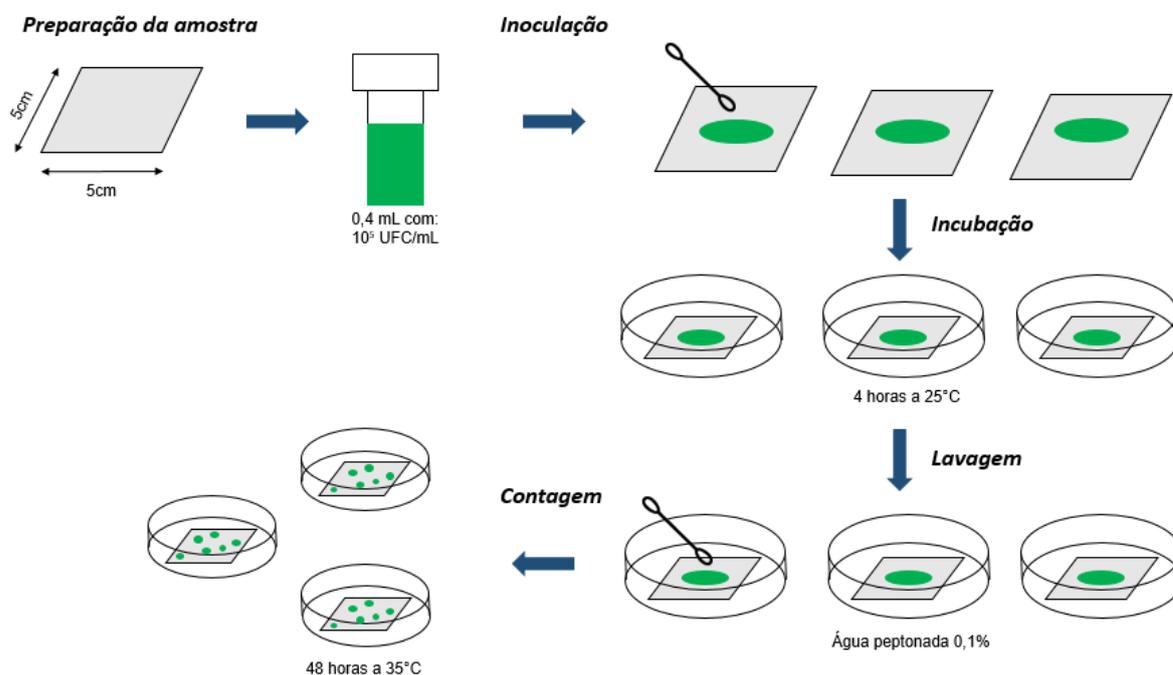
$D_{esc}$  = deformação no escoamento (mm/mm).

### 3.4. ANÁLISE MICROBIOLÓGICA

A análise microbiológica foi realizada no Laboratório de Análises (LABCAL) do Departamento de Ciências e Tecnologia de Alimentos (CAL) da UFSC – Florianópolis. O método utilizado foi adaptado com base na norma JIS Z 2801 traduzido e publicado pela *Japanese Standards Association*, e consiste no estudo da ação de uma superfície sobre determinada bactéria ao longo do tempo de contato. O microrganismo utilizado foi *Staphylococcus aureus* – ATCC 6538 (*American Type Culture Collection*), onde foi ativado a partir da respectiva cultura de estoque em meio de cultura apropriado para obtenção dos inóculos.

A bactéria foi aplicada à superfície dos filmes com nanopartículas, bem como no filme controle sem agente antimicrobiano. A Figura 17 ilustra a representação esquemática dos testes realizados.

Figura 17 - Representação esquemática da adaptação a norma JIS Z 2801.



Fonte: autoria própria (2021).

Conforme representação esquemática, primeiramente procedeu-se a preparação das amostras, onde cada filme foi cortado em 5cm x 5cm. Após isso, preparou-se uma solução de 0,4 mL de suspensão do inóculo com concentração de  $10^5$  UFC/mL, e com auxílio de um *swab* (haste plástica) estéril a solução foi aplicada nos filmes de todas as composições (F-C, F-Ag e F-ZnO). Em seguida, foi deixado em contato com o filme para incubação em placa de petri, estéril, por aproximadamente 4 horas a  $25^\circ\text{C}$ , visando simular o desenvolvimento dos *S. aureus* em contato com os filmes a temperatura ambiente. Após o tempo de incubação, procederam-se diluições para possibilitar a contagem das colônias. Em cada ponto realizou-se a técnica de *swab*, o qual foi passado por toda a área do filme, realizando sucessivas diluições em água peptonada 0,1% e semeadas em ágar padrão para contagem. As placas foram incubadas invertidas por 48 horas a  $35^\circ\text{C}$ , e após esse período procedeu-se a contagem das colônias.

O procedimento foi adaptado, pois a norma prevê testes em maior número de amostras, diferente contato do inóculo com os filmes, maior tempo de incubação e a utilização de dois microrganismos testes. As análises preliminares foram realizadas em apenas uma amostra de cada composição e apenas um tempo de incubação devido ao alto custo dos materiais para análise e tempo hábil para finalizar o procedimento.

### 3.5. ACONDICIONAMENTO DE PÃES NOS FILMES PRODUZIDOS

Fatias de pães de forma comerciais foram acondicionadas nas embalagens confeccionadas com os filmes antimicrobianos provenientes das diferentes composições e controle (F-Ag, F-ZnO e F-C). Para cada composição, foi realizado o acondicionamento de uma fatia individual de pão de forma, correspondente a uma amostra destinada a cada dia de avaliação. O experimento foi realizado em duplicata, totalizando 6 amostras.

Os pães acondicionados nas embalagens dos diferentes filmes foram selados, conforme representado na Figura 18. A selagem procedeu com auxílio de uma seladora semiautomática, modelo SAD 300. Após a selagem as amostras foram estocadas em temperatura ambiente (25°C). O experimento teve início no último dia do prazo de validade dos pães. As avaliações qualitativas foram realizadas em três dias (1º; 5º e 10º dia).

Figura 18 - Fotografia do acondicionamento de pão de forma na embalagem selada.



Fonte: autoria própria (2021).

### 3.6. ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os dados foram tratados usando análise de variância (ANOVA) através do software Excel 2016. E teste de Tukey foi utilizado para determinar a diferença estatística dos valores médios com significância expressa em nível de 5 %.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

#### 4.1.1. Espessura, largura e gramatura

Para que uma embalagem plástica flexível desempenhe eficientemente suas funções de conter e proteger um produto, é imprescindível que suas dimensões sejam uniformes e adequadas à aplicação. A Tabela 6 apresenta os valores de espessura e largura dos filmes produzidos para todos as composições.

Tabela 6 - Espessura e largura dos filmes com e sem adição de agente antimicrobiano.

Composição	Espessura ( $\mu\text{m}$ )			Largura (mm)		
	Média	DesvPad	IC de 95%	Média	DesvPad	IC de 95%
<b>F-C</b>	26,09 <sup>b</sup>	0,76	(25,70 - 26,47)	501,27 <sup>a</sup>	1,28	(500,62 - 501,91)
<b>F-Ag</b>	23,07 <sup>a</sup>	1,03	(22,54 - 23,59)	501,87 <sup>a</sup>	2,00	(500,86 - 502,87)
<b>F-ZnO</b>	22,93 <sup>a</sup>	0,88	(22,48 - 23,37)	501,80 <sup>a</sup>	1,82	(500,87 - 502,72)

IC - Intervalo de confiança. Letras sobrescritas iguais na mesma coluna indicam que os resultados não apresentam diferença significativa a  $p > 0,05$  (Teste de Tukey).

Fonte: autoria própria (2021).

De acordo com os dados apresentados, para a espessura, os filmes com adição do agente antimicrobiano ficaram com média de  $23,07 \pm 1,03\mu\text{m}$  e  $22,93 \pm 0,88\mu\text{m}$  para F-Ag e F-ZnO, respectivamente. As composições F-Ag e F-ZnO apresentaram variação ao nível de significância de 5% em relação a composição F-C. Porém, a pequena variação entre essas composições indica que a variação na espessura em relação ao F-C não é decorrente a adição do antimicrobiano, mas sim do processo de extrusão, pois durante a extrusão foi observado que o *set up* foi definido para uma espessura de  $23\mu\text{m}$ , ao invés de  $26\mu\text{m}$  conforme espessura predefinida para a composição F-C. Durante o processo de extrusão são controlados alguns parâmetros, sendo eles: razão de sopro (raio final do filme soprado/raio inicial do filme); razão de estiramento (velocidade de puxamento/velocidade na saída da matriz) e a linha de congelamento do balão extrudado. Sendo a estabilidade do balão um parâmetro crítico para o controle da espessura e sua uniformidade. Ferreira (2012) analisou em

seu estudo a influência da razão de sopro nas propriedades de filmes de PEBD e PEAD processados em uma linha de extrusão tubular com três razões de sopro diferentes, sendo elas: 1,5:1; 2,5:1 e 3,5:1. De acordo com o autor, os resultados das propriedades físicas mostraram que o aumento da razão de sopro apresentou maior variação de espessuras no perímetro dos filmes tubulares, sendo a melhor correspondente ao filme processado com a razão de sopro de 2,5:1.

