

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PRODUÇÃO DE REVESTIMENTO ANTIMICROBIANO COM
POLI(FARNESENO-*co*-IBOMA) E AgNP BIOGÊNICA PARA APLICAÇÃO EM
EMBALAGENS CELULÓSICAS

JÚLIA NATHÁLIA SOUZA DE ALMEIDA

JOÃO PESSOA -PB

2024

JÚLIA NATHÁLIA SOUZA DE ALMEIDA

**PRODUÇÃO DE REVESTIMENTO ANTIMICROBIANO COM
POLI(FARNESENO-*co*-IBOMA) E AgNP BIOGÊNICA PARA APLICAÇÃO EM
EMBALAGENS CELULÓSICAS**

**Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais da Universidade Federal da
Paraíba como exigência à obtenção do
título de Mestre em Ciência e Engenharia
de Materiais.**

Orientadora: Prof. Dra. Amélia Severino Ferreira e Santos

JOÃO PESSOA – PB

2024

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A447p Almeida, Júlia Nathália Souza de.

Produção de revestimento antimicrobiano com poli(farneseno-co-IBOMA) e AgNP biogênica para aplicação em embalagens celulósicas / Júlia Nathália Souza de Almeida. - João Pessoa, 2024.

71 f. : il.

Orientação: Amélia Severino Ferreira e Santos.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Embalagens antimicrobianas. 2. Revestimento polimérico. 3. poli(Far-co IBOMA). 4. AgNP biogênica.
I. Santos, Amélia Severino Ferreira e. II. Título.

UFPB/BC

CDU 604.4:615.33(043)

JÚLIA NATHÁLIA SOUZA DE ALMEIDA
PRODUÇÃO DE REVESTIMENTO ANTIMICROBIANO COM
POLI(FARNESENO-*co*-IBOMA) E AgNP BIOGÊNICA PARA APLICAÇÃO EM
EMBALAGENS CELULÓSICAS

Data de defesa: 12 de agosto de 2024

Período: 2024.1

Dissertação aprovada pela Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **FABIO CORREIA SAMPAIO**
Data: 30/01/2025 21:04:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Fábio Correia Sampaio
DO/CCS/UFPB

Documento assinado digitalmente
 **MAURICIO PINHEIRO DE OLIVEIRA**
Data: 31/01/2025 20:17:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Maurício Pinheiro de Oliveira
ICT/UNIFESP

Documento assinado digitalmente
 **ELITON SOUTO DE MEDEIROS**
Data: 30/01/2025 09:38:48-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros
DEMAT/CT/UFPB

Documento assinado digitalmente
 **AMELIA SEVERINO FERREIRA E SANTOS**
Data: 22/01/2025 10:21:32-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dra. Amélia Severino Ferreira e Santos
DEMAT/CT/UFPB

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, saúde e pela minha família.

A minha mãe, Andrezza, por todo o amor, incentivo, acolhimento e esforço realizado para me auxiliar a batalhar pelo meu sonho.

Ao meu Pai, Rubens, por cada palavra de aconselhamento e pelo apoio em todos os momentos.

Ao meu noivo Filipe, por me acompanhar desde o começo dessa jornada e estar sempre ao meu lado nos dias difíceis, me acalmando, aconselhando e sonhando junto comigo.

À professora Dra. Amélia Santos, minha orientadora, por todos os ensinamentos passados não só nessa etapa, mas desde o começo da minha jornada científica. E aos professores Dr. Eliton Souto e Dr. Maurício Pinheiro pelas orientações ao longo do trabalho.

À amiga Lina, pela parceria no desenvolvimento do trabalho e à amiga Natália, pelo companheirismo e cooperação durante o mestrado.

À agência CAPES por tornar possível a minha dedicação a realização desse trabalho e o fomento à ciência no Brasil.

Aos laboratórios LAMAB - UFPB, LABIAL - UFPB, Síntese de Polímeros e Processos da UNIFESP e Laboratório de Processos Metalúrgicos – IPT pelas análises realizadas.

SUMÁRIO

RESUMO	iv
ABSTRACT	v
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Nanopartículas de prata.....	4
3.1.1 Toxicidade das AgNP	8
3.1.2 Síntese biogênica de nanopartículas	8
3.2 Orégano.....	10
3.3 Poli(farneseno- <i>co</i> -IBOMA)	12
3.3.1 Metacrilato de isobornila (IBOMA)	13
3.3.2 β -Farneseno.....	14
3.4 Embalagens alimentícias.....	14
3.5 Embalagens ativas antimicrobianas	16
3.6 Embalagens celulósicas e revestimentos poliméricos.....	17
3.7 Métodos de aplicação de revestimento em papel.....	18
3.7.1 Laminação.....	18
3.7.2 Solution Blow Spraying (SBSp)	19
4 MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1 Materiais	21
4.2 Produção e Caracterização das nanopartículas de prata	22
4.2.1 Preparação do extrato de orégano	22
4.2.2 Síntese das AgNP.....	22
4.2.3 Caracterizações das AgNP.....	23
4.3 Preparação e caracterização da solução polimérica	24
4.3.1 Preparação da solução polimérica.....	24
4.3.2 Caracterizações do polímero.....	24

4.4	Aplicação do Revestimento	25
4.4.1	SBSp	25
4.4.2	Laminação	26
4.5	Caracterizações do Revestimento	27
4.5.1	Gramatura	27
4.5.2	Espessura e Rugosidade	28
4.5.3	Ângulo de contato	28
4.5.4	Migração específica	28
4.5.5	Teor de prata	29
4.5.6	Taxa de transmissão ao vapor de água	30
4.5.7	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG).....	30
4.5.8	Ensaio de biofilme bacteriano.....	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1	Caracterização das AgNP	33
5.2	Caracterizações do poli(farneseno- <i>co</i> -IBOMA)	34
5.3	Caracterizações dos revestimentos	35
5.3.1	Gramatura e espessura	35
5.3.2	Rugosidade e Topografia	37
5.3.3	Ângulo de contato	39
5.3.4	Morfologia da superfície do revestimento por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)	40
5.3.5	Teor de prata e migração específica.....	42
5.3.6	Taxa de transmissão ao vapor d'água (WVTR).....	43
5.3.7	Ensaio de biofilme	45
6	CONCLUSÕES	48

