

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
ALIMENTOS**

Franciele Saorin

**ESTUDO DE VIDA ÚTIL DE ALIMENTOS ACONDICIONADOS
EM EMBALAGENS COM PARTÍCULAS DE PRATA
INCORPORADAS NA ESTRUTURA DO MATERIAL**

**FLORIANÓPOLIS-SC
2015**

Franciele Saorin

**ESTUDO DE VIDA ÚTIL DE ALIMENTOS ACONDICIONADOS
EM EMBALAGENS COM PARTÍCULAS DE PRATA
INCORPORADAS NA ESTRUTURA DO MATERIAL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito final à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Manique Barreto.

Florianópolis-SC
2015

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

Saorin, Franciele

Estudo de Vida Útil de Alimentos Acondicionados em Embalagens com Partículas de Prata Incorporadas na Estrutura do Material / Franciele Saorin ; orientador, Pedro Luiz Manique Barreto – Florianópolis, SC, 2015

171 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos.

Inclui referência

1. Ciência dos Alimentos. 2. Aditivo antimicrobiano. 3. Nano partícula de prata. 4. Alimentos resfriados. 5. Embalagens. I. Barreto, Pedro Luiz Manique. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos. III. Título.

**ESTUDO DE VIDA ÚTIL DE ALIMENTOS ACONDICIONADOS
EM EMBALAGENS COM PARTÍCULAS DE PRATA
INCORPORADAS NA ESTRUTURA DO MATERIAL**

Franciele Saorin

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as oportunidades que tem concedido em minha vida e por sempre iluminar o meu caminho.

À minha mãe Ivone Saorin, por tudo que fez por mim, por todo o amor e dedicação.

Ao meu orientador Pedro Luiz Manique Barreto, pela confiança depositada em mim e pela oportunidade concedida.

Ao meu gestor da BRF Geraldo Cofcewicz, pela oportunidade e viabilização do estudo.

Ao consultor da BRF Alvaro Barbosa Azanha, por todo o conhecimento transmitido e apoio na realização do estudo.

À minha amiga e gestora técnica da BRF Francieli Damo, pela ajuda nas análises estatísticas, discussão dos resultados e apoio na realização do estudo.

Aos colegas de trabalho José Luiz Durães, Leandro Peron e Patrick Belini pela grande ajuda prestada nos laboratórios microbiológico, físico-químico e de embalagens.

Às Empresas Dow e Dupont pelo auxílio na realização de alguns ensaios de caracterização.

Ao meu namorado Vinícius Jacson Scolaro pela compreensão e paciência nos momentos difíceis.

À minha amiga e “eterna dupla” Bruna Bonato, pela amizade e parceria no período que trabalhamos juntas.

À minha irmã Izabele Saorin, que mesmo longe me incentivou e entendeu minha ausência.

A todas as pessoas, que mesmo indiretamente, participaram e contribuíram para o êxito deste trabalho.

Não há lugar para a sabedoria onde não há paciência.

Santo Agostinho

SAORIN, Franciele. **Estudo de Vida Útil de Alimentos Acondicionados em Embalagens com Partículas de Prata Incorporadas na Estrutura do Material**. 2015. 171 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Programa de Pós Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

RESUMO

As propriedades das nanopartículas de prata são conhecidas há mais de um século e as aplicações estão presentes em diversas áreas como a medicina, biotecnologia, indústria têxtil e de alimentos. O mecanismo age através da troca iônica que, libera lentamente os íons de prata, interagindo com os locais de ligação dos micro-organismos, a fim de evitar que um amplo espectro de bactérias se reproduza em superfícies plásticas. Esta liberação fornece eficácia antimicrobiana por todo tempo de vida útil da embalagem plástica e, conseqüentemente, do produto. Neste trabalho foi avaliada a vida de prateleira de peito de frango e pizza resfriados, embalados em sacos de polietileno sem barreira a gases, selados a vácuo, com concentrações de 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano incorporado na estrutura dos materiais. Os resultados obtidos mostraram que embora haja diferença estatística significativa entre a amostra controle e os tratamentos com aditivo antimicrobiano, não foi possível estender a vida de prateleira dos produtos avaliados. A atividade antimicrobiana da prata pode ter sido impedida pela alta concentração de proteína e sal dos alimentos, porque os íons prata se ligam aos aminoácidos, cloretos, fosfatos e sulfuretos e, então, podem perder a eficácia antimicrobiana. Em paralelo foram realizados testes antimicrobianos através da norma japonesa JIS 2801:2000, utilizando-se cepas padrão de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, onde foi possível verificar eficiência antimicrobiana contra a bactéria Gram-negativa *Escherichia coli*. Além da avaliação de vida de prateleira as amostras de embalagens foram caracterizadas através de análises mecânicas de espessura, tração e perfuração, de análises térmicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimétrica e de análises ópticas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de ultravioleta-visível. Os resultados obtidos mostraram que a adição do aditivo antimicrobiano alterou algumas propriedades mecânicas dos filmes quando comparados à amostra controle, sem o aditivo. Nas análises de DSC observou-se que a

temperatura de cristalização diminuiu com a adição do aditivo antimicrobiano e, conseqüentemente, houve diminuição da percentagem de cristalinidade dos filmes. Nas análises termogravimétricas os resíduos inorgânicos encontrados foram coerentes com as formulações estudadas. As análises de transmitância a 210 nm e 500 nm indicaram que a adição do antimicrobiano influenciou na luz incidente, modificando suas propriedades de barreira à luz e reduzindo a transparência do material à medida que a concentração do aditivo antimicrobiano foi aumentada. As análises de FTIR demonstraram que o aditivo antimicrobiano não interferiu na natureza química dos filmes.

Palavras-chave: Nanotecnologia. Aditivo antimicrobiano. Prata. Embalagem. Peito de frango e pizza resfriados.

ABSTRACT

The properties of silver nanoparticles are known for more than a century and applications are present in several areas such as medicine, biotechnology, textile and food industry. The mechanism works through ion exchange that slowly releases silver ions interacting with the binding sites of micro-organisms in order to prevent a broad spectrum of bacteria played on plastic surfaces. This release provides antimicrobial efficacy in the entire lifetime of the plastic container and consequently the product. In this work it was evaluated the shelf life of chilled chicken breast and pizza, packaged in plastic bags without gas barrier, vacuum sealed with concentrations of 3, 5 and 7 % of antimicrobial additive incorporated in the material structure. The results showed that although there are significant differences between the control sample and treatment with antimicrobial additive was not possible to extend the shelf life of this products. The antimicrobial activity of the silver may have been hindered by the high concentration of protein and salt in the foods, because the silver ions bind to amino acids, chlorides, phosphates and sulphides, and then may lose antimicrobial efficacy. In parallel antimicrobial tests were performed by the Japanese Norm JIS 2801: 2000, using standard strains of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, where we observed antimicrobial effectiveness against Gram-negative bacterium *Escherichia coli*. Beyond the evaluation of the shelf life products, the packaging materials were characterized by analysis of mechanical properties, as thickness strength and puncture resistance, thermal analysis, as differential calorimetry scanning (DSC), thermogravimetric and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and optical properties, as ultraviolet-visible spectroscopy. The results showed that the addition of antimicrobial additive alter some mechanical properties of the films when compared to the control sample without the additive. In the differential scanning calorimetry analysis the crystallization temperature decreased with the addition of antimicrobial additive and accordingly decreased the percentage of crystallinity of the films. In the thermogravimetric analysis the inorganic residues found were consistent with the formulations studied. The transmittance analysis at 210 nm and 500 nm indicated that the addition of antimicrobial additive influenced the incident light by changing its barrier properties and reducing the transparency of the material as the concentration of the antimicrobial additive was increased. The FTIR

analysis showed that the antimicrobial additive did not affect the chemical nature of the films.

Keywords: Nanotechnology. Antimicrobial additive. Silver. Packaging. Chilled chicken breast and pizza.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Unidade Celular de uma Estrutura Cúbica de Face Centrada.....	31
Figura 2. Padrões de Migração e da Ação Antimicrobiana no Sistema de Embalagem de Alimentos.....	37
Figura 3. Fusão dos Cristais do Polietileno.....	40
Figura 4. Ramificações da Cadeia de PEBD.....	41
Figura 5. Ramificações da Cadeia de PEBDL.....	42
Figura 6. Processo de Extrusão por Sopros – Balão.....	43
Figura 7. Curva de Tensão de Tração versus Deformação.....	46
Figura 8. Compartimento de Análise DSC (à esquerda) e Curva Típica (à direita).....	47
Figura 9. Diagrama de um Equipamento Genérico de TG.....	48
Figura 10. Representação das curvas TG Dinâmica e TG Isotérmica.....	48
Figura 11. Esquema de um Interferômetro de Michelson.....	50
Figura 12. Interferograma.....	51
Figura 13. Representação Esquemática do Caminho Percorrido pela Radiação de Infravermelho e Tipo de Contato com a Amostra nas Diferentes Técnicas.....	52
Figura 14. Medidas de Absorbância e Transmitância.....	53
Figura 15. Ação da Ag ⁺ nas Células Bacterianas.....	55
Figura 16. Toxicidade das Nanopartículas em Função do Tamanho das Partículas.....	58
Figura 17. Processos Físico-Químicos da Abordagem <i>Bottom-up</i>	60
Figura 18. Mecanismo de Ação dos Íons de Prata nas Células Bacterianas.....	65
Figura 19. Mecanismos de Toxicidade das Nanopartículas de Prata contra as Bactérias.....	66
Figura 20. Fluxograma do Planejamento dos Experimentos.....	92
Figura 21. Fluxograma das Matrizes Poliméricas.....	93
Figura 22. Equipamento para Extrusão de Filmes no Processo <i>Blow</i>	94
Figura 23. Curvas Obtidas na Análise de DSC.....	109
Figura 24. Curva da DTG do Filme Controle.....	111
Figura 25. Curva da DTG do Filme com 3 % de Aditivo	

Antimicrobiano.....	112
Figura 26. Curva da DTG do Filme com 5 % de Aditivo Antimicrobiano.....	113
Figura 27. Curva da DTG do Filme com 7 % de Aditivo Antimicrobiano.....	114
Figura 28. Espectros FTIR Marca Thermo Nicolet, Modelo Nexus 670.....	115
Figura 29. Espectros FTIR Marca Thermo Nicolet, Modelo Nexus 6700, acoplado com ATR.....	115
Figura 30. Fluxograma do Planejamento dos Experimentos.....	124
Figura 31. Representação Esquemática da Norma JIS Z 2801:2000.....	125
Figura 32. Escala Para Classificação das Análises Sensoriais e Visuais.....	130
Figura 33. Amostras com 36 Dias de Produção e 26 Dias de Estocagem a 6 °C.....	144
Figura 34. Amostras com 43 Dias de Produção e 33 Dias de Estocagem a 6 °C.....	145
Figura 35. Amostras com 73 Dias de Produção e 63 Dias de Estocagem a 6 °C.....	146
Figura 36. Curva de DSC do filme controle.....	163
Figura 37. Curva de DSC do filme contendo 3 % de aditivo antimicrobiano.....	163
Figura 38. Curva de DSC do filme contendo 5 % de aditivo antimicrobiano.....	164
Figura 39. Curva de DSC do filme contendo 7 % de aditivo antimicrobiano.....	164
Figura 40. Análise de FTIR do filme controle.....	165
Figura 41. Análise de FTIR do filme contendo 3 % de aditivo antimicrobiano.....	166
Figura 42. Análise de FTIR do filme contendo 5 % de aditivo antimicrobiano.....	167
Figura 43. Análise de FTIR do filme contendo 7 % de aditivo antimicrobiano.....	168

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Aplicações de Nanopartículas de Prata na Cadeia de Produção de Alimentos.....	35
Tabela 2. Propriedades dos Diferentes Tipos de Polietilenos.....	39
Tabela 3. Limites de Exposição à Prata Estabelecidos por Diferentes Organizações através de Estudos Epidemiológicos e/ou com Animais.....	71
Tabela 4. Percentagem versus Concentração de Aditivo Antimicrobiano.....	95
Tabela 5. Resultados Médios das Análises de Espessuras dos Filmes.....	99
Tabela 6. Resultados Médios de Deformação Antes da Perfuração.....	100
Tabela 7. Resultados Médios das Análises de Resistência à Perfuração.....	101
Tabela 8. Resultados de Tensão no Escoamento dos Filmes – DM e DT.....	103
Tabela 9. Resultados Médios de Tensão na Ruptura dos Filmes – DM e DT.....	105
Tabela 10. Resultados Médios de Alongamento na Ruptura dos Filmes – DM e DT.....	107
Tabela 11. Temperaturas de Cristalização, Fusão e Percentual de Cristalinidade dos Filmes.....	109
Tabela 12. Características de Transmissão de Luz para os Filmes Controle, com 3, 5 e 7 % de Aditivo Antimicrobiano.....	116
Tabela 13. Resultados do Teste Antimicrobiano Norma JIZ 2801:2000 para <i>Escherichia coli</i>	131
Tabela 14. Resultados da Contagem Média de Aeróbios Mesófilos (UFC/g) Durante o Período de Armazenamento (10 dias) para Peito de Frango Resfriado.....	132
Tabela 15. Resultados da Contagem Média de Coliformes Totais (UFC/g) Durante o Período de Armazenamento (10 dias) para Peito de Frango Resfriado.....	134
Tabela 16. Resultados Médios de pH Durante o Período de Armazenamento (10 dias) para Peito de Frango	

Resfriado.....	135
Tabela 17. Resultados de Odor Durante o Período de Armazenamento (10 dias) para Peito de Frango Resfriado.....	136
Tabela 18. Resultados da Contagem Média de Aeróbios Mesófilos (UFC/g) Durante o Período de Armazenamento (49 dias) para Pizza Resfriada.....	137
Tabela 19. Resultados da Contagem Média de Bolores e Leveduras (UFC/g) Durante o Período de Armazenamento (49 dias) para Pizza Resfriada.....	138
Tabela 20. Resultados da Contagem Média de Bactérias Lácticas (UFC/g) Durante o Período de Armazenamento (49 dias) para Pizza Resfriada.....	139
Tabela 21. Resultados Médios de pH Durante o Período de Armazenamento (49 dias) para Pizza Resfriada.....	141
Tabela 22. Resultados Médios de Acidez Durante o período de Armazenamento (49 dias) para Pizza Resfriada.....	141
Tabela 23. Resultados da Avaliação Sensorial da Pizza Congelada.....	143

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AB – Alta barreira
Ag – Prata
Ag⁰ – Prata no estado metálico
Ag⁺ – Íons de prata livre (altamente reativa)
AgBr – Brometo de prata
AgCl – Cloreto de prata
AgI – Iodeto de prata
AgNO₃ – Nitrato de prata
ASTDR – Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças
ASTM – Sociedade Americana para Testes e Materiais
atm – atmosfera
°C – graus Celsius
cm³ - centímetro cúbico
DNA – Ácido Desoxirribonucleico
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
E. coli – *Escherichia coli*
EPA – Agência de Proteção Ambiental
EUA – Estados Unidos da América
EVOH – Copolímero de etileno e álcool vinílico
FIFRA – Ação Federal Inseticida, Fungicida e Raticida
g – grama
h – hora
Kg – quilograma
OCDE – Organização para a Cooperação Econômica e Desenvolvimento
ESO – Organizações Europeias de Normalização
PEAD – Polietileno de alta densidade
PEBD – Polietileno de baixa densidade
PEBDL – Polietileno de baixa densidade linear
PEMD – Polietileno de média densidade
PVC – Policloreto de vinila
min – minuto
N – Newton
ng - nanograma
nm – nanômetro
NRDC – Conselho de Defesa de Recursos Naturais
m – metro
m² - metro quadrado

m³ - metro cúbico
MB - Média barreira
mg – miligrama
mL – mililitro
mm – milímetro
TGA – Análise Termogravimétrica
tm – Temperatura de fusão
TPO₂ – Taxa de permeabilidade ao oxigênio
UR – Umidade Relativa
μg – micrograma
μm – micron

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	25
OBJETIVOS	27
CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
1.1 História e Aplicações da Prata	31
1.1.1 Características Principais	31
1.1.2 Principais Aplicações	33
1.2 Embalagens Ativas e Inteligentes	36
1.3 Polímeros e Materiais Usados na Extrusão das Embalagens	38
1.3.1 Polietileno - $(-CH_2-)_n$	38
1.3.2 Polímero Utilizado Como Resina Veículo	42
1.4 Processo de Extrusão das Embalagens	42
1.4.1 Processo de Sopro Balão - Blow	42
1.5 Propriedades Mecânicas das Embalagens	43
1.5.1 Espessura	44
1.5.2 Teste de Perfuração	44
1.5.3 Teste de Tração	44
1.6 Propriedades Térmicas das Embalagens	46
1.6.1 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC	46
1.6.2 Análise Termogravimétrica - TG	47
1.7 Propriedades Ópticas e de Caracterização das Embalagens	49
1.7.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR	49
1.7.2 Espectroscopia de Ultravioleta-Visível	52
1.8 Nanotecnologia e Nanomaterias	53
1.8.1 Características Principais	53

1.8.2 História	54
1.9 Nanopartículas de Prata em Embalagens	55
1.9.1 Principais Utilizações	56
1.9.2 Atividades antimicrobianas.....	57
1.9.3 Síntese de Nanopartículas de Prata.....	59
1.9.4 Método de Síntese.....	60
1.9.5 Funcionalização das Nanopartículas de Prata.....	61
1.9.6 Incorporação das partículas de Prata no Masterbatch.....	61
1.9.7 Características das Embalagens com Nanopartículas de Prata	61
1.10 Toxicidade das Nanopartículas de Prata	62
1.10.1 Principais Aspectos.....	62
1.10.2 Principais Mecanismos	63
1.10.3 Impactos ao Meio Ambiente.....	66
1.10.4 Migrações para os Alimentos	67
1.11 Regulamentos	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
CAPÍTULO 2 – EXTRUSÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS E ÓPTICAS DOS FILMES	89
2.1 Introdução	91
2.2 Material e Métodos	91
2.2.1 Matrizes Poliméricas	92
2.2.2 Extrusão das Amostras	94
2.2.3 Análises de Propriedades Mecânicas.....	96
2.2.4 Análises de Propriedades Térmicas	97
2.2.5 Análises de Propriedades Ópticas e de Caracterização.....	97
2.3 Análises Estatísticas	99

2.4 Resultados e Discussão	99
2.4.1 Análises de Propriedades Mecânicas	99
2.4.2 Análises de Propriedades Térmicas	108
2.4.3 Análises de Propriedades Ópticas e de Caracterização	114
2.5 CONCLUSÃO	117
CAPÍTULO 3 – ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS, FÍSICO-QUÍMICAS E SENSORIAIS DE PEITO DE FRANGO E PIZZA RESFRIADOS E TESTE ANTIMICROBIANO (NORMA JIS Z 2801:2000)	121
3.1 Introdução	123
3.2 Materiais e Métodos	123
3.2.1 Teste Antimicrobiano (Norma JIS Z 2801:2000)	124
3.3 Plano de Amostragem	126
3.3.1 Teste 1 – Peito de frango sem osso e sem pele in natura ...	127
3.3.2 Teste 2 – Pizza sem barreira a gases	127
3.4 Análises	127
3.4.1 Análises Microbiológicas.....	127
3.4.2 Análises Físico-Químicas	128
3.4.3 Análises Sensoriais e Visuais.....	129
3.5 Análises Estatísticas	130
3.6 Resultados e Discussão	131
3.6.1 Teste antimicrobiano (Norma JIS Z 2801:2000).....	131
3.6.2 Análises Microbiológicas, Físico-químicas e Sensoriais ...	132
3.7 CONCLUSÃO	146
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	147

INTRODUÇÃO

Em nanotecnologia, a nanopartícula é definida como um pequeno objeto ou partícula que se comporta como uma unidade inteira, em termos de transporte e propriedades (ASTM, 2006). As propriedades físicas e químicas dos nanomateriais podem ser muito diferentes daquelas do mesmo material na forma de maior massa/tamanho. As nanopartículas são partículas que possuem pelo menos uma dimensão de 1 a 100 nm (BUZEA et al., 2007). Um nm é equivalente a 1×10^{-9} m.

Em 2011 a Comissão Europeia definiu nanomateriais como “um material natural, acidental ou fabricado contendo partículas, em um estado não ligado ou como um agregado ou como um aglomerado, e onde, por 50% ou mais das partículas na distribuição de tamanho, uma ou mais dimensões externas está na gama de tamanho de 1 e 100 nm (COMISSÃO EUROPÉIA, 2012).

As propriedades intrínsecas das nanopartículas metálicas são determinadas principalmente pelo seu tamanho, forma, composição, cristalinidade e estrutura. Qualquer um destes parâmetros pode ser controlado para ajustar as propriedades das nanopartículas metálicas (SUN; XIA, 2002).

Entre as diferentes nanopartículas metálicas, as nanopartículas de prata têm sido amplamente investigadas, por apresentarem propriedades ópticas, eletrônicas e químicas incomuns, dependendo do seu tamanho e forma, abrindo muitas possibilidades com respeito a aplicações tecnológicas (SUBER et al., 2005).

Uma das mais importantes utilizações das nanopartículas de prata é a alta atividade antimicrobiana, um dos principais motivos para o desenvolvimento de produtos que contenham estas nanopartículas. Dos mais de mil produtos de consumo que contêm nanomateriais, cerca de 25 % contêm nanopartículas de prata; estes produtos incluem materiais em contato com alimentos (tais como copos, taças e tábuas de corte), eletrônicos e eletrodomésticos, cosméticos e produtos de cuidados pessoais, dispositivos médicos, desinfetantes de água, brinquedos infantis, produtos infantis e suplementos de saúde (FAUSS, 2008).

A estabilidade das nanopartículas de prata no ambiente pode ser em função de muitos fatores, incluindo o tipo de agente de nivelamento, como (produtos químicos utilizados na síntese de nanopartículas para evitar a agregação) que é utilizado e as condições ambientais, tais como o pH, força iônica, os níveis de nutrientes e a presença de agentes de ligação. Nanopartículas de prata podem dissociar para formar íons de

prata na presença de umidade, de modo que pelo menos uma parte das nanopartículas resultarão na liberação destes íons para o ambiente. Os riscos ambientais da prata em si podem ser mitigados por uma tendência do íon de prata para formar complexos fortes que são aparentemente de biodisponibilidade e toxicidade muito baixas. Em particular, a formação de complexos com os sulfuretos pode reduzir fortemente a biodisponibilidade dos íons de prata em algumas circunstâncias (LUOMA, 2008).

As nanopartículas de prata utilizadas neste estudo foram sintetizadas pelo fornecedor identificado como X, através do método de síntese sol-gel, e foram suportadas em partículas cerâmicas, para formar o aditivo antimicrobiano.

Para realizar a incorporação das nanopartículas de SiO_2/Ag nas matrizes poliméricas foi adicionado 2 % de aditivo antimicrobiano, em uma resina veículo de polietileno de baixa densidade (PEBD). Este processo foi realizado através do incorporador identificado como Y e a extrusão das resinas aconteceu com o auxílio do convertedor Z.

O objetivo deste trabalho foi estudar a vida útil de produtos resfriados com a utilização do aditivo antimicrobiano incorporado em diferentes concentrações nas matrizes poliméricas utilizadas em embalagens de alimentos.

OBJETIVOS

GERAL

Estudar a vida útil de alimentos acondicionados em embalagens contendo nanopartículas de prata incorporadas na estrutura do material.

ESPECÍFICOS

Selecionar diferentes concentrações de aditivo antimicrobiano (3, 5 e 7 %) e extrusar em filmes de polietileno de baixa densidade sem barreira a gases;

Analisar o desempenho do aditivo antimicrobiano na vida útil dos produtos avaliados;

Comparar os resultados dos testes realizados com aditivo antimicrobiano no mesmo grupo de alimentos sem aplicação do antimicrobiano na embalagem;

Determinar a concentração necessária de aditivo antimicrobiano para cada grupo de alimento;

Caracterizar os filmes contendo o aditivo antimicrobiano, através de análises de propriedades mecânicas, térmicas e ópticas.

CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os aspectos teóricos encontrados na literatura que servem de embasamento às aplicações, às análises, ao desenvolvimento e às discussões dos resultados apresentados neste trabalho. Subdividida em onze itens, esta revisão aborda a história e aplicações da prata, embalagens ativas e inteligentes, polímeros e materiais usados na extrusão das embalagens, processo de extrusão das embalagens, propriedades mecânicas das embalagens, propriedades térmicas das embalagens, propriedades ópticas e de caracterização das embalagens, nanotecnologia e nanomaterias, nanopartículas de prata em embalagens, toxicidade das nanopartículas de prata e regulamentos.

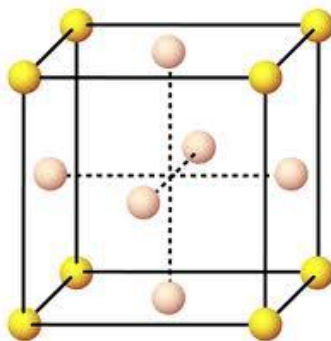
1.1 HISTÓRIA E APLICAÇÕES DA PRATA

1.1.1 CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS

A prata ou argente (do latim vulgar *platta, argentum*) é um elemento químico de símbolo Ag e de número atômico igual a 47 (47 prótons e 47 elétrons). À temperatura ambiente, a prata encontra-se no estado sólido.

A prata metálica tem uma estrutura cúbica de face centrada (CFC). O fator de enchimento (o volume de átomos em todo o volume da célula unitária) é de 0,74 para os cristais de CFC. A estrutura cúbica de face centrada tem átomos situados em cada um dos cantos e os centros de todas as faces cúbicas. As bolas indicam as posições dos átomos de prata, conforme ilustra a Figura 1 (COMISSÃO EUROPÉIA, 2014).

Figura 1 Unidade Celular de uma Estrutura Cúbica de Face Centrada.



Fonte: Comissão Européia (2014).

A prata é encontrada quase sempre impura na natureza, em formações rochosas, sendo que praticamente toda sua impureza é derivada do cobre e do chumbo. Para a retirada desses elementos dos compostos de prata, utilizam-se soluções ácidas de enxofre, nitrogênio (como o ácido nítrico) e cianeto (ácido cianídrico). Apesar da baixa preferência por reações oxirredutoras, a prata é solúvel nessas substâncias. A partir daí, com os sais de prata decantados, basta uma eletrólise ígnea ou fundição do sal para que seja obtida a prata praticamente pura (LIRA, 2010).

Compostos inorgânicos de prata são germicidas e, portanto, têm sido amplamente utilizados no campo da medicina. Estes compostos desnaturam proteínas ligando-se aos grupos reativos das proteínas resultantes da sua precipitação e inativam as enzimas através da reação com os grupos sulfidril para formar sulfetos de hemiprata. Eles também reagem com os grupos amino, carboxil, fosfato, e imidazol e diminuem as atividades de lactato desidrogenase e glutathione peroxidase (FUNG; BOWEN, 1996).

Muitos sais de prata são considerados tóxicos, devido aos ânions envolvidos. Quando estes sais são absorvidos pelo sistema circulatório na forma de prata metálica depositam-se nos tecidos, provocando a *argyria*, caracterizada pela pigmentação cinza da pele e das mucosas. Há, contudo, outros compostos de prata, como o nitrato, que têm um efeito antisséptico. Usam-se soluções de nitrato de prata no tratamento de irritações de membranas mucosas da boca e garganta. Algumas proteínas contendo prata são poderosos agentes anti-irritantes das membranas dos olhos, ouvido, nariz e garganta (MSPC, 2012).

Entre 25 e 40 % da prata industrial é consumida na produção dos químicos fotossensíveis clorato de prata e brometo de prata. Esse metal, que apresenta condutividade elétrica, destaca-se pela sua estabilidade química e pela consequente resistência a oxidação, sulfatação, etc. Também suas características mecânicas são adequadas para uma série de aplicações elétricas, havendo porém a natural limitação devido ao seu preço (SHAIKHZADEH, 2003).

Os padrões estipulados pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) para a quantidade de prata que pode ser consumida com segurança na água potável é 0,005 mg por quilograma de peso corporal por dia. Isto significa que um adulto de tamanho normal pode consumir de forma segura aproximadamente 10 ppm de prata coloidal por dia, durante um período de vida de 72 anos e ainda estar dentro dos limites de segurança, tal como definidos pela EPA (BARWICK, 2013).

Uma parte importante da prata ingerida é absorvida no intestino delgado; aproximadamente 10 % do sal de prata inicialmente ingerido é absorvido. Estudos em animais demonstraram que a maior parte da prata absorvida é eliminada através do sistema gastrointestinal. A prata administrada por via subcutânea é excretada nas fezes (WADHERA, 2005). A toxicidade da prata em humanos é conhecida como *argyria* ou *argyrosis* e pode ser solucionada com a cessação do tratamento (IP et al., 2006).

1.1.2 PRINCIPAIS APLICAÇÕES

Além do elemento prata, os compostos que são encontrados na crosta terrestre incluem halogenetos de prata (AgBr, AgCl, AgI), fluoretos de prata, fulminato de prata, nitrato de prata e óxido de prata (ATSDR, 1990; GREENWOOD; EARNSHAW, 1997). Ao longo da história da prata, os seus compostos têm sido extensivamente utilizados para várias aplicações, devido suas propriedades. Acredita-se que a prata era conhecida e utilizada além do que é registrado na história. Evidências arqueológicas indicam que as civilizações têm usado prata desde pelo menos 3000 a.C. (HAMMOND, 2000).

Os antigos egípcios utilizavam vasos de prata para preservar água e vinho. Romanos e gregos sabiam seu poderoso efeito bactericida utilizado para curar feridas. Durante a Primeira Guerra Mundial compostos de prata foram usados para prevenir a infecção de feridas antes do surgimento dos antibióticos. No Velho Oeste americano, pioneiros que viajavam ao longo das trilhas de Oregon costumavam lançar moedas de prata em seus barris de armazenamento de água para manter a água fresca. Ainda hoje, a sulfadiazina de prata é o tratamento antibacteriano padrão para graves queimaduras (SINGER; CRAVER, 2009; WIJNHOVEN et al., 2009).

Recentes avanços em nanotecnologia têm demonstrado que as partículas de prata metálica de tamanho nanométrico têm fortes propriedades antimicrobianas e isto se deve à grande área de superfície e reatividade elevadas em comparação com a prata em partículas micrométricas (MORONES, 2005).

A prata é tóxica para as bactérias em baixas concentrações (10^{-5} a 10^{-7} íons Ag por célula). A exposição à prata (metal e compostos solúveis) no ar não deve exceder $0,01 \text{ mg/m}^3$ (8 horas, média ponderada para uma semana de 40 horas) (LANL, 2010).

O efeito antimicrobiano da prata é amplamente utilizado em vários produtos plásticos moldados por injeção, na indústria têxtil e em

um processo de revestimento à base de aplicações, incluindo bancadas e áreas de preparação de alimentos. Algumas vantagens importantes dos antimicrobianos a base de prata são a sua excelente estabilidade térmica e segurança ambiental (EGGER et al., 2009).

A Tabela 1 ilustra um resumo das aplicações de nanopartículas de prata na cadeia de produção de alimentos.

Tabela 1 Aplicações de Nanopartículas de Prata na Cadeia de Produção de Alimentos.

Fase da cadeia	Aplicação	Nanotecnologia	Função
Processamento de alimentos	Equipamento de preparação de alimentos	Incorporação de partículas de prata em nanoescala	Revestimento antibacteriano de dispositivos de manipulação de alimentos
	Refrigeradores e recipientes de armazenagem	Incorporação de partículas de prata em nanoescala	Revestimento antibacteriano de dispositivos de armazenamento de alimentos
Conservação	Produtos alimentares	<i>Sprays</i> com partículas nanométricas de prata	Ação antibacteriana
	Materiais de embalagens	Incorporação de nanopartículas de prata ativa	Eliminação de oxigênio e prevenção do crescimento de bactérias
Consumo de alimentos	Suplementos	Nanopartículas metálicas coloidais	Indicada para aumentar a absorção desejável

Fonte: Adaptada de Comissão Europeia (2014).

1.2 EMBALAGENS ATIVAS E INTELIGENTES

Embalagens ativas ou inteligentes são sistemas que dinamicamente ou invariavelmente alteram as propriedades de permeação das embalagens ou a concentração de diferentes gases presentes no espaço livre da embalagem durante a estocagem (ALAVI et al., 2014).

Embalagem ativa pode ser definida como aquela que exerce algum outro papel na preservação de alimentos que não o de promover uma barreira inerte a influências externas, onde a embalagem, o produto e o ambiente interagem para prolongar o prazo de validade ou melhorar a segurança ou propriedades sensoriais do produto, mantendo ao mesmo tempo sua qualidade (LABUZA; BREENE, 1989).

Podem ser classificadas em sistemas absorvedores e sistemas emissores. Os sistemas absorvedores removem compostos indesejáveis que aceleram a degradação do produto alimentício, como: oxigênio, excesso de água, etileno, dióxido de carbono e outros compostos específicos. Os sistemas emissores adicionam ativamente compostos ao produto embalado ou ao espaço livre da embalagem, como: dióxido de carbono, etanol, antioxidantes ou conservantes, entre outros (BRAGA; PERES, 2010).

Entre as embalagens ativas estão as embalagens antimicrobianas, que são sistemas capazes de matar ou inibir o crescimento de micro-organismos que contaminam alimentos, a fim de prolongar a vida de prateleira e manter a qualidade e segurança do produto. Estas embalagens podem ser produzidas por incorporação direta e imobilização de substâncias antibacterianas na superfície do material de embalagem, modificação e revestimento da superfície, deposição física de vapor, deposição de plasma, implantação de íons ou processo químico por via úmida. Processos térmicos, tais como mistura por fusão, extrusão e moldagem por injeção têm sido aplicados para a incorporação de antimicrobianos em polímeros (AN et al., 2000; HAN et al., 2000).

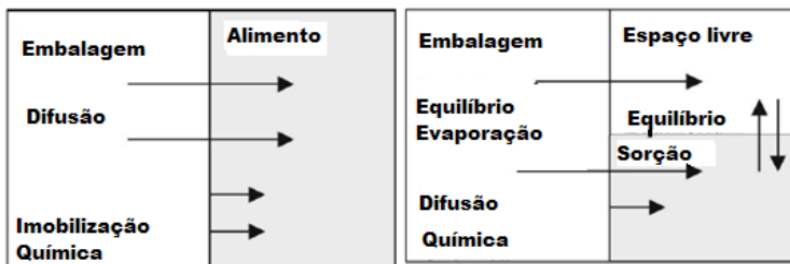
Hoje em dia, as abordagens que podem criar polímeros com propriedades antimicrobianas, principalmente, contêm: mistura de reagentes antibacterianos em polímeros a granel, copolimerização de reagentes antibacterianos com os monômeros dos polímeros e modificação da superfície de polímeros (ZHANG et al., 2006).