Já a largura não apresentou variação ao nível de significância de 5% em relação ao filme sem nanopartículas, indicando um bom controle da razão de estiramento do balão, pois a razão de estiramento se deve principalmente a velocidade empregada na saída da matriz, que controla a variação na largura do filme.

Os valores para a gramatura de todas as composições dos filmes extrudados estão apresentados na Tabela 7. De acordo com Sarantopoulos et al. (2017) a gramatura é definida como a massa de uma determinada área do material e, por essa razão, está relacionada de forma direta com sua espessura. Os dados apresentados mostraram essa relação com a espessura, onde os filmes com menores espessuras obtiveram menores valores de gramatura. Assim como para a espessura, a análise de variância indicou diferença significativa de 5% de significância quando comparado ao filme da composição F-C, porém é possível observar ainda que o desvio padrão dentro de cada amostra foi pequeno podendo-se sugerir boa homogeneidade do *masterbatch* para os filmes F-Ag e F-ZnO.

Tabela 7 - Gramatura média dos filmes com e sem adição de agente antimicrobiano.

Composição	Gramatura (g/m <sup>2</sup> )		
	Média	DesvPad	IC de 95%
F-C	26,58 <sup>b</sup>	1,31	(25,43 - 27,72)
F-Ag	23,08 <sup>a</sup>	0,66	(22,49 - 23,66)
F-ZnO	22,80 <sup>a</sup>	0,74	(22,15 - 23,44)

IC - Intervalo de confiança. Letras sobrescritas iguais na mesma coluna indicam que os resultados não apresentam diferença significativa a  $p > 0,05$  (Teste de Tukey).

Fonte: autoria própria (2021).

#### 4.1.2. Coeficiente de fricção (COF)

O conhecimento das propriedades de atrito e deslizamento de filmes poliméricos tem grande importância na sua aplicação em embalagens, pois se

relacionam ao desempenho do material perante as diversas etapas de conversão, fabricação das embalagens e estocagem e transporte do produto embalado. De acordo com Piva (2014) para aplicações como embalagens flexíveis para alimentos, são exigidos níveis de COF baixos, geralmente entre 0,10 e 0,30. A Tabela 8 apresenta os valores médios de COF estático e dinâmico da FST e FCT para todas as composições.

Tabela 8 – Valores de COF para a FST e FCT de todas as composições.

Composição	COF	FST		FCT	
		Média	DesvPad	Média	DesvPad
F-C	Estático ( $\mu e$ )	0,12	0,01	0,15	0,01
	Dinâmico ( $\mu d$ )	0,10	0,00	0,13	0,01
F-Ag	Estático ( $\mu e$ )	0,13	0,02	0,20	0,00
	Dinâmico ( $\mu d$ )	0,11	0,02	0,18	0,00
F-ZnO	Estático ( $\mu e$ )	0,15	0,01	0,18	0,00
	Dinâmico ( $\mu d$ )	0,13	0,01	0,17	0,01

FST: face sem tratamento *versus* face sem tratamento. FCT: face com tratamento *versus* face com tratamento.

Fonte: autoria própria (2021).

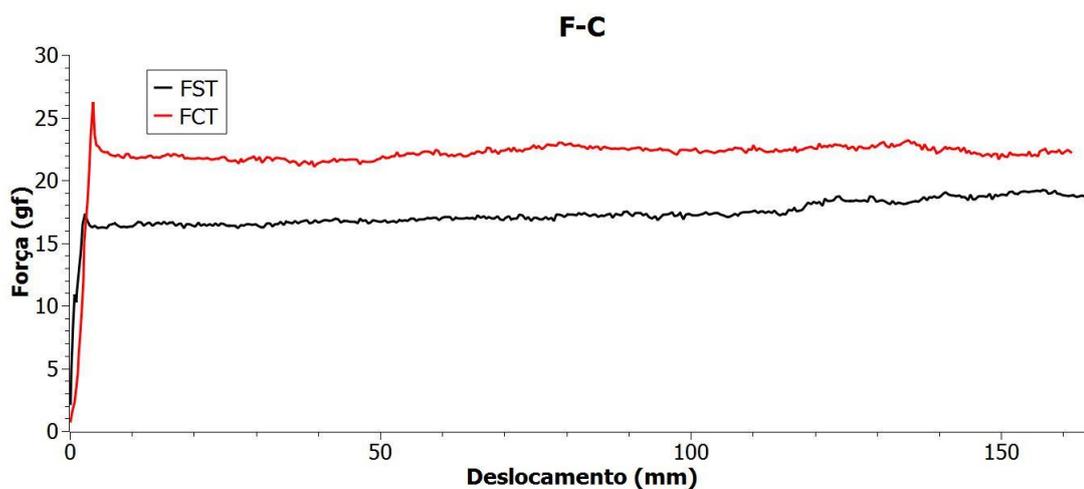
De acordo com os dados apresentados, é possível observar que em todos os casos o COF estático apresentou um valor mais elevado em relação ao COF dinâmico, isso já era esperado pois, o atrito estático é a resistência oposta ao início do movimento relativo entre duas superfícies, e como consequência tem maior resistência ao iniciar o deslizamento do que mantê-lo em movimento. Segundo Sarantopoulos et al. (2017), o conhecimento do atrito estático em embalagens flexíveis tem sua importância no empilhamento das mesmas, em que um coeficiente de atrito muito baixo é responsável pela instabilidade dos filmes empilhados, devido ao deslizamento das embalagens. Em relação ao COF dinâmico, em todas as composições, os valores médios ficaram dentro do proposto por Piva (2014), entre 0,10 e 0,30. Isso indica que os filmes extrudados não apresentariam dificuldades no momento da conversão e envase das embalagens, visto que o COF dinâmico tem grande importância na maquinabilidade dos filmes. Caso não seja adequado para aplicação, podem ocorrer problemas como: dificuldade no controle da tensão das

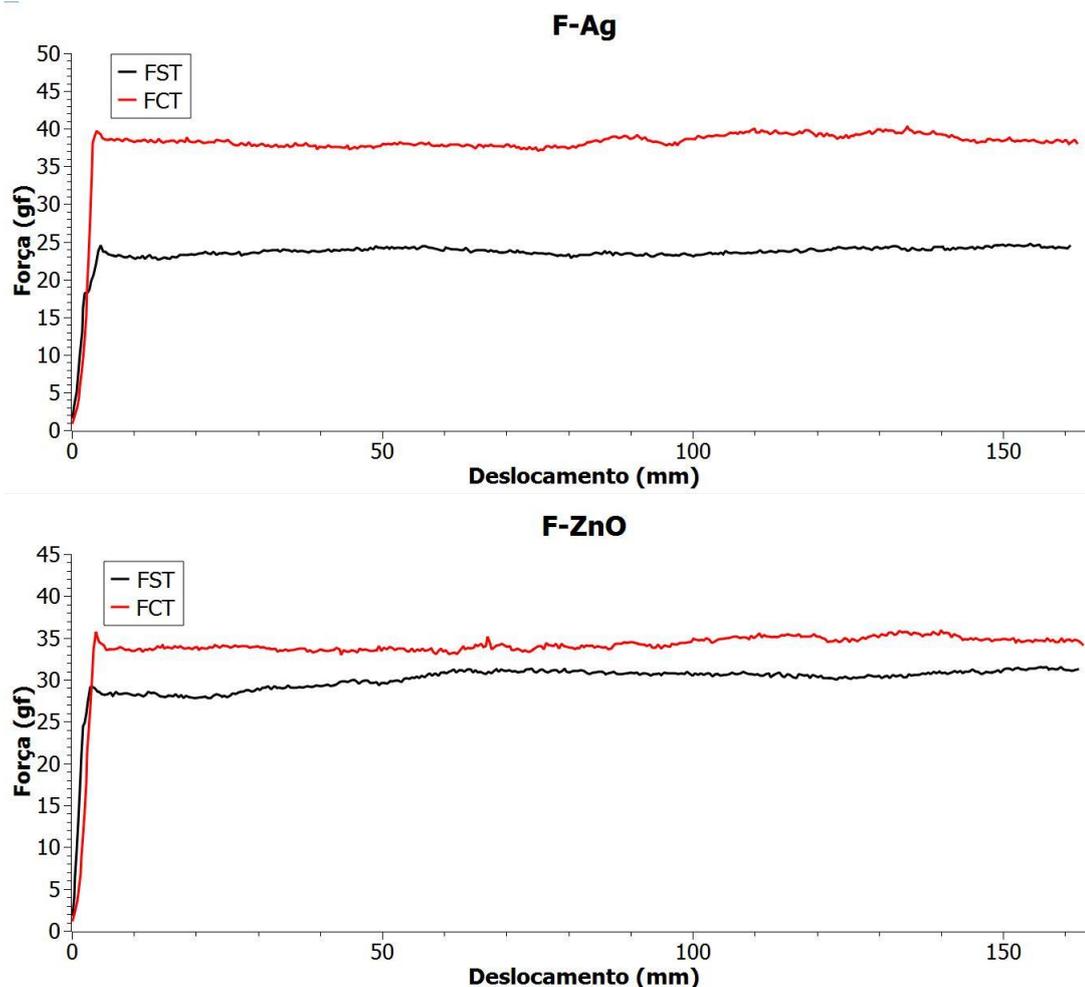
bobinas extrudadas, alteração no registro de impressão no material, alongamento do material em máquina e interferência no desempenho do material em máquinas de acondicionamento. Neste caso, podem ocorrer ainda bloqueio do material na bobina e/ou rasgamento do material em máquinas automáticas verticais.