RESUMO

Diante da busca pelo desenvolvimento de tecnologias sustentáveis, esse trabalho de dissertação de mestrado coaduna dois materiais oriundos de tecnologias verdes, com o objetivo de contribuir com a produção responsável de embalagens antimicrobianas para alimentos: nanopartículas de prata biogênicas e polímero de poli(farneseno-*co*-metacrilato de isobornila) – p(Far-*co*-IBOMA), obtido com monômeros provenientes de fontes renováveis. Diante disso, este trabalho investiga ainda a possibilidade de utilização do método de *Solution Blow Spraying* para produzir revestimentos em papel para a aplicação em embalagens ativas, de modo a obter as propriedades necessárias para a aplicação. Como comparativo, foram utilizados revestimentos produzidos por laminação, um método utilizado extensivamente na indústria para revestimento de papel. A metodologia adotada envolveu a síntese das nanopartículas pelo método verde, aplicação do polímero em forma de revestimento em substrato celulósico, caracterização da morfologia e propriedades de barreira do papel revestido, além de caracterização da atividade antimicrobiana por inibição de biofilme bacteriano dos revestimentos. Visando avaliar eventual aplicação na indústria alimentícia, foi realizado teste de migração para quantificar se o teor de prata que pode migrar para o alimento está próprio para o consumo dentro das diretrizes da ANVISA. Os resultados revelaram que foi possível produzir revestimento com gramatura dentro do utilizado na indústria para revestimentos de papel (8 a 15 g/m²) e que a camada polimérica revestiu uniformemente o papel. Todos os revestimentos com nanopartículas de prata como agente antimicrobiano apresentaram grau de inibição ao crescimento das bactérias *E. coli* e *S. aureus*. A liberação de prata para o simulante de alimentos ficou dentro do permitido (< 0,05 mg/kg) nos revestimentos produzidos com as nanopartículas incorporadas na emulsão polimérica.

Palavras-chave: embalagens antimicrobianas; revestimento polimérico; poli(Far-*co*-IBOMA); AgNP biogênica.

ABSTRACT

In the search for the development of sustainable technologies, this master's thesis work supports two materials from green technologies, with the objective of contributing to the responsible production of antimicrobial packaging for food: Biogenic silver nanoparticles and polymer of poly(isobornil farnesene-co-methacrylate) - p(Far-co-IBOMA), obtained with monomers from renewable sources. Therefore, this work also investigates the possibility of using the Solution Blow Spraying method to produce paper coatings for application in active packaging, in order to obtain the necessary properties for the application. As a comparison, coatings produced by lamination were used, a method extensively used in the industry for paper coating. The methodology adopted involved the synthesis of nanoparticles by green method, application of the polymer in the form of coating on cellulosic substrate, characterization of morphology and barrier properties of coated paper, besides characterization of antimicrobial activity by inhibition of bacterial biofilm of the coatings. In order to evaluate possible application in the food industry, a migration test was performed to quantify whether the silver content that can migrate into the food is suitable for consumption within the guidelines of ANVISA. The results revealed that it was possible to produce coating with weight and thickness within the one used in the industry for paper coatings (8 to 15 g/m²) and that the polymeric layer coated the paper uniformly. All coatings with silver nanoparticles as antimicrobial agent showed a degree of inhibition to the growth of *E. coli* and *S. aureus* bacteria. The release of silver to the food simulant was within the permitted (< 0.05 mg/kg) in the coatings produced with nanoparticles incorporated in the polymer emulsion.

Key-words: antimicrobial packaging; polymeric coating; poly(Farnesene-co-IBOMA); biogenic AgNP.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS DE SÍNTESES DE NANOPARTÍCULAS <i>TOP DOWN</i> E <i>BOTTOM UP</i>	5
FIGURA 2: ILUSTRAÇÃO DOS MECANISMOS DA ATIVIDADE ANTIBACTERIANA DAS AGNP.....	7
FIGURA 3: PROCESSO DE FORMAÇÃO DE AGNP POR REDUÇÃO QUÍMICA.....	9
FIGURA 4: ESQUEMA REPRESENTATIVO DO MÉTODO DE SÍNTESE BIOGÊNICA DE AGNP.....	10
FIGURA 5: COMPOSTOS FITOQUÍMICOS DO <i>ORIGANUM VULGARE</i> L.....	11
FIGURA 6: ESTRUTURA QUÍMICA DO MONÔMERO IBOMA.....	13
FIGURA 7: ESTRUTURA QUÍMICA DO TRANS-B-FARNESENO.....	14
FIGURA 8: TIPOS DE EMBALAGENS ATIVAS NA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA.....	16
FIGURA 9: ALTERNATIVAS ONDE SE PODE UTILIZAR PRODUTOS DE PAPEL PARA SUBSTITUIR OS PLÁSTICOS.....	18
FIGURA 10: ESQUEMA DO PROCESSO DE LAMINAÇÃO.....	19
FIGURA 11: GEOMETRIA DO BICO DE ASPERSÃO DO MÉTODO SBSP.....	20
FIGURA 12: ESQUEMA GRÁFICO DO APARATO DO MÉTODO SBSP PARA REVESTIMENTO DE PAPÉIS.....	20
FIGURA 13: FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DO TRABALHO.....	21
FIGURA 14: EXTRATO DE ORÉGANO RECÉM-PREPARADO (PRÉ-FILTRAÇÃO) (A) E DISPERSÃO COLOIDAL DE AGNP (B).....	22
FIGURA 15: LATEX DE POLI(FARNESENO- <i>co</i> -IBOMA) SEM E COM AGNP.....	24
FIGURA 16: ESQUEMA DE DESLOCAMENTO DO BICO DE ASPERSÃO PARA RECOBRIMENTO DO PAPEL.....	26
FIGURA 17: MESA LAMINADORA UTILIZADA PARA APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO.....	27
FIGURA 18: PLACAS DE CULTURAS UTILIZADAS NO ENSAIO DE BIOFILME.....	31
FIGURA 19: A) ESPECTRO DE UV-VIS DA SOLUÇÃO DE AGNP, B) DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS AGNP E C) CONCENTRAÇÃO INIBITÓRIA MÍNIMA.....	34
FIGURA 20: ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS ANALISADOS POR PERFILÔMETRO ÓTICO.....	37
FIGURA 21: RUGOSIDADE DOS REVESTIMENTOS ANALISADOS POR PERFILÔMETRO ÓTICO.....	38
FIGURA 22: IMAGENS DE MEV COM ESCALA DE 100 μ M DOS REVESTIMENTOS EM SUBSTRATO DE PAPEL (A) L- FAR/IBOMA, (B) L-FAR/IBOMA/AGNP, (C) S-FAR/IBOMA, (D) S-FAR/IBOMA/AGNP, (E) S- FAR/IBOMA/AGNP1x E (F) S-FAR/IBOMA/AGNP2x.....	39
FIGURA 23: ÂNGULO DE CONTATO DAS AMOSTRAS DE PAPEL SEM REVESTIMENTO, DO FILME POLIMÉRICO EM SUBSTRATO DE VIDRO E DAS AMOSTRAS DE PAPEL REVESTIDAS PELOS MÉTODOS DE LAMINAÇÃO E SBSP.....	40
FIGURA 24: IMAGENS DE MEV/FEG COM ESCALA DE 1 μ M DOS REVESTIMENTOS EM SUBSTRATO DE PAPEL (A) L- FAR/IBOMA, (B) L-FAR/IBOMA/AGNP, (C) S-FAR/IBOMA, (D) S-FAR/IBOMA/AGNP, (E) S- FAR/IBOMA/AGNP1x E (F) S-FAR/IBOMA/AGNP2x.....	42
FIGURA 25: INIBIÇÃO DO CRESCIMENTO BACTERIANO DOS REVESTIMENTOS PARA <i>E. COLI</i> E <i>S. AUREUS</i>	47