A maneira de conferir atividade antimicrobiana na superfície do alimento pela embalagem é através do controle da migração de compostos ativos da embalagem para a superfície do alimento. A liberação controlada da substância antimicrobiana do material de embalagem para o alimento pode ser uma maneira efetiva de inibir o

crescimento microbiano, e pode reforçar a eficácia da sua adição direta ao alimento (HAN, 2000).

A migração pode ser alcançada pelo contato direto entre alimento e embalagem ou através da difusão da fase gasosa da camada da embalagem para a superfície do alimento, conforme ilustra a Figura 2.

Figura 2 Padrões de Migração e da Ação Antimicrobiana no Sistema de Embalagem de Alimentos.



Fonte: Adaptada de Han (2000).

A maioria dos sistemas de embalagens antimicrobianas é baseada no contato direto do material de embalagem e da superfície do alimento. Os agentes antimicrobianos são incorporados ou revestidos nas camadas das embalagens. Alguns grupos funcionais antimicrobianos podem ser anexados à cadeia principal do polímero, ou agentes bioativos como as enzimas e outros compostos orgânicos podem ser imobilizados na rede da estrutura da embalagem, mantendo a atividade antimicrobiana deles com eles mesmos (HAN, 2000).

A embalagem antimicrobiana possibilita a manutenção da qualidade e segurança do produto durante um longo período de tempo. De acordo com o regulamento EU450/2009, este tipo de material pode estender a vida de prateleira de alimentos embalados, e estão autorizados a incorporar componentes especificamente projetados para liberar substâncias nos/ou sobre os alimentos em questão (GESELLSCHAFT, 2010).

De acordo com Appendini e Hotchkiss (2002) existem os seguintes tipos de embalagens antimicrobianas:

- ✓ adição de sachês/pastilhas contendo agentes antimicrobianos voláteis em embalagens;
- ✓ incorporação de agentes antimicrobianos voláteis e não-voláteis diretamente em polímeros;

- ✓ revestimento ou adsorção de antimicrobianos na superfície do polímero;
- ✓ imobilização de antimicrobianos nos polímeros através das ligações iônicas ou covalentes;
- ✓ utilização de polímeros que são inerentemente antimicrobianos.

O reconhecimento das propriedades da tecnologia de embalagens ativas, o desenvolvimento e a viabilidade econômica desses sistemas de embalagens abrem novos horizontes e aumentam a aceitação dos consumidores. Todavia, a tecnologia de embalagens inteligentes oferecerá substancial potencial como ferramenta de marketing e estabelecimento de proteção da marca, tornando-se mais comum e viável comercialmente na próxima década (ALAVI et al., 2014).

Embalagem inteligente pode ser definida como "uma embalagem que contém um indicador externo ou interno para fornecer informação sobre aspectos da história da embalagem e/ou a qualidade do alimento". É uma extensão da função de comunicação de embalagem tradicional, e comunica a informação para o consumidor com base na sua capacidade de detectar, identificar ou registrar as alterações internas ou externas no ambiente do produto (HUFF, 2008).

1.3 POLÍMEROS E MATERIAIS USADOS NA EXTRUSÃO DAS EMBALAGENS

1.3.1 POLIETILENO - (-CH₂-)_N

É um dos polímeros mais usados pela indústria e mais estudados na atualidade. O polietileno comercialmente conhecido foi produzido pela primeira vez em escala industrial em 1933 e desde então inúmeras versões do polímero foram desenvolvidas para utilização (CAMILO, 2011).

É um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. As menores unidades cristalinas são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag, para cada 5 a 15 nm, embora haja defeitos que são pouco frequentes (COUTINHO et al., 2003).

A estrutura básica do polietileno é (-CH₂-)_n, com ramificações ou cadeias laterais, em maior ou menor quantidade. O grau de ramificação e o comprimento destas cadeias laterais exercem influência considerável sobre as características do material, uma vez que são obstáculos à formação de cristais. 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 (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

De acordo com o material apresentado pela Escuela de Polietileno DOW (2014) a densidade, a temperatura de fusão e a cristalinidade do polietileno são classificadas conforme a Tabela 2.

Tabela 2 Propriedades dos Diferentes Tipos de Polietilenos.

Tipo de Polietileno	Densidade (g/cm³)	Temperatura de fusão (°C)	% de Cristalinidade
PEBD	0,910 – 0,935	106 – 120	40 – 60
PEBDL	0,910 – 0,940	120 – 125	40 – 60
PEAD	0,940 – 0,965	125 – 135	65 – 80
PEUBD	0,890 – 0,910	118 – 122	25 – 40

Fonte: Adaptado de Escuela de Polietileno Dow (2014).

Legenda:

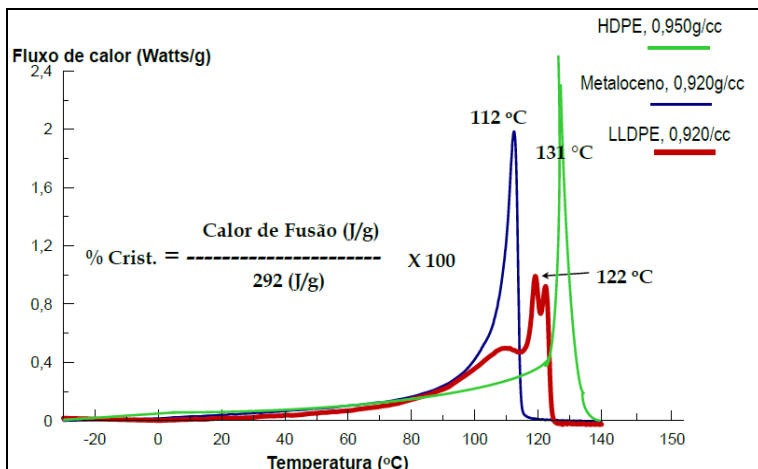
PEDB – Polietileno de Baixa Densidade.

PEDBL – Polietileno de Baixa Densidade Linear.

PEAB – Polietileno de Alta Densidade.

PEUDB – Polietileno de Ultra Baixa Densidade.

A Figura 3 complementa a Tabela 2 e ilustra a relação entre a densidade e a fusão dos cristais do polietileno.

Figura 3 Fusão dos Cristais do Polietileno.

Fonte: Escuela de Polietileno Dow (2014).

Legenda:

HDPE = polietileno de alta densidade (PEAD);

LLDPE = polietileno de baixa densidade linear (PEBDL).

1.3.1.1 Tipos de Polietileno

1.3.1.1.1 Polietileno de Baixa Densidade - PEBD

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um polímero parcialmente cristalino (40 % – 60 %), cuja temperatura de fusão (t_m) está na região de 106 a 120 °C (ESCUELA DE POLIETILENO DOW, 2014). A polimerização aleatória do polietileno nessas condições produz um polímero ramificado de longas moléculas com cadeia principal de diferentes tamanhos, ramificações de comprimentos variados e ramificações secundárias (COUTINHO et al., 2003).

Está entre os polímeros mais utilizados na fabricação de filmes extrusados, pois possui boas propriedades ópticas e boa processabilidade, porém, baixa resistência mecânica. O contrário ocorre com o polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), o qual, como filme possui propriedades ópticas pobres, processabilidade difícil, mas boa resistência mecânica (CRIPPA, 2006).

O PEBD é polimerizado em condições de alta temperatura e pressão e devido a essas condições extremas a estrutura molecular é principalmente amorfa. Na estrutura amorfa há grande número de longas ramificações, como é possível observar na Figura 4.

Figura 4 Ramificações da Cadeia de PEBD.



Fonte: Disponível em: <http://www.steinwall.com/ART-polyethylene.html>. Acesso em: 23 abr. 2013.

1.3.1.1.2 Polietileno de Baixa Densidade Linear - PEBDL

O PEBDL é muito similar ao PEBD, exceto pelas ramificações de cadeia que são mais curtas, com isso conferindo maior linearidade às moléculas do polímero. A densidade é controlada pela adição de comonômeros, tais como buteno, hexeno ou octeno, que regulam o tamanho das ramificações adicionadas às cadeias: dois carbonos para o buteno, quatro para o hexeno e seis para o octeno. Os PEBDLs têm suas propriedades geralmente entre as do PEBD e do polietileno de alta densidade (PEAD), baseada no efeito do tamanho das ramificações da cadeia (MERGEN, 2004).

É comum a utilização de misturas físicas (blendas) destes dois polímeros para se obter filmes com boa processabilidade, boas propriedades ópticas e boa resistência mecânica. A opacidade diminui e o brilho aumenta com o aumento da quantidade de PEBDL nas blendas. O valor da cristalinidade “aparente” do filme de PEBDL puro é levemente maior do que o das blendas, ou seja, o percentual de cristalinidade não é o único fator determinante das propriedades ópticas do filme (CRIPPA, 2006).

O PEBDL é polimerizado em condições de alta temperatura e baixa pressão, mas apresenta mais ramificações do que o PEBD. Estas ramificações são longas o suficiente para impedir as moléculas de estarem enroladas entre si. Isso resulta em uma estrutura de molécula linear como PEAD, mas também a uma baixa densidade como o PEBD, como é possível observar na Figura 5.

Figura 5 Ramificações da Cadeia de PEBDL.



Fonte: Disponível em: <http://www.steinwall.com/ART-polyethylene.html>. Acesso em: 23 abr. 2013.

1.3.2 POLÍMERO UTILIZADO COMO RESINA VEÍCULO

Neste estudo foi incorporado um antimicrobiano à base de nanopartículas de prata na resina veículo composta por PEBD. Por meio dessa tecnologia, a prata age com elevada eficiência como agente antimicrobiano, através do mecanismo de troca iônica que, lentamente libera íons de prata que interagem com os locais de ligação dos micro-organismos, evitando que um amplo espectro de bactérias se reproduza em superfícies plásticas, sem alterar as propriedades físico-químicas dos produtos finais (SIMÕES, 2009).

1.4 PROCESSO DE EXTRUSÃO DAS EMBALAGENS

1.4.1 PROCESSO DE SOPRO BALÃO - BLOW

De acordo com Otterbach (2011), o processo de extrusão de filme balão é usado em uma grande variedade de produtos, desde simples filmes monocamada até estruturas multicamada utilizadas em embalagens de alimentos. Os filmes geralmente têm menos de 0,254 mm de espessura, embora um filme de balão possa ter até 0,5 mm.

O equipamento utilizado para o processo de extrusão é denominado extrusora e é constituído por um cilindro aquecido que possui dentro uma rosca giratória. Este conjunto permite a plastificação das resinas, que são fundidas gradativamente pelo contato com a parede aquecida do cilindro e o calor gerado pelo cisalhamento da massa entre a rosca e cilindro (CAMILO, 2011).

O polímero, na forma de grão ou em pó é alimentado através do funil para a carcaça ou barril, que está aquecido, onde o material é fundido e bombeado para dentro da matriz pelo movimento de rotação da rosca giratória (OLIVEIRA, 2011).

De acordo com Oliveira (2011) a rosca ou parafuso que transporta o material é constituído por três zonas:

1. Alimentação: constituída de canais profundos, onde o material nesta região não é totalmente fundido.

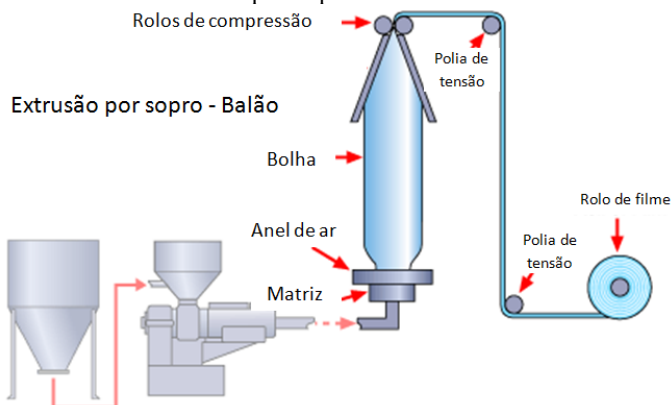
2. Compressão, transição ou plastificação: onde ocorre a maior parte da fusão do polímero; a menor profundidade dos canais provoca o cisalhamento da resina.

3. Dosagem, dosificação ou bombeamento: possui canais rasos para homogeneizar e transportar o material fundido com pressão e vazão uniforme para a matriz.

A espessura e largura do filme vão depender da velocidade da extrusora e do tamanho do balão, que pode ser controlado na matriz.

A Figura 6 ilustra o processo de extrusão balão, onde a mistura das resinas é transferida ao funil que alimentará a extrusora que dá acesso ao canhão, onde a resina é fundida através do calor e forçada a passar por uma matriz anelar, sob pressão; a “bolha” é formada, as paredes são estiradas na circunferência do balão pelo ar injetado e na vertical, pelos rolos puxadores, sendo simultaneamente resfriadas.

Figura 6 Processo de Extrusão por Sopros – Balão.



Fonte: Disponível em: <http://www.tri-cor.com/blog/bid/104385/How-Polyethylene-film-is-made>. Acesso em: 23 abr. 2013.

1.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS EMBALAGENS

As propriedades mecânicas de filmes flexíveis estão associadas com o desempenho mecânico desses materiais nos equipamentos de conversão, no acondicionamento, estocagem e distribuição. Em filmes flexíveis monocamada, essas propriedades dependem da espessura, das características inerentes ao material plástico e do processo de fabricação do plástico (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

As propriedades dos polímeros são funções da estrutura química do material, da composição de blendas, da aditivação, da estrutura molecular, da densidade, da massa molecular, do grau de cristalinidade em polímeros cristalinos, das temperaturas de transição vítrea e do tipo do copolímero (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

1.5.1 ESPESSURA

A espessura é definida como a distância entre as duas superfícies principais do material, sendo considerada um parâmetro importante para filmes flexíveis monocamada ou multicamada. Conhecendo-se a espessura é possível obter informações sobre a resistência mecânica e as propriedades de barreira a gases e ao vapor de água do material, bem como fazer estimativas sobre a vida útil de alimentos acondicionados nestes materiais. Por meio da determinação da espessura é possível avaliar a homogeneidade de um filme quanto a este parâmetro. Variações na espessura de um material acarretam problemas no seu desempenho mecânico e flutuações nas propriedades de barreiras (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

1.5.2 TESTE DE PERFURAÇÃO

A resistência à perfuração é um parâmetro de qualidade para materiais utilizados no acondicionamento de produtos com protuberâncias, que possam danificar a embalagem durante o acondicionamento e a distribuição, mas alimentos congelados também são críticos para a perfuração, devido à expansão do volume. Nestes casos, danos à embalagem comprometem a qualidade do produto, servindo como porta de entrada para micro-organismos, favorecendo a ação do oxigênio e trocas gasosas em geral, reduzindo sua vida útil (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Também de acordo com Sarantópoulos e colaboradores (2002) a resistência à perfuração é função dos materiais presentes na estrutura, da espessura de cada um deles, da presença e grau de orientação, do módulo de elasticidade, da taxa de penetração (velocidade do ensaio) e do formato da ponteira, dentre outros.

1.5.3 TESTE DE TRAÇÃO

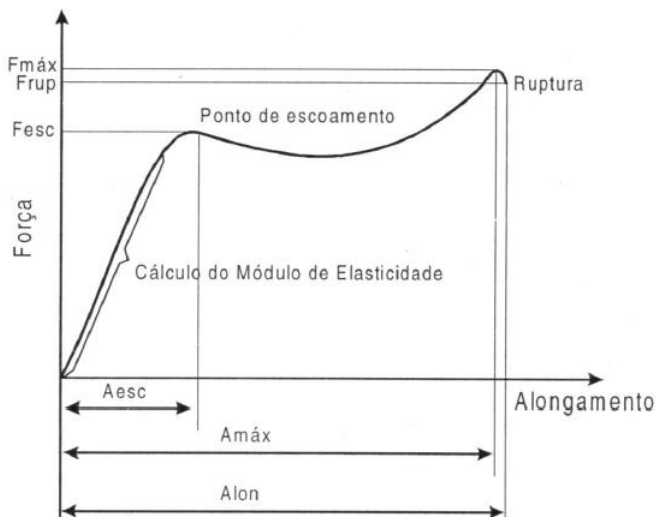
De acordo com Sarantópoulos e colaboradores (2002), as propriedades de tração expressam a resistência do material à deformação por alongamento quando submetido à tração, solicitação característica do acondicionamento, do processo de conversão e do manuseio das embalagens. O ensaio de determinação das propriedades de tração de

um filme flexível envolve a separação, a uma velocidade constante, de duas garras que prendem as extremidades de um corpo de prova, registrando ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece à deformação.

As principais propriedades de tração são:

- ✓ resistência máxima à tração: é a resistência máxima oferecida pelo material quando submetido à tração;
- ✓ resistência à tração na ruptura: é a resistência oferecida pelo material no ponto de ruptura;
- ✓ tensão de tração no ponto de escoamento: é a resistência oferecida pelo material correspondente à deformação no ponto de escoamento;
- ✓ fator de ruptura: é a relação entre a força máxima de tração por unidade de largura do corpo de prova. É um parâmetro alternativo para caracterizar a resistência à tração de filmes cuja seção transversal não é homogênea ou cuja espessura não pode ser determinada com precisão necessária;
- ✓ percentagem de alongamento: é a relação percentual entre o alongamento do corpo de prova e seu comprimento inicial;
- ✓ módulo de elasticidade ou de *Young*: é a relação entre a tensão de tração e a deformação na região linear da curva de tensão de tração *versus* deformação;
- ✓ módulo secante: quando é impossível determinar exatamente a região elástica da curva tensão da tração *versus* deformação, é utilizado um ponto específico de alongamento, localizado antes do ponto de escoamento, para o qual é determinada a relação entre a tensão de tração e a deformação;
- ✓ energia de tração na ruptura: é a energia total absorvida por unidade de volume do corpo de prova até o ponto de ruptura.

A Figura 7 ilustra uma curva característica da relação resistência à tração *versus* deformação (alongamento) de filmes flexíveis.

Figura 7 Curva de Tensão de Tração *versus* Deformação.

Fonte: Sarantópoulos et al. (2002).

Legenda:

Fmáx – força máxima

Aesc – alongamento no ponto de escoamento

Frup – força da ruptura

Amáx – alongamento na máxima força

Fesc – força no ponto de escoamento

Alon – alongamento no ponto de ruptura

Observa-se que inicialmente o material oferece resistência crescente à tração, a qual provoca seu alongamento. A partir de um certo ponto, o aumento de resistência passa a ser menor para um mesmo aumento de deformação até o ponto de escoamento (*yield point*) a partir do qual é possível alongar o material sem que este responda com um aumento de resistência. Continuando o alongamento, o material irá resistir até que ocorra sua ruptura (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

1.6 PROPRIEDADES TÉRMICAS DAS EMBALAGENS

1.6.1 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC

É a técnica que mede a temperatura e taxa de calor associados a transições em materiais como uma função do tempo e da temperatura em uma atmosfera controlada. As transições de primeira ordem apresentam variação de entalpia (endotérmica ou exotérmica) e dão origem à formação de picos. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação da capacidade calorífica porém sem

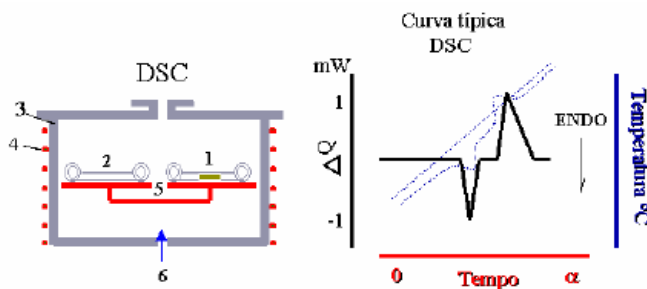
variações de entalpia. Não geram picos nas curvas de DSC, apresentando-se como um deslocamento da linha base (SILVA, 2011).

Segundo o mesmo autor os principais parâmetros determinados pela DSC são: temperatura de transição vítrea, calor específico, temperatura de fusão (endotérmico), temperatura de cristalização (exotérmico), oxidação (exotérmico), pureza (endotérmico), cinética de reação (endo e exotérmico) e estabilidade térmica (endo e exotérmico).

A DSC é uma técnica derivada da análise térmica diferencial - DTA, sendo consideradas complementares, já que permitem avaliar as variações entálpicas que ocorrem a uma dada substância durante um processo de aquecimento ou resfriamento (PEREIRA, 2013).

A Figura 8 ilustra o compartimento do equipamento DSC e uma curva típica de análise.

Figura 8 Compartimento de Análise DSC (à esquerda) e Curva Típica (à direita).



Fonte: Pereira (2013).

Legenda:

- | | |
|-------------------------|------------------------------|
| 1 – cadinho com amostra | 4 – aquecimento |
| 2 – cadinho referência | 5 – sensor |
| 3 – forno DSC | 6 – amplificador (microvolt) |

1.6.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA - TG

A análise termogravimétrica - TG é uma técnica que permite acompanhar a variação de massa da amostra em função da temperatura, no modo de varredura, ou em função do tempo a uma determinada temperatura, no modo isotérmico (MERGEN, 2004).

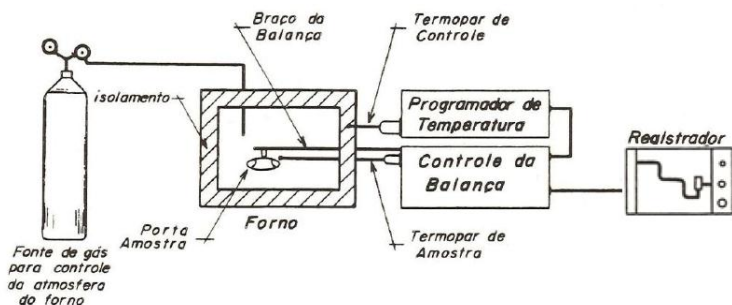
Esta análise pode ser usada para medir qualquer reação ou alteração física envolvendo mudança de massa. Transformações como absorção-liberação podem ser medidas através desta análise. Uma

aplicação tradicional da TG é a investigação de reações de degradação térmica e termo-oxidativa de materiais poliméricos (MOURA, 2011).

O equipamento para análise TG é composto basicamente por uma termobalança, com os principais componentes: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

A Figura 9 ilustra o diagrama de um equipamento genérico de TG.

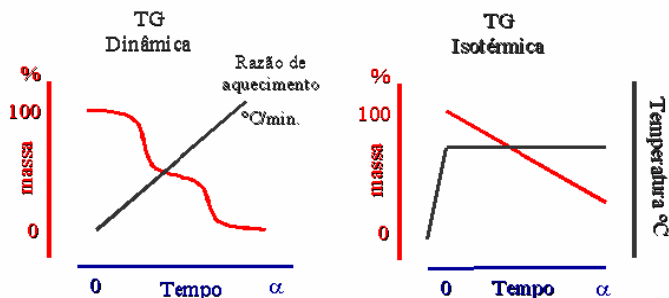
Figura 9 Diagrama de um Equipamento Genérico de TG.



Fonte: Denari; Cavalheiro (2012).

Os métodos termogravimétricos podem ser classificados como dinâmico, quando a perda de massa é registrada continuamente à medida que a temperatura aumenta a uma razão constante ou linear e isotérmico, quando a variação da massa da amostra é registrada em função do tempo, mantendo-se a temperatura constante, conforme ilustra a Figura 10 (PEREIRA, 2013).

Figura 10 Representação das curvas TG Dinâmica e TG Isotérmica.



Fonte: Pereira (2013).

Através da TG pode-se obter a DTG, que expressa a derivada primeira da variação de massa (m) em relação ao tempo (dm/dt), sendo registrada em função do tempo ou da temperatura. Na curva DTG são obtidos picos cujas áreas são proporcionais à variação de massa da amostra, apresentando informações mais fáceis de serem visualizadas do que na curva TG (PEREIRA, 2013).

1.7 PROPRIEDADES ÓPTICAS E DE CARACTERIZAÇÃO DAS EMBALAGENS

Segundo Sarantópoulos e colaboradores (2002), entre as propriedades ópticas mais importantes dos polímeros pode-se citar a absorção, a reflexão, o espelhamento e a refração de luz. A transparência, a opacidade e o brilho de um material plástico são determinados principalmente pela morfologia do polímero e não estão diretamente relacionados com a estrutura química ou massa molar do polímero. Há dois tipos de propriedades de aparência óptica:

- ✓ Propriedades morfológicas – se correlacionam com a transparência e a opacidade;
- ✓ Propriedades superficiais – produzem a refletância especular e a refletância atenuada.

1.7.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR

A espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR - *Fourier Transform Infrared*) é uma importante técnica utilizada para a análise química de grupos funcionais em moléculas orgânicas, por exemplo a identificação dos grupos funcionais presentes nas estruturas dos filmes (MERGEN, 2004).

De acordo com Alves (2014) essa técnica consiste na geração de um interferograma, utilizando-se de um interferômetro tipo Michelson ou configuração derivada. Os espectros são obtidos pelo cálculo da transformada de *Fourier* do referido interferograma.

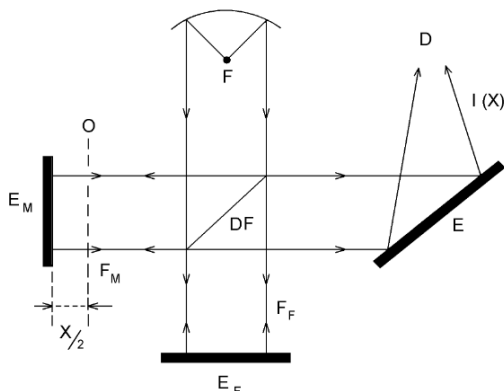
O interferograma é formado pela soma de todas as ondas de diferentes amplitudes e das frequências que chegam ao interferômetro; e possui todas as informações espectrais, sob um conjunto de informações (OLIVEIRA, 2008).

A Figura 11 ilustra o esquema de um interferômetro típico, tipo Michelson. A radiação, proveniente da fonte F, atinge o detector D, após percorrer o caminho óptico indicado, onde, uma lâmina fina, de faces

paralelas, denominada DF, é colocada num ângulo de 45° em relação aos espelhos EF e EM.

O feixe proveniente da fonte é dividido em dois: FF e FM que têm aproximadamente a mesma intensidade. O feixe FF é refletido pelo espelho EF, e o feixe FM pelo espelho EM. Um dispositivo permite conhecer a distância $x/2$ deste plano, relativamente ao plano O, simétrico ao espelho EF em relação ao divisor do feixe.

Figura 11 Esquema de um Interferômetro de Michelson.



Fonte: Alves (2014).

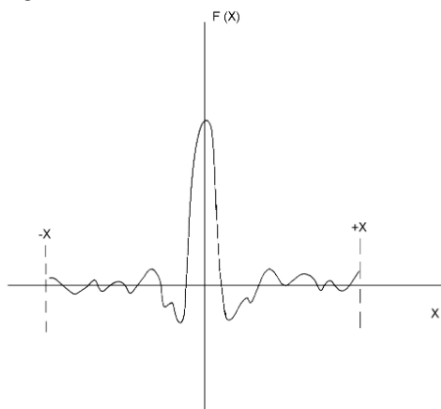
DF – divisor de feixe “*beam-splitter*”

EF – Espelho fixo

EM – Espelho móvel

Após as reflexões nos espelhos EF e EM, os feixes FF e FM são recombinados no divisor de feixe, dando origem a um interferograma, como o representado na Figura 12.

Figura 12 Interferograma.



Fonte: Alves (2014).

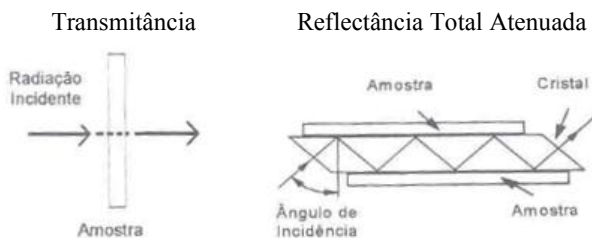
No interferograma, a interferência construtiva (máximo) corresponde a uma situação na qual os caminhos ópticos dos feixes FF e FM são idênticos (em fase). A interferência destrutiva, por outro lado, se apresenta quando os feixes estão fora de fase.

Os espectros deste trabalho foram coletados em transmitância, na região de 400 a 4000 cm^{-1} com 64 *scans* e resolução de 4 cm^{-1} e reflectância total atenuada (*attenuated total reflectance*, ATR), utilizando um cristal com um índice de refração muito elevado (superior ao da amostra) e baixa absorção na região do infravermelho.

A profundidade de penetração depende de diversos fatores, entre os quais o ângulo de incidência do feixe e o índice de refração da amostra, mas é aproximadamente igual ao comprimento de onda da radiação IV (PAIVA, 2006).

As diferentes técnicas estão representadas esquematicamente na Figura 13.

Figura 13 Representação Esquemática do Caminho Percorrido pela Radiação de Infravermelho e Tipo de Contato com a Amostra nas Diferentes Técnicas.



Fonte: Google imagens (2015).

1.7.2 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Nesta técnica, um feixe de luz de comprimento de onda conhecido incide ortogonalmente sobre a amostra, desta forma obtêm-se a transmitância da placa para cada comprimento de onda, definindo-se transmitância como a parcela de luz transpassada pela amostra (PASCOALI, 2007).

A espectroscopia na região do UV-visível pode ser utilizada para determinação da transmitância e/ou absorbância, a partir de espectros de transmissão óptica dos quais é possível obter propriedades ópticas e eletrônicas como: índice de refração, espessura óptica e banda de energia (PASCOALI, 2007).

Quando um feixe de radiação monocromática atravessa uma solução contendo uma espécie absorvente, uma parte dessa energia é absorvida, enquanto a outra é transmitida (SILVA, 2013).

Transmitância é a relação entre a intensidade inicial da radiação (I_0) e a intensidade final (I) da radiação que deixa o material (Equação 1). Normalmente este resultado é expresso em percentual (Equação 2).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (2)$$

Absorbância é a relação entre a intensidade da radiação e a concentração do composto absorvedor (Equação 3).

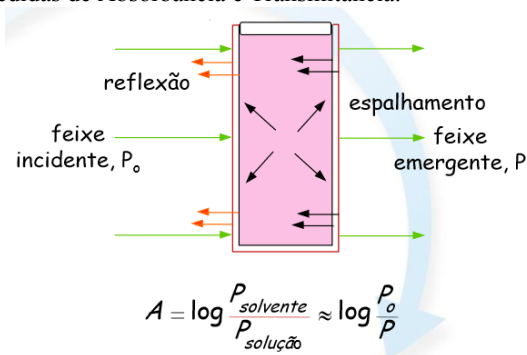
$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

ou

$$A = -\log(T) \quad (3)$$

A Figura 14 ilustra as medidas de absorbância e transmitância. A reflexão ocorre nas interfaces. Na transmitância a atenuação é sofrida pelo feixe de radiação incidente.

Figura 14 Medidas de Absorbância e Transmitância.



Fonte: Silva (2013).

1.8 NANOTECNOLOGIA E NANOMATERIAS

1.8.1 CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS

O termo nanotecnologia foi utilizado pela primeira vez em 1974 por Norio Taniguchi, referindo-se a tecnologia de produção para obter com precisão extra elevada partículas de ultrafinas dimensões, isto é, a precisão e espessura da ordem de um nanômetro (NT-MTD, 1998).

A nanotecnologia é a entrada em um novo campo na ciência física e biológica. As nanoestruturas são intermediárias em tamanho entre as estruturas moleculares e microscópicas (micron de tamanho), geralmente com 100nm ou menos. De acordo com o professor M. Afzal Hossain esta tecnologia visa aumentar tremendamente a eficiência com a redução do tamanho das partículas (ROCO et al., 2010).

As propriedades dos materiais mudam à medida que seu tamanho se aproxima da escala nanométrica, pois apresentam notáveis diferenças

nas características físico-químicas e biológicas, tais como o aumento das propriedades ópticas, eletromagnéticas, catalíticas e atividade antimicrobiana. Além disso, a percentagem de átomos na superfície do material aumenta em relação ao número total de átomos do material em tamanho maior (EUSTIS; EL-SAYED, 2006; CHOI et al., 2009).

Entre as propriedades melhoradas com a nanotecnologia estão as propriedades mecânicas, de barreira a diferentes gases, dimensional e estabilidade térmica (YEH et al., 2005).

Desde que os EUA anunciaram em 2000 a Iniciativa Nacional de Nanotecnologia quase todas as economias desenvolvidas e em desenvolvimento iniciaram programas Nacionais de Nanotecnologia. Os governos do mundo atualmente gastam US\$10 bilhões por ano em pesquisa e desenvolvimento de nanotecnologia e esse número deverá crescer 20 % até 2015. Em 2011 o financiamento total do governo para pesquisa em nanotecnologia em todo o mundo foi de US\$67,5 bilhões, com crescimento cumulativo estimado em US\$150 bilhões até 2015 (CLUNAN; RODINE-HARDY, 2014).

1.8.2 HISTÓRIA

Embora a nomenclatura das nanopartículas de prata tenha sofrido alterações através das décadas é inegável que os produtos contendo prata em escala nanométrica têm estado disponíveis comercialmente há mais de 100 anos (EPA, 2010) e foram utilizados em diversas aplicações, como: pigmentos, fotografias, tratamento de feridas, compósitos condutores, antiestáticos, catalisadores e agentes biocidas. Com uma longa e diversificada história de utilização das nanopartículas de prata é claro que muitas pesquisas têm sido realizadas ao longo dos últimos 120 anos; deve-se observar que a maioria dos estudos, até muito recentemente, não utilizou o termo "nano" na nomenclatura (NOVACK et al., 2011).

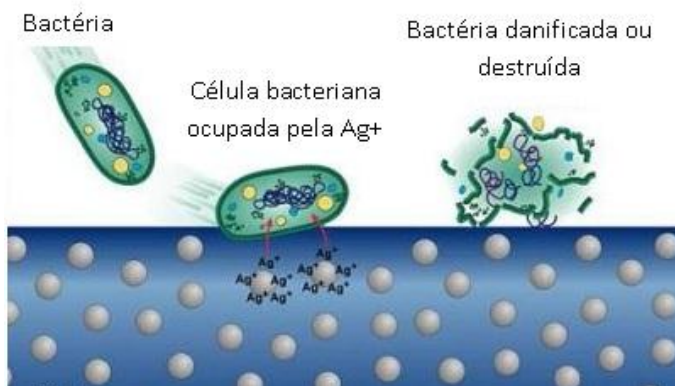
Antigamente as nanopartículas eram conhecidas como prata coloidal. Para produzir prata coloidal, uma corrente elétrica positiva é aplicada através de barras de prata pura suspensas em água, resultando em partículas coloidais de prata com uma gama de tamanhos de 15 a 500nm (LINDEMANN, 1997). Antes da invenção da penicilina em 1928, a prata coloidal era utilizada para tratar várias infecções e doenças (EPA, 2010).