Observa-se que para todas as composições a FCT apresentou valores de COF estático e COF dinâmico mais elevados em relação a FST. Pode-se afirmar que o tratamento superficial por descarga corona tem contribuição para esse aumento, pois durante o tratamento são criados poros na superfície do filme polimérico, aumentando a rugosidade do filme, dificultando o deslizamento. Friedrich (1986) e Sarantopoulos et al. (2017) afirmam que a força de fricção é independente da área de contato geométrica aparente, mas depende da área efetiva/real, e atribuem que o COF não é só dependente do tratamento superficial no filme, mas sim de diversos fatores relativos às superfícies, como a rugosidade, adesão entre as superfícies, tipo de ligação entre as superfícies, composição do material (incorporação de aditivos deslizantes, pigmentos, etc), presença de carga estática, processo de fabricação do filme, etc.

Na Figura 19 é apresentado os valores de força em função do deslocamento do peso durante o ensaio de COF para o filme com e sem agente antimicrobiano com a FST e FCT.

Figura 19 - Força versus deslocamento para as composições F-C, F-Ag e F-ZnO com a FST e FCT





Fonte: autoria própria (2021).

Os resultados para a composição F-C, indicam que durante o ensaio não houve nenhuma oscilação no deslizamento do peso sobre o filme, permanecendo constante para ambas as faces. Entretanto, comparando os valores de COF para o F-C e os demais filmes, percebe-se que este apresenta valores inferiores. Este resultado é decorrente a adição de agente deslizante no filme F-C, visto que a presença de aditivos de deslizamento diminui o atrito, pois normalmente eles exsudam para a superfície do filme reduzindo COF. Essa migração é dependente do tempo, e quando o aditivo migra rapidamente para a superfície do filme na confecção das embalagens, ocorre perda do agente deslizante para as superfícies de contato do filme nos processos subsequentes, promovendo a variação no COF. Porém, nesse estudo não foi analisado a variação do COF logo após a extrusão e depois de um determinado período para comparação. Para Piva (2014), a estabilização do COF ocorreu após 12 horas do processamento dos filmes, segundo seus estudos essas variações se devem

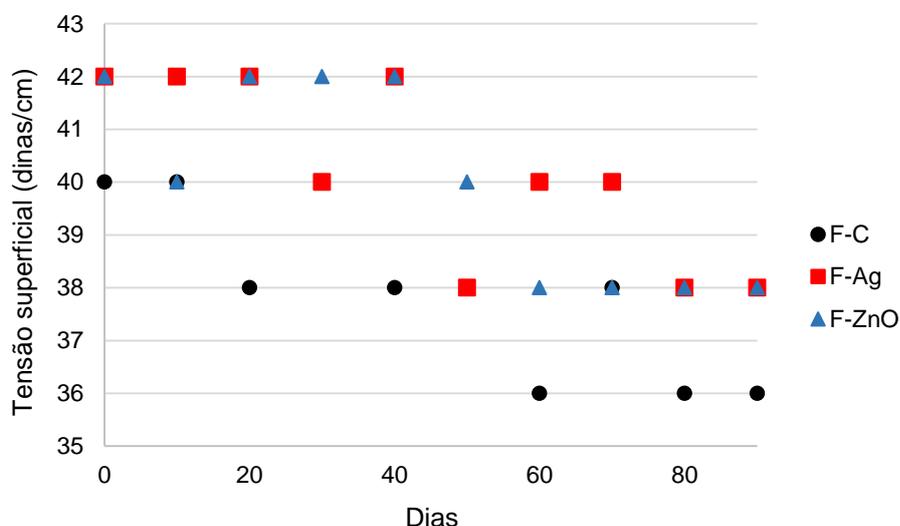
à formação das ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, servindo de barreira física para a migração dos compostos, dificultando sua chegada à superfície do filme, sendo necessário mais tempo para que ocorra a redução do COF.

Para os filmes com agente antimicrobiano a força permaneceu constante no decorrer do deslocamento do peso. Porém, para a composição F-ZnO com a FCT, houve pequenos picos, ou seja, oscilações ao decorrer do ensaio, indicando pequenas variações de rugosidades na superfície do filme. Por mais que o filme da composição F-Ag não tenha agente deslizante, os valores de COF desse filme ficaram muito semelhantes ao filme da composição F-C, influenciando na regularidade da rugosidade superficial dos filmes.

#### 4.1.3. Avaliação da tensão superficial dos filmes

Os filmes com nanopartículas apresentaram maiores tensões superficiais logo após a extrusão quando comparados ao filme sem adição do antimicrobiano (Figura 20). O filme da composição F-Ag apresentou maior tensão superficial (42 dinas/cm) até os primeiros 30 dias, um aumento em torno de 9,5% em relação ao filme controle no mesmo período. Após o período de 90 dias, para as três composições, houve redução em torno de 10% da tensão superficial em relação ao início da avaliação da molhabilidade superficial dos filmes.

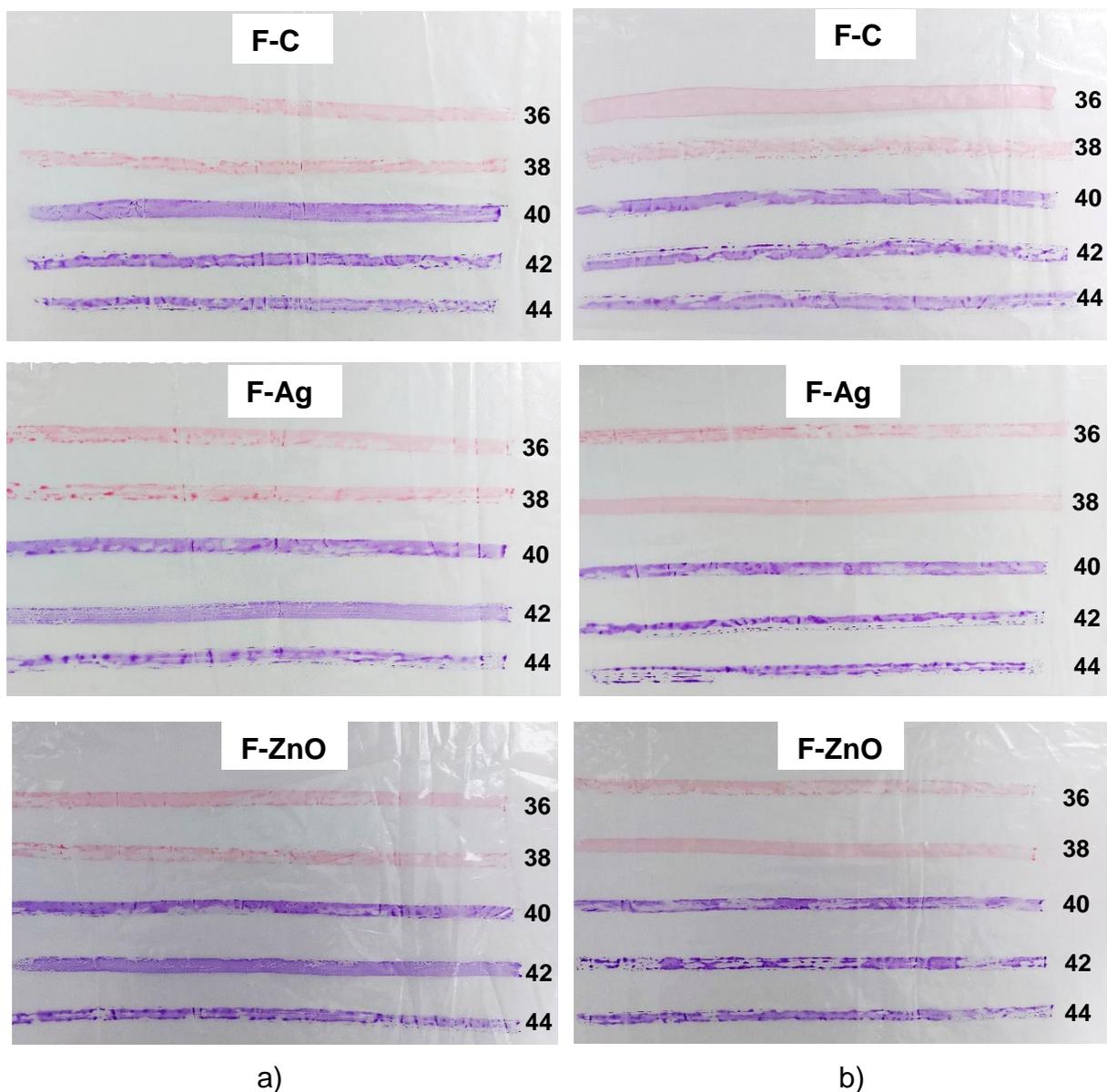
Figura 20 - Tensão superficial dos filmes com e sem adição de agente antimicrobiano.



Fonte: autoria própria (2021).