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: DIMENSÕES DO BICO DE ASPERSÃO UTILIZADO NO SBSP.	26
TABELA 2: NOMENCLATURA DOS REVESTIMENTOS PRODUZIDOS POR LAMINAÇÃO E POR SBSP.....	27
TABELA 3: RESULTADOS DE CIM ENCONTRADOS NA LITERATURA PARA AGNP PRODUZIDAS COM EXTRATOS DE PLANTAS.	34
TABELA 4: DIÂMETRO HIDRODINÂMICO E TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T _g) DO COPOLÍMERO DE POLI(FAR-co-IBOMA).....	35
TABELA 5: VALORES DE GRAMATURA DOS REVESTIMENTOS PRODUZIDOS PELOS MÉTODOS DE LAMINAÇÃO E SBSP.	36
TABELA 6: VALORES DE TEOR DE PRATA NOS REVESTIMENTOS E DA MIGRAÇÃO POR 10 DIAS EM SIMULANTE ÁCIDO ACÉTICO 3%.	43
TABELA 7: TAXA DE TRANSMISSÃO AO VAPOR DE ÁGUA (WVTR) APRESENTADA EM VALORES POR HORA E POR DIA.	45

LISTA DE ABREVIATURAS

Ag – Átomo de prata

AgNO₃ – Nitrato de prata

AgNP – Nanopartículas de prata

ANVISA – Agência nacional de vigilância sanitária

ATP - Trifosfato de adenosina

CIM – Concentração inibitória mínima

DLS – Espalhamento dinâmico de luz

DNA – Ácido desoxirribonucleico

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

E. coli – *Escherichia coli*

Far – β -Farneseno

FEG - Feixe eletrônico por emissão de campo

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

IBOMA – Metacrilato de Isobornila

ICP-AES – Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

RDC – Resolução da Diretoria Colegiada

ROS – Espécies reativas de oxigênio

S. aureus – *Staphylococcus aureus*

SBS – Solution Blow Spinning

SBSp – Solution Blow Spraying

SPR – Ressonância plasmônica de superfície

T_g – Temperatura de transição vítrea

UV-VIS – Espectroscopia no ultravioleta visível

WVTR – Taxa de permeabilidade ao vapor de água

1 INTRODUÇÃO

Diante da necessidade da indústria alimentícia de prolongar a vida de prateleira de alimentos, as embalagens têm assumido um papel importante na conservação dos alimentos. Além de ser uma simples barreira entre o alimento e o ambiente, a embalagem tem o papel de informar o consumidor, e ao incorporar nanotecnologia, as embalagens deixam de ser inertes e passam a ter papel ativo na proteção dos produtos alimentícios (Du *et al.*, 2023). As embalagens ativas possuem agentes que interferem nas condições ambientais para proteger o alimento, seja agentes absorvedores de oxigênio ou de umidade, modificador de atmosfera, absorvedores de odores e agentes antimicrobianos (Sarantópoulos e Cofcewicz, 2016).

As embalagens ativas antimicrobianas visam inibir o crescimento de determinados microrganismos, de modo a proteger os alimentos, ou infecções que podem causar doenças e retardar a degradação do alimento (Rao *et al.*, 2024). Além disso, em alguns casos pode ser possível diminuir a quantidade de conservantes nos alimentos (Braga e Peres, 2010; Kowsalya *et al.*, 2019).

Nesse sentido, as nanopartículas de prata (AgNP) são empregadas em embalagens ativas pela sua propriedade antimicrobiana, a fim de prolongar a vida de prateleira de produtos alimentícios, seja em embalagens plásticas de produtos frescos como frutas e verduras (Kowsalya *et al.*, 2019; Kumar *et al.*, 2018), queijos (Motelica *et al.*, 2021), carnes de frango e de porco (Mathew *et al.*, 2019; Wu *et al.*, 2019) ou em embalagens de papel revestidas com polímero e AgNP (Adibi, Trinh e Mekonnen, 2023; Amini *et al.*, 2016; Ma *et al.*, 2021; Nechita, 2017).

Embalagens de papel podem ser utilizadas para diversos tipos de aplicações, grãos, cereais, farinhas, congelados e laticínios. Porém, devido à alta porosidade e hidrofobicidade dos papéis, é necessário a aplicação de um revestimento para melhorar as propriedades de barreira e assim permitir o uso desse material no armazenamento de alimentos (Basak, Dangate e Samy, 2024). Revestimentos com polímeros como poliésteres, poliolefinas, acrílicos e ceras são normalmente utilizados para esse fim e na fabricação de embalagens de papel antimicrobianas as AgNP são incorporadas no papel juntamente com o revestimento polimérico.

Muitos são os métodos de revestimentos existentes como por exemplo, laminação, *dip coating*, prensa de colagem e eletrospin (Rastogi e Samyn, 2015). A técnica de *Solution Blow Spraying* (SBSp) é uma adaptação da técnica *Solution Blow Spinning* (SBS) desenvolvida por Medeiros *et al.* (2009), capaz de produzir revestimentos poliméricos e chama atenção pela

facilidade de controle das variáveis de processo, ter baixo custo, e tem potencial para produzir revestimentos em larga escala (Ferreira *et al.*, 2019). Apesar da laminação ser um dos processos mais utilizados na indústria, a utilização do SBSp pode trazer vantagens como menor gasto de material, controle na espessura do revestimento e a possibilidade de aplicar AgNP apenas na superfície do revestimento, a fim de melhorar a proteção contra microrganismos (Zárate *et al.*, 2024).