Ao converter a massa de prata em nanopartículas de prata sua eficácia contra bactérias e vírus é aumentada consideravelmente, principalmente devido à área superficial dos nanomateriais, extremamente grande quando comparada ao volume de prata, resultando

assim em maior contato com bactérias e fungos. As nanopartículas de prata, quando em contato com as bactérias e os fungos, afetam adversamente o metabolismo celular dos sistemas de transferência de elétrons e o transporte do substrato na membrana da célula microbiana (EPA, 2010).

Diferentemente dos antibióticos, as bactérias não desenvolvem resistência às nanopartículas de prata, uma vez que penetram na membrana celular bacteriana e alteram a sua composição estrutural através da interação com os grupos sulfato, que são o local ativo das enzimas. Os íons de prata bloqueiam algumas das enzimas bacterianas responsáveis pelo metabolismo da energia e transporte de eletrólitos. A falta de atividade enzimática causa a morte das bactérias. Os íons de prata detêm o processo de replicação bacteriana por atingir a estrutura do DNA e finalmente se ligam à parede celular bacteriana a enfraquecem a proteção e a estrutura da célula, criando imperfeições estruturais dentro de camadas de proteção da célula e acelerando o colapso ou ruptura das bactérias (SIAUW, 2012), conforme ilustra a Figura 15.

Figura 15 Ação da Ag^+ nas Células Bacterianas.



Fonte: Adaptado de SiauW (2012).

1.9 NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM EMBALAGENS

A prata tem sido utilizada como aditivo em vários polímeros para gerar propriedades antimicrobianas (WOHRMANN et al., 2000).

Zeólitos contendo prata têm sido incorporados em polímeros (PEHLIVAN et al. 2005) melhorando a cristalinidade, reduzindo os efeitos das propriedades mecânicas e desacelerando a degradação do

polímero em baixas concentrações de prata. Filmes de polietileno com zeólitos de zinco contendo prata apresentaram atividade antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus* (HIYAMA et al., 1995).

Alguns exemplos de aplicações de prata são os compostos inorgânicos, com uma velocidade lenta de liberação de prata, utilizados como conservantes em uma variedade de produtos; outra aplicação atual inclui componentes compostos por microesferas de sílica gel, a qual contém um complexo de tiosulfato de prata, que quando misturado às embalagens oferece duradoura proteção antibacteriana (GUPTA; SILVER, 1998).

1.9.1 PRINCIPAIS UTILIZAÇÕES

Desde os primeiros relatórios publicados sobre as propriedades antimicrobianas da prata coloidal, nanopartículas de prata foram consideradas potentes agentes contra numerosas espécies de bactérias, incluindo: *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus* e *epidermidis*, *Vibrio cholerae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *putida*, *fluorescens* e *oleovorans*, *Shigella flexneri*, *Bacillus anthracis*, *subtilis* e *cereus*, *Proteus mirabilis*, *Salmonella Typhimurium*, *Micrococcus luteus*, *Listeria monocytogenes* e *Klebsiella pneumoniae* (LANSDOWN, 2010).

Comparado com outros metais, exposições à prata apresentam maior toxicidade para os micro-organismos, enquanto que exibem menor toxicidade para as células de mamíferos (ZHAO; STEVENS, 1998).

A prata tem inúmeras vantagens sobre outros agentes antimicrobianos. Em comparação com agentes antimicrobianos moleculares, que são geralmente voltados para as classes de organismos específicos, a prata possui amplo espectro tóxico (em diferentes graus) para numerosas estirpes de bactérias, fungos, algas e, possivelmente, alguns vírus. Sendo um elemento, a prata é estável à vida de prateleira por longos períodos (MONTEIRO et al., 2009).

As nanopartículas de prata podem ser utilizadas como inibidores eficazes de crescimento em vários micro-organismos, tornando-as aplicáveis a diversos dispositivos medicinais e sistemas antimicrobianos de controle (LANJE et al., 2010).

A grande vantagem de agentes antimicrobianos com prata é que a mesma pode ser facilmente incorporada em vários materiais, tais como têxteis e plásticos, tornando-se especialmente útil para aplicações onde a atividade antimicrobiana é desejável e os antimicrobianos tradicionais são aplicáveis (KAMPMANN et al., 2008).

Uma concentração de 0,14 µg/mL, considerada como baixa é suficiente para inibir 50 % do crescimento microbiano, mas para cada micro-organismo têm-se diferentes concentrações (BLASER et al., 2008).

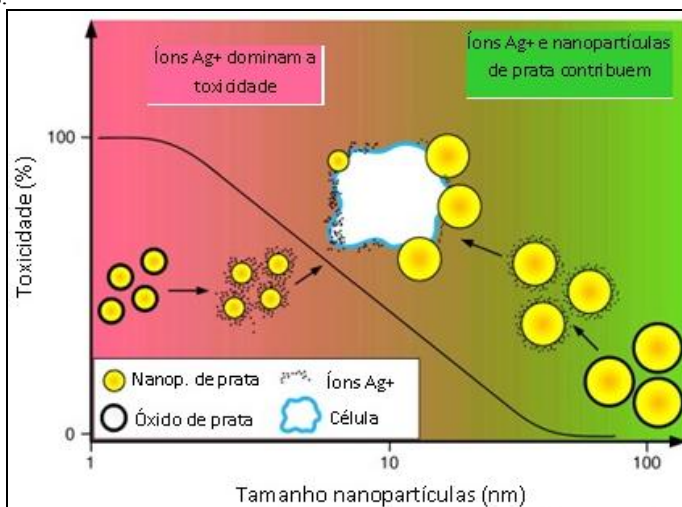
1.9.2 ATIVIDADES ANTIMICROBIANAS

A atividade antibacteriana é fortemente dependente da concentração de íons de prata. Dissocia-se facilmente de nitrato de prata, liberando íons de prata livre, Ag⁺. Assim, o nitrato de prata tem frequentemente sido utilizado em aplicações médicas. Efeitos antimicrobianos de outros compostos de prata encontram-se apenas quando os compostos são oxidados para liberar íons Ag⁺ (LUOMA, 2008).

De acordo com Burrell (2003), a eficácia antibacteriana e antifúngica de prata é diretamente proporcional à liberação de íons Ag⁺ e sua disponibilidade para interagir com as membranas das células conduzindo a letalidade e inativação das toxinas produzidas.

A prata tem a vantagem de ser um amplo antimicrobiano contra bactérias Gram-negativas e Gram-positivas e há também um mínimo de desenvolvimento de resistência bacteriana (SILVER, 2003). Para pequenas nanopartículas (<10 nm), uma grande fração de íons Ag⁺ é liberada a partir da sua superfície oxidada e altamente convexa (efeito de Kelvin) dominando a toxicidade da prata. Óxido de prata é facilmente dissolvido em líquidos, em contraste com prata metálica. Para nanopartículas maiores (>10 nm), uma pequena fração de íons Ag⁺ é liberada, então a toxicidade da prata é afetada por ambos os íons em contato direto com a superfície das nanopartículas de prata (SOTIRIOU; PRATSINIS, 2011), como ilustra a Figura 16.

Figura 16 Toxicidade das Nanopartículas em Função do Tamanho das Partículas.



Fonte: Adaptado de Sotiriou; Pratsinis (2011).

A toxicidade das nanopartículas de prata aumenta significativamente à medida que o diâmetro das nanopartículas diminui (BAKER et al., 2005), devido ao fato de que as nanopartículas têm maior superfície de liberação de íons Ag^+ , e da facilidade da passagem através dos poros em membranas bacterianas (PAL et al., 2007).

É importante observar que o efeito bactericida é claramente relacionado com a natureza química da prata, o ouro com nanopartículas de tamanho similar não tem atividade antimicrobiana (KIM et al., 2007).

Morones e colaboradores (2005) demonstram que as nanopartículas de prata se ligam a proteínas da membrana, formando buracos e causando alterações morfológicas. As nanopartículas reagem com os grupos fosfato do DNA.

De acordo com estudos publicados pelo Chemical Watch, em 2012, os cientistas descobriram que as propriedades antibacterianas de nanopartículas de prata são causadas pela liberação de íons de prata, e não pelas próprias nanopartículas, uma descoberta que tem implicações significativas para a avaliação de riscos dos nanomateriais.

Os pesquisadores da Universidade Rice, no Texas, EUA, começaram inicialmente os testes com nanopartículas de diferentes tamanhos para investigar se houve uma correlação entre tamanho e toxicidade. No entanto, eles não foram capazes de obter resultados

consistentes nestas experiências e, portanto, decidiram testar a toxicidade das partículas, quando fechadas em uma câmara sem exposição ao oxigênio, o que controla a liberação de íons de prata das nanopartículas. Este estudo mostrou que as nanopartículas no interior da câmara foram muito menos tóxicas para os micro-organismos do que o esperado (CHEMICAL WATCH, 2012).

Os investigadores sintetizaram nanopartículas de prata, em seguida, no interior da câmara, para eliminar completamente o processo de oxidação que produz íons de prata. "Nós descobrimos que as partículas, mesmo a uma concentração de 195 partes por milhão, ainda não eram tóxicas para as bactérias", disse Zongming Xiu, pesquisador de pós-doutorado da Universidade Rice e principal autor do artigo. "Mas para a prata iônica, a concentração de cerca de 15 partes por bilhão mataria a todas as bactérias presentes. Isso significa que a partícula é 7665 vezes menos tóxica do que os íons de prata, o que indica uma toxicidade insignificante" (CHEMICAL WATCH, 2012).

Os autores sugerem que a câmara de anaerobiose pode ser utilizada em ensaios de toxicidade para determinar os efeitos das nanopartículas, independentemente de qualquer liberação de íons que ocorre devido à oxidação. Os seus resultados também sugerem que os efeitos nocivos de nanopartículas podem ser reduzidos, e os efeitos antibacterianos maximizados, através do controle da liberação de íons, por exemplo, utilizando revestimentos de polímeros especificamente concebidos (CHEMICAL WATCH, 2012).

1.9.3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Segundo Riboldi (2009), existem três abordagens distintas para a nanotecnologia:

1. Abordagem *Top-down* (de cima para baixo), relacionada com a construção de dispositivos por desgaste de materiais macroscópicos.
2. Formação espontânea de dispositivos, a partir de seus componentes moleculares, utilizando técnicas tradicionais de Química e de Ciências dos Materiais.
3. *Bottom-up* (de baixo para cima) que possibilita a construção de estruturas átomo por átomo ou molécula por molécula, e necessita de controle muito rigoroso e fino da matéria.

No método de síntese sol-gel o tipo de abordagem utilizado é o *bottom-up*. Esta técnica consiste em produzir o material a partir de seus componentes básicos, ou seja, átomos e moléculas (GARCIA, 2011). O

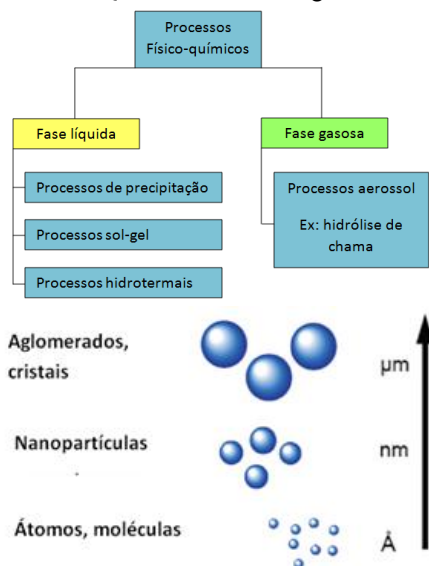
maior desafio do processo *bottom-up* é produzir estruturas grandes o suficiente com qualidade e baixo custo (KOGEL et al., 2006).

Segundo Santos (2013), há 3 formas de se produzir nanopartículas através da abordagem *bottom-up*:

- Síntese química – utilizada para produzir matérias primas nas quais são utilizadas moléculas ou partículas nano.
- Auto-organização – neste caso, átomos e moléculas se organizam de forma autônoma por meio de interações químicas ou físicas construindo nanoestruturas ordenadas.
- Organização determinada – moléculas são manipuladas e colocadas em determinada ordem, uma por uma.

Os processos físico-químicos deste método estão ilustrados na Figura 17.

Figura 17 Processos Físico-Químicos da Abordagem *Bottom-up*.



Fonte: Raab et al. (2011).

1.9.4 MÉTODO DE SÍNTESE

Existem muitos métodos para se obter nanopartículas metálicas. Os métodos físicos requerem equipamentos avançados e condições rigorosas para a preparação das nanopartículas de prata (ZHANG et al., 2006).

A síntese de nanoestruturas de óxidos metálicos ocorre por meio de processo químico, por via úmida, conhecido como sol-gel. O termo sol é empregado para definir uma dispersão de nanopartículas estáveis em um fluido, enquanto que o termo gel pode ser visto como o sistema formado pela estrutura rígida das nanopartículas ou de cadeias poliméricas (HIRATSUKA et al., 1994).

1.9.5 FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

A funcionalização das nanopartículas consiste em programá-las para exercer sua função específica.

A funcionalização dos nanomateriais ocorre por intermédio da síntese e modificação da superfície de cerâmicas (TiO_2 e SiO_2) e compósitos (TiO_2/Ag e SiO_2/Ag) (SIMÕES, 2009).

1.9.6 INCORPORAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE PRATA NO MASTERBATCH

A incorporação ocorre em extrusora dupla rosca, onde se adiciona o polímero e as partículas nanométricas. Neste processo é gerado um *masterbatch* que depois será adicionado em um processo de injeção para geração do polímero com a carga nanométrica (SIMÕES, 2009).

O *masterbatch* ideal deve ser incorporado em resina compatível com a resina de aplicação. O *masterbatch* utilizado neste estudo contém carga de 2 % de aditivo antimicrobiano.

1.9.7 CARACTERÍSTICAS DAS EMBALAGENS COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA

O mercado de embalagens de alimentos que contém nanomateriais está previsto para chegar em 2020 a US\$20 bilhões. Atualmente partículas de argila em nanoescala são a aplicação mais comum, pois são mais baratas para produzir do que outros nanomateriais porque existem materiais básicos para produzir a partir de fontes naturais (SIMONEAU, 2012).

Metais são adicionados para melhorar propriedades mecânicas, ópticas, elétricas ou químicas dos polímeros e conferir-lhes um maior desempenho em aplicações específicas (NESHER et al., 2008). A prata é um metal comercialmente disponível e as suas nanopartículas são superiores a outras partículas de metal em escala nanométrica, por exemplo, pela excelente condutividade elétrica, os efeitos antimicrobianos, as propriedades ópticas e catalíticas (DOTY et al., 2005).

A forma das nanopartículas de prata pode ter um impacto sobre algumas das suas propriedades. Nanopartículas de prata triangulares tendem a representar mais forte ação biocida contra bactérias Gram-negativas, como *Escherichia coli*, do que as nanopartículas esféricas e em forma de haste (PAL et al., 2007). Isto é atribuído ao arranjo dos átomos dentro da estrutura cristalina.

1.10 TOXICIDADE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

1.10.1 PRINCIPAIS ASPECTOS

Quatro aspectos devem ser considerados quando se analisa o risco emergente de toxicidade das nanopartículas de prata: identificação do perigo, os níveis de avaliação de toxicidade, os níveis de avaliação da exposição e as características de perigo (PULIT et al., 2011).

Pesquisadores de Hong Kong descobriram que os efeitos tóxicos das nanopartículas de prata são significativamente diferentes de acordo com o revestimento de superfície utilizado, após um estudo no microcrustáceo *Daphnia magna*. Os cientistas encontraram uma diferença significativa na mortalidade e bioacumulação seguida pela exposição às nanopartículas revestidas com lactato, polivinilpirrolidona ou sódio dodecilbenzeno sulfonato, levando-se a concluir que há a necessidade de considerar os efeitos de revestimento de superfície na avaliação dos riscos ambientais (CHEMICAL WATCH, 2012).

Pesquisadores na China e no Reino Unido concluíram que as nanopartículas de prata afetam a transmissão sináptica e excitabilidade das células cerebrais de ratos, o que os autores afirmam fornecer *insights* sobre os mecanismos subjacentes responsáveis pelos efeitos desta substância no sistema nervoso central (CHEMICAL WATCH, 2012).

Ainda não é clara a toxicidade das nanopartículas de prata, porém deve-se observar que algumas formas de nanopartículas de prata são concebidas para permanecer dispersas em água, e a biopersistência destas partículas em sistemas aquáticos não é conhecida (LUOMA, 2008).

A prata em qualquer forma não é tóxica para o sistema imunológico, cardiovascular, nervoso ou sistema reprodutivo e não é considerada cancerígena, a visão predominante é que, exceto para argyria ou argyrosis, a prata é relativamente não-tóxica (WIJNHOVEN et al., 2009).

Enquanto a toxicidade da prata iônica é bem entendida, prever os impactos para o ambiente com o uso generalizado de nanopartículas de prata é complicado, pela incerteza da quantidade de íons e

nanopartículas de prata que são liberados para o ambiente (KULINOWSKI, 2008).

Song e colaboradores (2013) realizaram um estudo com 90 dias de inalação de nanopartículas de prata em ratos, onde observou-se a diminuição da função pulmonar e inflamação do pulmão em ratos do sexo masculino, que persistiram no grupo da dose elevada 12 semanas após a cessação da exposição. Em ratos fêmeas não houve diminuição da função pulmonar e observou-se que houve uma recuperação gradual da inflamação do pulmão após a cessação da exposição.

Segundo Blaser e colaboradores (2008) um estudo concluiu que os micro-organismos importantes para o tratamento de esgoto não são impactados por nanopartículas de prata, atualmente utilizadas em plásticos e têxteis.

Estima-se que em 2007 na Alemanha cerca de 8.000 kg/ano foram usados para aplicações biocidas, com cerca de 1.100 kg desse montante de nanopartículas de prata. O *Nano-Kommission* assume que os perigos para os rios e estações de tratamento de água ainda são pequenos (FRIES et al., 2010).

Os micro-organismos que vivem no solo consomem materiais orgânicos e são importantes para o processo de desnitrificação. A prata, contudo, inibe o crescimento microbiano. Em um estudo com bactérias isoladas foi possível perceber que as nanopartículas de prata menores, com 9 nm foram mais tóxicas do que aquelas que têm um diâmetro de 60 nm (NEAL, 2008).

1.10.2 PRINCIPAIS MECANISMOS

Os efeitos tóxicos da prata sobre as bactérias foram investigados há mais de 60 anos (FRANKE et al., 2001). As nanopartículas de prata são significativamente mais tóxicas do que íons de prata para células procarióticas (LOK et al., 2006).

Navarro e colaboradores (2008) concluíram que as nanopartículas de prata sozinhas têm uma toxicidade mínima e servem principalmente como uma fonte de íons Ag^+ , enquanto que Fabrega e colaboradores (2009) concluíram que o efeito de liberação dos íons Ag^+ não é significativo e, assim, o fator dominante para esta toxicidade é o contato da bactéria com as nanopartículas de prata.

Numerosos estudos *in vitro* têm demonstrado os efeitos tóxicos das nanopartículas de prata em fígado de rato (BRL3A), células neuronais, pulmão humano e células epiteliais. No entanto, muitos dos estudos até agora têm usado concentrações de nanopartículas de prata

que são muito mais elevadas (>1 ppm) do que o que poderia ser considerado ambientalmente relevante. Até agora, a maior parte das informações relevantes para os mecanismos de toxicidade de nanopartículas de prata foi derivado de estudos *in vitro*. Apenas poucos estudos sobre os mecanismos foram realizados *in vivo*, refletindo uma lacuna importante no conhecimento sobre um tema de crescente preocupação com o ambiente, bem como a saúde humana (LAM et al., 2004; HUSSAIN et al., 2006).

Blaser e colaboradores (2008) publicaram sobre o comportamento de nanopartículas de prata em aves como um potencial substituto para antibióticos tradicionais. Em um experimento, nanopartículas de prata foram injetadas em ovos de galinha fertilizados, a uma concentração de 10ppm, onde não tiveram nenhum efeito mensurável sobre o desenvolvimento do embrião de acordo com um padrão aceito, mas induziram a alterações nas células importantes para o sistema imunológico.

O menor nível de efeito adverso observado para íons Ag^+ em células de mamíferos foi relatado na faixa de 222-362mg Ag/Kg dia (MATUK et al., 1981).

As mitocôndrias são o principal alvo de íons Ag^+ e são vulneráveis à via de transição de permeabilidade, caracterizada pela formação de poros em membranas mitocondriais proteínicas (ALMOFTI et al., 2003).

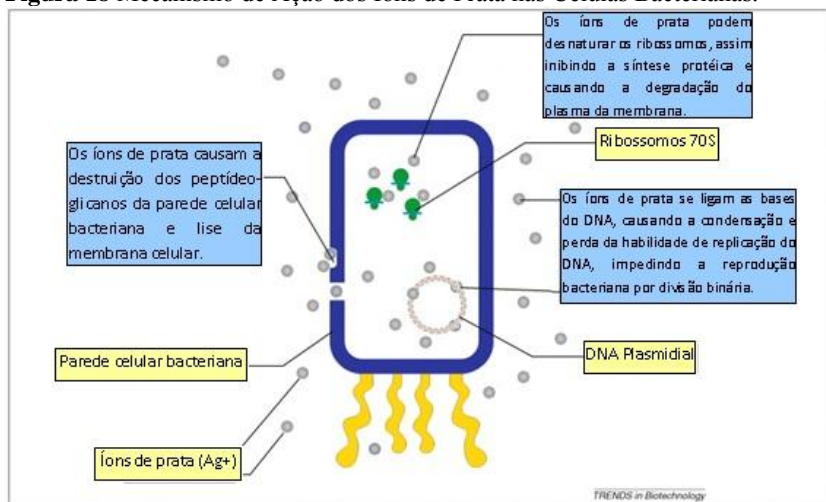
O mecanismo de ação das nanopartículas de prata tem sido referido como “Cavalo de Tróia”, ou seja, a forma de nanopartículas de prata pode ser mais biodisponível do que a forma inorgânica e, as nanopartículas de prata que permeiam nas membranas celulares podem produzir níveis mais elevados de Ag^+ intracelular, causando efeitos citotóxicos e genotóxicos pela interrupção de transporte celular e depleção local de glutathione e outros antioxidantes (HUSSAIN et al., 2006).

A prata livre (Ag^+) inibe a captação e troca de fosfato em *E. coli* e causa efluxo de fosfato acumulado, bem como de manitol, succinato, glutamina e prolina. Os íons Ag^+ inibem a oxidação de glicose, glicerol, fumarato e succinato em cepas de *E. Coli*. Além disso, as concentrações de íons Ag^+ demonstram interagir com componentes citoplasmáticos e ácidos nucleicos (LI et al., 2010).

As nanopartículas de prata mostram propriedade antimicrobiana eficiente em comparação com outros sais, devido à sua superfície extremamente grande, que proporciona melhor contato com microorganismos (RAI et al., 2009).

A Figura 18 ilustra os mecanismos da atividade antibacteriana de íons de prata. O principal efeito antibacteriano das nanopartículas de prata é medido por sua oxidação parcial e liberação de íons de prata. Os íons de prata interagem com o peptidoglicano da parede celular e a membrana do plasma, causando a lise celular, bacteriana (citoplasmática) do DNA, prevenindo a replicação do DNA e das proteínas bacterianas, interrompendo a síntese de proteínas. Atividade antibacteriana multifacetada é a chave para as baixas taxas de resistência bacteriana observadas para a prata e suas nanopartículas (CHALOUPKA et al., 2010).

Figura 18 Mecanismo de Ação dos Íons de Prata nas Células Bacterianas.



Fonte: Adaptado de Chaloupka et al. (2010).

De acordo com Moço (2013), o mecanismo de ação das nanopartículas de prata nas células bacterianas pode ser resumido como:

Ligação das nanopartículas à superfície da membrana celular o que leva a alterações nas funções vitais das bactérias, tais como a permeabilidade e respiração.

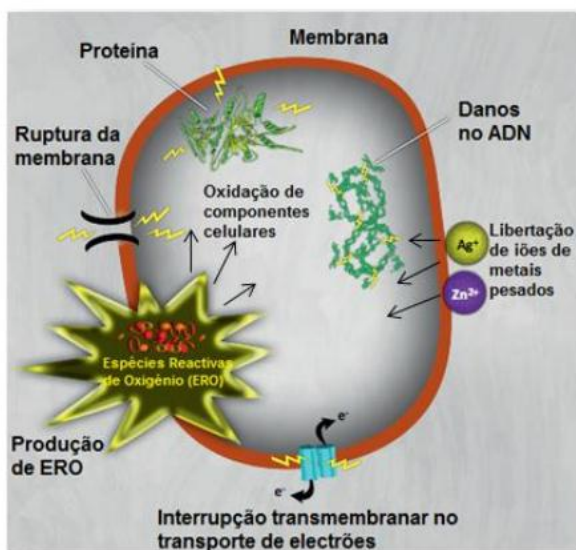
Formação excessiva de espécies reativas de oxigênio (ERO) que provocam danos na membrana celular e no DNA levando à morte celular.

Penetração das nanopartículas no interior das bactérias, levando à interação das nanopartículas com os componentes das bactérias.

Estes componentes são constituídos por enxofre e fósforo. Este tipo de mecanismo provoca estresse oxidativo, uma perturbação do equilíbrio de oxidação-redução (redox) da bactéria que leva à produção de radicais livres em excesso que danificam os componentes celulares (proteínas, lípidos e DNA). A liberação de íons por parte das nanopartículas de prata inibe múltiplas atividades das bactérias.

A Figura 19 ilustra os mecanismos de toxicidade das nanopartículas de prata contra as bactérias.

Figura 19 Mecanismos de Toxicidade das Nanopartículas de Prata contra as Bactérias.



Fonte: Hajipour apud Moço (2013).

Legenda: ADN = DNA

1.10.3 IMPACTOS AO MEIO AMBIENTE

O aumento do uso de nanopartículas de prata em dispositivos médicos, roupas, filtros domésticos de água, contraceptivos, *sprays* antibacterianos, cosméticos, detergentes, utensílios de cozinha, telefones celulares, computadores e brinquedos de crianças é susceptível de resultar em um aumento da concentração de nanopartículas de prata nos ecossistemas (MARAMBIO-JONES; HOEK, 2010).

As nanopartículas de prata têm uma atividade biocida notável, em parte devido a uma liberação prolongada de íons de prata, mas ainda

ativado pela sua superfície e propriedades fotocatalíticas que podem facilitar o dano oxidativo nas células vizinhas (NEL et al., 2006).

Não existem estudos detalhados sobre a liberação de nanopartículas de prata a partir de fontes médicas ou domésticas. Segundo Blaser e colaboradores (2008) íons e nanopartículas de prata compreendem até 15 % dos compostos biocidas liberados a partir de indústrias de plástico e têxteis.

Estudos recentes têm investigado os efeitos da exposição de nanopartículas de prata em seres humanos através de produtos comerciais, tais como roupas e curativos (JOHNSTON et al., 2010).

1.10.4 MIGRAÇÕES PARA OS ALIMENTOS

A migração de nanopartículas a partir de materiais em contato com alimentos não tem sido relatada até recentemente. A migração de nanopartículas de embalagens para alimentos foi detectada apenas no caso de partículas muito pequenas, dentro do raio de 1 nm, a partir das matrizes do polímero, e para as nanopartículas de maior dimensão, a migração não foi detectada (HUANG et al., 2011).

Goetz e colaboradores (2013) realizaram estudos sobre a avaliação da exposição e a migração da prata a partir de recipientes de plástico com teor declarado de nanopartículas ou íons em diferentes simulantes de alimentos (água, etanol a 10 %, ácido acético a 3 % e azeite). A maior migração de prata foi observada para o simulante de alimentos ácidos com 30 mg de prata/cm² de superfície de contato durante 10 dias a 20 °C. A prata liberada foi encontrada na forma iônica, mas também sob a forma de nanopartículas de prata (cerca de 12 %).

A exposição do consumidor ao total de prata liberada é baixa em comparação com o histórico de exposição à prata da população em geral, com base em valores conhecidos para a forma iônica. A exposição à nanopartículas de prata não é diretamente comparável em relação ao nível de segurança.

Whitworth (2013) encontrou em estudos de migração de nanopartículas de prata em embalagens de PVC para frango 8,85 mg/Kg, sendo que a legislação da União Européia autoriza doses de até 60 mg/Kg. A migração é influenciada pela quantidade de nanopartículas no material de embalagem e seu tempo de estocagem, porém a temperatura não tem influência sobre a migração.

1.11 REGULAMENTOS

O primeiro produto contendo nanopartículas de prata registrado pelo governo federal dos Estados Unidos foi o Algaedyn, registrado em 1954 pela FIFRA (*Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act*), 16 anos antes da criação oficial da EPA (BARWICK, 2011).

Nos Estados Unidos, a prata é considerada como um pesticida. A prata, bem como outros inseticidas e raticidas, primeiramente devem ser registrados para depois serem distribuídos ou vendidos. Produtos que anunciam suas propriedades bactericidas sem serem registrados com a EPA estão em violação da FIFRA. Portanto, a EPA assiste apenas os produtos que são anunciados como bactericidas. Se as empresas abstiverem-se de mencionar as propriedades bactericidas desses produtos que não foram registrados, elas podem continuar a oferecer e distribuir os mesmos (EPA, 2006).

Qualquer produto de prata que afirme ter propriedades antibacterianas deve provar que o produto é seguro para ser lançado ao meio ambiente (KAGE, 2006).

De acordo com a EPA, a quantidade máxima recomendada como ingestão diária é de 350 µg para um indivíduo de 70 Kg (FDA, 1999).

O FDA (2009) modificou os regulamentos de aditivos em alimentos a fim de permitir a adição direta de nitrato de prata como um desinfetante à água engarrafada comercialmente em concentrações não superiores a 17 µg/Kg.

Em 16 de abril de 2012, o *Natural Resources Defense Council* (NRDC) apresentou um resumo do seu processo contra a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA), relativo ao registro condicional para HeiQ AGS-20, um produto de uso final contendo nanopartículas de prata. NRDC entrou com uma ação em 26 de janeiro de 2012, no Tribunal de Apelação dos EUA para o Nono Circuito (Califórnia) contra a EPA, procurando limitar a exposição do público para o uso de nanopartículas de prata em roupas, cobertores do bebê e outros têxteis e evitar a EPA de permitir nanopartículas de prata no mercado sem os dados legalmente exigidos sobre suas suspeitas de efeitos nocivos nos seres humanos e animais (BERGESON, 2012).

De acordo com Bergeson (2012) a resposta da EPA veio em 14 de junho de 2012, argumentando que o NRDC não teria legitimidade para contestar a decisão da EPA porque não demonstrou que ele ou seus membros enfrentaram uma lesão "real ou iminente". A EPA afirma que, no mérito, sua determinação de que HeiQ AGS-20 não irá causar efeitos desfavoráveis para os consumidores "é razoável e apoiada por evidências substanciais no registro". Segundo a EPA, 35 % da prata

contida no tecido AGS-20 tratado que é mastigado ou desgastado pode ser ingerido ou absorvido como nanopartículas de prata, e que uma criança de três anos de idade, poderia ser exposta diariamente durante seis meses a este tecido. "Apesar de lacunas de dados sobre HeiQ AGS-20, a EPA determinou que tinha provas suficientes para concluir que mesmo uma criança de três anos de idade vestindo um novo AGS-20 têxtil todos os dias durante seis meses pode, potencialmente, ser exposto a um máximo de 1/1000 da quantidade de nanopartículas que não causam quaisquer efeitos adversos na saúde relevantes a estudos científicos. Devido ao baixo risco, a EPA concluiu que HeiQ AGS-20 não irá causar efeitos desfavoráveis para os consumidores e sua avaliação de risco garante deferência substancial do Tribunal.

Em 25 de abril de 2012, o FDA publicou um documento de orientação com o título de "Projeto de Orientação para a Indústria: Avaliar os Efeitos da Mudança Significativa no Processo de Fabricação, incluindo Tecnologias Emergentes, Segurança e Regulamentação no Estatuto de Ingredientes Alimentares e Substâncias em Contato com Alimentos, incluindo Corantes Alimentares". Com este documento o FDA determina quanto o uso da nanotecnologia na fabricação de ingredientes de alimentos e substâncias em contato com alimentos, incluindo embalagem e pigmentos, podem afetar a segurança do produto final.

A principal preocupação do FDA é com a alteração intencional do tamanho das partículas em escala nanométrica de substâncias alimentares. O FDA também reitera a sua posição de que o uso da nanotecnologia em produtos regulamentados pelo FDA em si não é inerentemente nocivo ou benigno. Em vez disso, o FDA considera as características do produto e a segurança do seu uso pretendido, seja derivado da produção convencional ou de nanotecnologia.

O documento discute a mudança de como um alimento ou ingrediente após ter sua dimensão alterada para nanoescala pode mudar sua identidade, composição química, níveis de autolimitação de uso e exposição alimentar e estudos de segurança. Todos estes pontos podem impactar no potencial de segurança do alimento e podem resultar em condições de uso que não são autorizadas.

No dia 13 de junho de 2014 a Comissão Europeia e o seu *Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks* (SCENIHR) publicaram o parecer final sobre nanopartículas de prata: segurança, saúde e efeitos ambientais e papel na resistência antimicrobiana. O objetivo deste parecer foi avaliar se o uso de

nanopartículas de prata, em particular na assistência médica e em produtos de consumo, podia resultar em riscos adicionais em comparação com os usos mais tradicionais de prata e se o uso de nanopartículas de prata para controlar o crescimento bacteriano podia resultar em resistência de micro-organismos (COMISSÃO EUROPÉIA, 2014).

O SCENIHR concluiu que o uso generalizado (e crescente) de produtos contendo prata implica na exposição de novas fontes de prata tanto para os consumidores quanto para o meio ambiente. A exposição humana é direta (alimentos, contato, pele) e pode ser ao longo da vida, enquanto que no meio ambiente podem atuar como fontes de prata iônica para organismos no solo e a água, ao longo de períodos de tempo prolongados. Portanto, os efeitos adicionais causados pela utilização generalizada e de longo prazo de nanopartículas de prata não podem ser descartados.

Quanto à resistência das bactérias às nanopartículas de prata, mais dados são necessários para entender melhor a resposta bacteriana a exposição de prata e nanopartículas de prata iônica. Dado que os mecanismos que resultam em resistências às nanopartículas de prata não são bem compreendidos, não é possível estimar neste momento se ou não a resistência dos micro-organismos irá aumentar e propagação em vista de uma utilização mais generalizada de nanopartículas de prata em produtos.