Conforme observa-se na Figura 21, logo após a extrusão do filme sem agente antimicrobiano, o traço identificado como 40 (40 dinas/cm) é o que apresentou o comportamento mais homogêneo. Já após 90 dias da extrusão dos filmes, o traço mais homogêneo foi o 36 (36 dinas/cm). Ao analisar os resultados obtidos, segundo a metodologia utilizada para averiguar a tensão superficial em filmes poliméricos, é possível verificar que para os traços que não apresentam uma linha contínua, o substrato possui uma tensão superficial diferente daquela do líquido utilizado. Com o passar do tempo ocorre uma redução na tensão superficial do material polimérico, devido à migração de componentes adicionados ou presentes desde a polimerização dos materiais poliméricos para as superfícies internas e externas do filme. No entanto, o tratamento por descarga corona se configura como uma alteração permanente na superfície do filme tratado, visto que o oxigênio forma uma ligação química com energia superior à ligação carbono – carbono (C-C) anterior à oxidação, sendo assim, não há perda total da eficiência. Contudo, com o passar do tempo ocorre uma redução na tensão superficial do material polimérico, Scarpeta (2007) elenca alguns pontos que podem reduzir a tensão superficial em filmes poliméricos, onde: moléculas menores do próprio polímero que, durante o processo de polimerização, não polimerizaram em grau necessário para a sua imobilização no filme; aditivos como os de fluxo, de deslizamento, antioxidantes e outros, podem migrar para a superfície do polímero e alterar a molhabilidade do mesmo.

Figura 21 - Avaliação da tensão superficial com líquidos tenso-ativos para F-C, F-Ag e F-ZnO a) logo após a extrusão e b) após 90 dias da extrusão.



Fonte: autoria própria (2021).

Para os filmes com adição de agente antimicrobiano, observa-se na Figura 21 que para ambas composições a tensão superficial logo após a extrusão do filme ficou em 42 dinas/cm, apresentando um traço contínuo, enquanto os demais traços apresentaram descontinuidades. Assim como observado para os filmes da composição F-C, após 90 dias, houve decaimento na tensão superficial, porém ficou um pouco acima em relação ao filme F-C, apresentando tensão superficial de 38 dinas/cm. Este resultado indica que o maior valor da tensão superficial dos filmes das composições F-Ag e F-ZnO é devido ao tratamento corona induzir espécies

hidrofílicas que alteram a componente polar. De acordo com Sarantopoulos et al. (2017), para filmes de PE que receberão impressão por flexografia, um grau de tratamento superficial é considerado aceitável se a tensão superficial for igual ou superior a 36 dinas/cm. Entretanto, esse valor pode variar dependendo do processo de fabricação do filme, do material polimérico e do tipo de impressão, visto que para utilizar tintas de impressão a base de água, solvente ou UV requerem níveis de tensão superficial do substrato diferentes.

#### 4.1.4. Opacidade e colorimetria

Os valores de luminosidade ( $L^*$ ),  $a^*$ ,  $b^*$  e opacidade (média e desvio padrão) para cada uma das composições dos filmes produzidos, estão representados na Tabela 9. Os filmes com nanopartículas apresentaram um aumento na opacidade em torno de 30% em relação ao filme sem adição de agente antimicrobiano. Já para os demais parâmetros, a luminosidade não apresentou variação ao nível de significância de 5%, enquanto os parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  apresentaram variação ao nível de significância de 5% para as composições F-Ag e F-ZnO, respectivamente.

Tabela 9 - Valores médios de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  e opacidade dos filmes com e sem adição de agente antimicrobiano.

Composição	$L^*$		$a^*$		$b^*$		Opacidade (%)	
	Média	DesvPad	Média	DesvPad	Média	DesvPad	Média	DesvPad
<b>F-C</b>	91,22 <sup>a</sup>	1,31	-1,23 <sup>a</sup>	0,65	2,25 <sup>b</sup>	0,78	10,2 <sup>b</sup>	0,78
<b>F-Ag</b>	91,10 <sup>a</sup>	0,99	1,52 <sup>b</sup>	1,02	2,45 <sup>b</sup>	0,81	13,3 <sup>a</sup>	0,45
<b>F-ZnO</b>	91,45 <sup>a</sup>	1,12	-1,07 <sup>a</sup>	0,87	-1,05 <sup>a</sup>	0,98	13,7 <sup>a</sup>	0,62

Letras sobrescritas iguais na mesma coluna indicam que os resultados não apresentam diferença significativa a  $p > 0,05$  (Teste de Tukey).

Fonte: autoria própria (2021).

As diferentes composições dos filmes apresentaram variação de  $91,10 \pm 0,99$  a  $91,45 \pm 1,12$  para a luminosidade. Não houve diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) dos filmes sem nanopartículas em relação ao filme controle, apresentando filmes com boa translúcidos quando comparados com o padrão branco ( $L^* = 100$ ). Para o parâmetro  $a^*$ , os filmes das composições F-C e F-ZnO não apresentaram diferenças

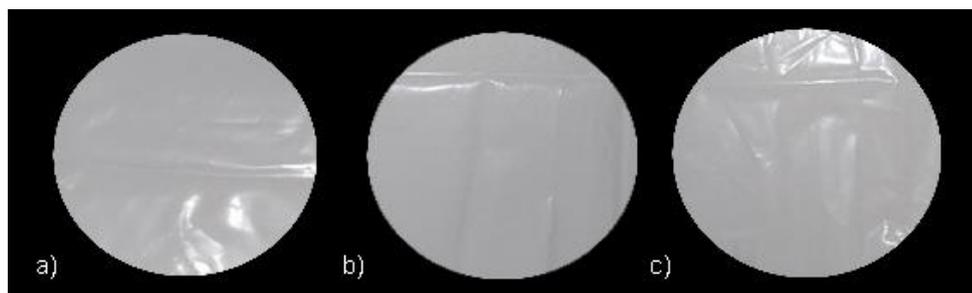
significativas entre si, e apresentaram tendência à tonalidade esverdeada. Já o filme F-Ag apresentou maior tendência à tonalidade vermelha.

No parâmetro  $b^*$ , o filme da composição F-ZnO apresentou tendência a tonalidade azul, enquanto os filmes das composições F-C e F-Ag apresentaram tendência à tonalidade amarelo. A maior tendência do filme da composição F-Ag ao amarelo já era prevista, pois de acordo com a composição do *masterbatch* (Tabela 2), o aditivo à base de nanopartículas de prata possui um aspecto mais amarelado muito provavelmente pela adição de estabilizantes poliméricos e aditivos presentes no mesmo ou ainda devido a presença das NPs-Ag, conforme ficha técnica do produto.

Müller (2019) desenvolveu filmes ativos antibacterianos com nanopartículas de ZnO incorporadas em PELBD para aderir um biopolímero (amido ou quitosana) contendo essas nanopartículas, e para os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  de cor do PELBD puro os valores são semelhantes ao do presente trabalho. Mas, para o filme da composição F-ZnO os valores encontrados diferem dos valores obtidos pelo autor, apresentando uma maior tendência a coloração amarelo dependendo da concentração do biopolímero adicionado para produzir embalagens multicamadas.

Em relação a opacidade, observa-se na Tabela 9 que a análise de variância indicou diferença significativa de 5% de significância quando comparado ao filme da composição F-C. Os filmes das composições com nanopartículas apresentaram maiores valores de opacidade em relação ao filme controle, ou seja, esses filmes são levemente mais opacos, indicando uma maior cristalinidade do polímero. Essa característica pode ser vantajosa para filmes com potencial aplicação em embalagens para alimentos quando se deseja a proteção contra a incidência de luz, como aqueles que possuem altos teores de lipídios, sendo desejável que o filme apresente baixa transparência (maior opacidade). No entanto, pode não ser vantajosa, quando se deseja que a embalagem permita a visualização do produto nela armazenada. A Figura 22 apresenta uma fotografia dos filmes produzidos com e sem adição de nanopartículas, sobre um fundo branco.

Figura 22 - Fotografia dos filmes com composições a) F-C, b) F-Ag e c) F-ZnO.

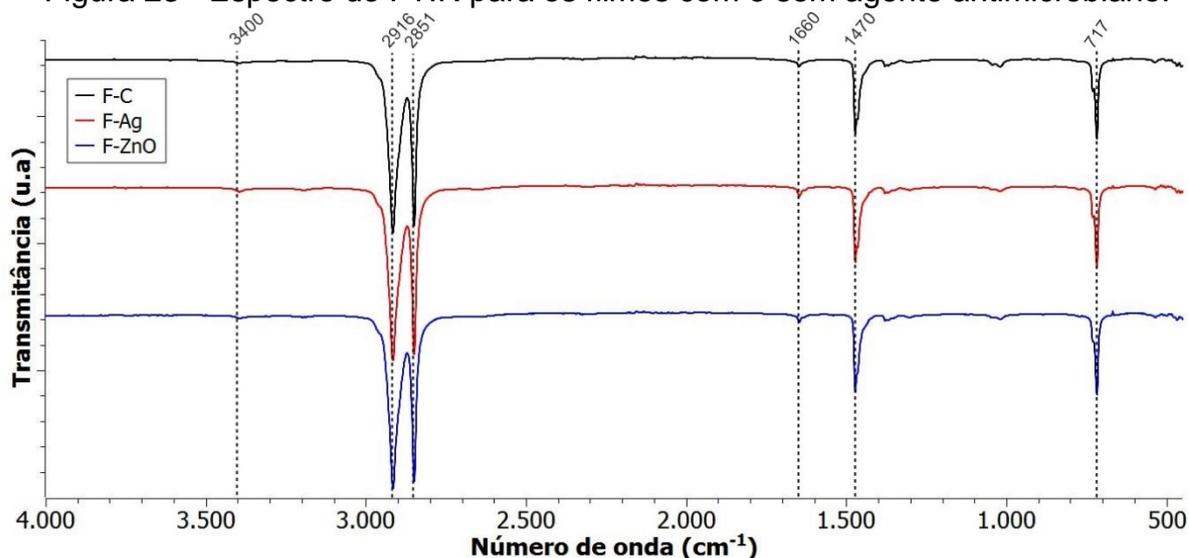


Fonte: autoria própria (2021).