O avanço tecnológico do mundo e o compromisso com a sustentabilidade hoje em dia traz a preocupação com o meio ambiente e a diminuição das reservas de recursos não renováveis, assim como com a redução do consumo do petróleo, um dos principais responsáveis pelo aquecimento global, que é utilizado para produzir a maioria dos polímeros sintéticos (Rastogi e Samyn, 2015). Os polímeros são extremamente versáteis e por isso é muito difícil retirá-los do nosso dia a dia, dessa forma, uma alternativa é a utilização de polímeros que tenham matérias primas de fontes naturais e renováveis. O metacrilato de isobornila e o farneseno são monômeros de fonte renovável utilizados na síntese do copolímero poli(farneseno-*co*-IBOMA), utilizado nesse trabalho para a produção de revestimentos antimicrobianos em papel, para aplicação em embalagens alimentícias.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir revestimento polimérico com látex proveniente de monômeros renováveis e nanopartículas de prata como agente antimicrobiano sintetizadas por método biogênico, para aplicação em embalagens de papel.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas de prata pelo método de síntese biogênica e avaliar a atividade antimicrobiana;
- Produzir revestimentos de poli(farneseno-*co*-IBOMA) com AgNP como agente antimicrobiano, em substrato de papel pelos métodos de laminação e SBSp;
- Estudar a influência da técnica de deposição na hidrofobicidade, gramatura e espessura do revestimento;
- Investigar a possibilidade de aplicação dos revestimentos produzidos em embalagens alimentícias, através de ensaios de migração total e migração específica da prata, de acordo com a RDC n° 88 da ANVISA, e de permeabilidade ao vapor de água (WVTR);
- Correlacionar os resultados com o método de produção do revestimento e a determinação do teor de prata nas embalagens.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

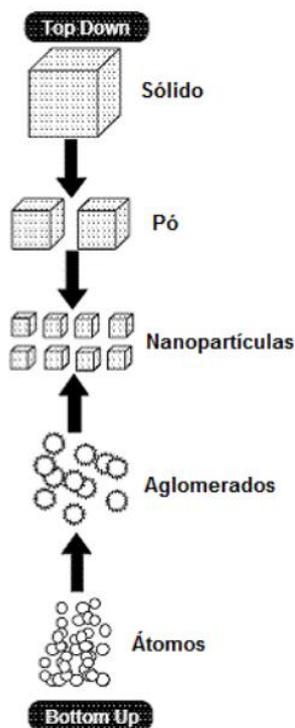
3.1 Nanopartículas de prata

Desde o início do desenvolvimento da nanotecnologia, nos anos 1970, essa área se tornou muito atrativa para pesquisadores e para as indústrias, com o passar do tempo os estudos e avanços tecnológicos só aumentaram esse interesse (Mihailović *et al.*, 2023). Enquadra-se no conceito de nanomaterial aqueles com tamanho entre 1 e 100 nm, podendo ser em formato de partículas, whiskers, nanotubos, entre outras. Os nanomateriais possuem elevada área superficial, devido ao seu tamanho reduzido, como consequência, a reatividade e capacidade de interação em interfaces é bem alta. Por esse motivo, os nanomateriais têm propriedades modificadas e/ou potencializadas, quando comparadas aos sólidos bulk do mesmo material (Lakhan *et al.*, 2020; Maciel, 2019; Nie *et al.*, 2023; Srikar *et al.*, 2016).

Todos os setores industriais podem se beneficiar das propriedades dos nanomateriais, na medicina, agricultura, eletrônica, tratamento de água, desde aplicações como biossensores e materiais para conversão de energia, até produtos já comumente encontrados no mercado como filtros de água e ar e cosméticos (Ajlouni *et al.*, 2023; Lakhan *et al.*, 2020; Santos, 2015).

As nanopartículas metálicas apresentam multifuncionalidades, por isso são utilizadas em aplicações médicas, eletrônicas, biossensores, catálise, entre outras. Zinco, ouro, cobre, platina, cobalto e prata são os metais mais utilizados para síntese de nanopartículas (Ajlouni *et al.*, 2023; Khatun *et al.*, 2023). Os métodos de obtenção de nanopartículas metálicas são classificados em *top down* ou *bottom up*; no primeiro caso inicia-se de um sólido metálico que é processado em finas partículas até chegar em escala nanométrica e no segundo caso, o precursor da reação fornece átomos que se agregam formando nanopartículas (Barbosa, 2018; Barros, 2017; Maciel, 2019; Rafique *et al.*, 2017), como esquematizado na Figura 1.

Figura 1: Classificação dos métodos de sínteses de nanopartículas *top down* e *bottom up*.



Fonte: Santos (2020)

A prata metálica é utilizada desde as civilizações antigas em produtos que entram em contato com comidas e águas, e o sal de prata utilizado como medicina para tratar ferimentos e infecções (Albuquerque, 2017; Srikar *et al.*, 2016). Nos dias de hoje, como algumas bactérias começaram a criar resistência a medicamentos antibióticos, o potencial antibacteriano das AgNP vem sendo cada vez mais aproveitado (Arshad *et al.*, 2023; Baran *et al.*, 2023).

As AgNP possuem, dentre muitas propriedades, boa condutividade elétrica, estabilidade química, propriedades catalíticas, óticas e antimicrobianas/bacteriostáticas. Se apresenta, normalmente em dispersão coloidal, pois é a forma mais termodinamicamente estável, e em sua solução pode conter estabilizantes ou cargas superficiais que fazem papel de estabilizadores eletrostáticos para manter o tamanho das nanopartículas e evitar aglomeração (Arshad *et al.*, 2023; Vidyasagar *et al.*, 2023).

Destacando-se por sua propriedade antimicrobiana, as nanopartículas de prata (AgNP) têm aplicações nas mais diversas áreas; área médica, indústria alimentícia, cosmética, agricultura, transporte de medicamentos no organismo, engenharia de tecidos e instrumentos hospitalares, podem ser citadas como exemplos (Baran *et al.*, 2023; Nie *et al.*, 2023).

Os mecanismos da ação antimicrobiana das AgNP ainda não foram completamente elucidado na literatura, alguns possíveis mecanismos foram encontrados e indicam que interações das nanopartículas com células bacterianas corroboram para o impedimento da proliferação e morte de bactérias, tanto gram-positiva, que são aquelas que possuem parede celular com camada peptidoglicana mais espessa (~30 nm), quanto gram-negativa, que possuem essa camada mais fina (2 a 3 nm), portanto de mais fácil penetração (Melo, 2015; More *et al.*, 2023; Yin *et al.*, 2020). Os mecanismos encontrados na literatura que tentam elucidar a ação bactericida e/ou bacteriostática das AgNP estão descritos abaixo e alguns deles esquematizados na Figura 2:

a) Geração de radicais livres.

A produção de radicais livres dentro das células, ou ROS, do inglês *reactive oxygen species*, ocasionam estresse oxidativo e levam a apoptose celular. O processo ocorre pela oxidação das AgNP, quando na presença de oxigênio, que produz íons Ag^+ . Os íons de prata formam ligações com enxofre e nitrogênio presente em proteínas e peptídeos dentro da célula. Os ânions de oxigênio reagem com ácido nítrico (NO) e formam espécies reativas como O_2 , $\text{O}_2^{\cdot-}$, H_2O_2 , $\cdot\text{OH}$, OHHO_2 , $\text{NO}\cdot$ e ONOO^- . As alterações nos níveis de proteínas funcionais e o estresse oxidativo dos ROS causam danos ao DNA e à membrana celular, além de reações disfuncionais dentro da célula (Mikhailova, 2020; Nie, Zhao e Xu, 2023).

b) Interrupção da respiração celular.