A Tabela 3 ilustra os limites de exposição estabelecidos por diferentes organizações. Os limites de segurança estabelecidos para a prata, principalmente para uso em ambiente ocupacional, foram calculados a partir de dados de estudos epidemiológicos que mostram a *argyria* como o mais relevante e sensível efeito sobre a saúde humana. Íons de prata são considerados potencialmente mais perigosos e, portanto, uma diferença de 10 vezes é frequentemente observada em limites para o metal de prata em comparação com sais de prata (COMISSÃO EUROPÉIA, 2014).

Tabela 3 Limites de Exposição à Prata Estabelecidos por Diferentes Organizações através de Estudos Epidemiológicos e/ou com Animais.

Organização	Limite Recomendado	Baseado nos Efeitos	Referência
WHO	10 g de ingestão durante a vida (70 anos), 0,1 mg/L (100 ppb) para água potável	<i>Argyria</i>	WHO/SDE/WSH/03.04/1 Prata em água potável
EPA	5 mg/Kg/peso corporal/dia, baseado no menor nível de efeito adverso observado de 1 g da dose total (4 % de absorção)	<i>Argyria</i>	EPA - Sistema de Informação Integrada de Riscos, nº 0099. Dose de referência para a exposição oral crônica (RFD): Prata, 10.01.2008
EFSA	0,05 mg/L e 0,05 mg/kg em água e alimentos, respectivamente	<i>Argyria</i>	EFSA 2004, 2005, 2006. Parecer sobre as 4 ^a , 7 ^a e 12 ^a listas de substâncias para materiais em contato com alimentos
ACGIH	0,1 mg/m ³ para prata metálica e 0,01 mg/m ³ para sais de prata	<i>Argyria</i>	ACGIH 1986/Ex. 1-3
DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft)	0,1 mg/m ³ para prata metálica e 0,01 mg/m ³ para sais de prata	<i>Argyria</i>	Deutsche Forschungsgemeinschaft. MAK e BAT lista de 2006 Limite de acidente no local de trabalho, 2007

Organização	Limite Recomendado	Baseado nos Efeitos	Referência
NIOSH & OSHA	0,01 mg/m ³ para pó de prata e prata solúvel	<i>Argyria</i>	-
FIFRA	Inalação: efeito adverso não observado na concentração de 133 µg/m ³ Oral: efeito adverso não observado na concentração de 0,5 mg/Kg de peso corporal	<i>Argyria</i>	Inalação: Sung et al. (2009) - 90 dias de estudo com ratos Oral: Park et al. (2010) – 28 dias de estudo
CE	Ingestão diária recomendada de 0,3 µg/Kg de peso corporal de ions de prata Dose aguda de referência de 10 mg/kg de peso corporal	Com base no efeito adverso não observado na concentração de 1 mg/Kg de peso corporal/dia de ions de prata	Diretiva Europeia sobre Biocidas (BPD, 98/8/EC)

Estudos Experimentais

Dose de 56 nm de nanopartículas de prata por 13 semanas (90 dias) em ratos F344	Efeito adverso não observado na concentração de 30mg/Kg Baixo efeito adverso observado na concentração de 125mg/Kg	Toxicidade no fígado	Kim et al. Particle and Fibre Toxicology 2010, 7:20
Organização	Limite Recomendado	Baseado nos Efeitos	Referência
Inalação e exposição do corpo inteiro de 18 – 19 nm de nanopartículas de prata 6 h/dia e 5 d/sem em ratos Sprague-Dawley	Efeito adverso não observado na concentração de 100 ug/m ³	Toxicidade no fígado e no pulmão	Hussain et al., Tox. Sciences 108(2), 452–461 (2009) doi:10.1093/toxsci/kfn24 6
Dose de 22, 42 e 71 nm de nanopartículas de prata por 28 dias em camundongos ICR	Efeito adverso não observado na concentração de 0,25 mg/Kg de peso corporal/dia	Toxicidade no fígado e no pulmão	Park et al Environ Tox Pharm (2010) doi:10.1016/j.etap.2010.05.004

Fonte: Adaptado de Comissão Européia (2014).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAVI, S.; THOMAS, S.; SANDEEP, K. P.; KALARIKKAL, N.; VARGHESE, J.; YARAGALLA, S. *Polymers for Packaging Applications*. 1ª Edição. Abildungen: CRC Press. 2014. 486p.

ALMOFTI, M. R.; ICHIKAWA, T.; YAMASHITA, K.; TERADA, H.; SHINOHARA, Y. Silver ion induces a cyclosporine A-insensitive permeability transition in rat liver mitochondria and release of apoptogenic cytochrome C. **The Journal of Biochemistry**, v. 134, n. 1, p.43-49, jul. 2003.

ALVES, O. L. **Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier: Feliz Combinação de Velhos Conhecimentos de Óptica, Matemática e Informática**. 2014. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meptotec_espec_fourier.pdf>. Acesso em: 11 out. 2014.

AN, D. S.; KIM, Y. M.; LEE, S. B.; PAIK, H. D.; LEE, D. S.J. Antimicrobial low-density polyethylene film coated with bacteriocins in binder medium. **Food Science and Biotechnology**, v. 9, n. 14, p. 4-20, 2000.

APPENDINI, P.; HOTCHKISS, J. H. Review of antimicrobial food packaging. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 3, n. 2, p. 113-126, jun. 2002.

ASTDR. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for silver. US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (TP-9024). Atlanta, GA, 1990.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard E2456. Standard terminology relating to Nanotechnology. **ASTM International**. West Conshohocken, PA, 2006.

BAKER, C.; PRADHAN, A.; PAKSTIS, L.; POCHAN, D. J.; SHAH, S. I. Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 5, n. 2, p. 244-249, fev, 2005.

BARWICK, S. **EPA Panel Still Looking at Ways to Regulate NanoSilver Products (Including Colloidal Silver)**. 2011. Disponível em: <<http://www.thesilveredge.com/epa2.shtml>>. Acesso em: 21 jan. 2013.

BARWICK, S. **Avoiding Argyria and Other Side Effects When Taking Colloidal Silver: The Simple Solution**. 2013. Disponível em: <<http://www.thesilveredge.com/argyria2.shtml>>. Acesso em: 25 maio 2013.

BERGERSON, L. L. **Recent Developments in NRDC's Case Concerning EPA's Conditional Registration of Nanosilver**. 2012. Disponível em: <<http://nanotech.lawbc.com/2012/06/articles/united-states/federal/recent-developments-in-nrdcs-case-concerning-epas-conditional-registration-of-nanosilver/>>. Acesso em: 10 fev. 2013.

BLASER, S. A.; SCHERINGER, M.; MACLEOD, M.; HUNGERBUHLER, K. Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: Contribution of nanofunctionalized plastics and textiles. **Science of the Total Environment**, v. 390, n. 2-3, p. 396-409, fev, 2008.

BRAGA, L. R.; PERES, L. Novas Tendências em Embalagens para Alimentos: Revisão. **B. CEPPA**, v. 28, n. 1, p. 69-84, jun, 2010.

BURRELL, R. E. A scientific perspective on the use of topical silver preparations. **Ostomy Wound Management**, v. 49, n. 5, p. 19-24, mai, 2003.

BUZEA, C.; PACHECO, I.I.; ROBBIE, K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. **Biointerphases**, v. 2, n. 4: p. 17-71, dez, 2007.

CAMILO, A. N. **Embalagens - Design, Materiais, Processos:** Máquinas e Sustentabilidade. 2ª Edição. Barueri: Instituto de Embalagens. 2011. 400p.

CHALOUPKA, K.; MALAM, Y.; SEIFALIAN, A. M. Nanosilver as a new generation of nanoparticle in biomedical applications. **Trends in Biotechnology**, v. 28, n. 11, p. 580-588, nov, 2010.

CHEMICAL WATCH. **Researchers find silver nanoparticle toxicity caused by release of ions.** 2012. Disponível em: <<http://chemicalwatch.com/11856/researchers-find-silver-nanoparticle-toxicity-caused-by-release-of-ions?q=nano%20silver>>. Acesso em: 10 jan. 2013.

CHOI, O.; CLEVINGER, T. E.; DENG, B.; SURAMPALLI, R. Y.; ROSS, L.; HU, Z. Role of sulfide and ligand strength in controlling nanosilver toxicity. **Water Research**, v. 43, n. 7, p. 1879-1886, abr, 2009.

CLUNAN, A.; RODINE-HARDY, K. **Nanotechnology in a Globalized World: Strategic Assessments of an Emerging Technology.** 2014. Disponível em: <<http://www.nps.edu/Academics/Centers/CCC/PASCC/Publications/2014/2014%20006%20Nanotechnology%20Strategic%20Assessments.pdf>>. Acesso em: 14 out. 2014.

COMISSÃO EUROPEIA. Constituição (2012). Comunicado nº 0572, de 03 de outubro de 2012. **Segunda Revisão Regulatória Sobre Nanomateriais.** 1. ed. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52012DC0572>>. Acesso em: 05 nov. 2014.

COMISSÃO EUROPEIA. Sexto Plenário SCENIHR de 10 a 11 de junho (2014). **Nanopartículas de Prata: Segurança, Saúde e Efeitos Ambientais e Papel na Resistência Antimicrobiana.**

COUTINHO, F. M. B., MELLO I. L., SANTA MARIA, L. C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

CRIPPA, A. **Estudo do Desempenho de Filmes Multicamadas em Embalagens Termoformadas**. 2006. 151f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, 2006.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. 2012. 48f. Material de Apoio Curso Teórico/Prático da Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos. São Carlos, SP, 2012.

DOTY, R. C.; TSHIKHUDO, T. R.; BRUST, M.; FERNIG, D. G. Extremely Stable Water-Soluble Ag Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 17, n.18, p. 4630-4635, ago, 2005.

EGGER, S.; LEHMANN, R. P.; HEIGHT, M. J.; LOESSNER, M. J.; SCHUPPLER, M. Antimicrobial Properties of a Novel Silver-Silica Nanocomposite Material. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 75, n. 9, p. 2973-2976, mai, 2009.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Meeting of the EPA-Committees concerning pesticides. **U.S. Environmental Protection Agency**. Disponível em: <http://www.epa.gov/pesticides/ppdc/2006/november06/nov06.htm>. Acesso em: 21 jan. 2013, p. 323, 2006.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). State of the Science Literature Review: Everything Nanosilver and More. **U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development**. Washington-DC, Ago, 2010.

ESCUELA DE POLIETILENO DOW (Argentina). **Estrutura do Polietileno e suas Propriedades**. Bahía Blanca, 2014. 47 slides, color.

EUSTIS S.; EL-SAYED M. A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and non radiative properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, p. 209-217, dez, 2006.

FABREGA, J.; RENSHAW, J.; LEAD, JR.; Interactions of silver nanoparticles with *Pseudomonas putida* biofilms. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 23, p. 9004–9009, out, 2009.

FAUSS, E. 2008. **The Silver Nanotechnology Commercial Inventory**. University of Virginia, p. 1-21. Disponível em: <http://www.nanotechproject.org/process/assets/files/6718/fauss_final.pdf>. Acesso em: 16 fev. 2013.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. FDA. Over-the-Counter Drug Products Containing Colloidal Silver Ingredients or Silver Salts de 17 de agosto de 1999. Disponível em: <<http://www.fda.gov/ohrms/dockets/98fr/081799a.txt>>. Acesso em: 16.02.2013.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. FDA. Food Additives Permitted for Direct Addition to Food for Human Consumption; Silver Nitrate and Hydrogen Peroxide de 18 de março de 2009. Vol 74, n. 51.

FRANKE, S.; GRASS, G.; NIES, D. H. The product of the *ybdE* gene of the *Escherichia coli* chromosome is involved in detoxification of silver ions. **Microbiology**, v. 147, p. 965-972, abr, 2001.

FRIES, R.; GREBLER, S.; SIMKÓ, M.; GAZSÓ, A.; FIEDELER, U.; NENTWICH, M. Nano Trust Dossiers - Nanosilver. **Institute of Technology Assessment of the Austrian Academy of Sciences**, n. 10, nov, 2010. Disponível em: <<http://epub.oeaw.ac.at/ita/nanotrustdossiers/dossier010en.pdf>>. Acesso em: 20 fev. 2013.

FUNG, M. C.; BOWEN, D. L. Silver products for medical indications: risk-benefit assessment. **Journal of Toxicology - Clinical Toxicology**, v. 34, n. 1, p.119-126, 1996.

GARCIA, M. V. D. **Síntese, caracterização e estabilização de nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em têxteis**. 2011. 77f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2011.

GESELLSCHAFT, F. **Active Packaging Keeps Meat Fresh for Longer**. 2010. Research News. Disponível em: <http://www.fraunhofer.de/en/press/research-news/2010/10/antimicrobial-active-packaging.html>. Acesso em: 30 out. 2014.

GOETZ, N. V.; FABRICIUS, L.; GLAUS, R.; WEITBRECHT, V.; GÜNTHER, D.; HUNGERBÜHLER, K. Migration of silver from commercial plastic food containers and implications for consumer exposure assessment. **Food additives & contaminants. Part A, Chemistry, analysis, control, exposure & risk assessment**, v. 30, n. 3, p. 612-620, 2013.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. 2ª edição. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann. 1997. 1341p.

GUPTA, A. SILVER, S. Silver as a biocide: will resistance become a problem? **Nature Biotechnology**, v. 16, p. 888, 1998.

HAJIPOUR, M.J., FROMM, K.M., ASHKARRAN, A.A., ABERASTURI, D. J., LARRAMENDI, I.R., ROJO, T., SERPOOSHAN, V., PARAK, W., MAHMOUDI, M.. Antibacterial properties of nanoparticles: **Trends in Biotechnology**, v.30, n.10. Cell Press, outubro 2012.

HAMMOND, C.R. The Elements. **Handbook of Chemistry and Physics**. 2000. Disponível em: <http://www.mrteverett.com/chemistry/The%20Elements.pdf>. Acesso em: 23 abr. 2013.

HAN, J. H. Antimicrobial Food Packaging. **Food Technology**, v. 54, n. 3, p. 56-65, 2000.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. L. **O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química**. UNESP. Araraquara, SP: Instituto de Química. 1994.

HIYAMA, K.; MORIVASU, N.; OMORI, T.; MIYAGAXA, O.; SEINO, Y.; GOTO, Y. Antibacterial efficiency of Ag- and Zn- zeolites

and the bactericidal action of Ag- and Z- zeolite-kneaded polyethylene films. **The Society for Antibacterial and Antifungal Agents**, v. 23, n. 4, p. 197-203, 1995.

HUANG, Y.; CHEN, S.; BING, X.; GAO, C.; WANG, T.; YUAN, B. Nanosilver Migrated into Food-Simulating Solutions from Commercially Available Food Fresh Containers. **Packaging Technology & Science**, v. 24, n. 5, p. 291-297, abr, 2011.

HUFF, K. **Active and Intelligent Packaging: Innovations for the Future**. 2008. Disponível em:

<<http://www.iopp.org/files/public/VirginiaTechKarleighHuff.pdf>>.

Acesso em: 24 fev. 2013.

HUSSAIN, S. M.; JAVORINA, M. K.; SCHRAND, A. M.; DUHART, H. M.; ALI, S. F.; SCHLAGER, J. J. The interaction of manganese nanoparticles with PC-12 cells induces dopamine depletion. **The Journal of Toxicological Sciences**, v. 92, n. 2; p. 456-463, mai, 2006.

IP, M.; LUI, S.L.; POON, V.K.; LUNG, I.; BURD, A. Antimicrobial activities of silver dressings: an in vitro comparison. **Journal of Medical Microbiology**, v. 55, p. 59-63, 2006.

JOHNSTON, H. J.; HUTCHISON, G.; CHRISTENSEN, F. M.; PETERS, S.; HANKIN, S.; STONE, V. A review of the in vivo and in vitro toxicity of silver and gold particulates: particle attributes and biological mechanisms responsible for the observed toxicity. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 40, n. 4, p. 328-346, abr, 2010.

KAGE, B. **EPA uses nanotech regulation ploy to target colloidal silver while ignoring all other nanotech particles**. 2006. Disponível em: <http://www.naturalnews.com/021231_the_EPA_nanosilver.html>. Acesso em: 21 jan. 2013.

KAMPMANN, Y.; DE CLERCK, E.; KOHN, S.; PATCHALA, D. K.; LANGEROCK, R.; KREYENSCHMIDT, J. Study on the antimicrobial effect of silver-containing inner liners in refrigerators. **Journal of Applied Microbiology**, v. 104, n. 6, p. 1808-1814, 2008.

KIM, J. S.; KUK, E.; YU, K. N.; KIM, J. H.; PARK, S. J.; LEE, H. J.; KIM, S. H.; PARK, Y. K.; HWANG, C. Y.; KIM, Y. K.; LEE, Y. S.; JEONG, D. H.; CHO, M. H. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomed. - Nanotechnol. **Biology and Medicine***, v. 3, n. 1, p. 95-101, mar, 2007.

KOGEL, J. E.; TRIVEDI, N. C.; BARKER, J. M.; KRUKOWSKI, S. T. **Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses**. 7^a edição. Littleton, CO: Hardcover, 2006, 1507p.

KULINOWSKI, K. Environmental Impacts of Nanosilver. **ICON Backgrounder**. Nov, 2008.

LABUZA, T. P.; BREENE, W. M. Applications of active packaging for improvement of shelf-life and nutritional quality of fresh and extended shelf-life foods. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 13, n. 1, p. 1-69, 1989.

LAM, C. W.; JAMES, J. T.; MCCLUSKEY, R.; HUNTER, R. L. Pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation. **The Journal of Toxicological Sciences**, v. 77, n. 1, p. 126–134, jan, 2004.

LANJE, A. S. SHARMA, A. J.; PODE, R. B. Synthesis of Silver Nanoparticles: A Safer Alternative to Conventional Antimicrobial and Antibacterial Agents. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 2, n. 3, p. 478-483, 2010.

LANL. **Silver: Los Alamos National Labs. Chemistry Division**. 2010. Disponível em: <<http://periodic.lanl.gov/47.shtml>>. Acesso em: 01 mar. 2013.

LANSDOWN, B. G. A Pharmacological and Toxicological Profile of Silver as an Antimicrobial Agent in Medical Devices. **Advances in Pharmacological Sciences**, ago, 2010.

LI, W. R.; XIE, X. B.; SHI, Q. B.; ZENG, H. Y.; OU, Y. S.; CHEN, Y. B. Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on

Escherichia coli. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 85, p.1115–1122, 2010.

LINDEMANN, P. **Colloidal Silver: A Closer Look**. 1997. Disponível em: <<http://www.whale.to/a/lindemann.html>>. Acesso em: 10 jan. 2013.

LIRA, J. C. L. **Prata**. 2010. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/elementos-quimicos/prata>>. Acesso em: 28 dez. 2012.

LOK, C.; HO, C.; CHEN, R. HE, K. Y.; YU, W. Y.; SUN, H.; TAM, P.; CHIU, J. F.; CHE, C. M. Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities. **Journal of Biological Inorganic Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 527–534, 2006.

LUOMA. **Silver nanotechnologies and the environment: Old problems or new challenges?** Washington, DC: The Pew Charitable Trusts, 2008. 72p.

MARAMBIO-JONES, C.; HOEK, E. M. V. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. **The Journal of Nanoparticle Research**, v. 12, n. 5, p. 1531–1551, jun, 2010.

MATUK. Y.; GHOSH, M.; MCCULLOCH, C. Distribution of silver in the eyes and plasma proteins of the albino rat. **Canadian Journal of Ophthalmology**, v. 16, n. 3, p. 145–150, jul, 1981.

MERGEN, I. Z. **Estudo da perda de vácuo em embalagens multicamada para produtos cárneos curados**. 2004. 132f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2004.

MOÇO, S. S. S. **Impregnação de fibras de celulose com nanopartículas de prata, óxido de zinco e óxido de cobre para aplicações antibacterianas**. 2013. 92f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais. Faculdade de Ciências e Tecnologia Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2013.

MONTEIRO, D. R.; GORUP, L. F.; TAKAMIYA, A. S.; RUVOLOFILHO, A. C.; CAMARGO, E. R. BARBOSA, D. B. The growing importance of materials that prevent microbial adhesion: antimicrobial effect of medical devices containing silver. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 34, n. 2, p. 103-110, ago, 2009.

MORONES, J. R.; ELECHIGUERRA, J. L.; CAMACHO, A.; HOLT, K.; KOURI J. B.; RAMÍREZ, J. T.; YACAMAN, M. J. The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 16, n. 10, p. 2346-2353, 2005.

MOURA, M. C. S. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poli (tereftalato de etileno) reciclado (pet reciclado) com flocos de vidro**. 2011. 140f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, RN, 2011.

MSPC. **Prata – Ag**. 2012. Disponível em: <http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1_047.asp>. Acesso em: 28 dez. 2012.

NAVARRO, E.; PICCAPIETRA, F.; WAGNER, B.; MARCONI, F.; KAEGI, R.; ODZAK, N.; SIGG, L.; BEHRA, R. Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 23, p. 8959–8964, 2008.

NEAL, A. L. What can be inferred from bacterium-nanoparticle interactions about the potential consequences of environmental exposure to nanoparticles? **Ecotoxicology**, v. 17, p. 362-371, mai, 2008.

NEL, A.; XIA, T.; MÄDLER, L.; LI, N. Toxic potential of materials at the nanolevel. **Science**, v. 311, n. 5761, p. 622-627, fev, 2006.

NESHER, G.; MAROM, G.; AVNIR, D. Metal–Polymer Composites: Synthesis and Characterization of Polyaniline and Other Polymers. **Journal Chemistry of Materials**, v. 20, n. 13, p. 4425-4432, 2008.
NOWACK, B.; KRUG, H. F.; HEIGHT, M. 120 Years of Nanosilver History: Implications for Policy Makers. **Environmental Science and Technology**, v. 45, p. 1177–1183, 2011.

NT-MDT. **What is Nanotechnology**. 1998. Disponível em: <<http://www.ntmdt.com/page/what-is-nanotechnology>>. Acesso em: 06 jan. 2013.

OLIVEIRA, F. F. **Caracterização Físico-Química de Amostras de Óleo de Pinho e Estudo da Ação de Sistemas Tensoativos na Atividade Antimicrobiana de Ativos Fenólicos**. 2008. 194f. Tese (Doutorado) – Curso de Química Analítica. Instituto de Química da Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2008.

OLIVEIRA, M. S. **Estudo de Reaproveitamento de Filmes de Polietileno para Fabricação de Colchões de Ar Comprimido para Utilização em Embalagens de Produtos Eletroeletrônicos** 2011. 104f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Elétrica. Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará. Belém, PA, 2011.

OTTERBACH, J. C. H. Processo de transformação de plásticos por extrusão de filmes tubulares. **Dossiê Técnico: SENAI-RS Escola de Educação Profissional SENAI Nilo Bettanin**. Agosto, 2011.

PAIVA, M. C. **Espectroscopia de IV**. 2006. 18 slides, color. Disponível em: <http://www.dep.uminho.pt/mcpaiva/pdfs/IP_UCI_I/0607F01.pdf>. Acesso em: 21 out. 2014.

PAL, S.; TAK, Y. K.; SONG, J. M. Does the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Depend on the Shape of the Nanoparticle? A Study of the Gram-Negative Bacterium *Escherichia coli*. **Appl. Environ. Microbiol.**, v. 73, n. 6, p. 1712-1720, jan, 2007.

PASCOALI, S. **Obtenção e Caracterização de Filmes De TiO₂ Depositados sobre Cerâmica de Revestimento Via Magnetron Sputtering Dc**. 2007. 185f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2007.

PEHLIVAN, H.; BALKÖSE, D.; ÜLKÜ, S.; TIHMINLIOLU, F. Characterization of Pure and Silver Exchanged Natural Zeolite Filled Polypropylene Composite Films. **Composites Science and Technology**, v. 65, n.13 , p. 2049-2058, 2005.

PEREIRA, T. M. M. **Caracterização térmica (tg/dtg, dta, dsc, dsc-Fotovisual) de hormônios bioidênticos (estriol e estradiol)**. 2013. 104f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Farmacêuticas. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, RN, 2013.

PULIT, J.; BANACH, M.; KOWALSKI, Z. Nanosilver - Making Difficult Decisions. **Ecological Chemistry and Engineerings**, v. 18, n. 2, 2011.

RAAB, C.; SIMKÓ, M.; FIEDELER, U.; NENTWICH, M.; GASZÓ, A. Production of Nanoparticles and Nanomaterials. **Nano Trust Dossies**, n. 6, 2011.

RAI, M.; YADAV, A.; GADE, A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 1, p. 76-83, 2009.

RIBOLDI, R. M. **Nanotecnologia: Fundamentos E Aplicações**. 2009. Disponível em:
<<http://www.rc.unesp.br/showdefisica/ensino/Nanotecnologia.pdf>>. Acesso em: 12 jan. 2013.

ROCO, M. A.; MIRKIN, C. A.; HERSAM, M. C. **Nanotechnology Research Directions for Societal Needs in 2020: Retrospective and Outlook**, World Technology Evaluation Center (WTEC) and the National Science Foundation (NSF). 2010. Disponível em:
<<http://www.wtec.org/loyola/nano/IWGN.Research.Directions/chapter01.pdf>>. Acesso em: 29 dez. 2012.

SANTOS, W. J. **Nanociência e Nanotecnologia: manipulando a matéria “átomo a átomo”**. 2013. Disponível em:
<<http://meuartigo.brasile scola.com/fisica/nanociencia-nanotecnologia-manipulacao-materia-atomo-atomo.htm>>. Acesso em 25 abr. 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, 2002, 267p.

SHAIKHZADEH, B. M. **Prata Ouro e Platina**. 2003. Disponível em: <<http://www.eletrica.ufpr.br/piazza/materiais/BadiShaikhzadeh.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2014.

SIAUW, W. **Silver Nanoparticles: A Valuable Weapon in Microbial Warfare**. 2012. Disponível em: <<http://illuminate.usc.edu/printer/244/silver-nanoparticles-a-valuable-weapon-in-microbial-warfare>>. Acesso em: 30 dez. 2012.

SILVA, E. M. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão**. 2011. 43f. Monografia apresentada no curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obter o título de Engenheiro Químico. Porto Alegre, RS, 2011.

SILVA, J. C. J. **Aula 4 – Espectrometria Molecular UV - VIS**. Juiz de Fora, 2013. 41 slides, color. Disponível em: <http://www.ufjf.br/baccan/files/2010/10/Aula-4-2-Sem-2013_UV-VIS.pdf>. Acesso em: 05 nov. 2014

SIMÕES, L. G. P. **Síntese de Cerâmicas Nanoestruturadas Híbridas**. 2009. 113f. Tese (Doutorado) – Curso de Química. Universidade Estadual Paulista. Araraquara, SP, 2009.

SIMONEAU, C. Nano in packaging coming to a fridge near you... Workshop on nanotechnologies for food packaging, 08-10.02.2012.

SINGER, R.; CRAVER, V. Utilization of silver nanoparticles as chlorine-free biocide for water treatment. Conference Silver Nanoparticles for Water Disinfection 2009: Water Chemistry Effect. **Water Environmental Federation**. Atlanta-GA, 2009.

SONG, K.S.; SUNG, J.H.; JI, J.H.; LEE, J.H.; LEE, J.S.; RYU, H.R.; LEE, J.K.; CHUNG, Y.H.; PARK, H.M.; SHIN, B.S.; CHANG, H.K.; KELMAN, B.; YU, I.J. Recovery from silver-nanoparticle-exposure-induced lung inflammation and lung function changes in Sprague Dawley rats. **Nanotoxicology**, v. 7, n. 2, p. 169-180, 2013.

SOTIRIOU, G. A.; PRATSINIS, S. E. Engineering nanosilver as an antibacterial, biosensor and bioimaging material. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v.1 n. 1, p. 3–10, out, 2011.

SUBER, L.; SONDI, I.; MATIJEVIC, E.; GOIA, D. V. Preparation and the mechanisms of formation of silver particles of different morphologies in homogeneous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, n. 2, p. 489-495, ago, 2005.

SUN, Y.; XIA, Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. **Science**, v.13, n. 298, p. 2176-2179, dez, 2002.

WADHERA, A.; FUNG, M. Systemic argyria associated with ingestion of colloidal silver. **Dermatology Online Journal**, v. 11, n. 1, p. 12, 2005.

WIJNHOFEN, S. W. P.; PEIJNENBURG, W. J. G. M.; HERBERTS, C. A.; HAGENS, W. I.; OOMEN, A. G.; HEUGENS, E. H.W.; ROSZEK, B.; BISSCHOPS, J.; GOSENS, I.; VAN DE MEENT, D.; DEKKERS, S.; DE JONG, W.H.; VAN ZIJVERDEN, M.; SIPS, A.J.A.M.; GEERTSMA, R.E. Nanosilver – a review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment. **Nanotoxicology**, v. 3, n. 2, p. 109-138, 2009.

WHITWORTH, J. **Migration factors of nanosilver in PVC packaging studied**. Food Production Daily. 2013. Disponível em: <<http://www.foodproductiondaily.com/Packaging/Migration-factors-of-nanosilver-in-PVC-packaging-studied>>. Acesso em: 17 maio 2013.

WOHRMANN, R. M. J.; HENTSCHEL, T.; MUNSTEDT, H. Thermoplastic Silver-Filled Polyurethanes for Antimicrobial Catheters. **Advanced Engineering Materials**, v. 2, n. 380, 2000.

YEH, J. M.; CHEN, C. H.; HUANG, C. H.; CHANG, F.; CHEN, S.; SU, P. K.C. H.; HSU, J.; CHEN, B.; YU, Y. Effect of Organoclay on the Thermal Stability, Mechanical Strength, and Surface Wettability of Injection-Molded ABS–Clay Nanocomposite Materials Prepared by Melt Intercalation. **The Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, p. 1576-1582, 2005.

ZHANG, W.; CHU, P.K.; JI, J.; ZHANG, Y.; FU, R.K.Y.; YAN, Q. Antibacterial properties of plasma-modified and triclosan or bronopolcoated polyethylene. **Polymer**, v. 47, p. 931–936, 2006.

ZHAO, G.; STEVENS, S. E. Jr. Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of Escherichia coli to the silver ion. **Biometals**, v. 11, n. 1, p. 27-32, jan, 1998.

CAPÍTULO 2 – EXTRUSÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS E ÓPTICAS DOS FILMES

Neste capítulo são apresentados aspectos do planejamento dos experimentos, o processo de fabricação dos filmes e caracterização dos mesmos, através de análises de propriedades mecânicas, térmicas e ópticas.

2.1 INTRODUÇÃO

O processo de fabricação dos filmes determina as propriedades associadas à orientação das moléculas, ao grau de cristalinidade, à homogeneidade da distribuição de espessura do filme e a ocorrência ou não de defeitos superficiais (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

As propriedades mecânicas de filmes são características importantes para manter a integridade estrutural dos produtos e promover a proteção física dos alimentos e estão associadas com o desempenho mecânico desses materiais durante o processamento, manuseio e estocagem (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A análise térmica é definida como “um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura e/ou tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura” (IONASHIRO, 2004).

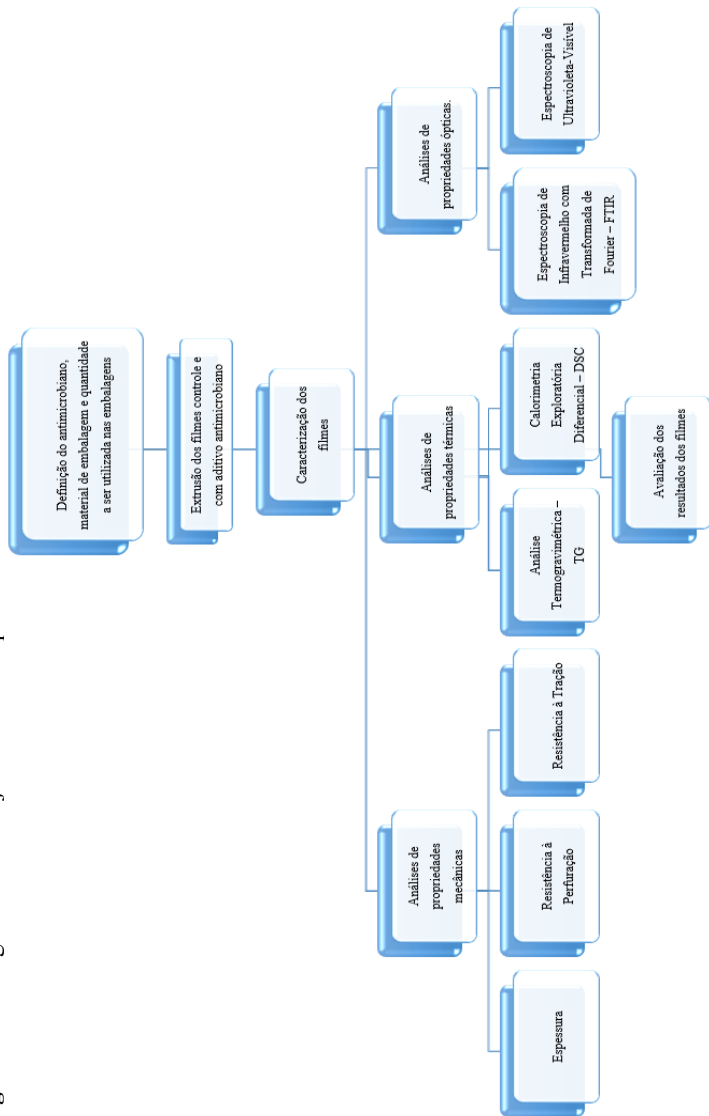
Tais técnicas permitem obter informações a respeito da variação de massa, estabilidade térmica, grau de hidratação, pureza, temperaturas de sublimação/fusão/ebulição, calor específico, diagramas de fase, cinética de reação, investigações catalíticas, transição vítrea, etc. (IONASHIRO, 2004).

Devido às funções de integridade, proteção e desempenho mecânico, neste estudo foram realizadas análises de espessura, resistência à tração e perfuração, de modo a conhecer as propriedades mecânicas dos filmes. Para determinação da presença ou não de aditivo antimicrobiano nas amostras foram realizadas as análises térmicas de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análises ópticas de espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) e espectroscopia de ultravioleta-visível.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

A Figura 20 ilustra o fluxograma do planejamento dos experimentos realizados neste capítulo.

Figura 20 Fluxograma do Planejamento dos Experimentos.