#### 4.1.5. Caracterização por espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Os filmes obtidos foram submetidos à análise de FTIR para avaliar os grupos funcionais presentes. A Figura 23 apresenta o espectro obtido para os filmes de todas as composições (F-C, F-Ag e F-ZnO). Todos os espectros apresentam picos característicos de polietileno, com bandas relativas às vibrações de deformação axial em  $2916$  e  $2851\text{ cm}^{-1}$  atribuídos ao alongamento da banda  $\text{CH}_2$  assimétrica e simétrica, respectivamente (LIU et al., 2009). As bandas  $1470$  e  $717\text{ cm}^{-1}$ , correspondem a deformação angular simétrica e assimétrica do grupo metileno (C-H) (RAJANDAS et al., 2012; JEZIÓRSKA et al., 2012). Para as curvas correspondentes aos filmes das composições F-Ag e F-ZnO não é possível observar deslocamentos ou alargamento nas bandas, sugerindo a ausência de interações entre nanopartículas e o grupo  $\text{CH}_2$ .

Figura 23 - Espectro de FTIR para os filmes com e sem agente antimicrobiano.



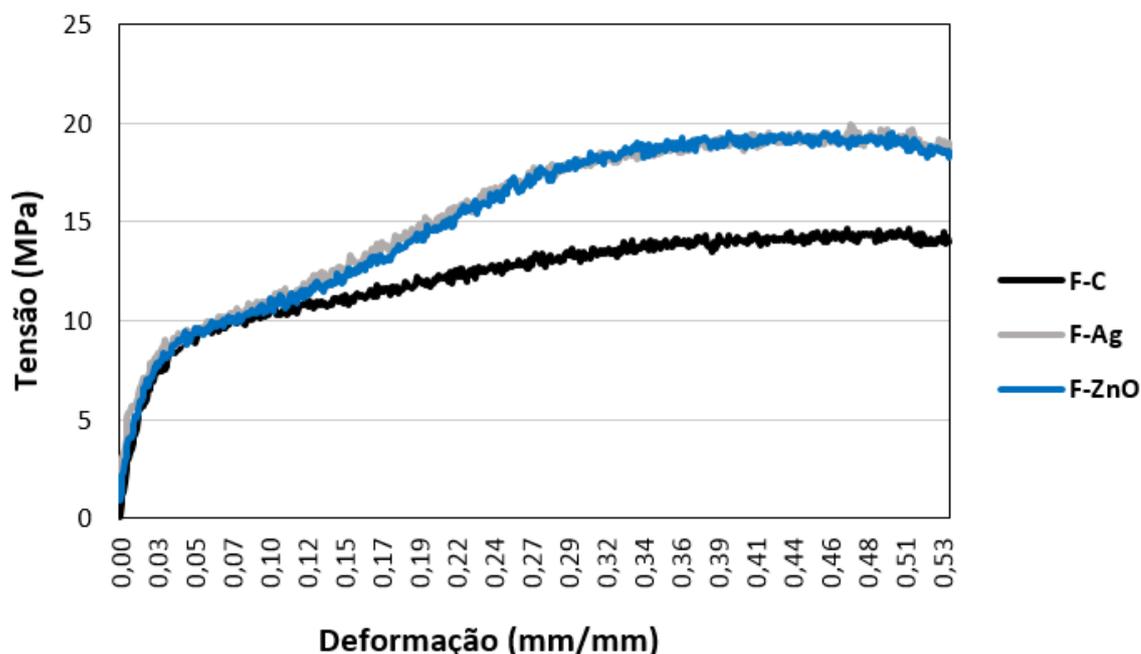
Fonte: autoria própria (2021).

A descarga corona pode modificar a superfície polimérica pela introdução de grupos funcionais específicos (C=O, C-OH), tornando a superfície polimérica hidrofílica. Essa alteração é possível observar no espectro por pequenas absorções, caracterizados pela presença de grupos hidroxilas em  $3400\text{ cm}^{-1}$  e compostos carbonílicos em  $1660\text{ cm}^{-1}$  (CÁCERES et al., 2009).

#### 4.1.6. Propriedades mecânicas

A Figura 24 apresenta o gráfico com valor médio representativo de tensão *versus* deformação de cada composição (F-C, F-Ag e F-ZnO). Durante o ensaio, as amostras não chegaram a romper devido a limitação de deslocamento do equipamento, não sendo possível obter propriedades relacionada a ruptura dos filmes. De acordo com o gráfico (Figura 24), é possível observar que os filmes de todas as composições deformaram plasticamente e mesmo as amostras não rompendo nota-se um decaimento na tensão após  $0,51\text{ mm/mm}$ , sendo possível obter a tensão máxima de resistência a tração. Verifica-se um aumento na tensão máxima nas amostras com agentes antimicrobianos quando comparadas ao filme controle.

Figura 24 - Gráfico representativo de tensão *versus* deformação dos filmes com e sem agente antimicrobiano.



Fonte: autoria própria (2021).

A Tabela 10 apresenta os resultados das propriedades mecânicas no ensaio de tração dos filmes de todas as composições. Observou-se pelos resultados que não houve variações significativas ( $p > 0,05$ ) entre as amostras aditivadas para todas as propriedades obtidas. Porém, quando comparadas ao filme controle, houve aumento significativo ( $p > 0,05$ ) no módulo de elasticidade e tensão máxima de resistência a tração para as amostras com agente antimicrobiano.

Tabela 10 - Valores médios das propriedades mecânicas sob ensaio de tração dos filmes das composições F-C, F-Ag e F-ZnO.

Composição	Módulo de elasticidade (MPa)		Tensão no escoamento (MPa)		Tensão máxima (MPa)	
	Média	DesvPad	Média	DesvPad	Média	DesvPad
F-C	247 <sup>b</sup>	14	7,4 <sup>b</sup>	0,5	14,3 <sup>b</sup>	0,4
F-Ag	335 <sup>a</sup>	9	6,7 <sup>a</sup>	0,2	19,4 <sup>a</sup>	0,5
F-ZnO	333 <sup>a</sup>	10	6,6 <sup>a</sup>	0,3	19,3 <sup>a</sup>	0,3

Letras sobrescritas iguais na mesma coluna indicam que os resultados não apresentam diferença significativa a  $p > 0,05$  (Teste de Tukey).

Fonte: autoria própria (2021).

De acordo com os resultados, para a tensão máxima, os filmes com adição de agente antimicrobiano ficaram com média de  $19,4 \pm 0,5$  e  $19,3 \pm 0,3$  MPa para F-Ag e F-ZnO, respectivamente. As composições F-Ag e F-ZnO não apresentaram variação ao nível de significância de 5% e quando comparadas a composição F-C, houve um aumento em torno de 35% na tensão máxima. Visto que a resistência a tração está relacionada com a área da seção transversal do corpo de prova ensaiado, conforme Tabela 6, os filmes com adição de agente antimicrobiano apresentaram espessuras inferiores em relação do F-C, o que indica que a adição de nanopartículas metálicas aumenta as forças de atração intermoleculares, diminuindo o volume livre do sistema, conseqüentemente a rede se torna mais densa (FRONZA, 2009). De acordo com Sarantopoulos et al. (2017), as propriedades de resistência a tração dos filmes estão associadas com o desempenho mecânico dos mesmo nos equipamentos de conversão, nas linhas de acondicionamento e nas solicitações impostas pelas condições de estocagem e distribuição, onde ganhos nessa propriedade acarreta em maior produtividade, melhores condições de empilhamento, transporte e melhor condições de manuseio para o consumidor final.

Levando em consideração as médias para os valores das propriedades na região elástica, observa-se que os filmes com agentes antimicrobianos não apresentaram diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) entre as amostras. Quando comparado ao filme controle, os filmes das composições F-Ag e F-ZnO apresentaram um aumento em torno de 34% no módulo de elasticidade. Assim, uma maior energia foi necessária para causar deformação nos ângulos e distâncias de ligações entre os átomos da cadeia polimérica, levando a este aumento da rigidez do material. Os valores de tensão no escoamento apresentaram mais elevados para os filmes da composição F-C com média de  $7,4 \pm 0,5$  MPa, enquanto os filmes com antimicrobiano ficaram com média de  $6,7 \pm 0,2$  e  $6,6 \pm 0,3$  MPa para F-Ag e F-ZnO, respectivamente. Entretanto, todas as propriedades sob tração dos filmes produzidos ficaram dentro do *range* para o PEBD, conforme apresentado por Callister et al. (2013).