As mitocôndrias têm a função da formação da molécula adenosina trifosfato (ATP) responsável por gerar energia e pela respiração celular. Devido à elevada área superficial das AgNP, elas conseguem penetrar a membrana mitocondrial e interferir nos eventos de fissão e fusão mitocondrial, que são responsáveis pela formação de ATP, levando com isso, à morte celular (Nie, Zhao e Xu, 2023; Yin *et al.*, 2020).

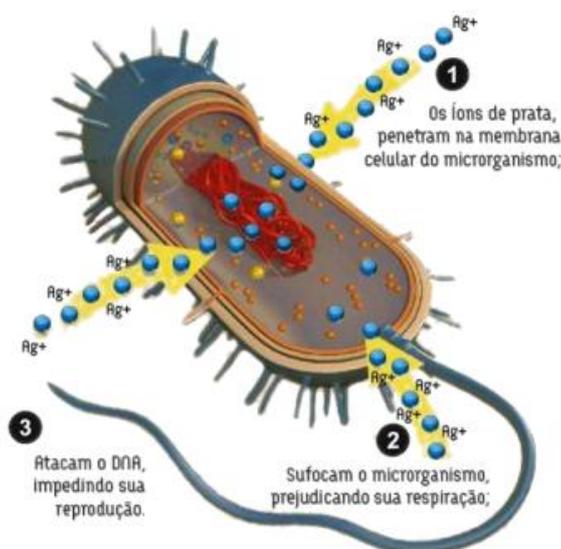
c) Dano direto sobre a membrana celular.

Devido a afinidade com o enxofre e atração eletrostática, os íons Ag^+ conseguem aderir à parede celular e na membrana citoplasmática, principalmente nas bactérias gram-negativas. O acúmulo de AgNP causa ruptura na membrana celular, aumentando a permeabilidade da membrana por dissolução oxidativa (Marambio-Jones e Hoek, 2010; More *et al.*, 2023; Yin *et al.*, 2020).

d) Impedimento na replicação de DNA

Um dos efeitos da citotoxicidade das AgNP é o impedimento da replicação do ácido desoxirribonucleico (DNA), que é o portador de toda a carga genética daquela célula. Isso acontece devido a dois principais mecanismos: a interação dos íons prata com o enxofre e o fósforo presentes no DNA e a produção de ROS, que também interagem e modificam o DNA, portanto impedindo sua replicação e reprodução celular (More et al., 2023; Yin et al., 2020).

Figura 2: Ilustração dos mecanismos da atividade antibacteriana das AgNP.



Fonte: Albuquerque (2017)

A síntese de nanopartículas de prata pode ser realizada por métodos químicos e físicos. Os métodos químicos envolvem a redução de um sal metálico e estabilização das partículas em tamanho nanométrico. Os métodos físicos como deposição por vapor, plasma e vaporização a laser partem de um sólido, reduzindo seu tamanho a escala nanométrica. A inconveniência dos métodos supracitados é a utilização de reagentes químicos tóxicos e produção de subprodutos danosos ao meio ambiente e à saúde humana e/ou alto gasto energético (Arshad *et al.*, 2023; Vidyasagar *et al.*, 2023).

Como meio de contornar os malefícios dos métodos de síntese convencionais, a síntese biogênica, ou síntese verde, se baseia na utilização de sistemas biogênicos renováveis e não tóxicos como substituto dos reagentes químicos na redução de íons.

3.1.1 Toxicidade das AgNP

Como as nanopartículas de prata interagem sobre diferentes tipos de células, os seus efeitos toxicológicos ao meio ambiente e à saúde humana devem ser observados. As nanopartículas de prata, no geral, possuem alta toxicidade para as bactérias gram-positivas, gram-negativas e gram-negativa não fermentativa, além de alguns vírus (Bezerra, 2015). As AgNP são altamente eficientes contra doenças causadas por bactérias (*Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis*, *Klebsiella mobilis*) e fungos que causam infecções como micose de pele (Marambio-Jones e Hoek, 2010; Melo, 2015)

Os mecanismos de ação de nanomateriais em diferentes organismos são variados e complexos. A possibilidade das AgNP de formação de espécies reativas de oxigênio (ROS) é a principal razão para reações adversas (Gerloff *et al.*, 2017), além do mecanismo de impedimento de replicação do DNA (Yin *et al.*, 2020). Essas espécies se tornam toxinas que podem agir em sistemas biológicos e interferir no seu funcionamento.

Os efeitos adversos causados por nanomateriais são dependentes da dose ingerida por determinado organismo de acordo com seu peso. Em baixas concentrações, as AgNP não tóxicas a ponto de ocasionar danos graves à saúde humana e de mamíferos, porém em doses exacerbadas o seu acúmulo pode causar infecções e tem potencial de efeito citotóxico em células humanas (Nie, Zhao e Xu, 2023). Por isso, é importante que existam legislações que regulamentem a utilização de nanomateriais em produtos consumíveis e de contato, como embalagens de alimentos, produtos cosméticos, entre outros.

O tamanho, morfologia e composição dos nanomateriais determinam o mecanismo e intensidade de interação das AgNP com os organismos, portanto, essas propriedades têm influência na toxicidade que elas podem gerar (Nie, Zhao e Xu, 2023; Yu *et al.*, 2019). De modo geral, apesar de apresentarem baixa toxicidade, é preciso estudar os efeitos de diferentes tipos de AgNP em organismos para cada tipo de aplicação e determinar a quantidade dentro de uma faixa segura para a saúde.

3.1.2 Síntese biogênica de nanopartículas

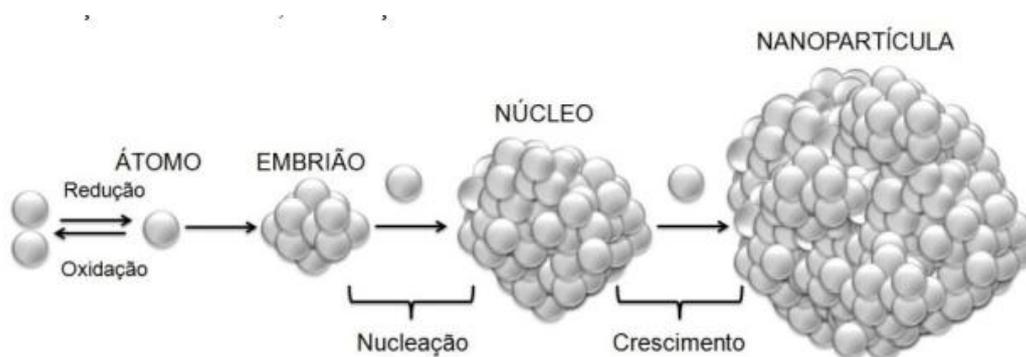
Os danos ambientais causados pelos métodos de produção de nanopartículas, seja pela quantidade de subprodutos tóxicos no meio ambiente ou pelo gasto energético dos métodos físicos, levou a pesquisas de uma forma de síntese mais “verde”, ou seja, mais alinhada com avanço tecnológico sustentável. Células, fungos e plantas já são utilizados como reagentes na

síntese de nanopartículas como alternativas por serem produtos de fonte renovável (Arshad *et al.*, 2023; Vidyasagar *et al.*, 2023).