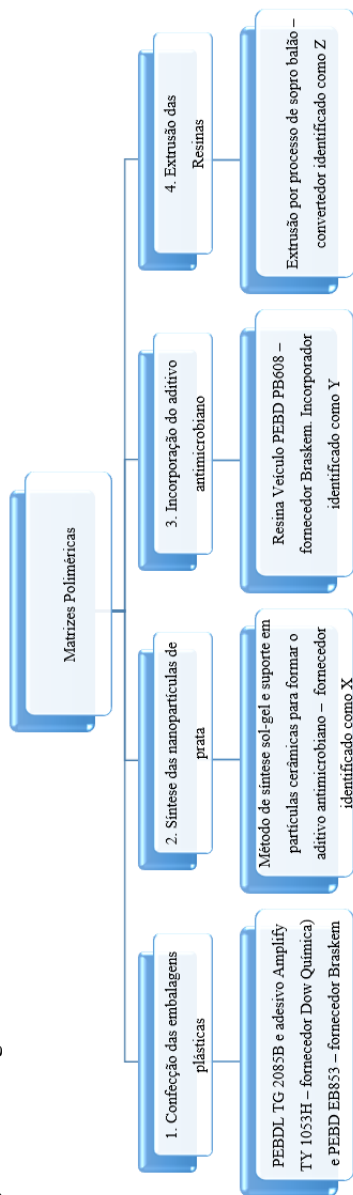


Fonte: Autor (2014).

2.2.1 MATRIZES POLIMÉRICAS

A Figura 21 ilustra as matrizes poliméricas utilizadas neste capítulo.

Figura 21 Fluxograma das Matrizes Poliméricas.



Fonte: Autor (2015).

Os laudos técnicos das resinas e aditivos podem ser encontrados no Anexo A.

2.2.2 EXTRUSÃO DAS AMOSTRAS

Os filmes de polietileno foram extrusados em monocamada pelo processo de sopro balão, conforme ilustra a Figura 22, utilizando-se uma blenda de 15 % de PEBD e 85 % de PEBDL (mistura utilizada na indústria de alimentos), sem aditivo (controle) e com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano. A composição básica da matriz polimérica (PEBD + PEBDL) corresponde a 100 % em todos os tratamentos.

As amostras foram produzidas em extrusora marca *Carnevalli*, através do processo de monocamada, com capacidade de produção de 140 Kg/hora, com temperaturas entre 175 e 190 °C, em matriz com diâmetro de 350 mm, abertura de 2,2 e razão de sopro 2,0.

As matrizes poliméricas utilizadas buscam dar maior brilho a embalagem e melhorar a resistência à tração. A espessura final do filme é de 60 µm por parede.

Figura 22 Equipamento para Extrusão de Filmes no Processo *Blow*.



Fonte: Autor (2013).

Na Tabela 4 é possível visualizar a composição das formulações estudadas.

Tabela 4 Percentagem *versus* Concentração de Aditivo Antimicrobiano.

Tratamento	Matriz polimérica (% PEBD + PEBDL)	Aditivo antimicrobiano (%)	Concentração de aditivo antimicrobiano na matriz polimérica (m/m)	Concentração de aditivo antimicrobiano na matriz polimérica (ppm)
Controle	100	0	0	0
3 % aditivo	100	3	0,6	600
5 % aditivo	100	5	1,0	1000
7 % aditivo	100	7	1,4	1400

Fonte: Autor (2014).

2.2.3 ANÁLISES DE PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente (23 ± 1 °C) e 60 % de umidade relativa, após acondicionamento das amostras por 24 horas neste mesmo ambiente.

2.2.3.1 Espessura total

As análises de espessura total foram realizadas no Laboratório da BRF Innovation Center em Jundiá – SP.

Utilizou-se como equipamento de análise um micrômetro digital marca *Mitutoyo* com escala de 0 a 25 mm e menor divisão de escala de 0,001mm (1 μ m), cuja metodologia da análise baseia-se na norma ASTM F2251-03. As análises foram realizadas com cinco corpos de prova.

2.2.3.2 Teste de Perfuração

As análises foram realizadas no Laboratório da Dow Petroquímica em Jundiá – SP, no Dinamômetro Universal de Ensaios, marca *Instron* modelo 5982.

A metodologia da análise baseia-se na norma ASTM D5748-95, tendo-se utilizado uma célula de carga de 100 N e velocidade de ensaio de 25 mm/min. perfuração com ponteira de 3 mm de diâmetro.

Foi medida a força requerida para perfurar os filmes controle e com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano. As análises foram realizadas com cinco corpos de prova, com 30 x 30 mm.

2.2.3.3 Teste de Tração

As análises foram realizadas no Laboratório da Dow Petroquímica em Jundiá – SP, no Dinamômetro Universal de Ensaios, marca *Instron*, modelo 5982.

A metodologia baseia-se na norma ASTM D882-02, com utilização de célula de carga de 100N e velocidade de ensaio de 500 mm/min. As curvas de tensão aplicada em função da extensão dos filmes foram geradas pelo programa computacional (*Merlin*) associado ao dinamômetro.

Nos ensaios foram determinados os componentes: tensão no escoamento, tensão na ruptura e alongamento na ruptura. Os valores destas propriedades foram calculados segundo as equações 4, 5 e 6.

$$\text{Tensão no Escoamento} = \frac{N}{m^2} \quad (4)$$

$$\text{Tensão na Ruptura} = \frac{N}{m^2} \quad (5)$$

$$\text{Alongamento na Ruptura} = \frac{m}{m} \times 100 \quad (6)$$

Foram avaliados os dois sentidos de orientação do filme: direção de máquina (DM) e direção transversal de máquina (DT), utilizou-se cinco corpos de prova para cada ensaio, com 100 x 25,4 mm e distância entre as garras de 40 mm.

2.2.4 ANÁLISES DE PROPRIEDADES TÉRMICAS

2.2.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

As análises foram realizadas no Laboratório da Dow Petroquímica em Jundiaí – SP, no equipamento marca *TA Instruments*, modelo Q1000, com base na norma ASTM D3418-99, a fim de identificar os materiais presentes nas estruturas dos filmes, com a verificação das temperaturas de fusão, de transição vítrea e de cristalização.

2.2.4.2 Análise Termogravimétrica - TG

As análises foram realizadas no Laboratório da Dow Petroquímica em Jundiaí – SP, no equipamento *TA Instruments*, modelo Q50, com base na norma ASTM E1131-03 a fim de fornecer as curvas da perda de massa em função da temperatura da amostra. Estas perdas de massa podem ser associadas à volatilização de compostos (em quantidade suficiente para serem detectados) e o processo de degradação do polímero.

2.2.5 ANÁLISES DE PROPRIEDADES ÓPTICAS E DE CARACTERIZAÇÃO

2.2.5.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

As análises foram realizadas em dois equipamentos diferentes, com o objetivo de identificar quais grupos funcionais contribuem para a

redução dos íons Ag^+ a Ag^0 , e conseqüentemente na formação de nanopartículas de prata.

O primeiro equipamento, foi um espectrofotômetro FTIR marca *Thermo Nicolet*, modelo Nexus 670. As análises foram realizadas no laboratório do fabricante de matrizes poliméricas da Dow Petroquímica em Jundiaí – SP, com base na norma ASTM D6348-03. Os espectros foram coletados em transmitância, região de 400 a 4000cm^{-1} com 64 scans e resolução de 4cm^{-1} .

O segundo equipamento, foi um espectrofotômetro FTIR marca *Thermo Nicolet*, modelo Nexus 6700. As análises foram realizadas no laboratório do fabricante de matrizes poliméricas da DuPont em Paulínia – SP, com base na norma ASTM E1252. As análises foram realizadas com acessório de reflectância total atenuada (ATR).

2.2.5.2 Caracterização por Espectroscopia de Ultravioleta-Visível

As análises foram realizadas contra a luz visível e a radiação ultravioleta (UV), no comprimento de onda de 210 nm (região ultravioleta) e 500 nm (região visível).

As análises foram realizadas no laboratório do BRF Innovation Center em Jundiaí – SP, no espectrofotômetro marca *Genesys* modelo 10S UV-Vis, segundo método proposto por Sarantópoulos e colaboradores (2002).

Inicialmente o espectrofotômetro foi calibrado sem os corpos de prova como transmitância de 100% , em seguida os corpos de prova de 40×10 mm foram colocados no suporte de amostra empregando o ar como referência. A transparência relativa foi medida pela percentagem de transmitância a 210 nm e 500 nm. As análises foram realizadas com 5 corpos de prova.

2.3 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Após a conclusão das análises, os dados foram estudados, com intuito de avaliar as propriedades mecânicas, térmicas e ópticas das embalagens extrudadas com aditivo antimicrobiano em relação às embalagens controle (sem aditivo antimicrobiano).

Os dados foram analisados por meio da Análise de Variância (ANOVA) a 5% de probabilidade e uma vez constatado o efeito significativo do tratamento, foi aplicado então o teste post-hoc Tukey, a 5% de probabilidade, para separação das médias. Todas as análises

foram realizadas no *software* Estatística versão 7.0 (StatSoft Inc. EUA, 2004).

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 ANÁLISES DE PROPRIEDADES MECÂNICAS

2.4.1.1 Espessura total

A medição das espessuras foi realizada em cinco corpos de prova e os resultados médios são ilustrados na Tabela 5.

Tabela 5 Resultados Médios das Análises de Espessuras dos Filmes.

Amostra	Espessura mínima (μm)	Espessura máxima (μm)	Média (μm)	Desvio padrão (μm)
Controle	58,00	62,00	60,20 ^a	1,79
3 % aditivo	60,00	63,00	61,00 ^a	1,22
5 % aditivo	60,00	66,00	62,00 ^a	2,45
7 % aditivo	58,00	63,00	60,60 ^a	2,41

Fonte: Autor (2014).

N = 5. Diferentes letras sobrescritas na mesma coluna representam diferença significativa dos valores ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

O valor de “p” encontrado é 0,552729; com 95 % de confiança pode-se afirmar que não há diferença estatística significativa ao nível de 5 % entre os tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano e o controle, pois a concentração de aditivo antimicrobiano não influenciou na variação da espessura dos filmes durante o processo de extrusão das amostras.

2.4.1.2 Teste de Perfuração

Com as curvas obtidas foram determinados os valores de deformação em mm e os valores de resistência dos filmes à perfuração (Força, N).

A Tabela 6 ilustra os valores médios de deformação antes da perfuração, para os filmes controle, com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano, do lado externo para o interno dos filmes.

Tabela 6 Resultados Médios de Deformação Antes da Perfuração.

Amostra	Deformação mínima (%)	Deformação máxima (%)	Média (%)	Desvio padrão (%)
Controle	383,53	408,80	392,63 ^a	9,37
3 % aditivo	374,37	402,97	393,20 ^a	8,97
5 % aditivo	353,67	392,13	374,33 ^{a,b}	14,73
7 % aditivo	352,83	382,43	368,50 ^b	10,83

Fonte: Autor (2014).

N = 5. Diferentes letras sobrescritas na mesma coluna representam diferença significativa dos valores ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Não há diferença estatística significativa entre o controle e os tratamentos com 3 e 5 % de aditivo antimicrobiano e também não há diferença estatística significativa entre os tratamentos com 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano.

Há diferença estatística significativa entre o controle e o aditivo com 5 % de aditivo antimicrobiano e o controle e o tratamento com 7 % de aditivo antimicrobiano. O valor de “p” encontrado é 0,011734; com 95 % de confiança pode-se afirmar que a deformação é influenciada pelo tratamento da embalagem e sua quantidade.

Levando em consideração os valores médios de deformação, observa-se que houve um aumento de 0,14 % entre o controle e o tratamento com 3 % de aditivo antimicrobiano e uma redução de 4,66 % e 6,15 % entre o controle e os tratamentos com 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano, respectivamente.

De acordo com Yamada (2004) o material usado na obtenção da embalagem ativa deve manter inalteradas ou pouco alteradas as propriedades físicas, mecânicas e ópticas. Outros fatores como o método de incorporação na embalagem, permeação, evaporação e liberação controlada, devem ser considerados.

A pressão exercida pelo sistema a vácuo, juntamente com o aumento da rigidez causada pelo frio da cadeia de manutenção da temperatura durante a vida de prateleira, são fatores críticos à perfuração de uma embalagem.

O aditivo antimicrobiano é suportado em resina veículo de PEBD EB853 – Braskem; composição similar à matriz polimérica.

Provavelmente a queda na resistência e na deformação deve-se à sílica e as nanopartículas de prata presentes no aditivo antimicrobiano.

A Tabela 7 ilustra os valores médios de força encontrados nos filmes controle, com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano, do lado externo para o interno dos filmes.

Tabela 7 Resultados Médios das Análises de Resistência à Perfuração.

Amostra	Resistência à perfuração mínima Força (N)	Resistência à perfuração máxima Força (N)	Média (N)	Desvio padrão (N)
Controle	92,21	96,55	94,66 ^{a,b}	1,68
3 % aditivo	93,71	99,83	96,16 ^b	2,28
5 % aditivo	89,40	95,24	92,98 ^{a,b}	2,10
7 % aditivo	91,33	93,22	92,50 ^a	0,66

Fonte: Autor (2014).

N = 5. Diferentes letras sobrescritas na mesma coluna representam diferença significativa dos valores ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Houve um aumento na força média dos filmes com 3 % de aditivo antimicrobiano em relação ao controle, porém não há diferença estatística significativa.

Não há diferença estatística significativa entre o controle e os tratamentos com 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano, porém entre os tratamentos com 3 e 7 % de aditivo antimicrobiano há diferença estatística significativa, o valor de “p” encontrado é 0,041493; com 95 % de confiança pode-se afirmar que a resistência à perfuração é influenciada pelo tratamento da embalagem e sua quantidade.

2.4.1.3 Teste de Tração

Obtiveram-se curvas de tensão aplicada (em MPa) em função da deformação dos filmes (em mm), e então, os valores de alongamento (em %) e ponto de ruptura (em MPa) em tração.

Na fase elástica, dividindo a tensão pela deformação, em qualquer ponto, obtém-se sempre um valor constante, chamado módulo de elasticidade. Terminada a fase elástica, inicia-se a fase plástica, na qual ocorre uma deformação permanente no material, mesmo que se retire a força de tração. No início da fase plástica ocorre um fenômeno

chamado escoamento, que se caracteriza por uma deformação permanente do material sem que haja aumento de carga, mas com aumento da velocidade de deformação (BEER; JOHNSTON, 1995).

Quando substâncias antimicrobianas são incorporadas em matrizes poliméricas as propriedades físicas e morfológicas podem ser alteradas (HAN, 2000). Muitas vezes, isso deve-se à forma como as partículas do aditivo adicionado encontram-se distribuídas e agregadas ao longo da cadeia polimérica, por exemplo, em situações de falha de homogeneidade.

A Tabela 8 ilustra os resultados de tensão no escoamento dos filmes na direção de máquina (DM) e direção transversal de máquina (DT).

Tabela 8 Resultados de Tensão no Escoamento dos Filmes – DM e DT.

Amostra	Sentido	Tensão no escoamento mínima (MPa)	Tensão no escoamento máxima (MPa)	Média (MPa)	Desvio padrão (MPa)
Controle	DM	8,13	8,49	8,30 ^a	0,18
Controle	DT	8,25	8,67	8,49 ^a	0,14
3 % aditivo	DM	7,80	8,27	8,11 ^a	0,19
3 % aditivo	DT	8,16	8,62	8,29 ^{a,b}	0,17
5 % aditivo	DM	7,85	8,55	8,25 ^a	0,24
5 % aditivo	DT	7,16	7,99	7,68 ^b	0,31
7 % aditivo	DM	7,72	8,84	8,17 ^a	0,40
7 % aditivo	DT	7,29	8,67	7,76 ^b	0,58

Fonte: Autor (2014).

N = 5. Diferentes letras sobrescritas na mesma coluna representam diferença significativa dos valores ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Na Tabela 8 é possível observar uma tendência à diminuição da tensão no escoamento na direção de máquina (DM) e na direção transversal de máquina (DT) dos filmes à medida que a quantidade de aditivo antimicrobiano é aumentada.

Para a tensão no escoamento DM o valor de “p” encontrado é 0,759960; com 95 % de confiança pode-se afirmar que não existe diferença significativa entre os tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano e o controle, ou seja, a adição do antimicrobiano não influenciou na propriedade de tensão no escoamento dos filmes na direção de máquina (DM).

Para a tensão no escoamento DT não há diferença estatística significativa entre o controle e o tratamento com 3 % de aditivo antimicrobiano e também não há diferença estatística significativa entre os tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano. Entre o controle e os tratamentos com 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano há diferença estatística significativa, o valor de “p” encontrado é 0,009945; com 95 % de confiança pode-se afirmar que a tensão no escoamento DT é influenciada pelo tratamento da embalagem e sua quantidade.

Levando em consideração os valores médios de tensão no escoamento DT, observa-se que houve uma redução de 0,20, 0,81 e 0,73 MPa entre o controle e os tratamento com 3, 5 e 7 % e aditivo antimicrobiano, respectivamente, o que significa uma perda de tensão no escoamento de 2,36, 9,54 e 8,60 % entre o controle e os tratamento com 3, 5 e 7 % e aditivo antimicrobiano, respectivamente.

Após o escoamento, ocorre uma deformação irreversível da matriz polimérica e está associada à movimentação de deformação das cadeias poliméricas. O aditivo antimicrobiano não atuou como agente de reforço, ou seja, houve uma redução na tensão de escoamento, a exemplo do ocorrido no teste de perfuração.

Para filmes destinados ao acondicionamento de alimentos, a resistência à tração é a principal variável a ser considerada, pois reflete a flexibilidade do material frente às condições de estocagem, transporte, laminação, impressão e manuseio (SARANTOPOULOS, 2002).

A Tabela 9 ilustra os resultados médios de tensão na ruptura dos filmes na direção de máquina (DM) e na direção transversal de máquina (DT).

Tabela 9 Resultados Médios de Tensão na Ruptura dos Filmes – DM e DT.

Amostra	Sentido	Tensão na ruptura mínima (MPa)	Tensão na ruptura máxima (MPa)	Média (MPa)	Desvio padrão (MPa)
Controle	DM	29,45	31,74	30,52 ^a	0,82
Controle	DT	24,36	31,12	27,02 ^a	2,47
3 % aditivo	DM	24,87	30,66	27,33 ^{a,b}	1,99
3 % aditivo	DT	24,53	28,87	26,30 ^a	1,79
5 % aditivo	DM	22,71	27,18	25,54 ^b	1,55
5 % aditivo	DT	23,17	26,26	24,77 ^a	0,98
7 % aditivo	DM	24,30	30,89	27,85 ^{a,b}	2,64
7 % aditivo	DT	21,87	27,45	23,85 ^a	2,03

Fonte: Autor (2014).

N = 5. Diferentes letras sobrescritas na mesma coluna representam diferença significativa dos valores ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Na Tabela 9 é possível observar uma tendência à diminuição da tensão na ruptura na direção de máquina (DM) no controle e nos tratamentos com 3 e 5 % de aditivo antimicrobiano e um leve aumento no tratamento com 7 % de aditivo antimicrobiano.

Na direção transversal de máquina (DT) há uma leve diminuição da tensão na ruptura dos filmes à medida que a quantidade de aditivo antimicrobiano é aumentada.

Para a tensão na ruptura DT o valor de “p” encontrado é 0,117238; com 95 % de confiança pode-se afirmar que não existe diferença significativa entre os tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano e o controle, ou seja, a adição do antimicrobiano não influenciou na propriedade de tensão na ruptura dos filmes na direção transversal de máquina (DT).

Os resultados obtidos para a tensão na ruptura DM indicaram que não há diferença estatística significativa entre o controle e os tratamentos com 3 e 7 % de aditivo antimicrobiano e também não há diferença estatística significativa entre os tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano. Entre o controle e o tratamento com 5 % de aditivo antimicrobiano há diferença estatística significativa, o valor de “p” encontrado é 0,013999; com 95 % de confiança pode-se afirmar que a tensão na ruptura DM é influenciada pelo tratamento da embalagem e sua quantidade.

Levando em consideração os valores médios de tensão na ruptura DM, observa-se que houve uma redução de 3,19, 4,98 e 2,67 MPa entre o controle e os tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano, respectivamente, o que significa uma perda de resistência à tensão na ruptura de 10,45, 16,31 e 8,75 % entre o controle e os tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano, respectivamente.

Provavelmente, uma das causas da diminuição da tensão na ruptura e no escoamento foi a carga mineral adicionada com o aditivo antimicrobiano para suporte dos íons prata, uma vez que a espessura dos filmes se mostrou inalterada. Mesmo não estando ligada quimicamente às cadeias carbônicas, a prata pode ocasionar uma diminuição da força de atração intermolecular dos monômeros de repetição da matriz polimérica.

A Tabela 10 ilustra os resultados médio de alongamento na ruptura dos filmes na direção de máquina (DM) e direção transversal de máquina (DT).

Tabela 10 Resultados Médios de Alongamento na Ruptura dos Filmes – DM e DT.

Amostra	Sentido	Alongamento na ruptura mínimo (%)	Alogamento na ruptura máximo (%)	Média (%)	Desvio padrão (%)
Controle	DM	620	680	660 ^a	21,91
Controle	DT	680	700	692 ^a	9,80
3 % aditivo	DM	600	700	664 ^a	46,30
3 % aditivo	DT	680	700	688 ^a	9,80
5 % aditivo	DM	600	700	668 ^a	37,09
5 % aditivo	DT	680	680	680 ^a	0,00
7 % aditivo	DM	660	720	700 ^a	21,91
7 % aditivo	DT	660	680	676 ^a	8,00

Fonte: Autor (2014).

Na Tabela 10 é possível observar uma tendência à diminuição do alongamento na ruptura na direção transversal de máquina (DT) e uma tendência ao aumento do alongamento na ruptura na direção de máquina (DM) dos filmes à medida que a quantidade de aditivo antimicrobiano é aumentada. O alongamento do filme é influenciado pela orientação das moléculas do polietileno no momento da extrusão do material e quando ocorre a redução da cristalinidade do polímero há um aumento no alongamento.

Resultados similares sobre a influência da orientação das moléculas no alongamento em DM e DT foram apresentados por Branciforti e colaboradores no III Workshop sobre Textura, em 2006. Os resultados obtidos para o alongamento na ruptura na DM e na DT indicaram que não há diferença estatística significativa entre o controle e os tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano, ou seja, a adição do antimicrobiano não influenciou na propriedade de alongamento na ruptura dos filmes na direção de máquina (DM) e direção transversal de máquina (DT).

Para as variáveis alongamento na ruptura na DM e na DT o p encontrado é 0,343180 e 0,413007, respectivamente; com 95 % de confiança podemos afirmar que a adição de aditivo antimicrobiano não influencia no alongamento na ruptura DM e DT.

2.4.2 ANÁLISES DE PROPRIEDADES TÉRMICAS

2.4.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

As análises de DSC foram realizadas para verificar a diferença no perfil de cristalinidade entre o filme controle e os filmes com aditivo antimicrobiano

Com o objetivo de apagar a história térmica dos materiais e obter as temperaturas de fusão e cristalização, foi realizado um primeiro aquecimento no intervalo de 25 a 150 °C, seguido de resfriamento até -50 °C e um novo aquecimento até 150 °C.

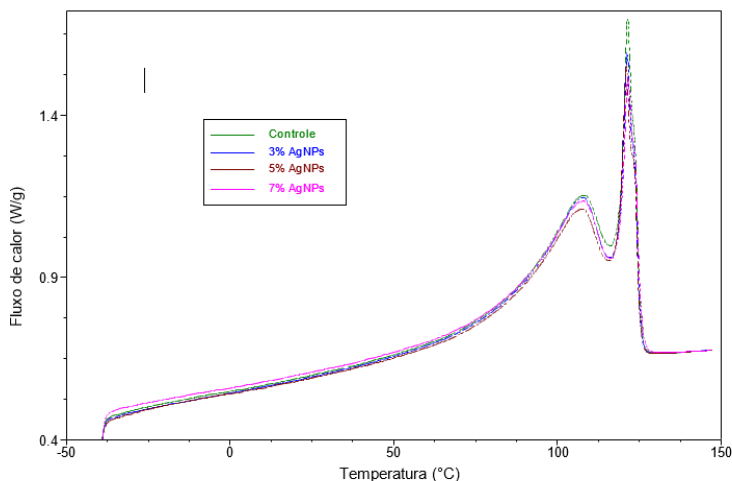
Conforme proposto por Minick (1995) para o cálculo do grau de cristalinidade ($W_{c,h}$) foi considerada a entalpia de fusão do polietileno totalmente cristalino como 292J/g. O cálculo foi realizado conforme a Equação 7:

$$W_{c,h} = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta H_{fus,c}} \times 100\% \quad (7)$$

Onde: ΔH_{fus} e $\Delta H_{\text{fus,c}}$ são respectivamente a entalpia de fusão da amostra e entalpia de fusão do polietileno totalmente cristalino.

A Figura 23 ilustra as curvas de DSC obtidas durante o resfriamento e durante o aquecimento, respectivamente, para todas as amostras.

Figura 23 Curvas Obtidas na Análise de DSC.



Fonte: Autor (2014).

A Tabela 11 ilustra as temperaturas de cristalização (T_c) e de fusão (T_m) e os valores de grau de cristalinidade (X_c) para todas as amostras.

Tabela 11 Temperaturas de Cristalização, Fusão e Grau de Cristalinidade dos Filmes.

Amostra	T_m (°C) PEBD	T_m (°C) PEBDL	T_c (°C)	X_c (%)
Controle	108,33	121,44	149,2	50,91
3% aditivo	107,79	121,27	143,4	48,95
5% aditivo	107,85	121,22	138,9	47,42
7% aditivo	108,00	121,51	142,4	48,60

Fonte: Autor (2014).

Comparando-se as temperaturas de fusão (T_m) para todas as amostras, observou-se que não houve deslocamento destas temperaturas em função da adição do aditivo antimicrobiano nos filmes.

A temperatura de cristalização diminuiu com a adição do aditivo antimicrobiano em relação ao filme controle e consequentemente houve diminuição da percentagem de cristalinidade. Para o filme com 3 % de aditivo antimicrobiano houve uma redução de aproximadamente 4 % em relação ao filme controle, com 5 % de aditivo antimicrobiano a redução foi de aproximadamente 7 % em relação ao filme controle e com 7 % de aditivo antimicrobiano a redução foi de aproximadamente 5 % em relação ao filme controle.

Provavelmente as nanopartículas dispersas na matriz polimérica impediram um ordenamento molecular, o que refletiu em um menor grau de cristalinidade nos filmes com adição de aditivo antimicrobiano.

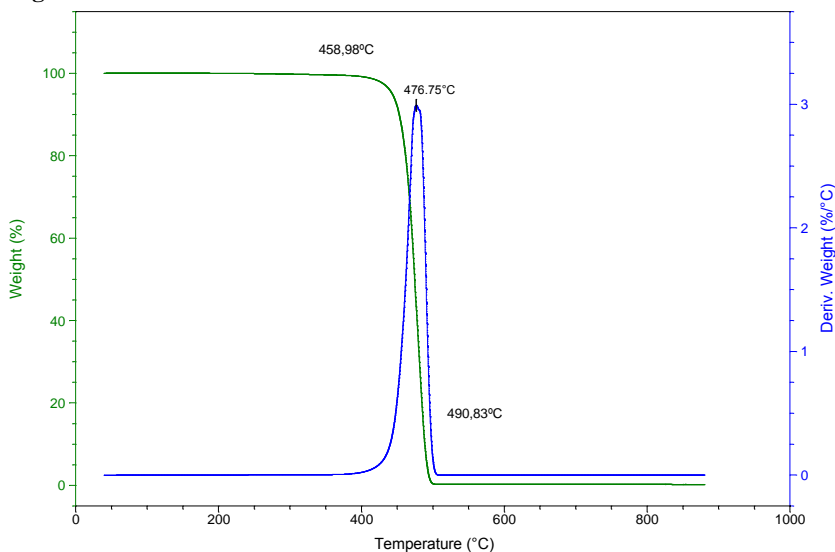
As curvas obtidas para cada tratamento estão no Apêndice A.

2.4.2.2 Análise Termogravimétrica - TG

A TG foi utilizada para medir a degradação dos materiais inorgânicos: prata e sílica, contidos no aditivo antimicrobiano. E a partir da derivada da curva de TG é obtida a variação de massa em relação ao tempo ($\Delta m/\Delta t$) ou temperatura ($\Delta m/\Delta T$) da reação.

Para o filme controle, à temperatura de 950 °C foi encontrado 0,238 % ou 2380 ppm de resíduo inorgânico.

A curva da DTG permite visualizar com clareza as temperaturas de início (458,98 °C) e fim (490,83 °C) do evento térmico e indica que no pico de temperatura de 476,75 °C a velocidade da reação foi máxima, ou seja, onde houve maior perda de massa, conforme ilustra a Figura 24.

Figura 24 Curva da DTG do Filme Controle.

Residue:
0.2378%
(0.07218mg)

Fonte: Autor (2014).

Legenda:

Weight – peso

Der. Weight – derivada peso

Temperature – temperatura

Para o filme com 3 % de aditivo antimicrobiano, à temperatura de 950 °C foi encontrado 0,318 % ou 3180 ppm de resíduo inorgânico.

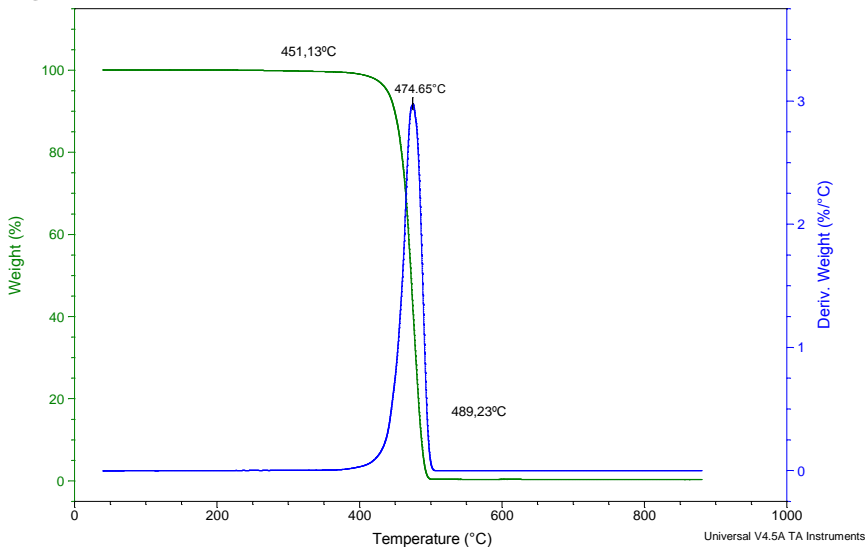
A curva da DTG permite visualizar com clareza as temperaturas de início (451,13 °C) e fim (489,23 °C) do evento térmico e indica que no pico de temperatura de 474,65 °C a velocidade da reação foi máxima, ou seja, onde houve maior perda de massa, conforme ilustra a Figura 25.

Sample: 777109_TGA
 Size: 22.4760 mg
 Method: N2_900

TGA

File: C:\...Marcelo Cantu\777109_TGA.001
 Operator: Angelica
 Run Date: 27-Nov-2013 16:57
 Test Unit: TA 2050, Build 203

Figura 25 Curva da DTG do Filme com 3 % de Aditivo Antimicrobiano.



Residue:
 0.3180%
 (0.07147mg)

Fonte: Autor (2014).

Legenda:

Weight – peso

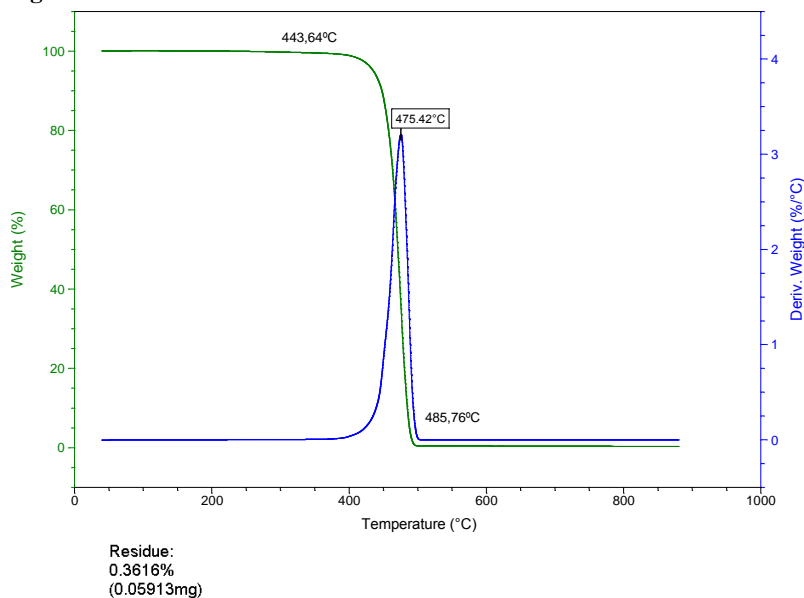
Der. Weight – derivada peso

Temperature – temperatura

Para o filme com 5 % de aditivo antimicrobiano, à temperatura de 950 °C foi encontrado 0,362 % ou 3620 ppm de resíduo inorgânico.

A curva da DTG permite visualizar com clareza as temperaturas de início (443,64 °C) e fim (485,76 °C) do evento térmico e indica que no pico de temperatura de 475,42 °C a velocidade da reação foi máxima, ou seja, onde houve maior perda de massa, conforme ilustra a Figura 26.

Figura 26 Curva da DTG do Filme com 5 % de Aditivo Antimicrobiano.



Fonte: Autor (2014).

Legenda:

Weight – peso

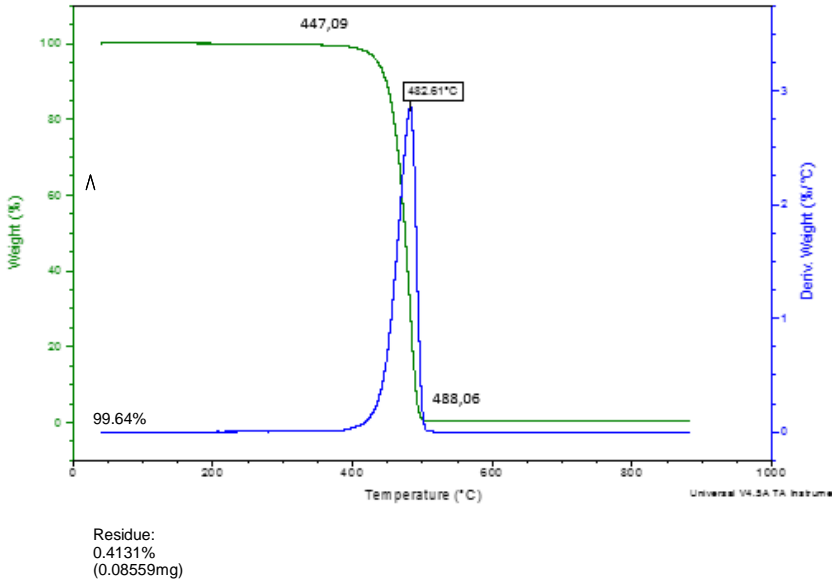
Der. Weight – derivada peso

Temperature – temperatura

Para o filme com 7 % de aditivo antimicrobiano, à temperatura de 950 °C foi encontrado 0,4131 % ou 4131 ppm de resíduo inorgânico.