#### **4.1.7. Avaliação da ação antimicrobiana**

A atividade antimicrobiana dos filmes F-C, F-Ag e F-ZnO é mostrada na Tabela 11. Pode-se observar uma redução da população microbiana em torno de 91% para o filme F-Ag e de 88% para o F-ZnO. Após 4 horas de contato com a cepa *S. aureus*,

a concentração de bactérias nos filmes foi de  $1,8 \times 10^5$ ,  $8,8 \times 10^3$  e  $1,2 \times 10^4$  UFC/mL para os filmes F-C, F-Ag e F-ZnO, respectivamente. Comparando com o filme controle, os filmes com nanopartículas apresentaram uma redução logarítmica da população microbiana de 1,3 e 1,2 log para F-Ag e F-ZnO, respectivamente. Valores de referência para teste em 24 horas são apresentados por Divens (2016), baseado na norma JIS Z 2801, onde o teste quantitativo especifica um critério de desempenho para a eficácia antimicrobiana maior ou igual a 2 ciclos logarítmicos da bactéria viável na amostra de superfície. Conforme mencionado no tópico 3.4, a análise microbiológica foi adaptada para 4 horas de incubação, mostrando reduções da população microbiana nesse período, porém testes com mais amostras e maior tempo de incubação são necessários para confirmar a efetividade antimicrobiana dos filmes.

Tabela 11 - Resultados da análise microbiológica frente ao crescimento de *S. aureus* nos filmes de todas as composições.

Composição	Contagem no	Contagem após 4h	Redução logarítmica	Redução da população microbiana (%)
	tempo zero <i>S. aureus</i> (UFC/mL)	de contato <i>S. aureus</i> (UFC/mL)		
F-C	$1,0 \times 10^5$	$1,8 \times 10^5$	-	-
F-Ag	$1,0 \times 10^5$	$8,8 \times 10^3$	1,3	91,2
F-ZnO	$1,0 \times 10^5$	$1,2 \times 10^4$	1,2	88,0

Fonte: autoria própria (2021).

Brito et al. (2017) mostra que a ação antimicrobiana em filmes de PEBD com nanopartículas de prata são mais eficazes frente a cepas de *E. coli* do que *S. aureus*, pois a inibição microbiana pelo acréscimo de NPs-Ag está relacionada a uma maior formação de rupturas na parede celular dos microrganismos, e, portanto, aumentando a permeabilidade da membrana, resultando na morte celular. Além disso, o autor sugere que o efeito antimicrobiano das NPs-Ag pode estar associado com as características de certas espécies de bactérias, já que *gram* positivas e *gram* negativas apresentam diferenças na estrutura da membrana.

Já Zanghelini (2017), atribui a ação antimicrobiana das NPs-ZnO ao contato de  $Zn^{2+}$  liberado pelo ZnO com as células bacterianas. O íon positivamente carregado é atraído pelas cargas negativas da membrana celular, penetra na membrana e reage

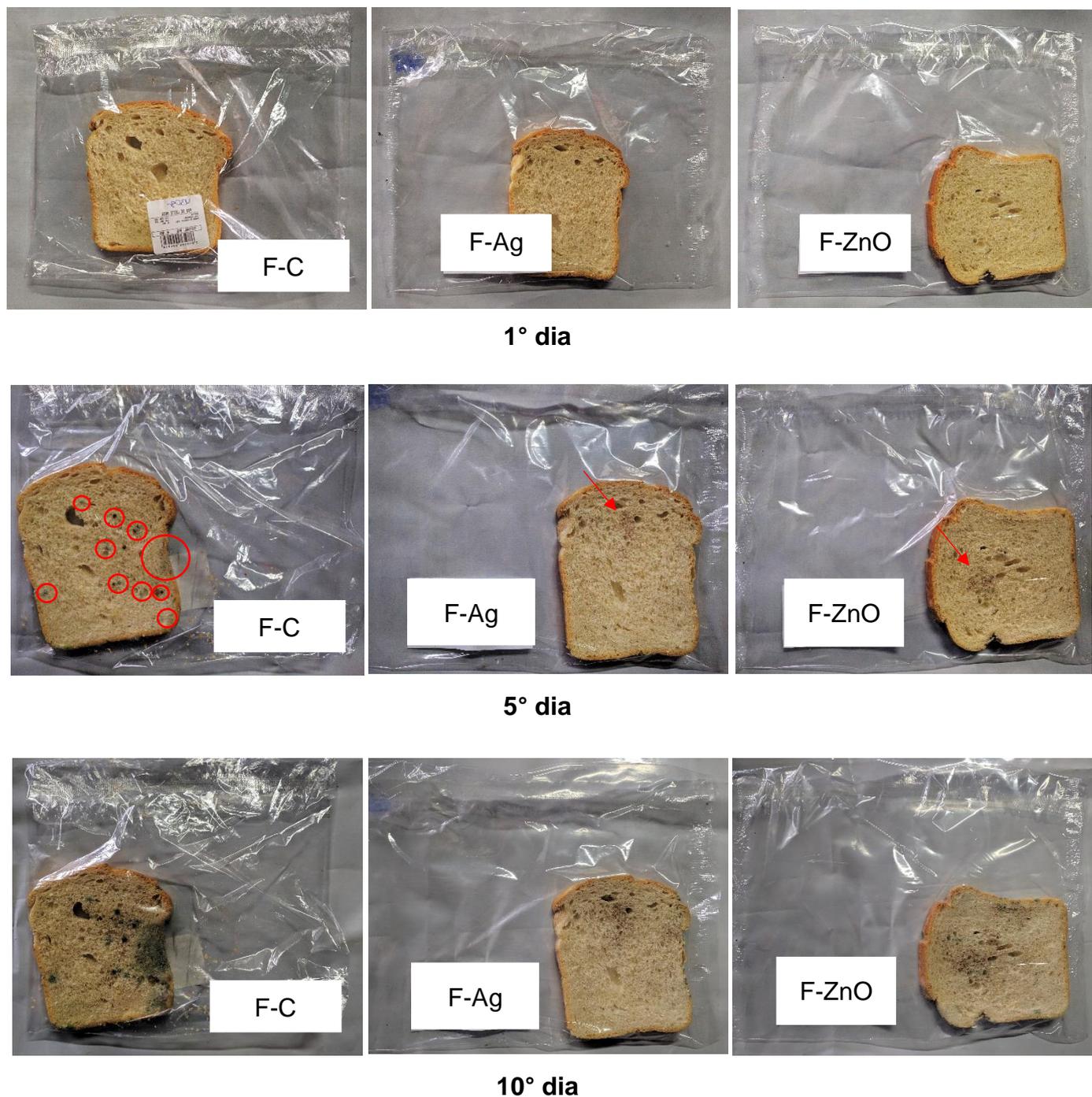
com o tiol no interior da mesma, afetando a capacidade de divisão do microrganismo e, conseqüentemente, a proliferação microbiana.

O mecanismo exato de inibição do metabolismo de crescimento microbiano frente a alguns íons metálicos ainda é merecedor de estudos aprofundados em fisiologia de microrganismos. Muitos autores associam a inativação de microrganismo na presença de íons metálicos devido à incompatibilidade da carga do íon com a composição (*gram*) do microrganismo, tornando possível uma interação entre ambos no sentido de repulsões iônicas. Portanto, estudos com cepas de diferentes composições são necessárias para verificar a ação antimicrobiana dos filmes estudados.

#### **4.1.8. Avaliação do acondicionamento de pães nos filmes**

A Figura 25 mostra o aspecto das fatias de pães de forma acondicionadas nos filmes das composições F-C, F-Ag e F-ZnO no 1º, 5º e 10º dia de armazenamento nas embalagens. Ao atingir o 10º dia, observou-se o aparecimento visível de fungos em todas as composições, sendo então, encerrado o experimento.

Figura 25 - Aspecto das fatias de pães acondicionados nas embalagens no 1º, 5º e 10º dia para todas as composições.



Fonte: autoria própria (2021).

Pelo experimento, nos primeiros 5 dias, foi possível observar que houve crescimento microbiano mais acentuado em mais regiões na fatia de pão do F-C, sendo caracterizado por pequenos pontos de mofo verde. No mesmo período, para os pães acondicionados nos filmes com agente antimicrobiano, observou-se uma

mudança na característica do crescimento microbiano, houve crescimento de manchas pretas. Também foi possível observar que no 3º dia o pão armazenado no filme controle começou a apresentar pequenas manchas pretas, enquanto para os filmes com agente antimicrobiano só começaram a apresentar manchas de bolor no 5º dia.

Após 10 dias de armazenamento, houve um aumento expressivo do crescimento microbiano nas amostras embaladas com o F-C. Para os filmes F-Ag e F-ZnO, o crescimento de fungos aumentaram, porém, não na mesma proporção que os pães armazenados no F-C. Além disso, em todos os casos, o envelhecimento do pão ocorreu do miolo interno para a crosta da superfície. Alhendi et al. (2013) e Lopes (2007) sugerem que a contaminação microbiana é causada por ingredientes ou por fontes externas durante ou após o processamento dos pães. De acordo com os autores, o processo de envelhecimento do pão ou *bread staling* tem sido explicado como a retrogradação do amido e a interação entre proteína e amido, onde o envelhecimento do pão ocorre durante a transferência de umidade do miolo interno para a crosta.