Os componentes antioxidantes, presentes em diversos tipos de plantas, já são bastante conhecidos e utilizados para diversos fins, na biomedicina, na ciência de alimentos e na área farmacêutica (Gutiérrez-Grijalva *et al.*, 2018). Recentemente, a comunidade científica encontrou mais uma utilização desses componentes, na substituição de reagentes químicos tóxicos na síntese de nanopartículas metálicas. Extratos de plantas com alta atividade antioxidante são utilizados como agentes redutores de íons de sal metálico, desse modo, o processo é o mesmo da síntese química tradicional, porém com menos impactos ambientais.

Extratos de plantas possuem alta concentração de componentes como polifenóis, alcalóides, terpenóides, sacarídeos, flavonóides, aldeídos e muitos outros, uma vez que cada planta tem propriedades completamente diferentes e suas composições são complexas (Khatun *et al.*, 2023). Esses compostos possuem grupos funcionais (-OH, -COOH) que são capazes de interagir com o nitrato de prata e reduzir os íons Ag^+ em Ag^0 (Arshad *et al.*, 2023; Vidyasagar *et al.*, 2023), após a redução, os átomos de prata começam a se aglomerar devido a um favorecimento termodinâmico, formando os *clusters* ou embriões que coalescem e formam as nanopartículas, assim como na Figura 3 (Maciel, 2019).

Figura 3: Processo de formação de AgNP por redução química.



Fonte: Maciel (2019)

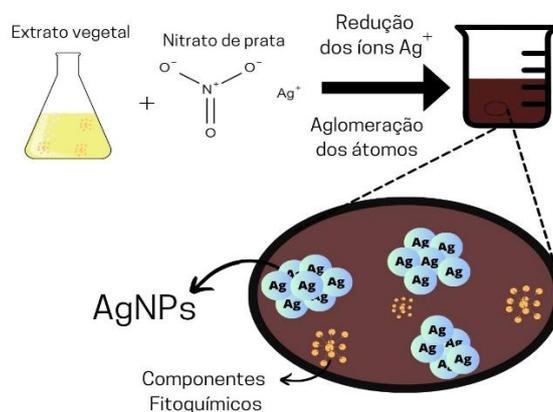
Os parâmetros que influenciam na síntese biogênica de AgNP são (1) composição e concentração do precursor utilizado; (2) composição e concentração do extrato utilizado como agente redutor; (3) temperatura da reação; (4) tempo de reação; (5) pH da solução (Arshad *et al.*, 2023).

O diâmetro das nanopartículas interfere diretamente nas suas propriedades (Arshad *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2014), portanto é necessário ter um controle da aglomeração, para que não sejam formadas partículas com diâmetro maior do que a escala nanométrica. Na síntese química, o diâmetro médio das AgNP é controlado pela adição de estabilizantes na solução, como poli(acetato de vinila) e polivinilpirrolidona, que são polímeros de cadeias longas e promovem uma estereo-estabilização envolvendo as nanopartículas (Mirzaei *et al.*, 2017). No método biogênico, os responsáveis por essa estabilização são os compostos fitoquímicos, como polissacarídeos de cadeias longas (Arshad *et al.*, 2023; Khatun *et al.*, 2023).

Como explanado anteriormente, cada planta tem sua complexa composição e diferentes concentrações de fitoquímicos (Kouvaris *et al.*, 2012; Lakhan *et al.*, 2020), portanto cada planta consegue produzir nanopartículas de prata dentro de uma faixa de tamanhos, e isso depende do solo onde foi plantada, da composição da planta, da parte da planta a ser utilizada no extrato (raiz, caule, folhas, flor ou frutos) (Srikar *et al.*, 2016; Vidyasagar *et al.*, 2023) e também das condições de produção do extrato, variações sazonais, sua concentração e meio de dispersão.

Dessa forma, a síntese de AgNP por mediada por extratos vegetais, esquematizada na Figura 4, eliminam a utilização de reagentes químicos tanto para a redução e formação das nanopartículas, quanto na estabilização do tamanho. O que diminui os impactos ambientais e à saúde humana que podem ser causados pela utilização de químicos tóxicos.

Figura 4: Esquema representativo do método de síntese biogênica de AgNP.



Fonte: Autora.

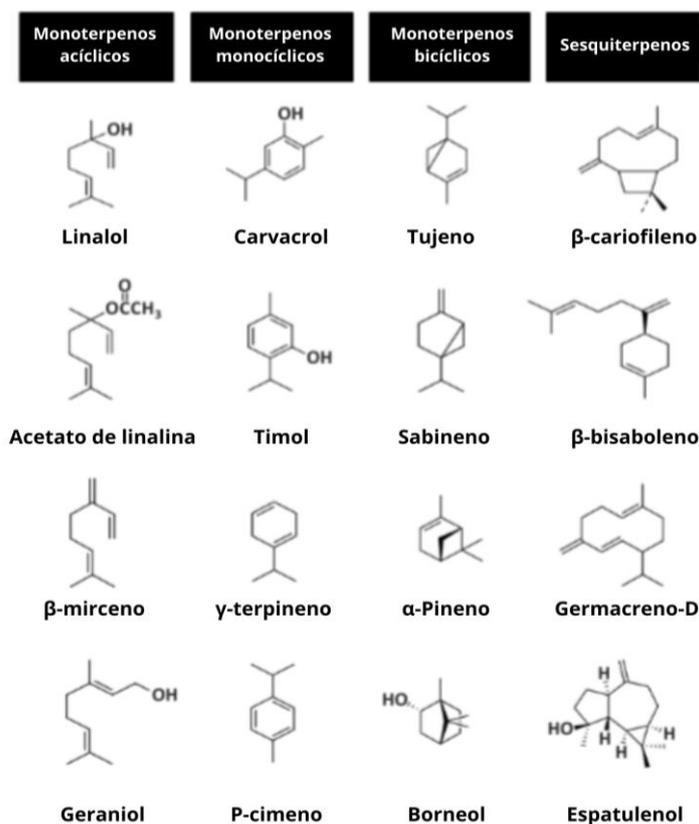
3.2 Orégano

Origanum vulgare L., mais conhecido como orégano, é uma planta herbácea perene, pertencente à família *Lamiaceae* muito conhecida pelo seu aroma e sabor e, é amplamente

utilizada na gastronomia em todo o mundo. Seu uso é normalmente de suas folhas, podendo ser frescas ou secas (Gutiérrez-Grijalva *et al.*, 2018). Possui propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias, antifúngicas e antiviral portanto, é usada em várias culturas como medicina natural (Singletary, 2010).