A curva da DTG permite visualizar com clareza as temperaturas de início (447,09 °C) e fim (488,06 °C) do evento térmico e indica que no pico de temperatura de 462,61 °C a velocidade da reação foi máxima, ou seja, onde houve maior perda de massa, conforme ilustra a Figura 27.

Figura 27 Curva da DTG do Filme com 7 % de Aditivo Antimicrobiano.



Fonte: Autor (2014).

Legenda;

Weight – peso

Der. Weight – derivada peso

Temperature – temperatura

Há um aumento de estabilidade térmica nos filmes com adição do aditivo antimicrobiano. Enquanto o filme controle apresentou uma perda de massa a 476,75 °C os filmes com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano apresentaram uma perda de massa a 474,65, 475,42 e 482,61 °C respectivamente, sendo o efeito mais pronunciado no filme com 7 % de aditivo antimicrobiano, o qual apresentou um maior resíduo ao final do aquecimento (950 °C).

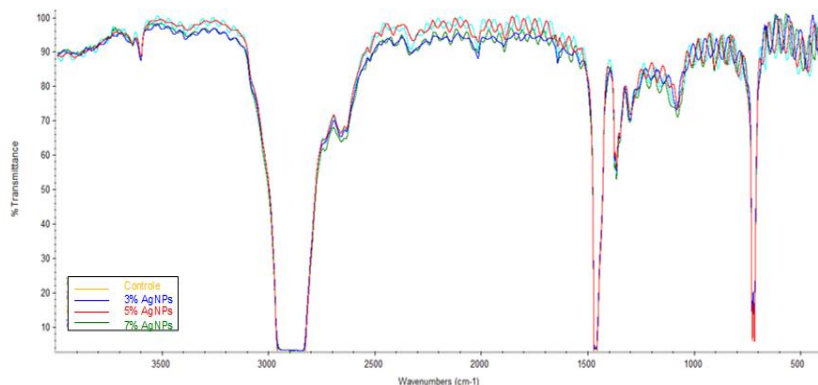
2.4.3 ANÁLISES DE PROPRIEDADES ÓPTICAS E DE CARACTERIZAÇÃO

2.4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

As análises realizadas em diferentes equipamentos visaram comparar as técnicas de transmitância e reflectância total atenuada.

A Figura 28 ilustra os espectros obtidos através do espectrofotômetro FTIR marca *Thermo Nicolet*, modelo Nexus 670.

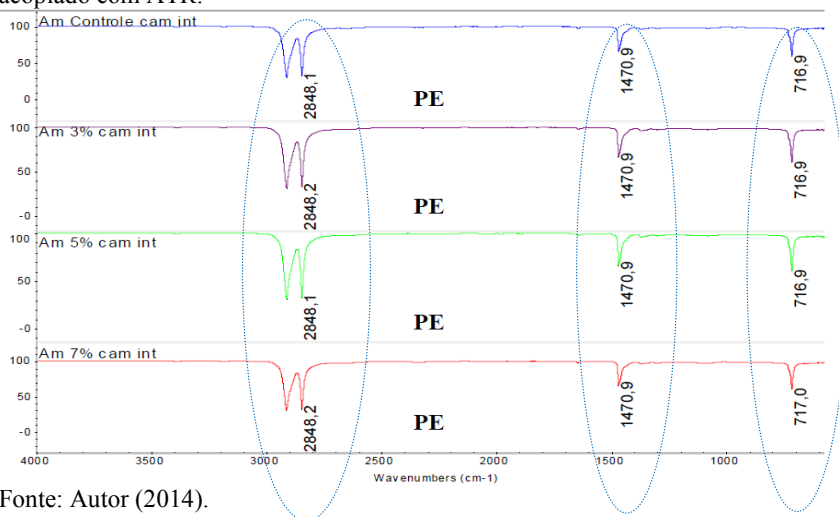
Figura 28 Espectros FTIR Marca *Thermo Nicolet*, Modelo Nexus 670.



Fonte: Autor (2014).

A Figura 29 ilustra os espectros obtidos através do espectrofotômetro FTIR marca *Thermo Nicolet*, modelo Nexus 6700, acoplado com ATR.

Figura 29 Espectros FTIR Marca *Thermo Nicolet*, Modelo Nexus 6700, acoplado com ATR.



Fonte: Autor (2014).

As bandas fortes em torno de 2848 cm^{-1} correspondem às vibrações normais de estiramento assimétrico e simétrico do grupo CH_2 dos polímeros. As bandas em torno de 1470 cm^{-1} são características à deformação angular simétrica do metileno. As bandas em torno de 717 cm^{-1} são atribuídas à vibração “rocking” da longa sequência de grupos metileno $(-\text{CH}_2-)_n$ (AGGARWAL; SWEETING, 1957).

Em todos os filmes analisados o espectro de infravermelho indica que o filme é constituído por polietileno. Não foi possível perceber diferença entre as amostras controle, com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano. O que demonstra que o aditivo antimicrobiano não interfere na natureza química do filme.

Os espectros obtidos para cada tratamento estão no Apêndice B.

2.4.3.2 Caracterização por Espectroscopia de Ultravioleta-Visível

A Tabela 12 ilustra os resultados de análises obtidos com o espectrofotômetro marca *Genesys*, modelo 10S UV-Vis.

Tabela 12 Características de Transmissão de Luz para os Filmes Controle, com 3, 5 e 7 % de Aditivo Antimicrobiano.

Composição dos filmes	Transmitância 210nm	Transmitância 500nm
Controle	$26,72 \pm 0,00^a$	$84,03 \pm 0,00^a$
3 % aditivo	$24,31 \pm 0,04^b$	$82,41 \pm 0,00^b$
5 % aditivo	$22,12 \pm 0,00^c$	$82,70 \pm 0,01^c$
7 % aditivo	$20,14 \pm 0,01^d$	$81,22 \pm 0,01^d$

Fonte: Autor (2014).

Valores apresentados como média \pm desvio padrão, $n = 5$. Diferentes letras sobrescritas na mesma coluna representam diferença significativa dos valores ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey. Letras a, b, c, d são analisadas na vertical.

Os resultados obtidos para a Transmitância a 210 nm e 500 nm indicaram que há diferença estatística significativa entre os tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano e o controle, ou seja, a adição do antimicrobiano influenciou na luz incidente nos comprimentos de onda de 210nm 500nm.

Os filmes com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano apresentaram percentuais de luz transmitida inversamente proporcionais à quantidade de aditivo incorporado ao filme, ou seja, em comparação com o filme controle, ocorre uma perda gradual na transmissão de luz (transparência

do filme) diretamente proporcional ao aumento da concentração do aditivo no filme, indicando que o filme pode atuar como coadjuvante na prevenção da oxidação de compostos lipídicos presentes nos alimentos.

2.5 CONCLUSÃO

A adição do aditivo antimicrobiano contendo nanopartículas de prata alterou algumas propriedades mecânicas dos filmes quando comparados à amostra controle, sem o aditivo. O aumento da concentração de aditivo antimicrobiano promoveu um pequeno aumento na rigidez das amostras e conseqüentemente a redução da resistência à perfuração dos filmes.

As análises térmicas foram realizadas para avaliar o comportamento térmico e as possíveis variações ocorridas no processo de extrusão. Nas análises de calorimetria exploratória diferencial não houve variação nas temperaturas de fusão, mas observou-se que a temperatura de cristalização diminuiu com a adição do aditivo antimicrobiano em relação ao filme controle e conseqüentemente houve diminuição do grau de cristalinidade. Nas análises termogravimétricas os resíduos inorgânicos encontrados foram coerentes com as formulações estudadas.

As análises de Transmitância a 210 nm e 500 nm indicaram que a adição do antimicrobiano influenciou na luz incidente nos comprimentos de onda de 210 nm e 500 nm, modificando suas propriedades de barreira à luz e reduzindo a transparência do material à medida que a concentração do aditivo antimicrobiano foi aumentada.

As análises de FTIR demonstraram que o aditivo antimicrobiano não interferiu na natureza química do filme.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGGARWALL, S. L.; SWEETING, O. J. Polyethylene: Preparation, Structure e Properties. **Journal Chemical Review**, n. 57, p. 665-743, 1957.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard D3418-99. Standard Test Method for Transition Temperatures of Polymers by Differential Scanning Calorimetry. **ASTM International**. West Conshohocken, PA, 1999.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard D882-02. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. **ASTM International**. West Conshohocken, PA, 2002.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard E1131-03. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. **ASTM International**. West Conshohocken, PA, 2003.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard E1252. General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis. **ASTM International**. West Conshohocken, PA, 2007.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard F2251-03. Standard Test Method for Thickness Measurement of Flexible Packaging Material. **ASTM International**. West Conshohocken, PA, 2008.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard D6348-03. Standard Test Method for Determination of Gaseous Compounds by Extractive Direct Interface Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. **ASTM International**. West Conshohocken, PA, 2010.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard D5748-95. Standard Test Method for Protrusion Puncture Resistance of Stretch Wrap Film. **ASTM International**. West Conshohocken, PA, 2012.

- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos**. 22ª Edição. Viçosa: Ed UFV. 2007. 189p.
- BEER, F. P.; JOHNSTON, E. R. **Resistência dos Materiais**. 3ª Edição. São Paulo: Makron Books. 2008. 1255p.
- BRANCIFORTI, M. C.; MACHADO, R.; BRETAS, R. E. S. **Orientação Molecular em Polímeros Através de Figuras de Pólo**. 2006. São Paulo: III Workshop sobre Textura, p. 33-35. Disponível em: <<http://www.pmt.usp.br/pagina%20no%20site%20do%20departamento/pdf/ID4.pdf>>. Acesso em: 02 abr. 2015.
- HAN, J. H. Antimicrobial Food Packaging. **Food Technology**, v. 54, n. 3, p. 56-65, 2000.
- IONASHIRO, M. GIOLITO. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. Araraquara: Giz Editorial. 2004. 96p.
- MINICK, J.; MOET, A.; BAER, E. Morphology of HDPE/LDPE blends with different thermal histories. **Polymer Paper**, v. 36, n. 10, p. 1923-1932, maio, 1995.
- 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, 2002, 267p.
- SIRISINHA, K.; SOMBOON, W. Melt Characteristics, Mechanical, and Thermal Properties of Blown Film from Modified Blends of Poly(butylenes adipate-co-terephthalate) and Poly(lactide). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. 4986-4992, 2012.
- YAMADA, E. **Desenvolvimento de sistema de embalagem antimicrobiana**. In: Boletim CTC Tecnocarnes, Vol XIV. Ital, Campinas – SP, 2004.

**CAPÍTULO 3 – ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS, FÍSICO-
QUÍMICAS E SENSORIAIS DE PEITO DE FRANGO E PIZZA
RESFRIADOS E TESTE ANTIMICROBIANO (NORMA JIS Z
2801:2000)**

Neste capítulo são apresentados aspectos do planejamento das análises microbiológicas, físico-químicas e sensoriais de peito de frango e pizza resfriados, com o objetivo de avaliar a eficiência do aditivo antimicrobiano na extensão da vida de prateleira, bem como os testes realizados para medida de eficiência da ação antimicrobiana através da Norma Jis Z 2801:2000.

3.1 INTRODUÇÃO

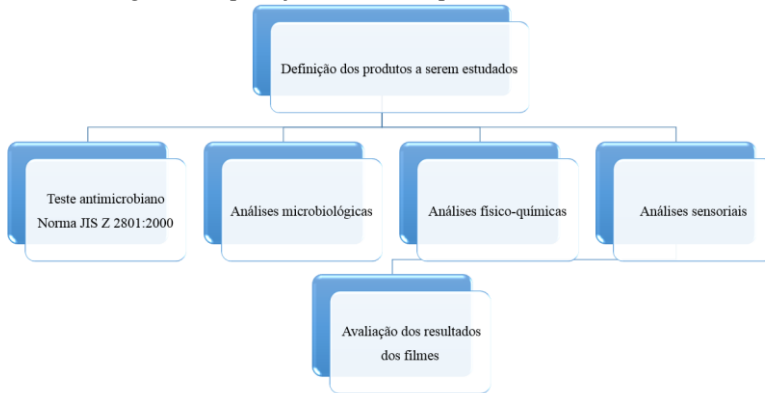
As pessoas têm procurado por praticidade constantemente, em todos os aspectos da vida, e na culinária não poderia ser diferente. A opção de alimentos congelados atende hoje o quesito de praticidade, mas a indústria de alimentos busca constante aperfeiçoamento e redução de tempo das pessoas no preparo de alimentos. Uma alternativa à essa redução de tempo é a oferta de produtos resfriados, tanto na forma “in natura” quanto industrializada.

Atualmente a cadeia logística no Brasil é um processo lento e muitas vezes produtos com vida de prateleira inferior a 30 dias passam metade desse período em transporte.

O objetivo deste capítulo é apresentar os resultados microbiológicos, físico-químicos e sensoriais de peito de frango e pizza resfriados, embalados em sacos de polietileno sem barreira a gases, contendo nanopartículas de prata em sua estrutura, a fim de avaliar a extensão da vida útil dos produtos.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 30 ilustra o fluxograma do planejamento dos experimentos realizados neste capítulo.

Figura 30 Fluxograma do planejamento dos experimentos.

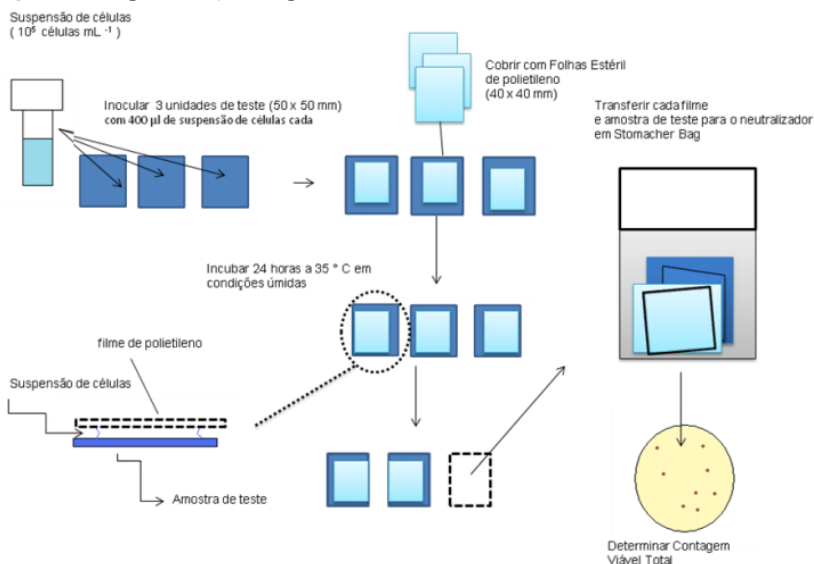
Fonte: Autor (2014).

3.2.1 TESTE ANTIMICROBIANO (NORMA JIS Z 2801:2000)

As análises foram realizadas conforme norma JIS Z 2801:2000 “*Antimicrobial products - Test for antimicrobial activity and efficacy*”, desenvolvida para determinar a atividade e eficácia antimicrobiana de agentes antimicrobianos em superfícies sólidas, usando as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

As bactérias foram quantificadas e aplicadas às superfícies das embalagens plásticas com nanopartículas de prata, bem como um controle sem superfície antimicrobiana. A Figura 31 ilustra a representação esquemática dos testes realizados.

Figura 31 Representação Esquemática da Norma JIS Z 2801:2000.



Fonte: Gibelli (2012).

3.2.1.1 Lavagem dos corpos de prova

Antes da análise bacteriológica os corpos de prova, controle e filme com aditivo antimicrobiano, foram lavados com detergente neutro e deixados em água corrente por 10 minutos, após passar 3 vezes na água destilada e imersos em álcool 70 % por 15 minutos. Após os 15 minutos os corpos de prova ficaram expostos em luz UV, dentro do fluxo laminar 15 minutos de cada lado.

3.2.2.2 Preparo do inóculo bacteriano

A suspensão bacteriana utilizada para os testes já estava acertada na escala de 0,5 de Mc Farland, estimada em 10^8 UFC/mL. A partir desta suspensão foi realizada diluição seriada para obter um inóculo com aproximadamente 10^5 UFC/mL.

3.2.2.3 Incubação e inoculação

Partindo do inóculo de aproximadamente 10^5 UFC/mL, foi inoculado 400 μL sobre a superfície de teste e coberto com filme de polietileno estéril de 40 x 40 mm, pressionado suavemente para distribuir uniformemente o inóculo por toda a área, certificando-se de

que o inóculo de teste não transbordasse além das bordas do filme. Tampou-se a placa de Petri. As placas contendo os corpos de prova foram incubadas a $35 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com umidade relativa superior a 90 %, por 24 horas.

3.2.2.4 Viabilidade celular

A viabilidade do inóculo foi determinada pelo método *Pour Plate*, com plaqueamento em duplicata em PCA (Plate Count Agar), nos volumes de 1 e 0,1 mL da diluição decimal de 10^{-2} e incubadas a $37 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 48 horas. Após a incubação fez-se a contagem das placas, de acordo com a diluição realizada (contou-se as placas de 30 a 300 UFC).

Para os ensaios foram utilizados três corpos de prova de cada concentração de aditivo e seis corpos de prova do controle. Metade dos corpos de prova do controle foram utilizados para medir o número de células viáveis logo após a inoculação, identificado com T_0 , considerado como a população inicial de todas as amostras. A outra metade dos corpos de prova foi utilizada para medir o número de células viáveis após 24h de incubação, identificado com T_{24} .

3.2.2.5 Contagem do número de bactérias viáveis

Imediatamente após a inoculação foi transferido com pinça estéril o T_0 para um saco estéril e acrescentado 10 mL de caldo SCDLP (formulação no apêndice C) e homogeneizado manualmente por 10 minutos. Coletado o caldo com pipeta estéril e dispensado 4 vezes sobre a amostra para garantir a lavagem completa da amostra. A partir do lavado foi pipetado 1 mL e transferido para um tubo com 9 mL de PSB fazendo diluição seriada até 10^{-4} . Em diferentes placas de Petri foi colocado 1,0 mL de cada diluição e em seguida despejado 15 mL de PCA a $46\text{--}48 \text{ }^{\circ}\text{C}$, homogeneizadas para dispersar as bactérias. Com o agar já frio as placas foram invertidas e incubadas a $35 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 40 a 48 horas.

Após a incubação contou-se as placas que apresentaram entre 30 e 300 colônias, multiplicando pelo fator de diluição.

3.3 PLANO DE AMOSTRAGEM

O tamanho da amostra foi definido após a realização de análises prévias com uma amostra. Com o desvio padrão encontrado foi possível determinar o número de amostras a serem avaliadas, através da tabela de Siqueira Campos (Anexo B).

3.3.1 TESTE 1 – PEITO DE FRANGO SEM OSSO E SEM PELE IN NATURA

Foi realizado com peito de frango sem osso e sem pele in natura. Foram embalados 3 peitos por saco de polietileno sem barreira a gases e selado a vácuo. Os pacotes foram armazenados em temperatura de refrigeração de 2 °C a 8 °C e avaliados no tempo inicial (zero), com 5 e 10 dias.

No total foram 36 análises, sendo 9 sem aditivo antimicrobiano (controle), 9 análises com 3% de aditivo antimicrobiano, 9 análises com 5 % de aditivo antimicrobiano prata e 9 análises com 7 % de aditivo antimicrobiano.

3.3.2 TESTE 2 – PIZZA SEM BARREIRA A GASES

A pizza escolhida para a realização dos testes foi o sabor calabresa. As pizzas de 460 g, produzidas no dia 12.08.2013 foram embaladas individualmente em saco de polietileno sem barreira a gases e selado a vácuo. Foram armazenadas em temperatura de 2 °C a 6 °C e avaliadas por um período de 58 dias, as análises microbiológicas aconteceram no tempo inicial (zero), com 28 e 49 dias de armazenamento.

As análises visuais foram realizadas com 7, 14, 28, 35, 42, 49 e 58 dias de estocagem.

3.4 ANÁLISES

3.4.1 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS

3.4.1.1 Teste 1 – Peito de frango sem osso e sem pele in natura.

Foram realizadas as análises de contagem total de mesófilos aeróbios, contagem de coliformes totais e contagem de coliformes termotolerantes, no tempo inicial (zero), com 5 e 10 dias.

Para a contagem total de mesófilos aeróbios utilizou-se o ágar PCA – Plate Count Agar (Merk, Germany). As placas foram incubadas a 36 °C ± 1 °C por 48h, de acordo com a Instrução Normativa 62 (BRASIL, 2003).

Para a contagem de coliformes totais utilizou-se o Petrifilm® – Coliform Count Plate (3M, USA). Os Petrifilms® foram incubados a 35 °C ± 1 °C por 24h, de acordo com o método 991.14 da AOAC (2006).

Para a contagem de coliformes termotolerantes utilizou-se o Petrifilm® E. coli/Coliform Count Plate (3M, USA). Os Petrifilms® foram incubados a 35 °C ± 1 °C por 48 horas, de acordo com o método

991.14 da AOAC (2006). Os ensaios foram realizados em duplicata de amostra.

3.4.1.2 Teste 2 – Pizza de calabresa 460g.

Foram realizadas as análises de contagem total de mesófilos aeróbios, contagem de bolores e leveduras e contagem de bactérias lácticas, tempo inicial (zero), com 28 e 49 dias.

Para a contagem total de mesófilos aeróbios utilizou-se o ágar PCA – Plate Count Agar (Merk, Germany). As placas foram incubadas a $36^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ por 48 horas, de acordo com a Instrução Normativa 62 (BRASIL, 2003).

Para a contagem de bolores e leveduras utilizou-se o Petrifilm® YM (3M, USA). Os Petrifilms® foram incubados a $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ por 48h, de acordo com o método 997.02 da AOAC (2006).

Para a contagem de bactérias lácticas utilizou-se o ágar MRS – Lactobacilli MRS Agar (Acumedia, Michigan). As placas foram incubadas a $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Os ensaios foram realizados em duplicata de amostra.

3.4.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

3.4.2.1 Teste 1 - Peito de frango sem osso e sem pele in natura

Foram analisados pH e rancidez das amostras, no tempo inicial (zero), com 5 e 10 dias.

A determinação de pH foi realizada de acordo com o método 943.02 da AOAC (2006) em pHmetro digital previamente calibrado marca *Metrohm* modelo 780, onde foram pesados 10 g de amostra, adicionados de 100 mL de água destilada e triturados, procedendo-se em seguida a leitura à 20°C . Os ensaios foram realizados em duplicata de amostra.

A determinação de rancidez foi realizada através da Instrução de Trabalho interna nº 14.2.054.47, conforme metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2005), onde triturou-se 100 g de carne e transferiu-se para um Erlenmeyer de 500 mL, em seguida adicionou-se 150 mL de éter e deixou-se em contato, ao abrigo da luz e calor, por uma noite. A mistura foi filtrada através de papel de filtro para um balão de fundo chato de 300mL. O filtrado foi evaporado em rotavapor marca *Quimis* e modelo Q-344B sob vácuo à temperatura máxima de 40°C . Com o auxílio de uma pipeta transferiu-se 5mL da gordura fundida (resíduo do balão) para uma proveta de 50 mL, adicionando-se 5 mL de ácido clorídrico. O balão foi tampado e agitado por 30 segundos e após adicionou-se 5 mL

de solução de floroglucina, tampando e agitando novamente por 30 segundos. Após 10 minutos de repouso foi possível observar a presença ou não de ranço. Na presença de ranço, a camada inferior apresentará coloração rósea ou vermelha.

3.4.2.2 Teste 2 – Pizza de calabresa 460g

Foram analisados pH e acidez das amostras, no tempo inicial (zero), com 28 e 49 dias.

A determinação de pH foi realizada de acordo com o método 943.02 da AOAC (2006) em pHmetro digital previamente calibrado marca *Metrohm* modelo 780, onde foram pesados 10 g de amostra, adicionados de 100 mL de água destilada e triturados, procedendo-se em seguida a leitura à 20 °C. Os ensaios foram realizados em duplicata de amostra.

A determinação de acidez foi realizada através da Instrução de Trabalho interna nº 14.2.054.29, conforme metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2005), onde foram pesados 5 g de amostra e transferidos para um Erlenmeyer de 125 mL com o auxílio de 50 mL de água. Adicionou-se 4 gotas de solução de fenolftaleína e titulou-se com solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol} \cdot 10^{-1}$, até coloração rósea.

A acidez foi calculada através da equação 8:

$$\text{Acidez} = \frac{V \times f \times 100}{P \times c} \quad (8)$$

Onde:

V = nº de mL da solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol} \cdot 10^{-1}$ gasto na titulação.

f = fator da solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol} \cdot 10^{-1}$.

P = nº de g da amostra usado na titulação.

c = correção para solução de NaOH $1 \text{ mol} \cdot 10^{-1}$, 10 para solução NaOH $0,1 \text{ mol} \cdot 10^{-1}$.

3.4.3 ANÁLISES SENSORIAIS E VISUAIS

3.4.3.1 Teste 1 - Peito de frango sem osso e sem pele in natura

O odor foi observado por 10 dias, sendo classificado como: normal, ligeiramente alterado, moderadamente alterado e muito alterado.

3.4.3.2 Teste 2 – Pizza de calabresa 460g

As avaliações visuais das pizzas aconteceram no departamento de Análise Sensorial do BRF *Innovation Center*, em Jundiá – SP. As pizzas foram avaliadas visualmente e classificadas de acordo com a escala ilustrada na Figura 32.

Figura 32 Escala Para Classificação das Análises Sensoriais e Visuais.

0	nenhuma diferença
1	
2	ligeira diferença
3	
4	moderada diferença-RECUSA
5	
6	muito diferente
7	
8	extremamente diferente

Fonte: BRF (2014).

Foram avaliados os seguintes atributos: aparência antes do preparo, aparência após o preparo e odor e textura, nos tempos de estocagem de: 7, 14, 28, 35, 42, 49 e 58 dias.

3.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Após a conclusão das análises, os dados foram avaliados, com intuito de:

Avaliar o sucesso ou não da adição do aditivo antimicrobiano nas embalagens com o objetivo de evitar/combater os patógenos analisados em amostras naturalmente contaminadas;

Avaliar as propriedades antimicrobianas das embalagens extrusadas com o aditivo antimicrobiano em relação às embalagens controle (sem aditivo antimicrobiano), conforme indicado na norma JIS 2801:2000.

Para as análises de teste antimicrobiano os dados foram analisados por meio da Análise de Variância (ANOVA) a 5 % de probabilidade e uma vez constatado o efeito significativo do tratamento, foi aplicado, então o teste post-hoc Tukey, a 5 % de probabilidade, para separação das médias. Todas as análises foram realizadas no *software* Estatística versão 7.0 (StatSoft Inc. EUA, 2004).

Para as análises microbiológicas e físico-químicas os dados foram analisados por meio da Análise de Variância com um fator: Delineamento em Blocos Casualizados (DBC) para comparar os tratamentos durante todo o período de armazenamento dos produtos a 5 % de probabilidade e Análise de Variância (ANOVA) a 5 % de probabilidade para comparar os tratamentos de cada período de armazenamento dos produtos isoladamente e uma vez constatados o efeito significativo do tratamento, foram aplicados então o teste post-hoc Tukey, a 5 % de probabilidade, para separação das médias. Todas as análises foram realizadas no *software* Estatística versão 7.0 (StatSoft Inc. EUA, 2004).

3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.6.1 TESTE ANTIMICROBIANO (NORMA JIS Z 2801:2000)

A norma recomenda que sejam contadas as colônias com 30 a 300 UFC.

Para o micro-organismo *Staphylococcus aureus* para todos os tratamentos avaliados (com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano) e na amostra controle, as placas apresentaram mais de 300 colônias. Desta forma não houve diferença estatística significativa entre os tratamentos ($p > 0,05$).

Para o micro-organismo *Escherichia coli* a carga inicial foi de $2,7 \times 10^7$ UFC/mL, após 24 horas de incubação foram encontrados os resultados apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 Resultados do Teste Antimicrobiano Norma JIZ 2801:2000 para *Escherichia coli*.

Tratamento	Resultados (UFC/mL)		Resultados (log)
	Carga inicial	24h*	24h*
Controle	$2,7 \times 10^7$	$2,7 \times 10^7$ ^a	7,43 ^a
3 % aditivo	$2,7 \times 10^7$	$4,9 \times 10^5$ ^b	5,69 ^b
5 % aditivo	$2,7 \times 10^7$	$9,1 \times 10^4$ ^b	4,96 ^b
7 % aditivo	$2,7 \times 10^7$	$1,2 \times 10^5$ ^b	5,08 ^b

Fonte: Autor (2014).

*Concentração inicial do inóculo Tempo “0” - $1,4 \times 10^5$ UFC/mL.

Letras diferentes apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey. Letras a, b, são analisadas na vertical.

Para a *E. coli* há diferença estatística significativa entre o controle e os tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano, porém não

houve uma redução significativa em relação aos percentuais de aditivo incorporados.

Resultados similares foram encontrados por Gibelli (2012) e apresentados na dissertação de mestrado “Ação Antibacteriana de Nanopartículas de Prata em Poli (ácido láctico) – PLA e a Avaliação da Biodegradação” e por Puti e colaboradores (2014) e apresentados no Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária, em São Carlos. De acordo com Puti e colaboradores (2014) o efeito nas nanopartículas de prata é maior em bactérias Gram-negativas, como a *E. Coli*, devido a estabilidade em meio coloidal, modulando o perfil de fosfotirosinas presentes nas proteínas bacterianas, interferindo no crescimento das bactérias.

3.6.2 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS, FÍSICO-QUÍMICAS E SENSORIAIS

3.6.2.1 Teste 1 – Peito de frango sem osso e sem pele in natura.

As amostras foram avaliadas em períodos de tempo pré-determinados a fim de detectar os principais parâmetros microbiológicos, físico-químicos e sensoriais envolvidos no processo de deterioração no decorrer do tempo de estocagem.

A Tabela 14 ilustra os resultados da Contagem média dos micro-organismos aeróbios mesófilos (UFC/g) durante o período de armazenamento (10 dias) para os diferentes tratamentos.

Tabela 14 Resultados da Contagem Média de Aeróbios Mesófilos (UFC/g) Durante o Período de Armazenamento (10 dias) para Peito de Frango Resfriado.

Tratamento	Tempo (dias)		
	0	5	10
Controle	$7,5 \times 10^3$ ^{3 a,A}	$9,2 \times 10^5$ ^{6 a,A}	31×10^7 ^{7 a,b,B}
	$(\pm 1,6 \times 10^3)$	$(\pm 6,1 \times 10^5)$	$(\pm 57 \times 10^6)$
3 % aditivo	$10,1 \times 10^3$ ^{3 a,A}	$3,1 \times 10^6$ ^{6 b,A}	14×10^7 ^{7 c,B}
	$(\pm 1,7 \times 10^3)$	$(\pm 1,5 \times 10^6)$	$(\pm 47 \times 10^6)$
5 % aditivo	$23,2 \times 10^3$ ^{3 b,A}	$6,6 \times 10^6$ ^{6 c,A}	34×10^7 ^{7 b,B}
	$(\pm 11,8 \times 10^3)$	$(\pm 6,2 \times 10^5)$	$(\pm 82 \times 10^6)$
7 % aditivo	$11,3 \times 10^3$ ^{3 a,A}	$9,5 \times 10^5$ ^{5 d,A}	23×10^7 ^{7 a,B}
	$(\pm 5,8 \times 10^3)$	$(\pm 1,4 \times 10^5)$	$(\pm 48 \times 10^6)$

Fonte: Autor (2014).

Letras diferentes apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey. O desvio padrão encontra-se entre parênteses. Letras minúsculas a, b, c, d são analisadas na vertical e letras maiúsculas A, B são analisados na horizontal.

No tempo zero a amostra controle apresentou valores numericamente menores que os tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano.

Paras as análises de contagem total de bactérias mesófilas (TPC) o “p” encontrado para 0, 5 e 10 dias é 0,000244, 0,00000 e 0,000001, respectivamente. Ou seja, com 95 % de confiança pode-se afirmar que o TPC é influenciado pelo tratamento da embalagem e sua quantidade.

Foi realizado o teste de Tukey, onde observou-se que com 5 dias de armazenamento a média do controle é maior do que a média dos tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano ao nível de significância de 5 %.

Com 10 dias de armazenamento a média do controle é menor que a média do tratamento com 5 % de aditivo antimicrobiano é maior do que os tratamentos com 3 e 7 % de aditivo antimicrobiano ao nível de significância de 5 %. Desta forma não existe diferença significativa entre o controle e o tratamento com 7 % de aditivo antimicrobiano; bem como, entre o controle e o tratamento com 5 % de aditivo antimicrobiano ao nível de significância 5 %.

Comparando-se a eficiência do aditivo antimicrobiano no decorrer do tempo das análises é possível observar que de 0 a 5 dias não houve diferença significativa para o controle e os tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano; e de 5 a 10 dias houve diferença significativa para o controle e todos os tratamentos.

As contagens de Aeróbios Mesófilos iniciaram (tempo zero) com $\log 10^3$ e finalizaram com $\log 10^7$, sendo assim não é possível sugerir que algum percentual de aditivo antimicrobiano tenha auxiliado na redução da contagem de Aeróbios Mesófilos.

A Tabela 15 ilustra os resultados da Contagem de Coliformes Totais (UFC/g) durante o período de armazenamento (10 dias) para os diferentes tratamentos.

Tabela 15 Resultados da Contagem Média de Coliformes Totais (UFC/g) Durante o Período de Armazenamento (10 dias) para Peito de Frango Resfriado.

Tratamento	Tempo (dias)		
	0	5	10
Controle	$4,7 \times 10^{1 \text{ a,A}}$	$5 \times 10^{3 \text{ a,A}}$	$2,5 \times 10^{5 \text{ a,B}}$
	$(\pm 2,3 \times 10^1)$	$(\pm 9,2 \times 10^2)$	$(\pm 8,4 \times 10^4)$
3 % aditivo	$5,3 \times 10^{1 \text{ a,A}}$	$2,2 \times 10^{3 \text{ b,A}}$	$4,5 \times 10^{5 \text{ b,B}}$
	$(\pm 1,4 \times 10^1)$	$(\pm 5,4 \times 10^2)$	$(\pm 7,1 \times 10^4)$
5 % aditivo	$1,5 \times 10^{2 \text{ b,A}}$	$3,3 \times 10^{3 \text{ c,A}}$	$4,1 \times 10^{5 \text{ c,B}}$
	$(\pm 4,2 \times 10^1)$	$(\pm 3 \times 10^2)$	$(\pm 1,5 \times 10^5)$
7 % aditivo	$2,7 \times 10^{1 \text{ a,A}}$	$1,4 \times 10^{3 \text{ d,A}}$	$2,1 \times 10^{5 \text{ d,B}}$
	$(\pm 2 \times 10^1)$	$(\pm 2,4 \times 10^2)$	$(\pm 1,2 \times 10^5)$

Fonte: Autor (2014).