Com o resultado do experimento, foi possível verificar que os filmes com agentes antimicrobianos dificultaram e retardaram o crescimento microbiano na superfície do produto, sendo assim permitiu um controle maior das reações de degradação na fatia de pão. Os agentes antimicrobianos incorporados nos filmes interagem diretamente com os microrganismos deteriorantes e inibem o crescimento microbiano na superfície dos pães. Dessa forma, um dos grandes benefícios na utilização desse sistema de embalagem ativa é a redução da quantidade de conservante que é diretamente adicionado ao alimento embalado, o que garante ao consumidor produtos in natura, frescos e com teores mínimos de aditivos, assim como o aumento na vida de prateleira do produto.

Entretanto, conforme indica Araújo (2005), para melhor acondicionamento e análise, os pães devem ser produzidos com o mínimo de contaminação possível, pois durante o resfriamento, que normalmente é feito sobre bancadas ou mesas, cobertos ou não com panos, os pães podem se contaminar, visto que muitos produtores fabricam e embalam os pães no mesmo local, e eles podem se recontaminar após o forneamento com esporos dos fungos em suspensão no ambiente. Para resultados mais conclusivos, seria indicado realizar análise de contagem microbiana nos pães após armazenados nos filmes para avaliar a capacidades dos filmes ativos

antimicrobianos de estender a vida útil de pães de forma, visto que de acordo com a ANVISA (1997) o limite de tolerância de bolores e leveduras para pães é  $5 \times 10^3$  UFC/g.

## 5. CONCLUSÃO

Com relação as propriedades físicas, por mais que houve variação na espessura dos filmes com nanopartículas, proveniente do processo de extrusão, os filmes se apresentaram estáveis durante o processamento, sem variações significativas na largura e com valores próximos de gramatura, sugerindo uma boa homogeneidade do *masterbatch*.

Os resultados das propriedades superficiais mostraram que houve pequenas oscilações no deslizamento no filme da composição F-ZnO, enquanto os demais filmes ficaram mais estáveis para ambas as faces. Entretanto, todos os valores de COF ficaram dentro do requisito para aplicação em embalagens flexíveis, sugerindo bom deslizamento nos processos subsequentes de fabricação de embalagens. O tratamento por descarga corona foi efetivo e aumentou a tensão superficial dos filmes em torno de 29 e 35% para os filmes sem e com nanopartículas, respectivamente. Porém, após 90 dias da extrusão, houve decaimento da tensão superficial dos filmes em torno de 10%. Mesmo com o decaimento, os valores se mostraram favoráveis para uma boa ancoragem de tintas, bases e vernizes.

Os filmes de todas as composições apresentaram valores de luminosidade semelhantes, apresentando boa translucidez quando comparados com o padrão branco. Já em relação a opacidade, os filmes com nanopartículas se mostraram mais opacos quando comparados ao filme controle. Tais resultados indicam potencial aplicação dos filmes com maior opacidade em embalagens para alimentos quando se deseja proteção contra a incidência de luz.

Os espectros obtidos por FTIR mostraram absorções características de polietileno, indicando que as nanopartículas não estão quimicamente ligadas ao filme de PE. Pequenas bandas mostraram picos característicos de grupos hidroxilas e compostos carbonílicos, decorrente do processo de modificação. Tais grupos, tornam a superfície polimérica hidrofílica e conseqüentemente, aumentam a tensão superficial.

Os filmes antimicrobianos apresentam um incremento em torno de 35% na tensão máxima sob tração, indicando aumento das forças de atração intermoleculares devido a adição de nanopartículas metálicas. Além disso, estes filmes apresentaram maior rigidez. Com isso, essas propriedades estão relacionadas com o desempenho

mecânico dos filmes nos equipamentos de conversão em embalagens flexíveis, com o acondicionamento, estocagem e distribuição das mesmas.

A análise microbiológica apresentou resultados promissores quanto à inibição de crescimento da cepa *Staphylococcus aureus*. Entretanto, acredita-se que resultados mais adequados seriam obtidos se os testes fossem realizados com mais amostras e maior tempo de incubação da cepa, em torno de 24 horas. O acondicionamento de pães em embalagens confeccionadas com os filmes aditivados com agente antimicrobiano se mostrou eficiente em relação ao crescimento de fungos e bolor na superfície dos pães, apresentando reduções significativas na quantidade de fungos quando comparado ao pão acondicionado no filme sem antimicrobiano.

Por fim, ambos agentes antimicrobianos apresentaram resultados semelhantes quanto as propriedades físicas, superficiais, mecânicas e óticas, indicando potencial aplicação em filmes poliméricos. Estes possuem boas condições de processamento, boa homogeneização do *masterbatch*, melhores propriedades mecânicas em relação a blenda PELBD/PEBD e bom deslizamento. A redução microbiana apresentada pelos filmes com nanopartículas metálicas foram satisfatórias, sendo eficaz para conservação alimentar frente a microrganismo patogênico. Conforme apresentado no decorrer do trabalho, a indústria alimentícia normalmente adiciona aditivos antimicrobianos nos alimentos, porém essa via nem sempre se mostra eficaz. Portanto, a adição de agentes antimicrobianos nas embalagens é uma alternativa para tal aplicação, permitindo o contato direto com o alimento embalado, como por exemplo embalagem flexível para pão.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Realizar caracterização química, térmica e determinar as propriedades de barreira dos filmes produzidos;
- b) Adicionar diferentes concentrações dos *masterbatches* e analisar a atividade antimicrobiana;
- c) Realizar ensaio de migração específica para determinar a quantidade de prata e óxido de zinco presentes nos produtos embalados;
- d) Aumentar o tempo de análise microbiológica e utilizar diferentes cepas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKIBAR, A.; ANAL, A. Zinc oxide nanoparticles loaded active packaging, a challenge study against *Salmonella typhimurium* and *Staphylococcus aureus* in ready-to-eat poultry meat. **Food Control**, vol 38, 2014.

ALHENDI, A; CHOUDHARY, R. Current practices in bread packaging and possibility of Improving bread shelf life by nanotechnology. **International Journal of Food Science and Nutrition Engineering**, 3(4): 55-60, 2013.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria Nº 451, de 19 de setembro de 1997. Disponível em <[http://www.pqsys.com.br/links/p\\_451\\_1.htm](http://www.pqsys.com.br/links/p_451_1.htm)>. Acesso em: 13 março 2021.

ARAÚJO, L., **Embalagens ativas: síntese de filmes antimicrobianos à base de polietileno de baixa densidade e zeólita a contendo prata**. Dissertação de Mestrado em Química da UFRN, 2019.

ARAÚJO, R. **Embalagens ativas com ervas aromáticas e condimentares na conservação de pães artesanais**. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Alimentos da UFL, 2005.

ARRIVABENE, F. **Métodos de análise de capacidade para estudos de viabilidade técnico-ecônômica: caso da indústria de sacos plásticos**. Projeto de Graduação em Engenharia Mecânica da UFES, 2010.

ASTM. **Standard specification for polyethylene plastics molding and extrusion materials**, D-4976. In Annual Book of ASTM; American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 2006.

BARÃO, M. Z. **Dossiê Técnico** (Embalagens para produtos alimentícios). SBRT, 2011.

BECKER, M. R. et al. Preparação e Avaliação Térmica e Reológica de Misturas de PEBD/PELBD. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 12, nº 2, p. 85-95, 2002.

BRITO, S. C.; BRESOLIN J. Filmes poliméricos com nanopartículas de prata fornecem atividade antimicrobiana para embalagens alimentícias. **Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária**, 2019.

BRITO, S.; SIVIERI, K. Avaliação da atividade antimicrobiana de nanopartículas de prata com diferentes concentrações em filmes poliméricos. **IX Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio**, 2017.

BRODY, A. L.; et al. R. Active packaging for food applications. Lancaster: **Technomic**, 218p, 2001.

CALLISTER JUNIOR, William D.; RETHWISCH, David G.. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2013.

CÁCERES, Carlos A. et al. Tensão de molhamento e degradação superficial em filmes poliméricos sob descarga corona. **Anais 10º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Foz do Iguaçu, PR, 2009.

CANEVAROLO JR, Sebastião V.. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2013.

CASTRO-MAYORGA, J.L. FABRA, M. Silver-Based Antibacterial and Virucide Biopolymers. **Antimicrobial Food Packaging**, 407-416, 2016.

CERQUEIRA, M. A., VICENTE, A. A., PASTRANA, L. M. **Nanotechnology in Food Packaging: Opportunities and Challenges. Nanomaterials for Food Packaging**, 1–11, 2018.

COLTRO, L., ALVES, R. **Tratamento superficial de filmes flexíveis por plasma**. ITAL, vol. 13 nº 02, 2001.

COUTINHO, F. M. B., MELLO, I. L.; MARIA, L. C. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p.1-13, 2003.

DALLAS, P.; SHARMA, V. K.; ZBORIL, R. Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: classification, synthetic paths, applications, and perspectives. **Advances in colloid and interface science**, v. 166, n. 1, p. 119-135, 2011.

DIVENS, Ryan. **Antibacterial activity and efficacy of polyOne non-porous test substance**. Study report, Laboratory Microchem, 2016

EMAMIFAR, A. et al. Evaluation of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on shelf life of fresh orange juice. **Innovative food science & emerging technologies**, v. 11, n. 4, p. 742-748, 2010.

ESPITIA, P.; OTONI, C. Zinc Oxide Nanoparticles for Food Packaging Applications. **Antimicrobial Food Packaging**. p. 425–431, 2016.