Suas propriedades se apresentam devido aos compostos fitoquímicos desta planta. Os componentes essenciais presentes no orégano são timol, carvacrol e metabólitos primários (Blank *et al.*, 2016; Shaik *et al.*, 2018; Singletary, 2010). Outros compostos que também são encontrados nos seus extratos são flavonóides, terpenóides, taninos, glicosídeos fenólicos, e ácidos, classificados por Tawffiq e Almulathanon (2023) na Figura 5 como monoterpenos acíclicos, monocíclicos e bicíclicos, além de sesquiterpenóides.

Figura 5: Compostos fitoquímicos do *Origanum vulgare* L.



Fonte: Adaptado de Tawffiq e Almulathano (2023)

Na literatura, encontram-se vários trabalhos que demonstraram a síntese de nanopartículas de prata mediada pelo orégano, a partir de diferentes tipos de extratos (aquoso, óleo essencial e alcoólico) (Almeida, 2021; Hambardzumyan *et al.*, 2020; Sankar *et al.*, 2013; Selvaraj *et al.*, 2019; Shaik *et al.*, 2018).

Sankar *et al.* (2013) reportou a síntese de AgNP por rota verde utilizando-se o extrato aquoso de orégano como agente redutor do nitrato de prata (AgNO_3). Foram obtidas nanopartículas com tamanho médio de 136 nm e a atividade antimicrobiana foi avaliada pela zona de inibição de diversas bactérias, mostrando-se bom desempenho em zona de mais de 10 mm contra *E. coli*, *E. coli* (EP), *A. hydrophila*, *Salmonella* sps., *S. dysenteriae*, *S. paratyphi* e *Sh. Sonnei*.

Shaik *et al.* (2018), utilizou extrato de orégano para realizar síntese verde de AgNP, seus resultados mostraram que o extrato de orégano atuou não somente como agente redutor, mas também como estabilizante, comprovado pela sua presença nos espectros de FTIR. O diâmetro médio das nanopartículas obtidas foi de ≈ 12 nm e as amostras estudadas apresentaram atividade antimicrobiana contra bactérias gram-negativas, gram-positivas e contra fungos, medidas através da zona de inibição de crescimento celular.

Em trabalhos anteriores (Almeida, 2021), utilizou com sucesso o extrato aquoso de orégano comercial desidratado para síntese de AgNP. As nanopartículas obtidas apresentaram diâmetro com média em torno de 50 nm e estabilidade dimensional em estudo conduzido por 14 dias. A atividade antimicrobiana das AgNP produzidas apresentou concentração inibitória mínima de para *E. coli* e *S. aureus* de $27,80 \mu\text{g Ag mL}^{-1}$.

As AgNP produzidas por Hambardzumyan *et al.* (2020) com extrato etanólico de *O. vulgare* apresentaram dispersão coloidal marrom escuro após a reação de síntese. Os tamanhos médios das nanopartículas das amostras produzidas nesse trabalho variaram entre 30 e 60 nm e a melhor concentração mínima apresentada foi de $13,75 \mu\text{g mL}^{-1}$ para *S. aureus* e $18,35 \mu\text{g mL}^{-1}$ para *E. coli*.

Selvaraj *et al.* (2019) utilizaram a raiz do orégano para o preparo do extrato agente redutor para a síntese de AgNP. O tamanho analisado por microscopia eletrônica de varredura foi em torno de 18 nm e as propriedades antimicrobianas avaliadas pela zona de inibição resultaram em 6 mm para *Pseudomonas aeruginosa*, 5 mm para *Escherichia coli*, 4 mm para *Bacillus subtilis*, e 3 mm para *Staphylococcus aureus*.

3.3 Poli(farneseno-co-IBOMA)

O copolímero poli(farneseno-co-IBOMA) é sintetizado pela técnica de polimerização em emulsão, em processo heterogêneo, onde o produto final é um látex considerado ecológico, pois, em geral, é utilizada água como fase contínua, sem a presença de solvente orgânico

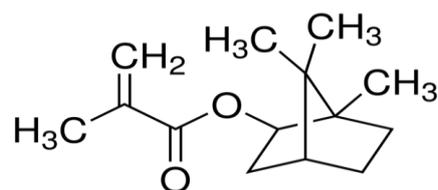
(Oliveira, 2010). Na polimerização em emulsão, os monômeros são polimerizados pelos radicais livres, oriundos da decomposição de um iniciador, geralmente inorgânico presente na polimerização. A formação das nanopartículas poliméricas ocorre também na presença de um emulsificante, que promove a formação de micelas, onde inicia-se a nucleação de partículas poliméricas. O látex final obtido por meio da técnica de polimerização em emulsão é uma dispersão coloidal de partículas poliméricas, mais conhecido como látex e dependendo da composição monomérica é utilizado na fabricação de tintas e vernizes, o que facilita a aplicação em revestimentos, sem passar por um processo anterior (Neves, 2014).

3.3.1 Metacrilato de isobornila (IBOMA)

O monômero metacrilato de isobornila (IBOMA) vem sendo utilizado como uma alternativa de fonte renovável à produção de monômeros provenientes do petróleo, uma vez que o IBOMA possui 71% de base biológica vegetal, sua estrutura química está representada na Figura 6. Sua produção acontece por meio da esterificação do canfeno, resina presente na árvore do pinheiro (*Pinus*) com o ácido metacrílico. Seu homopolímero possui alta temperatura de transição vítrea (T_g), entre 125°C e 200°C, e pode ser um substituto do Metil Metacrilato (MMA), pois os dois possuem natureza acrílica e podem ser utilizados em aplicações como adesivos sensíveis à pressão e revestimentos em diversos substratos (Fang *et al.*, 2020; Llorente *et al.*, 2022).

A forma mais comum de utilização como polímero é como dispersão polimérica em água, polimerizado principalmente pelo método de polimerização por emulsão. A utilização desse monômero para a formação de copolímeros permite a produção de revestimentos com alta flexibilidade, alta hidrofobicidade, o que o torna ideal para aplicações para barreira à água (Fang *et al.*, 2020; Llorente *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2016).

Figura 6: Estrutura química do monômero IBOMA



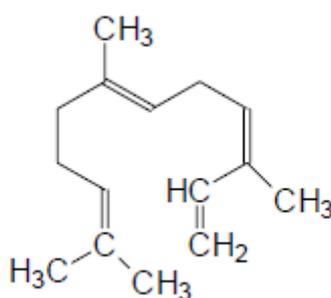
Fonte: Favarão *et al.*, (2019)

3.3.2 β -Farneseno

O monômero de farneseno (Far) é um sesquiterpeno, proveniente de fonte renovável, podendo ser encontrado na natureza na forma dos isômeros α e β , sendo o segundo mais abundante (Figura 7). É obtido a partir da fermentação da cana de açúcar e de resíduos de celulose, também pode ser derivado da desidratação do farnesol, que é um componente presente em óleo de rosas. Portanto, é uma alternativa ecológica aos polímeros com monômeros derivados do petróleo, como por exemplo o 1,3-butadieno (Sahu e Oh, 2022; Yoo e Henning, 2017).