Letras diferentes apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey. O desvio padrão encontra-se entre parênteses. Letras minúsculas a, b, c, d são analisadas na vertical e letras maiúsculas A, B são analisados na horizontal.

No tempo zero dias a amostra controle apresentou valores numericamente menores que o tratamento com 3 % de aditivo antimicrobiano e maiores que os tratamentos com 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano.

Paras as análises de contagem de coliformes totais o “p” encontrado para 0, 5 e 10 dias é 0,00000. Ou seja, com 95 % de confiança pode-se afirmar que o crescimento de coliformes totais é influenciado pelo tratamento da embalagem e sua quantidade.

Foi realizado o teste de Tukey, onde observou-se que com 5 dias de armazenamento a média do controle é maior do que a média dos tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano ao nível de significância de 5%.

Com 10 dias de armazenamento a média do controle é menor que a média dos tratamentos com 3 e 5 % de aditivo antimicrobiano e maior do que o tratamento com 7 % de aditivo antimicrobiano ao nível de significância de 5 %.

Comparando-se a eficiência do aditivo antimicrobiano no decorrer do tempo das análises é possível observar que de 0 a 5 dias não houve diferença significativa para o controle e os tratamentos com 3, 5 e

7 % de aditivo antimicrobiano; e de 5 a 10 dias houve diferença significativa para o controle e todos os tratamentos.

As contagens de Coliformes Totais iniciaram (tempo zero) com $\log 10^1$ e finalizaram com $\log 10^5$, onde as contagens obtidas com o tratamento de 7 % de aditivo antimicrobiano apresentaram valores inferiores ao controle e aos tratamentos com 3 e 5 % de aditivo antimicrobiano.

A Tabela 16 ilustra os resultados médios de pH durante o período de armazenamento (10 dias) para os diferentes tratamentos.

Tabela 16 Resultados Médios de pH Durante o Período de Armazenamento (10 dias) para Peito de Frango Resfriado.

Tratamento	Tempo (dias)		
	0	5	10
Controle	6,57±0,09 ^{a,A}	6,58±0,06 ^{a,A}	6,53±0,03 ^{a,A}
3 % aditivo	6,56±0,13 ^{a,A}	6,50±0,05 ^{a,A}	6,60±0,07 ^{a,A}
5 % aditivo	6,56±0,04 ^{a,A}	6,43±0,05 ^{a,A}	6,59±0,02 ^{a,A}
7 % aditivo	6,55±0,07 ^{a,A}	6,39±0,06 ^{a,A}	6,73±0,04 ^{a,A}

Fonte: Autor (2014).

O desvio padrão encontra-se após o sinal de \pm . Letras diferentes apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey. O desvio padrão encontra-se entre parênteses. Letras minúsculas a, b, c, d são analisadas na vertical e letras maiúsculas A, B são analisados na horizontal.

Para as análises de pH não há diferença estatística significativa entre todos os tratamentos (com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano) e na amostra controle, ou seja, a adição do antimicrobiano nas embalagens não influenciou no pH das amostras.

Também não há diferença estatística para o controle e todos os tratamentos no decorrer do tempo das análises.

A Tabela 17 ilustra os resultados de odor durante o período de armazenamento (10 dias) para os diferentes tratamentos.

Tabela 17 Resultados de Odor Durante o Período de Armazenamento (10 dias) para Peito de Frango Resfriado.

Tratamento	Tempo (dias)		
	0	5	10
Controle	Normal (9)	Ligeiramente alterado (3) Moderadamente alterado (3) Normal (3)	Muito alterado (9)
3 % aditivo	Normal (9)	Normal (9)	Muito alterado (6) Moderadamente alterado (3)
5 % aditivo	Normal (9)	Normal (9)	Muito alterado (3) Moderadamente alterado (6)
7 % aditivo	Normal (9)	Normal (9)	Muito alterado (3) Moderadamente alterado (6)

Fonte: Autor (2014).

Número entre parênteses representa o número de amostras.

O odor foi avaliado por 10 dias, onde no tempo inicial (zero) todas as amostras apresentaram odor normal. Com 5 dias as amostras controle apresentaram odor ligeiramente alterado, enquanto que as amostras com aditivo antimicrobiano se mantiveram com odor normal. Com 10 dias todas as amostras controle apresentaram odor muito alterado, com 3 % de aditivo antimicrobiano o odor oscilou entre moderadamente e muito alterado, o mesmo se aplica às amostras com 5 % e 7 % de aditivo antimicrobiano, porém com número maior de amostras moderadamente alteradas.

Todas as amostras apresentaram resultados ausentes para rancidez nas análises com zero, 5 e 10 dias.

3.6.2.2 Teste 2 – Pizza de calabresa 460g.

As amostras foram avaliadas em períodos de tempo pré-determinados a fim de detectar os principais parâmetros

microbiológicos, físico-químicos e sensoriais envolvidos no processo de deterioração no decorrer do tempo de estocagem.

A Tabela 18 ilustra os resultados da Contagem média dos microorganismos aeróbios mesófilos (UFC/g) durante o período de armazenamento (10 dias) para os diferentes tratamentos.

Tabela 18 Resultados da Contagem Média de Aeróbios Mesófilos (UFC/g) Durante o Período de Armazenamento (49 dias) para Pizza Resfriada.

Tratamento	Tempo (dias)		
	10	28	49
Controle	$7,2 \times 10^{5 \text{ a,A}}$	$7,8 \times 10^{7 \text{ a,A}}$	$4,6 \times 10^{8 \text{ a,B}}$
	$(\pm 3 \times 10^4)$	$(\pm 1 \times 10^6)$	$(\pm 4 \times 10^7)$
3 % aditivo	$7,2 \times 10^{5 \text{ a,A}}$	$6,3 \times 10^{7 \text{ a,B}}$	$1,2 \times 10^{8 \text{ b,C}}$
	$(\pm 3 \times 10^4)$	$(\pm 1 \times 10^6)$	$(\pm 1 \times 10^7)$
5 % aditivo	$7,2 \times 10^{5 \text{ a,A}}$	$1,5 \times 10^{8 \text{ a,B}}$	$2,1 \times 10^{8 \text{ b,B}}$
	$(\pm 3 \times 10^4)$	$(\pm 4 \times 10^7)$	$(\pm 1 \times 10^7)$
7 % aditivo	$7,2 \times 10^{5 \text{ a,A}}$	$4,2 \times 10^{7 \text{ a,A}}$	$3,6 \times 10^{8 \text{ a,B}}$
	$(\pm 3 \times 10^4)$	$(\pm 2 \times 10^7)$	$(\pm 3 \times 10^7)$

Fonte: Autor (2014).

Letras diferentes apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey. O desvio padrão encontra-se entre parênteses. Letras minúsculas a, b, c, d são analisadas na vertical e letras maiúsculas A, B, C são analisados na horizontal.

Os resultados obtidos para as análises de Contagem de Aeróbios Mesófilos indicaram que não há diferença estatística significativa entre todos os tratamentos (com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano) e na amostra controle para os períodos de 10 e 28 dias de armazenamento.

Para o período de armazenamento de 49 dias a hipótese H_0 foi rejeitada; pois $p < \alpha$ ($0,002620 < 0,05$). Ou seja, com 95 % de confiança pode-se afirmar que o crescimento de aeróbios mesófilos é influenciado pelo tratamento da embalagem e sua quantidade.

Com 49 dias de armazenamento a média do controle é maior do que a média dos tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano. Porém não existe diferença significativa entre o controle e o tratamento com 7 % de aditivo antimicrobiano ao nível de significância 5 %; bem

como, entre os tratamentos com 3 e 5 % de aditivo antimicrobiano ao nível de significância 5%.

Comparando-se a eficiência do aditivo antimicrobiano com relação ao período de tempo das análises é possível observar que de 10 a 28 dias não houve diferença significativa para o controle e o tratamento com 7 % de aditivo antimicrobiano; bem como não houve diferença significativa para os tratamentos com 3 e 5 % de aditivo antimicrobiano; de 28 a 49 dias houve diferença significativa para o tratamento com 5 % de aditivo antimicrobiano; para o controle e os demais tratamentos houve diferença significativa, e a menor contagem apresentada foi para tratamento com 3 % de aditivo.

As contagens de Aeróbios Mesófilos iniciaram (tempo 10) com log 10^5 e finalizaram com log 10^8 , porém as contagens obtidas com o tratamento de 3 % de aditivo antimicrobiano apresentaram valores inferiores ao controle e aos tratamentos com 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano.

A Tabela 19 ilustra os resultados da Contagem de Bolores e Leveduras (UFC/g) durante o período de armazenamento (49 dias) para os diferentes tratamentos.

Tabela 19 Resultados da Contagem Média de Bolores e Leveduras (UFC/g) Durante o Período de Armazenamento (49 dias) para Pizza Resfriada.

Tratamento	Tempo (dias)		
	10	28	49
Controle	$4 \times 10^{2 \text{ a,A}}$ ($\pm 4 \times 10^1$)	$1,5 \times 10^{5 \text{ a,B}}$ ($\pm 2 \times 10^4$)	$3 \times 10^{5 \text{ a,C}}$ ($\pm 3 \times 10^4$)
3 % aditivo	$4 \times 10^{2 \text{ a,A}}$ ($\pm 4 \times 10^1$)	$3 \times 10^{5 \text{ b,B}}$ ($\pm 2 \times 10^4$)	$3 \times 10^{5 \text{ a,B}}$ ($\pm 2 \times 10^4$)
5 % aditivo	$4 \times 10^{2 \text{ a,A}}$ ($\pm 4 \times 10^1$)	$3 \times 10^{5 \text{ b,B}}$ ($\pm 1 \times 10^4$)	$3 \times 10^{5 \text{ a,B}}$ ($\pm 1 \times 10^4$)
7 % aditivo	$4 \times 10^{2 \text{ a,A}}$ ($\pm 4 \times 10^1$)	$3 \times 10^{5 \text{ b,B}}$ ($\pm 2 \times 10^4$)	$3 \times 10^{5 \text{ a,B}}$ ($\pm 2 \times 10^4$)

Fonte: Autor (2014).

Letras diferentes apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey. O desvio padrão encontra-se entre parênteses. Letras minúsculas a, b, c,

d são analisadas na vertical e letras maiúsculas A, B, C são analisados na horizontal.

Os resultados obtidos para as análises de Contagem de Bolores e Leveduras indicaram que não há diferença estatística significativa entre o controle e os tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano para o período de 10 e 49 dias de armazenamento.

Para o período de armazenamento de 28 dias o p encontrado é 0,009361, e a média do controle é menor que a média dos tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano. Desta forma, não existe diferença significativa entre os tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano ao nível de significância 5 %.

Comparando-se a eficiência do aditivo antimicrobiano no decorrer do tempo das análises é possível observar que de 10 a 28 dias houve diferença significativa para o controle e os tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano; de 28 a 49 dias houve diferença significativa para o controle e não houve diferença para os tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano;

As contagens de Bolores e Leveduras iniciaram (tempo 10) com $\log 10^2$ e finalizaram com $\log 10^5$, com contagens iguais para o controle e os tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano.

A Tabela 20 ilustra os resultados de bactérias lácticas durante o período de armazenamento (49 dias) para os diferentes tratamentos.

Tabela 20 Resultados da Contagem Média de Bactérias Lácticas (UFC/g) Durante o Período de Armazenamento (49 dias) para Pizza Resfriada.

Tratamento	Tempo (dias)		
	10	28	49
Controle	$6,1 \times 10^{5 \text{ a,A}}$	$7,3 \times 10^{8 \text{ a,1,B}}$	$8,1 \times 10^{8 \text{ a,B}}$
	$(\pm 3 \times 10^4)$	$(\pm 3 \times 10^7)$	$(\pm 3 \times 10^7)$
3% aditivo	$6,1 \times 10^{5 \text{ a,A}}$	$1,8 \times 10^{8 \text{ b,B}}$	$9,3 \times 10^{8 \text{ a,C}}$
	$(\pm 3 \times 10^4)$	$(\pm 2 \times 10^7)$	$(\pm 3 \times 10^7)$
5% aditivo	$6,1 \times 10^{5 \text{ a,A}}$	$2,8 \times 10^{8 \text{ b,B}}$	$9,3 \times 10^{8 \text{ a,C}}$
	$(\pm 3 \times 10^4)$	$(\pm 3 \times 10^7)$	$(\pm 0,0)$
7% aditivo	$6,1 \times 10^{5 \text{ a,A}}$	$1,6 \times 10^{8 \text{ b,A}}$	$8,7 \times 10^{7 \text{ b,B}}$
	$(\pm 3 \times 10^4)$	$(\pm 1 \times 10^7)$	$(\pm 1 \times 10^7)$

Fonte: Autor (2014).

Letras diferentes apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey. O desvio padrão encontra-se entre parênteses. Letras minúsculas a, b, c, d são analisadas na vertical e letras maiúsculas A, B, C são analisados na horizontal.

Os resultados obtidos para as análises de Contagem de Bactérias Láticas indicaram que não há diferença estatística significativa entre o controle e os tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano para o período de 10 dias de armazenamento.

Para os períodos de armazenamento de 28 e 49 dias o p encontrado é 0,000212 e 0,000025, respectivamente. Ou seja, com 95 % de confiança pode-se afirmar que o crescimento de bactérias lácticas é influenciado pelo tratamento da embalagem e sua quantidade.

Com 28 dias de armazenamento a média do controle é maior do que a média dos tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano. Desta forma, não existe diferença significativa entre os tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano ao nível de significância 5 %.

Com 49 dias de armazenamento a média do controle é menor que a média dos tratamentos com 3 e 5 % de aditivo antimicrobiano e maior do que a média do tratamento com 7 % de aditivo antimicrobiano. Desta forma, não existe diferença significativa entre os tratamentos com 3 e 5 % de aditivo antimicrobiano e a amostra controle ao nível de significância 5 %.

Comparando-se a eficiência do aditivo antimicrobiano no decorrer do tempo das análises é possível observar que de 10 a 28 dias houve diferença significativa para o controle e os tratamentos com 3 e 5 % de aditivo antimicrobiano; houve diferença significativa para o tratamento com 7 % de aditivo antimicrobiano; de 28 a 49 dias não houve diferença significativa para o controle e houve diferença para os tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano;

As contagens de Bactérias Láticas iniciaram (tempo 10) com $\log 10^1$ e finalizaram com $\log 10^2$ e 10^3 , com contagens inferiores para o controle e o tratamento com 7 % de aditivo antimicrobiano.

A Tabela 21 ilustra os resultados médios de pH durante o período de armazenamento (49 dias) para os diferentes tratamentos.

Tabela 21 Resultados Médios de pH Durante o Período de Armazenamento (49 dias) para Pizza Resfriada.

Tratamento	Tempo (dias)		
	10	28	49
Controle	5,53±0,02 ^{a,A}	5,31±0,02 ^{a,A}	5,23±0,06 ^{a,A}
3% aditivo	5,53±0,02 ^{a,A}	5,28±0,01 ^{a,A}	5,45±0,03 ^{a,A}
5% aditivo	5,53±0,02 ^{a,A}	5,34±0,03 ^{a,A}	5,19±0,00 ^{a,A}
7% aditivo	5,53±0,02 ^{a,A}	5,49±0,02 ^{a,A}	5,08±0,02 ^{a,A}

Fonte: Autor (2014).

O desvio padrão encontra-se após o sinal de \pm . Letras minúsculas a, b, c, d são analisadas na vertical e letras maiúsculas A, B são analisados na horizontal.

Para as análises de pH não há diferença estatística significativa entre todos os tratamentos (com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano) e na amostra controle, ou seja, a adição do antimicrobiano nas embalagens não influenciou no pH das amostras.

Também não há diferença estatística para o controle e todos os tratamentos no decorrer do tempo das análises.

A Tabela 22 ilustra os resultados de acidez durante o período de armazenamento (49 dias) para os diferentes tratamentos.

Tabela 22 Resultados Médios de Acidez Durante o período de Armazenamento (49 dias) para Pizza Resfriada.

Tratamento	Tempo (dias)		
	10	28	49
Controle	2,93±0,01 ^{a,A}	3,86±0,02 ^{a,B}	3,07±0,01 ^{a,C}
3% aditivo	2,93±0,01 ^{a,A}	3,62±0,01 ^{b,B}	2,35±0,02 ^{b,C}
5% aditivo	2,93±0,01 ^{a,A}	3,90±0,00 ^{a,B}	3,37±0,01 ^{c,C}
7% aditivo	2,93±0,01 ^{a,A}	2,77±0,01 ^{c,B}	3,18±0,01 ^{d,C}

Fonte: Autor (2014).

Letras diferentes apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey. O desvio padrão encontra-se entre parênteses. Letras minúsculas a, b, c, d são analisadas na vertical e letras maiúsculas A, B, C são analisados na horizontal.

Os resultados obtidos para as análises de acidez indicaram que não há diferença estatística significativa entre o controle e os

tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano para o período de 10 dias de armazenamento.

Para os períodos de armazenamento de 28 e 49 dias o p encontrado é 0,000002 e 0,000002, respectivamente. Ou seja, com 95 % de confiança pode-se afirmar que a acidez é influenciada pelo tratamento da embalagem e sua quantidade.

Com 28 dias de armazenamento a média do controle é maior do que a média dos tratamentos com 3 e 7 % de aditivo antimicrobiano e menor que a média do tratamento com 5 % de aditivo antimicrobiano ao nível de significância 5 %. Desta forma, não existe diferença significativa entre o tratamento com 5% de aditivo antimicrobiano e o controle ao nível de significância 5 %.

Com 49 dias de armazenamento a média do controle é maior do que a média dos tratamentos com 3 e 7 % de aditivo antimicrobiano e menor que a média do tratamento com 5 % de aditivo antimicrobiano ao nível de significância 5%. Desta forma, há diferença significativa entre todos os tratamentos (com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano) e o controle ao nível de significância 5 %.

Comparando-se a eficiência do aditivo antimicrobiano no decorrer do tempo das análises é possível observar que de 10 a 28 dias, bem como de 28 a 49 dias houve diferença significativa para o controle e os tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano, porém não houve recusa na análise sensorial, conforme ilustra a Tabela 23.

A Tabela 23 ilustra os resultados das avaliações sensoriais para os seguintes atributos: aparência antes do preparo, aparência após o preparo e odor e textura, nos tempos de estocagem de: 7, 14, 28, 35, 42, 49 e 58 dias.

As pizzas foram avaliadas visualmente e classificadas de acordo com a escala ilustrada anteriormente, na Figura 32.

Tabela 23 Resultados da Avaliação Sensorial da Pizza Congelada.

Atributos	Padrão						3%							
	Dias de estocagem						Dias de estocagem							
	7	14	28	35	42	49	58	7	14	28	35	42	49	58
Aparência antes do preparo	0	3	2	4	6	6	8	0	3	3	4	4	0	8
Presença de bolor	0	0	0	0	6	6	8	0	0	0	0	4	6	8
Perda de cor da calabresa	0	0	0	0	4	5	6	0	0	0	0	4	5	6
Protetlise do queijo	2	2	2	4	4	4	5	2	3	3	4	4	4	5
Aparência após preparo	0	3	4	4	NA	NA	NA	0	3	4	4	NA	NA	NA
Aparência de queijo plástico	0	3	4	4	NA	NA	NA	0	3	4	4	NA	NA	NA
Queijo mole	0	3	3	4	NA	NA	NA	0	3	4	4	NA	NA	NA
Odor	2	2	2	2	NA	NA	NA	2	0	2	2	NA	NA	NA
Odor velho na calabresa	2	2	2	2	NA	NA	NA	2	0	2	2	NA	NA	NA
Sabor	0	2	2	2	NA	NA	NA	0	2	2	2	NA	NA	NA
Ácido	0	2	2	2	NA	NA	NA	0	2	2	2	NA	NA	NA
Textura	0	4	4	3	NA	NA	NA	0	4	4	3	NA	NA	NA
Perda de crocância da massa	0	4	4	3	NA	NA	NA	0	4	4	3	NA	NA	NA
Massa úmida	0	2	2	3	NA	NA	NA	0	2	2	3	NA	NA	NA
Atributos	5%						7%							
	Dias de estocagem						Dias de estocagem							
	7	14	28	35	42	49	58	7	14	28	35	42	49	58
Aparência antes do preparo	5	3	3	4	4	5	8	5	2	2	4	4	0	7
Presença de bolor no queijo	0	0	0	0	4	4	8	0	0	0	0	4	4	7
Perda de cor da calabresa	0	0	0	0	4	5	6	0	0	0	0	4	5	6
Queijo úmido (onde tem cebola)	2	3	3	4	NA	NA	NA	0	2	2	4	4	4	5
Aparência após preparo	0	3	4	4	4	4	5	0	3	4	4	NA	NA	NA
Queijo mole	0	3	3	4	NA	NA	NA	0	3	4	4	NA	NA	NA
Aparência plástica do queijo	0	3	4	4	4	4	5	0	3	4	4	NA	NA	NA
Odor	2	0	2	2	NA	NA	NA	2	0	0	2	NA	NA	NA
Perda de frescor calabresa	2	0	2	2	NA	NA	NA	2	0	0	2	NA	NA	NA
Sabor	0	2	2	2	NA	NA	NA	0	2	2	2	NA	NA	NA
Ácido	0	2	2	2	NA	NA	NA	0	2	2	2	NA	NA	NA
Textura	0	4	4	3	NA	NA	NA	0	4	4	3	NA	NA	NA
Perda de crocância	0	4	4	3	NA	NA	NA	0	4	4	3	NA	NA	NA
Massa úmida	0	2	2	3	NA	NA	NA	0	0	0	3	NA	NA	NA

Fonte: Autor (2014).

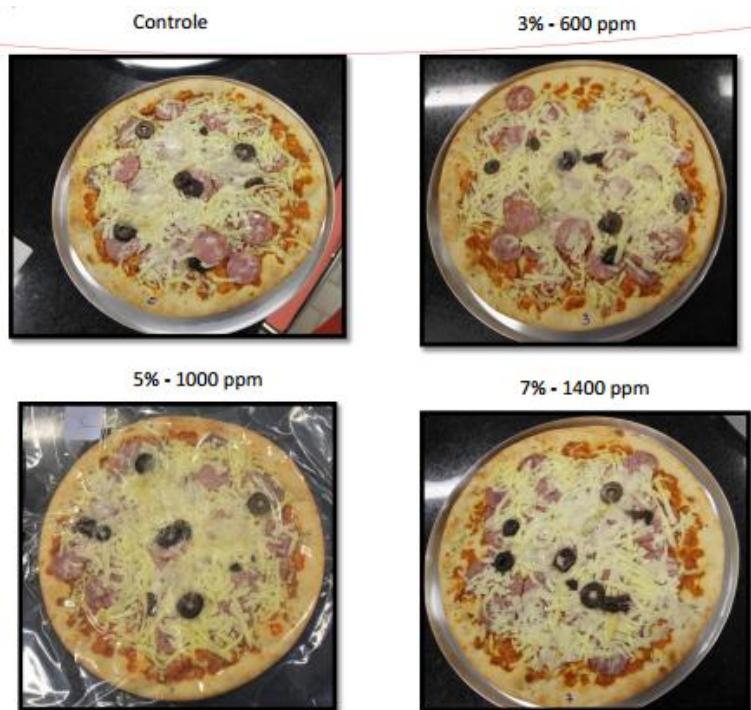
Todas as amostras apresentaram recusa a partir do 14º dia de estocagem devido perda de crocância da massa. Posteriormente com 28 dias, o produto foi recusado devido a aparência plástica do queijo (após preparo).

Observou-se bolor no produto a partir de 42 dias na temperatura resfriada, para todas as amostras.

Embora os tratamentos não tenham retardado ou impedido o surgimento dos bolores e leveduras, visualmente o número de colônias para o tratamento com 7 % de aditivo antimicrobiano foi menor;

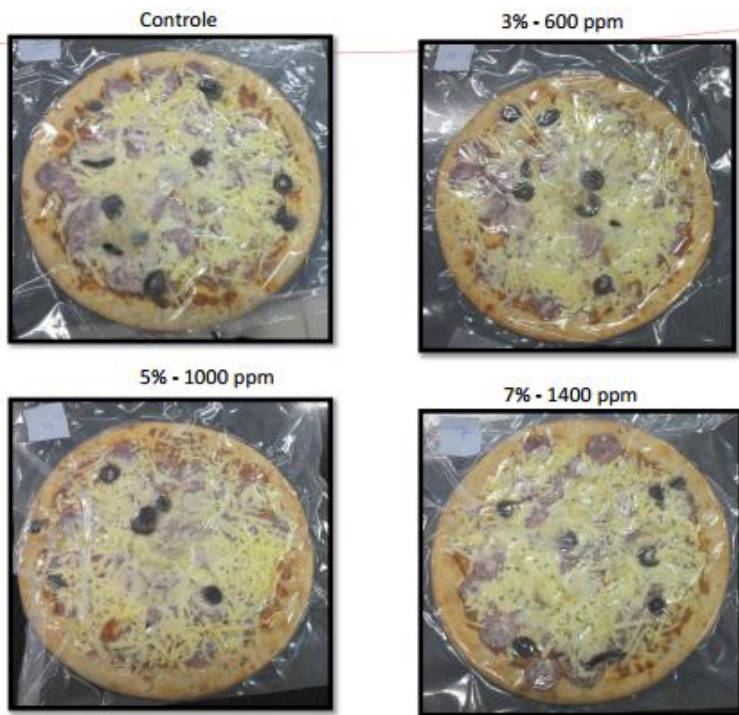
A embalagem com antimicrobiano não retardou o surgimento de bolores e leveduras no produto, aparecendo ao 42º dia no controle e nos tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano.

Figura 33 Amostras com 36 Dias de Produção e 26 Dias de Estocagem a 6 °C.



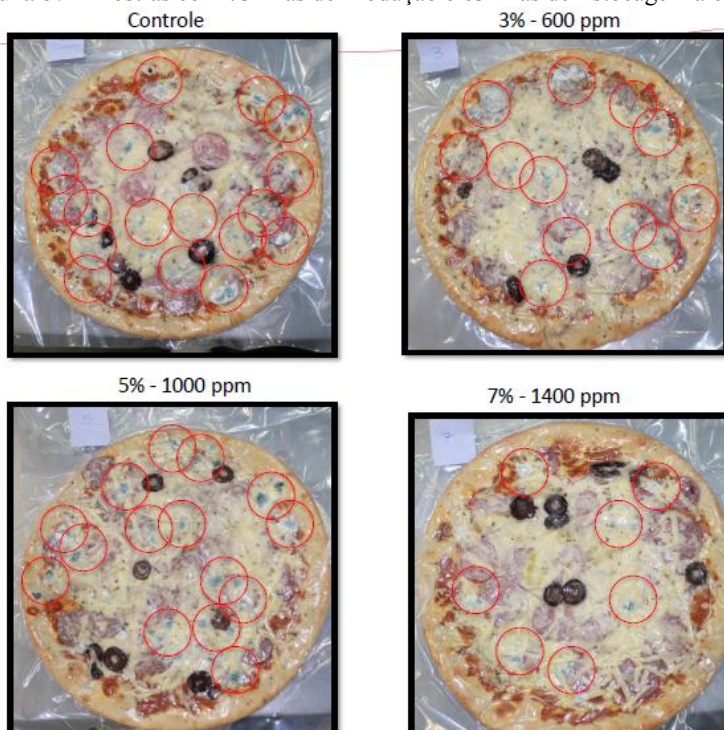
Fonte: Autor (2014).

Figura 34 Amostras com 43 Dias de Produção e 33 Dias de Estocagem a 6°C.



Fonte: Autor (2014).

Na etapa com 63 dias de estocagem a 6 °C é possível perceber que o tratamento com 7 % de aditivo antimicrobiano apresentou colônias menores de bolores e em menor quantidade que os demais tratamentos.

Figura 35 Amostras com 73 Dias de Produção e 63 Dias de Estocagem a 6 °C.

Fonte: Autor (2014).

3.7 CONCLUSÃO

Os testes realizados com base na Norma Japonesa JIS Z 2801:2000 constataram que o antimicrobiano teve eficiência na redução da contagem de colônias após 24 horas de incubação para a bactéria Gram-negativa *Escherichia coli*. Para a bactéria Gram-positiva *Staphylococcus aureus* não houve redução na contagem das colônias após 24 horas de incubação.

Para o peito de frango resfriado houve aumento das contagens microbiológicas durante todo o tempo de armazenamento, tanto para o controle quanto para os tratamentos com 3, 5 e 7 % de aditivo antimicrobiano. Com 10 dias de armazenamento o odor foi alterado para o controle e todos os tratamentos e a vida de prateleira foi encerrada.

Para a pizza a presença de bolores surgiu a partir de 42 dias na temperatura resfriada, para todas as amostras.

Embora os tratamentos não tenham retardado ou impedido o surgimento dos bolores e leveduras, visualmente o número de colônias para o tratamento com 7 % de aditivo antimicrobiano foi menor.

Em termos de proteção ao produto e ao consumidor, o que importa é a presença ou ausência do bolor, e não a quantidade ou tamanho da colônia. Portanto, para esta amostragem, o produto seria rejeitado ao mesmo tempo, com ou sem tratamento na embalagem.

A conclusão final é de que o composto antimicrobiano utilizado, embora tenha sido efetivo nos testes de avaliação antimicrobiana conforme Norma JIS Z 2801:2000 não foi efetivo para proteção microbiana quando avaliado nas pizzas e peito de frango resfriados.

Os resultados microbiológicos, físico-químicos e sensoriais dos produtos resfriados não puderam ser comparados com outros autores porque não há publicações com essa aplicação.

De acordo com Matsumura (2003) o aspecto positivo da atividade antimicrobiana da prata em um alimento de verdade poderia ser impedido pela alta concentração de proteína e sal. Isto porque os íons prata se ligariam aos aminoácidos, cloretos, fosfatos e sulfuretos e, então, perderiam a eficácia antimicrobiana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução – RDC Nº 12 de 02 de janeiro de 2001. **Regulamento Técnico para Padrões Microbiológicos para Alimentos**. Brasília-DF.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists; **Official Methods of Analysis of AOAC International**, 18th Ed. 2 v. Gaithersburg, MD, 2006.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa n. 62 de 26 de agosto de 2003**. Oficializa os Métodos Analíticos Oficiais para Análises Microbiológicas para Controle de Produtos de Origem Animal e Água. Publicado no Diário Oficial da União de 18/09/2003, Seção 1, Página 14.

GIBELLI, I. C. **Ação Antibacteriana de Nanopartículas de Prata em Poli (ácido láctico) – PLA e a avaliação da Biodegradação**. 2009. 62f.

Dissertação (Mestrado) – Curso de Biotecnologia. Universidade Federal do São Carlos. São Carlos, SP, 2009.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**. 4ª Edição. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz. 2005. 1018p. JIS Z 2801:2000. Antimicrobial products - test for antimicrobial activity and efficacy. Japanese Standards Association, Tokyo, Japan, 2000.

MATSUMURA, Y.; YOSHIKATA, K.; KUNISAKI, S.; TSUCHIDO, T. Mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 69, p. 4278–4281, 2003.

PUTI, F. C.; BECARO, A. A.; CORRÊA, D.S; FERREIRA, M.D. Caracterização Físico-Química e Microbiológica de Filmes de PEBD com Nanopartículas para Aplicação como Embalagens para Alimentos. **Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária**, São Carlos, 18 a 20 de novembro de 2014.

**ANEXO A – LAUDOS TÉCNICOS DAS RESINAS E
ADITIVOS UTILIZADOS PARA EXTRUSÃO DAS AMOSTRAS.**

Resina DOWLEX™ TG 2085B Ofrece Mejor Estética.

Convertidores y usuarios finales que buscan opciones para que sus películas y empaques se destaquen en un mercado colmado de ofertas, conozcan la resina de Polietileno Lineal de Baja Densidad (PELBD) DOWLEX™ de Dow. Esta resina demuestra el continuo compromiso de Dow con la innovación y ofrece a los clientes nuevas formas de diferenciar sus productos en el mercado. Presenta una blancura optimizada que ofrece una apariencia brillante y atractiva, ideal para empaques para venta al público.

Resina diferenciada de PELBD producida mediante el proceso de solución de Dow, el DOWLEX™ TG 2085B es una resina con

propiedades mejoradas, específicamente concebidas para optimizar la blancura y la estabilidad térmica, además de proporcionar mejor resistencia al enrojecimiento fénolico (pinking) y al amarillamiento térmico. Tanto las películas transparentes como las pigmentadas producidas a partir de esta resina, originarán productos que se destacarán de los de la competencia, siendo percibidos por los consumidores como más limpios, más blancos y más brillantes. DOWLEX™ TG 2085B (0,921, 0,95 MI con 1.000 ppm de desluzante y 2.500 ppm de antibloqueo) es una resina innovadora de la familia de resinas DOWLEX. La Tabla 1 muestra las propiedades físicas



de esta resina, que incluye un extraordinario balance de dardo/perforación/rasgado. DOWLEX™ TG 2085B es un PELBD de octeno producido mediante el proceso de solución patentado por Dow. Proporciona un excelente balance de propiedades mecánicas y ópticas que permite a los fabricantes hacer películas más finas y resistentes y, al mismo tiempo, atractivas a los ojos del consumidor por su gran blancura.

Tabla 1: DOWLEX™ TG 2085B Propiedades Físicas¹

	Valor	Unidad	Método
Resina			
Gravedad específica			
Índice de flujo (MFR) (190°C, 2,16 kg)			
	Valor Nominal	Unidad	Método
Películas			
Espesor	1,48	mil	
Resistencia a la perforación	109	lb/in ²	
Módulo secante al 2% DM	24700	psi	ASTM D882
Módulo secante al 2% DT	30500	psi	ASTM D882
Resistencia a la tensión al cedido DM	1450	psi	ASTM D882
Resistencia a la tensión al cedido DT	1450	psi	ASTM D882
Resistencia a la tensión a la ruptura DM	5070	psi	ASTM D882
Resistencia a la tensión a la ruptura DT	4640	psi	ASTM D882
Elongación en la ruptura DM	830	%	ASTM D882
Elongación en la ruptura DT	990	%	ASTM D882
Resistencia al impacto al dardo	360	g	ASTM D1709A
Resistencia al rasgado Elmendorf DM	700	g	ASTM D1922
Resistencia al rasgado Elmendorf DT	820	g	ASTM D1922
Óptica			
Brillo (45°, 1,48 mil)	57		ASTM D2457
Nubosidad (Haze) (1,48 mil)	12	%	ASTM D1003
Índice de Amarillamiento (1,48 mil)	-15		ASTM D1525
Índice de Blancura (1,48 mil)	89		ASTM D1925

¹Propiedades físicas, no deben ser interpretadas como especificaciones. Pruebas basadas en estándares Dow y ASTM. Protocolos y resultados completos disponibles en www.resinas.com

Más Limpio, Más Transparente, Más Brillante, Más Blanco



Foto A: PELBD Transparente Tradicional vs. DOWLEX™ TG 2085B Transparente. Se PELBD tradicional (opaco) comparado con DOWLEX™ TG 2085B (brillante). Note la apariencia más limpia y transparente de la resina DOWLEX™ TG 2085B.