FANG, Z. et al. Active and intelligent packaging in meat industry. **Trends in Food Science & Technology**, v. 61, n. 2, p. 60–71, 2017.

FDA (2020). **Part 186 – Substances Affirmed as GRAS for Use in Food Packaging**. **Food and drug administration**, Washington DC, USA. Disponível em < <https://www.fda.gov/food/food-ingredients-packaging/generally-recognized-safe-gras>>. Acesso em: 26 dezembro 2020.

FERREIRA, Márcia. **Embalagens ativas para alimentos: caracterização e propriedades**. Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais, UFRGS, 2012.

FERREIRA, Roberto. **Estudo da influência da razão de sopro na estrutura e propriedades de filmes de polietilenos produzidos pelo processo de extrusão tubular**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, 2012.

FONSECA, R. **Avaliação de filmes coextrusados de PET/PEBD e PET/EVOH/PEBD usados em embalagens para alimentos.** Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Paraná, 2014.

FREITAS, A.; FIGUEIREDO, P. **Conservação de alimentos.** Lisboa, 2000.

FRIEDRICH, K. Composite Materials Series – Friction and wear os polymer composites. Vol. 1. **Reading: Horst Czichos**, p.1-23, 1986.

FRONZA, Nei. **Filmes poliméricos com adição de agente antimicrobiano a base de prata:** Desenvolvimento, caracterização e aplicação em cortes de carne bovina. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal Santa Catarina – UFSC, 2009.

HAN, J. H. Antimicrobial Packaging Systems. **Plastic Films in Food Packaging**, 151–180, 2013.

HARPER, C. A. Thermoplastics. **Handbook of Plastics Technologies:** The Complete Guide to Properties and Performance. New York: McGraw-Hill Professional, p. 48-164, 2006.

HOTCHKISS, J.H., Food-packaging interactions influencing quality and safety. **Food Additives Contaminants.** Vol. 14, p. 601-607, 1997.

HU, Q. et al. Effect of nanocomposite-based packaging on postharvest quality of ethylene-treated kiwifruit (*Actinidia deliciosa*) during cold storage. **Food Research International**, v. 44, n. 6, p. 1589-1596, 2011.

INCORONATO, A. et al. Agar hydrogel with silver nanoparticles to prolong the shelf life of Fior di Latte cheese. **Journal of dairy science**, v. 94, n. 4, p. 1697-1704, 2011.

INSTITUTO DE EMBALAGENS. **Embalagem melhor, mundo melhor**. 1. ed. Barueri, São Paulo, 2017.

JEZIÓRSKA, R. et al Structure and mechanical properties of low-density polyethylene/spherical silica nanocomposites prepared by melt mixing: The joint action of silica's size, functionality, and compatibilizer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 6, p. 4326-4337, 2012.

JIS Z 2801: 2000. Antimicrobial products – Test for antimicrobial activity and efficacy. **Japanese Standards Association**, Tokyo, Japan, 2000.

JORGE, Neuza. **Embalagens para alimentos**. São Paulo: Cultura Acadêmica: Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, 2013.

KNACK, Ecléia Roobe. **Estudo da migração de deslizando em filmes de polietileno**. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

LI, S.-M., JIA, N., MA, M.-G., ZHANG, Z., LIU, Q.-H., & SUN, R.-C. Cellulose/silver nanocomposites: Microwave-assisted synthesis, characterization, their thermal stability, and antimicrobial property. **Carbohydrate Polymers**, 441-447, 2011.

LIU, G. et al Synthesis of rutile–anatase core–shell structured TiO<sub>2</sub> for photocatalysis. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 36, p. 6590-6596, 2009.

LÓPEZ-CARBALLO, G., GOMEZ-ESTACA, J., CATALÁ, R., HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P., GAVARA, R. Active antimicrobial food and beverage packaging. **Emerging Food Packaging Technologies**, 27–54, 2012.

LOPES, F. **Desenvolvimento de embalagens ativas e sua avaliação na conservação de produtos de panificação**. Dissertação de mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos na UFV, 2007.

MANRICH, Silvio. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes.** 2. ed. São Paulo: Artliber, 2013.

MORTARA, A., PAULA, A. A., CAMILO, A. N. **Embalagens Flexíveis.** São Paulo: Instituto de Embalagens, 163p, 2009.

MÜLLER, Leidiani. **Tratamento com plasma frio em PELBD para desenvolvimento de filmes antibacterianos contendo nanopartículas de ZnO, amido e quitosana.** Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos da UFSC, 2019.

NOCCHETTI, M.; DONNADIO, A. Ag/AgCl nanoparticle decorated layered double hydroxides: synthesis, characterization and antimicrobial properties. **J. Mater. Chem. B**, 2383-2393, 2013.

OTTERBACH, João C. H. **Processo de transformação de plásticos por extrusão de filmes tubulares.** SENAI Nilo Bettanin, Rio Grande do Sul, 2011.

PADMAVATHY, N; VIJAYARAGHAVAN, R. Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles—an antimicrobial study. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 9, n. 3, p. 035004, 2008.

PATEL, Volnei. **Caracterização reológica e térmica de blendas poliméricas de PEBD/m-PELBD processadas em extrusora mono e dupla rosca.** Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2011.

PIVA, Alex Cardoso. **Caracterização de aditivos em filmes flexíveis de polietileno.** Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2014.

PUTTI, F. da C., BECARO, A. A. Caracterização físico-química e microbiológica de filmes de PEBD com nanopartículas para aplicação como embalagens para alimentos. **Simpósio Nacional de Instrumentação Agrícola.** São Carlos, 2014.

RABELLO, M; PAOLI, M. **Aditivação de termoplásticos**. São Paulo: Artliber, 2007.

RDC N° 326. **Lista positiva de aditivos destinados à elaboração de materiais plásticos e revestimentos poliméricos em contato com alimentos e de outras providências**. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/web/dou/-/resolucao-da-diretoria-colegiada-rdc-n-326-de-3-de-dezembro-de-2019-231272617>>. Acesso em: 15 de novembro de 2020.

RAJANDAS, H. et al A novel FTIR-ATR spectroscopy based technique for the estimation of low-density polyethylene biodegradation. **Polymer Testing**, v. 31, n. 8, p. 1094-1099, 2012.

REALINI, C. E.; MARCOS, B. Active and intelligent packaging systems for a modern society. **Meat Science**, v. 98, p. 404–419, 2014.

RESEARCH AND MARKETS. **Flexible Food Packaging - Global Market Trajectory & Analytics**. Disponível em: <<https://www.researchandmarkets.com/reports/5029761/flexible-food-packaging-global-market#pos-6>>. Acesso em: 04 janeiro de 2021.

SANTOS, M., **Desenvolvimento de filmes monocamada PEBDL e PEAD antimicrobianos e atóxicos para aplicação em embalagens flexíveis**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais pela UNESC, 2013.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L., OLIVEIRA, L. M., PADULA, M., COLTRO, L., ALVES, R. M. V., GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2017.

SCARPETA, Eudes. **Flexografia: Manual Prático**. São Paulo: Bloco Comunicação Ltda, 2007.

SINDIPLASBA. **Os Plásticos**. Disponível em: <<http://sindiplasba.org.br/site/index.php/2015/10/06/os-plasticos>>. Acesso em: 10 outubro de 2020.

Sobral, P. J. A. **Proteínas de origem animal na tecnologia de biofilmes**. Tese de Livre Docência. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de São Paulo, 2000.

SOUZA, R. **Ação antimicrobiana de filmes de polietileno de baixa densidade e polietileno de baixa densidade linear modificado com anidrido maleico incorporados com nanopartículas de óxido de zinco**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos pela UFSC, 2015.

SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**. 4th Editio ed. [S.l.]: Wiley-Interscience, 2006.

SUPPAKUL, P. et al. Active Packaging Technologies with an Emphasis on Antimicrobial Concise Reviews in Food Science. **Journal of Food Science**, v. 68, n. 2, p. 408–420, 2003.

VETAPHONE. **Tratamento corona**. Disponível em <<https://vetaphone.com/our-offering/corona-treatment/>>. Acesso em: 14 novembro de 2020.

WAGNER, J. R., MOUNT, E. M., GILES, H. F. Single Screw Extruder: **Equipment Extrusion**, 17–46, 2014.

YANG, F. et al. Effect of Nano-Packing on Preservation Quality of Fresh Strawberry (*Fragaria ananassa* Duch. cv Fengxiang) during Storage at 4° C. **Journal of food science**, v. 75, n. 3, p. C236-C240, 2010.

YANG, W. et al. Food storage material silver nanoparticles interfere with DNA replication fidelity and bind with DNA. **Nanotechnology**, v. 20, n. 8, p. 085102, 2009.

YILDIRIM, S., ROCKER, B. Active Packaging. **Nanomaterials for Food Packaging**, 173–202, 2018.

ZANGHELINI, Gabriela. **Elaboração de filmes multicamadas de polietileno linear de baixa densidade e amido de mandioca com incorporação de nanopartículas de óxido de zinco.** Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Alimentos pela UFSC, 2017.

ZAPATA, P. A. et al. Nanocomposites based on polyethylene and nanosilver particles produced by metallocenic “in situ” polymerization: synthesis, characterization, and antimicrobial behavior. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 8, p. 1541-1549, 2011.