Foto B: PELBD Blanca Tradicional Versus TG 2085B Blanca. El PELBD pigmentado (blanco, a izquierda) se ve más opaco que el blanco brillante de la resina pigmentada. DOWLEX™ TG 2085B (derecha).

La mayoría de los polímeros poseen una tonalidad amarillenta que tiende a aumentar con el tiempo. Para la mayoría de los consumidores, amarillento es sinónimo de sucio, viejo e indeseable.

DOWLEX™ TG 2085B ha sido especialmente formulado para producir películas transparentes con matiz azulado (y en consecuencia, percibidas como más limpias y brillantes), haciendo que sus películas se destaquen de las otras en los estantes de los supermercados y almacenes. Ello también ayuda a enmascarar el envejecimiento natural, manteniendo la apariencia de sus

películas más limpias y nuevas. Las Figuras 1 y 2 muestran en forma gráfica la diferencia entre la resina TG y las películas transparentes tradicionales basadas en PELBD convencionales. La Foto A ofrece más evidencia.

Asimismo, en el caso de películas pigmentadas, la resina TG ha sido diseñada para proporcionar más blancura y brillo. Por ejemplo, DOWLEX™ TG 2085B demostró un índice de blancura 4% superior a otros grados de PELBD de la competencia en películas pigmentadas (Figura 3). Esta ventaja en blancura hace que impresiones y gráficos resalten mucho más. De hecho, en una

encuesta a ciegas, 23 de los 24 panelistas con calificación sensorial indicaron que el DOWLEX™ TG 2085B pigmentado era más blanco que el PELBD pigmentado de la competencia (a igual carga de TiO_2).

La Foto B muestra claramente la diferencia en el brillo. Esta superioridad en la blancura también le permite reducir la cantidad de TiO_2 necesaria para alcanzar el nivel de blancura deseada, dependiendo de su aplicación.

RESINA DOWLEX™ TG 2085B

Figura 1: Comparación del Índice de Amarellamiento en Películas Transparentes¹



Figura 2: Comparación del Índice de Blancura en Películas Transparentes¹

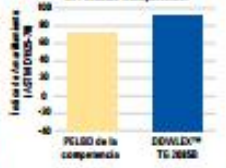
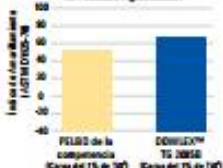


Figura 3: Comparación del Índice de Blancura en Películas Pigmentadas¹



¹ Todas las pruebas fueron realizadas por Ene según el protocolo ASTM D155-76. Resultados con plenas disponibilidades a pedido. ² Estable de Ene, Laboratorio de Servicio Técnico y Desarrollo, Houston, Texas. ³ Prueba de Ene. Pruebas completas y resultados disponibles al ser requeridas.

Mayor Resistencia al Enrojecimiento/Amarillamiento

El enrojecimiento (pinking) es un problema común en los polímeros. Algunas películas de PELBD adoptan una tonalidad rosada cuando expuestas a óxidos de nitrógeno (NOx). Estos son subproductos de la combustión, encontrados en el smog y a veces en depósitos cerrados donde carretillas elevadoras emiten gases del combustible. En ambientes cerrados o abiertos, los NOx pueden

tener interacciones negativas con algunos aditivos del polímero. Comparado con similares PELBD, el DOWLEX™ TG 2085B demuestra ser más estable en condiciones de almacenamiento, resistiendo ese amarillamiento y enrojecimiento. La Foto C compara el enrojecimiento y amarillamiento de un producto competitivo del mercado con una película DOWLEX™ TG 2085B, luego de ser expuesta a un ambiente

simulado conteniendo NOx (simulación de la condición de la película luego de estar expuesta por un tiempo prolongado a gases de escape de motor)¹.

Pida una Muestra para Evaluación

Si usted ha estado buscando mejorar el desempeño o apariencia de sus películas, la resina DOWLEX™ TG 2085B debería figurar en su lista de opciones. En pequeñas cantidades o a granel, este nuevo producto tiene

disponibilidad inmediata. Llame a su representante de ventas para encomendar una muestra para evaluación y recibir información técnica adicional.

La Primera de la Nueva Generación de Resinas

DOWLEX™ TG 2085B es la primera de la serie de nuevos productos de la familia DOWLEX. Investigadores de Dow están trabajando en catálisis, proceso y productos de vanguardia que llevarán al nuevo proceso de solución patentado por Dow para la fabricación de PELBD a un nuevo nivel de desempeño. Dow está desarrollando la nueva generación en tecnología de catalizadores Ziegler-Natta, que mantendrá o aumentará la excelente procesabilidad de las resinas DOWLEX, al tiempo que mejorará significativamente las propiedades físicas y de

transparencia de las películas. Dow sabe y entiende los desafíos que ustedes enfrentan: cómo hacer que sus productos se destaquen, cómo reducir el espesor de sus películas, cómo aumentar el rendimiento de su maquinaria. Los invitamos a compartir con nosotros sus necesidades y desarrollar juntos una solución.



Foto C: Muestras antes y luego, antes y después de envejecimiento de PELBD y TG 2085B. Fotografiadas antes y después de pruebas de envejecimiento simulado; películas fabricadas con resinas DOWLEX™ TG 2085B (derecha) muestran una degradación considerablemente menor de la pigmentación (enrojecimiento) que las películas tradicionales basadas en PELBD (izquierda).

Technical Information



AMPLIFY™ TY 1053H Functional Polymer

Overview AMPLIFY™ TY 1053H Functional Polymer is a maleic anhydride grafted (MAH) polymer concentrate designed as a blend component for unmodified polyethylene. In tie layers for flexible packaging, AMPLIFY TY 1053H Functional Polymer promotes adhesion of polyethylene to barrier polymers such as polyamides and ethylene vinyl alcohol (EVOH). The functionality of this polymer also promotes adhesion between metal, polyolefins, cellulose, polyester, polycarbonate, glass, and foil.

Typical blending levels in polyethylene let-down resin are 12-20% for EVOH and 6-12% for nylon.

Main Characteristics:

- Maleic anhydride modified HDPE
- Adhesive concentrate for use in blown, cast, and coating applications
- Tie layer for food packaging and pipe coating
- Adhesive layer in multi-layer flexible film applications
- Polymer compatibilizer

Complies with:

- U.S. FDA 21 CFR 177.1520(c)(6)
- EU, No 10/2011

Consult the regulations for complete details.

Additive	• Antiblock: No			• Slip: No			• Processing Aid: No		
	Physical	Nominal Value (English)		Nominal Value (SI)		Test Method			
Density		0.958 g/cm ³		0.958 g/cm ³		ASTM D792			
Melt Index (190°C/2.16 kg)		2.0 g/10 min		2.0 g/10 min		ASTM D1238 ISO 1133			
MAH Graft Level		Very High		Very High		Dow Method ¹			
Mechanical		Nominal Value (English)		Nominal Value (SI)		Test Method			
Tensile Strength (Break)		2300 psi		15.9 MPa		ISO 527-2/51 ASTM D638 ²			
Tensile Elongation (Break)		300 %		300 %		ISO 527-2/51 ASTM D638 ²			
Flexural Modulus - 2% Secant		134000 psi		924 MPa		ASTM D790A ISO 178			
Hardness		Nominal Value (English)		Nominal Value (SI)		Test Method			
Durometer Hardness						ASTM D2240			
Shore A		98		98		ISO 868			
Shore D		67		67					
Thermal		Nominal Value (English)		Nominal Value (SI)		Test Method			
Vicat Softening Temperature		264 °F		129 °C		ASTM D1525 ISO 306			
Melting Temperature (DSC)		266 °F		130 °C		Dow Method			

Additional Information

Molded in accordance with ASTM D4976.

Notes

These are typical properties only and are not to be construed as specifications. Users should confirm results by their own tests.

¹ Low: <0.25 wt%, Medium 0.25-0.5, High >0.5 wt%, Very High >1.0 wt%.

² 2.0 in/min (51 mm/min)

Product Stewardship

The Dow Chemical Company and its subsidiaries ("Dow") has a fundamental concern for all who make, distribute, and use its products, and for the environment in which we live. This concern is the basis for our Product Stewardship philosophy by which we assess the safety, health, and environmental information on our products and then take appropriate steps to protect employee and public health and our environment. The success of our Product Stewardship program rests with each and every individual involved with Dow product – from the initial concept and research, to manufacture, use, sale, disposal, and recycle of each product.

Customer Notice

Dow strongly encourages its customers to review both their manufacturing processes and their applications of Dow products from the standpoint of human health and environmental quality to ensure that Dow products are not used in ways for which they are not intended or tested. Dow personnel are available to answer your questions and to provide reasonable technical support. Dow product literature, including safety data sheets, should be consulted prior to use of Dow products. Current safety data sheets are available from Dow.

Medical Applications Policy

NOTICE REGARDING MEDICAL APPLICATION RESTRICTIONS: Dow will not knowingly sell or sample any product or service ("Product") into any commercial or developmental application that is intended for:

- long-term or permanent contact with internal bodily fluids or tissues. "Long-term" is contact which exceeds 72 continuous hours;
- use in cardiac prosthetic devices regardless of the length of time involved ("cardiac prosthetic devices" include, but are not limited to, pacemaker leads and devices, artificial hearts, heart valves, intra-aortic balloons and control systems, and ventricular bypass-assisted devices);
- use as a critical component in medical devices that support or sustain human life; or
- use specifically by pregnant women or in applications designed specifically to promote or interfere with human reproduction.

Dow requests that customers considering use of Dow products in medical applications notify Dow so that appropriate assessments may be conducted. Dow does not endorse or claim suitability of its products for specific medical applications. It is the responsibility of the medical device or pharmaceutical manufacturer to determine that the Dow product is safe, lawful, and technically suitable for the intended use. **DOW MAKES NO WARRANTIES, EXPRESS OR IMPLIED, CONCERNING THE SUITABILITY OF ANY DOW PRODUCT FOR USE IN MEDICAL APPLICATIONS.**

Disclaimer

NOTICE: No freedom from infringement of any patent owned by Dow or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, the Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for the Customer's use and for ensuring that the Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. Dow assumes no obligation or liability for the information in this document. **NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.**

NOTICE: If products are described as "experimental" or "developmental": (1) product specifications may not be fully determined; (2) analysis of hazards and caution in handling and use are required; (3) there is greater potential for Dow to change specifications and/or discontinue production; and (4) although Dow may from time to time provide samples of such products, Dow is not obligated to supply or otherwise commercialize such products for any use or application whatsoever.

Additional Information

North America		Europe/Middle East	+800-3694-8367
U.S. & Canada:	1-800-441-4369		+31-11567-2626
	1-866-832-1426	Italy:	+800-783-825
Mexico:	+1-800-441-4369		
Latin America		South Africa	+800-99-5078
Argentina:	+54-11-4319-0100		
Brazil:	+55-11-5188-0000		
Colombia:	+57-1-219-8000	Asia Pacific	+800-7776-7776
Mexico:	+52-55-5201-4700		+603-7965-5392

www.dowplastica.com

This document is intended for use within Asia Pacific, Europe, Latin America, North America

Published: 2010-02-02

© 2014 The Dow Chemical Company



Polietileno de Baixa Densidade EB853/72
Descrição:

O EB853/72 é uma resina produzida sob alta pressão, em reator tubular. Apresenta como características de destaque: boa processabilidade e excelentes propriedades óticas nos filmes obtidos.

Aditivação:

- Deslizante
- Antibloqueio

Aplicações:

Empacotamento automático (produtos diversos); filmes de alta transparência.

Processo:

Extrusão de Filmes Tubulares

Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidéz (190°/2,16kg)	D 1238	g/10min.	2,7
Densidade	D 1505	g/cm ³	0,923

Propriedades Típicas:

Propriedades de Referência do Filme Soprado^a

	Método ASTM	Unidades	Valores
Tensão de Ruptura (DM/DT)	D 882	MPa	30/20
Alongamento de Ruptura (DM/DT)	D 882	%	270/1040
Resistência ao Impacto de Dardo	D 1709	g/F50	70
Resistência ao Rasgo Elmendorf (DM/DT)	D 1922	gF	ND ^b /100
Opacidade	D 1003	%	5
Brilho - Ângulo 60°	D 2457	%	112

(a) Filme de 38 µm de espessura, obtido em extrusora de 75 mm, com razão de sopro de 2:1, abertura da matriz 1,0 mm (DM = Direção de Extrusão e DT = Direção Transversal à Extrusão);

(b) Não Determinado

Condições de Processamento Recomendadas:

Extrusão de Filmes Tubulares

Rosca (relação L/D): 16 a 30:1

Jogo de Telas Filtro (Mesh): 60/80/60 (extrusoras horizontais) e 40/60/40 (extrusoras verticais)

Perfil de Temperatura: 1ª zona - 110°C, canhão até o adaptador - 150°C, Matriz - 160°C

Razão de Sopro: de 2 a 3:1

Altura da Linha de Neve: no máximo equivalente ao diâmetro do balão

Observações Finais:

1. Esta resina atende à regulamentação FDA (Food and Drug Administration) para polímeros olefinicos do CFR 21 seção 177.1520, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
2. As informações aqui contidas são dados de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
3. Em algumas aplicações, a Braskem tem desenvolvido resinas tailor-made para alcançar características específicas.
4. Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
5. Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FISPQ - Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 00000-88-4.
6. Os valores constantes neste documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
7. A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagem, peça ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.
8. As informações aqui contidas cancelam as anteriormente emitidas para este produto.
9. Esta resina não contém a substância Bifenol A (BPA, CAS#80-05-7) em sua composição.

Poliétileno de Baixa Densidade PB608
Descrição:

O PB 608 é uma resina produzida sob alta pressão, em reator autoclave. Peças injetadas com esta resina apresentam elevada flexibilidade.

Aditivação:

Não contém aditivo

Aplicações:

Tampas injetadas; peças injetadas de grande área plana.

Processo:

Moldagem por Injeção

Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (190/2,16)	D 1238	g/10 min	30
Densidade	D 1505	g/cm ³	0,915

Propriedades Típicas:**Propriedades de Referência de Placa^a**

	Método ASTM	Unidades	Valores
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	8
Resistência à Tração na Ruptura	D 638	MPa	8
Alongamento na Ruptura	D 638	%	390
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	450
Dureza Shore A/D	D 2240	-	92/39
Resistência a Quebra sob Tensão Ambiental ^b	D 1693	h/F50	15
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	79

(a) Placa moldada por compressão pelo Método ASTM D 4703.

(b) Condições: 100% Igepal, placa de 3 mm, sem entalhe, 23°C.

Condições de Processamento Recomendadas:**Moldagem por Injeção**

-Temperatura de Trabalho.....160 a 230°C

-Temperatura do Molde.....5 a 25°C

Observações Finais:

- Esta resina atende à regulamentação FDA (Food and Drug Administration) para polímeros plásticos do CFR 21 seção 177.1530, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são aprovados por regulamentação apropriada do FDA.
- As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como garantias ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantidos do produto.
- Em algumas aplicações, a Braskem tem desenvolvido resinas tailor-made para alcançar características específicas.
- Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
- Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FDSQ – Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 89892-48-4.
- Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações após comercialização pelo da Braskem.
- A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.
- As resinas Braskem não contêm aditivos compostos por metais ou outros aditivos que tenham o objetivo de promover oxidação. Tais aditivos e a decomposição e fragmentação de resinas causada pela ação de oxidação, podem contaminar o meio ambiente, prejudicar o desempenho da embalagem e ainda aumentar a potencial de migração de componentes da embalagem para alimentos, comprometendo a aprovação da resina com relação aos requisitos da legislação 21/CFR da ANVISA. Sua utilização, em conjunto com resinas Braskem, implica pela Braskem das garantias de desempenho descritas neste documento.
- As informações aqui contidas casam-se ao melhor conhecimento científico para este produto.
- Esta resina não contém a substância listada A (IPA, CAS#80-05-7) em sua composição.



Ciba® IRGAFOS® 168


Hydrolytically Stable Phosphite Processing Stabilizer

Characterization	IRGAFOS 168 is a hydrolytically stable phosphite processing stabilizer. As a secondary antioxidant, IRGAFOS 168 reacts during processing with hydroperoxides formed by autooxidation of polymers preventing process induced degradation and extending the performance of primary antioxidants.	
Chemical name	Tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphite	
CAS number	31570-04-4	
Structure		
Molecular weight	646.9 g/mol	
Applications	The application range of IRGAFOS 168 synergistically combined with other Ciba anti-oxidants comprises polyolefins and olefin-copolymers such as polyethylene (e.g. HDPE, LDPE), polypropylene, polybutene and ethylene-vinylacetate copolymers as well as polycarbonates and polyamides. The blends can also be used in polyesters, styrene homo- and copolymers, adhesives and natural and synthetic tackifier resins, elastomers such as BR, SEBS, SBS, and other organic substrates. IRGAFOS 168 blends can be used in combination with light stabilizers of the TINUVIN and CHIMASSORB range.	
Features/benefits	IRGAFOS 168 is an organophosphite of low volatility and is particularly resistant to hydrolysis. It protects polymers which are prone to oxidation, during the processing steps (compounding/pelletizing, fabrication and recycling) from molecular weight change (e.g. chain scission/crosslinking) and prevents discoloration. IRGAFOS 168 performs best when combined with other Ciba antioxidants. Blends of IRGAFOS 168 with antioxidants of the IRGANOX range (IRGANOX B-blends) and with Hydroxylamine F5042 are particularly effective. The IRGANOX range antioxidants additionally provide storage stability and give the polymer long term protection against thermo-oxidative degradation. IRGAFOS 168 comprised in phenol free systems with other appropriate Ciba stabilizers addresses specific stabilization requirements.	
Product forms	Code: Appearance:	IRGAFOS 168 Powder: white, free-flowing powder FF(C): white free-flowing granules

Guidelines for use	Typically 500 - 2000 ppm of IRGAFOS 168 combined with appropriate levels of other additives are used for the processing stabilization of polymers. The optimum level is application specific. Extensive performance data of IRGAFOS 168 combinations in various organic polymers and applications are available upon request.	
Physical Properties	Melting Range	183 - 186°C
	Density (25 °C)	1.03 g/cm ³
	Bulk density	Powder: 480 - 570 g/l FF (C): 480 - 550 g/l
	Solubility (20 °C)	% w/w
	Acetone	1
	Chloroform	36
	Cyclohexane	16
	Ethanol	0.1
	Ethyl acetate	4
	n-Hexane	11
	Methanol	< 0.01
	Methylene chloride	36
	Toluene	30
	Water	< 0.01
Handling & Safety	In accordance with good industrial practice, handle with care and prevent contamination of the environment. Avoid dust formation and ignition sources. For more detailed information please refer to the material safety data sheet.	
Registration	IRGAFOS 168 is listed on the following inventories:	
	Australia	AICS
	Canada	DSL
	China	IECSC
	Europe	EINECS
	Japan	ENCS / ISHL
	Korea	ECL
	New Zealand	TSA
	Philippines	PICCS
	Switzerland	BLMWL
	USA	TSCA
	IRGAFOS 168 is approved in many countries for use in food contact applications.	

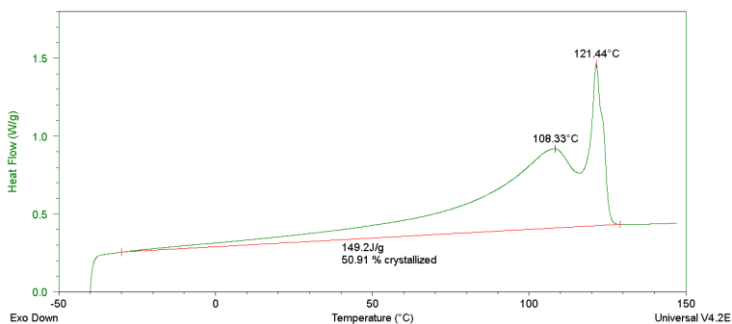
IMPORTANT: The following supersedes Buyer's documents. SELLER MAKES NO REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. No statements herein are to be construed as inducements to infringe any relevant patent. Under no circumstances shall Seller be liable for incidental, consequential or indirect damages for alleged negligence, breach of warranty, strict liability, tort or contract arising in connection with the product(s). Buyer's sole remedy and Seller's sole liability for any claim shall be Buyer's purchase price. Data and results are based on controlled or lab work and must be confirmed by Buyer by testing for the intended conditions of use. The product(s) has (have) not been tested for, and is (are) therefore not recommended for, uses for which prolonged contact with mucous membranes, abraded skin, or blood is intended; or for uses for which implantation within the human body is intended. Please note that products may differ from country to country. If you have any queries, kindly contact your local Ciba Inc. representative. Further information at website: <http://www.ciba.com>

ANEXO B – PLANILHA DE CÁLCULO DE TAMANHO AMOSTRAL.

	
Determinação do tamanho mínimo de amostra para o cálculo da <i>média</i> de uma população	
Tamanho da população infinito ou desconhecido	
Nível de confiança desejado	95,00%
Erro máximo desejado	5,00
Desvio padrão da população	1,00
Amostra	1
<i>Considere esse tamanho de amostra.</i>	
Tamanho da população conhecido?	Não
Amostra para proporção	

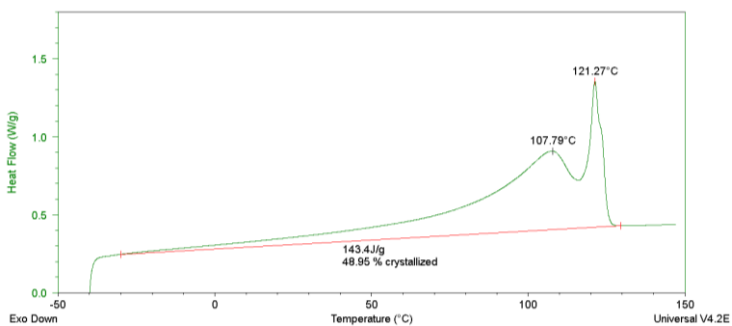
APÊNDICE A – CURVAS DE DSC OBTIDAS PARA CADA TRATAMENTO.

Figura 36 Curva de DSC do filme controle.

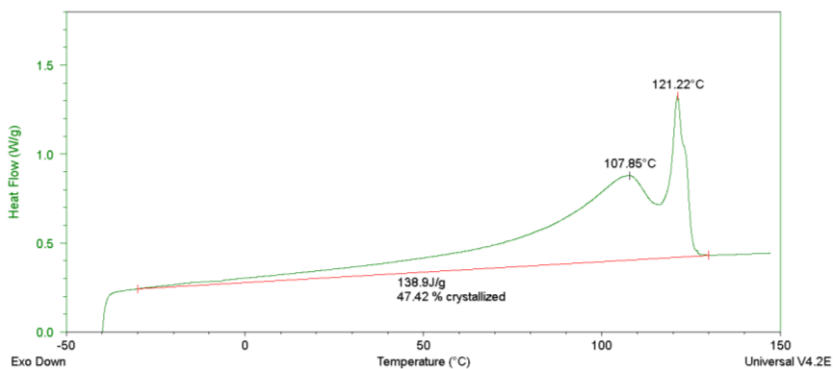


Fonte: Autor (2014).

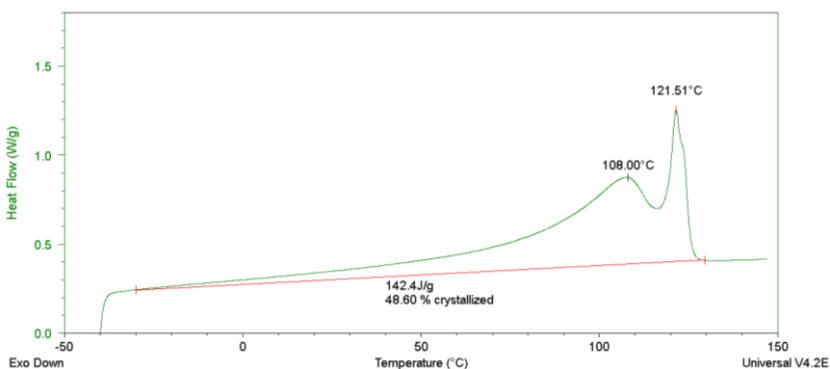
Figura 37 Curva de DSC do filme contendo 3 % de aditivo antimicrobiano.



Fonte: Autor (2014).

Figura 38 Curva de DSC do filme contendo 5 % de aditivo antimicrobiano.

Fonte: Autor (2014).

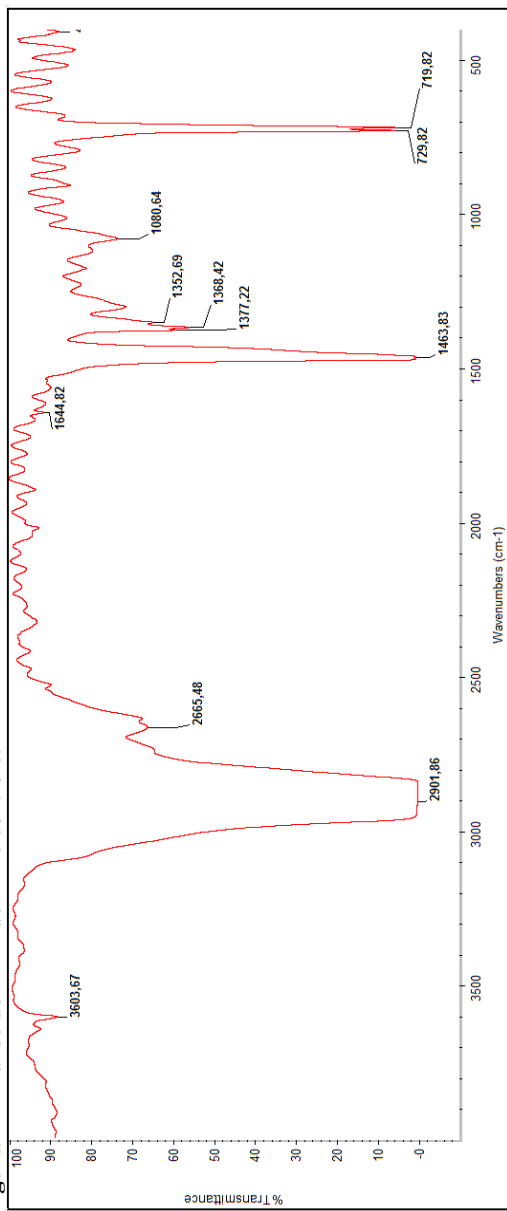
Figura 39 Curva de DSC do filme contendo 7 % de aditivo antimicrobiano.

Fonte: Autor (2014).

Todas as curvas de DSC indicam que os filmes são constituídos por uma blenda de PEBD e PELBD (rica em PELBD).

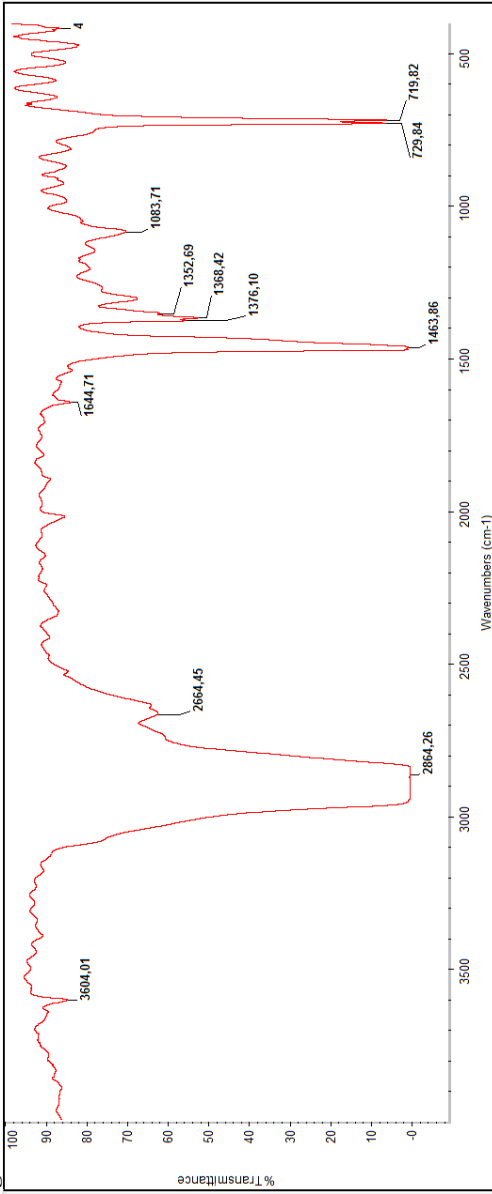
APÊNDICE B – ESPECTROS DE FTIR OBTIDOS PARA CADA TRATAMENTO.

Figura 40 Análise de FTIR do filme controle.



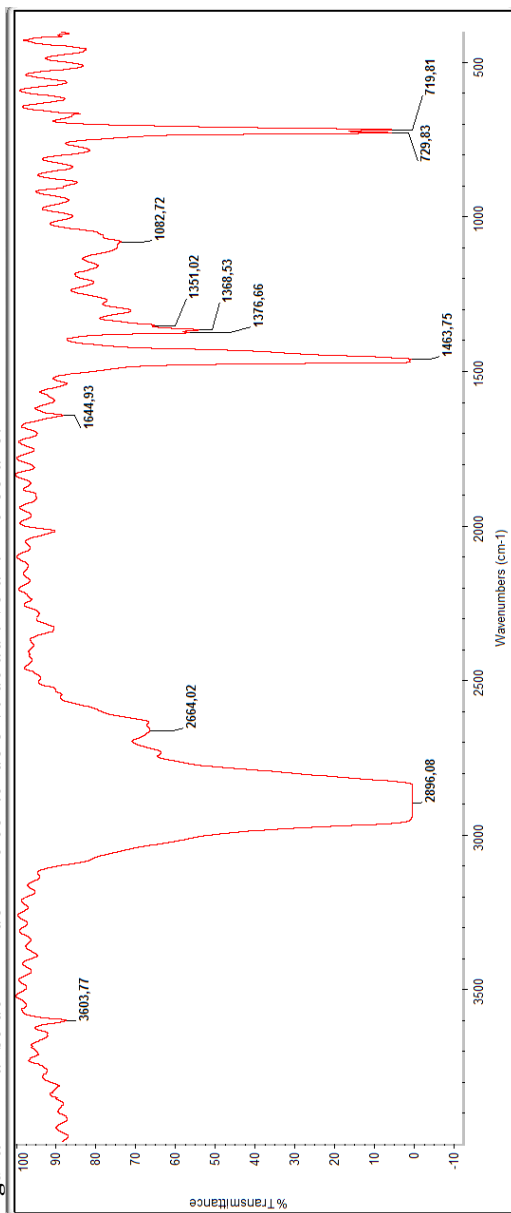
Fonte: Autor (2014).

Figura 41 Análise de FTIR do filme contendo 3 % de aditivo antimicrobiano.



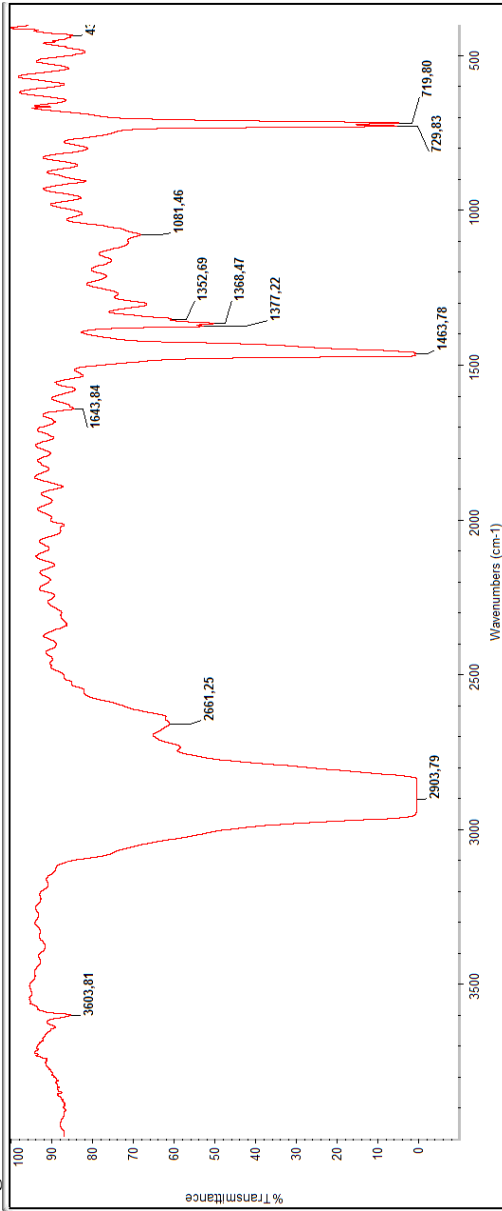
Fonte: Autor (2014).

Figura 42 Análise de FTIR do filme contendo 5 % de aditivo antimicrobiano.



Fonte: Autor (2014).

Figura 43 Análise de FTIR do filme contendo 7 % de aditivo antimicrobiano.



Fonte: Autor (2014).

As bandas em torno de 719 cm^{-1} são atribuídas à vibração “rocking” da longa sequência de grupos metileno ($-\text{CH}_2-$)_n (AGGARWAL; SWEETING, 1957) e as bandas em 729 cm^{-1} referem-se a grupos metila ($-\text{CH}_2-$) (SIRISINHA; SOMBOON, 2012). A absorvância em 1081 cm^{-1} caracteriza o aparecimento de material protéico e as bandas em torno de $1350-1380\text{ cm}^{-1}$ correspondem aos grupos funcionais como $\text{C}=\text{C}$, enquanto que a bandas de 1463 cm^{-1} corresponde aos grupos CH_2 e as bandas de 1643 cm^{-1} correspondem aos grupos $\text{C}=\text{O}$ (SIRISINHA; SOMBOON, 2012).

As bandas de 2903 cm^{-1} correspondem ao estiramento dos compostos saturados $\text{C}-\text{H}$ e as bandas de 3603 cm^{-1} estão atribuídas aos grupos $\text{O}=\text{H}$ (BARBOSA, 2007).

APÊNDICE C – FORMULAÇÃO DO CALDO SCDLP.

TSB –	30g
Lecitina –	1,0g
Tween 80 –	7g
Água destilada –	1000mL