O farneseno pode ser polimerizado via polimerização por emulsão e é um potencial substituto para elastômeros termoplásticos produzidos em larga escala pela indústria, como o polibutadieno e poli-isopreno. O homopolímero polifarneseno apresenta Tg de aproximadamente -70°C (Luk e Marić, 2019; Wahlen *et al.*, 2020). Estudos de utilizando o farneseno como substituto dos monômeros tradicionais e provenientes de fontes não renováveis como o próprio butadieno (Lamparelli *et al.*, 2020) e o isopreno (Wahlen *et al.*, 2020), para manter suas propriedades elásticas e diminuir os impactos ambientais, mas também com acrilatos (Luk e Marić, 2019) para resultar em copolímeros com propriedades diferenciadas como por exemplo, maior Tg.

Figura 7: Estrutura química do trans- β -farneseno.



Fonte: Yoo e Henning (2017)

3.4 Embalagens alimentícias

A economia atual mundial e os avanços sociais exigem cada vez mais melhorias tecnológicas em todas as áreas do setor produtivo. Há alguns anos, era comum comprar comidas à granel ou sem embalagens, hoje isso tem se tornado uma atividade mais escassa,

uma vez que a demanda do mercado por alimentos prontos, ou que tenham mais tempo de validade, vêm aumentando (Carbone *et al.*, 2016). Hoje, é cotidiano encontrar alimentos acondicionados em embalagens. Pois, são mais fáceis de armazenar, de expor em prateleiras para venda, mais higiênico e com melhor logística de estoque. Porém, acreditava-se que a interação embalagem/alimento deveria ser sempre mínima (Sarantópoulos e Moraes, 2009).

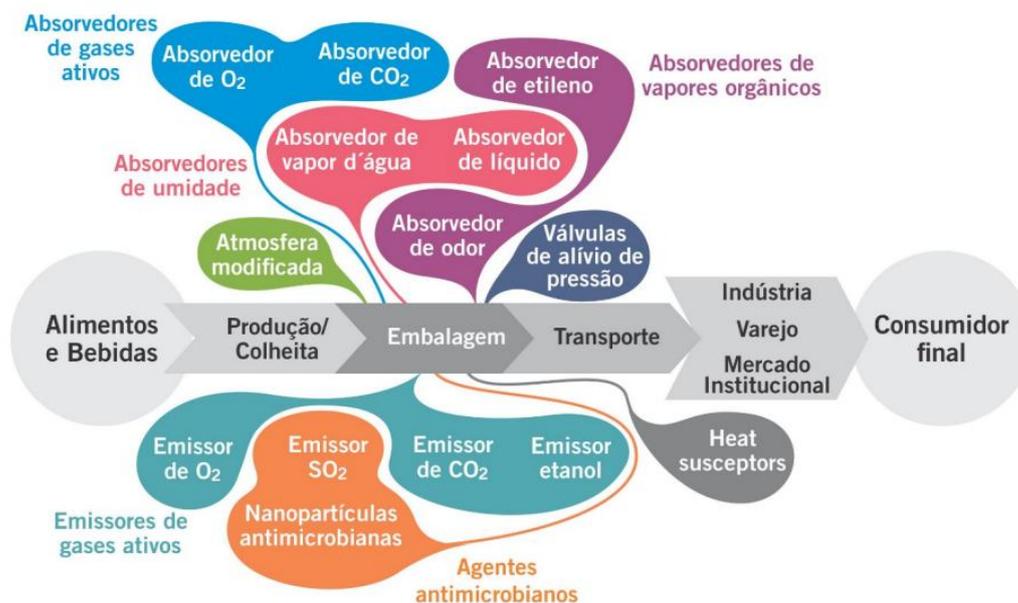
As embalagens alimentícias têm como função primária exercer proteção e barreira entre o alimento e o meio ambiente, proteger de luz, calor, microrganismos e outros fatores que possam interferir na integridade daquele produto (Yu *et al.*, 2019). Segundo Braga e Peres (2010), uma embalagem possui quatro funções básicas: proteger, conter, conveniência e comunicar. Um desafio para as indústrias é aumentar o tempo de prateleira e prazo de validade de certos alimentos, com os avanços tecnológicos e científicos foi possível encontrar outras funções para as embalagens, para além de sua função principal (Carbone *et al.*, 2016). As novas funções para embalagens que estão sendo exploradas, chamadas embalagens inteligentes e ativas, elevam o nível das funções comunicar e proteger, respectivamente (Moura, De, Mattoso e Zucolotto, 2012; Sarantópoulos e Moraes, 2009).

As embalagens inteligentes são caracterizadas principalmente por conter indicadores que detectam as condições do alimento e informam em tempo real as suas propriedades. Alguns exemplos de condições que podem validar a qualidade do produto são: temperatura, microrganismos, frescor, interação de oxigênio e até biossensores (Sarantópoulos e Moraes, 2009).

Por outro lado, as embalagens ativas exercem a função de interagir com o alimento ou com o ambiente, visando aumentar sua proteção. Ao contrário das embalagens convencionais, que fazem a função de proteger o alimento somente pela barreira física, as embalagens ativas têm a capacidade de alterar as condições do produto ou do seu meio, para aumentar a vida de prateleira e manter sua qualidade ao mesmo tempo (Soares *et al.*, 2009; Wyrwa e Barska, 2017). Chamadas de “embalagens do futuro”, as embalagens ativas foram introduzidas primeiramente no Japão e nos EUA, mas já são comercializadas por todo o globo.

As ações dos ativos presentes nas embalagens podem ser desde absorvedores (de gases, umidade ou vapores), emissores de gases, susceptores de calor ou ação antimicrobiana e antioxidante (Fig. 8) (Sarantópoulos e Cofcewicz, 2016). Essas interações podem prolongar a vida de prateleira dos alimentos, pois interferem em reações que ocorrem com o produto, como processos físicos, fisiológicos, químicos ou microbiológicos (Wyrwa e Barska, 2017).

Figura 8: Tipos de embalagens ativas na indústria alimentícia.



Fonte: Sarantópoulos e Cofcewicz (2016)

3.5 Embalagens ativas antimicrobianas

Dentro das embalagens ativas, as embalagens com adição de agentes antimicrobianos têm a função de proteger o alimento e aumentar a vida de prateleira impedindo a proliferação de determinados microrganismos, o que retarda o processo de degradação do alimento e reduz o risco de doenças contaminantes através da alimentação (Almeida *et al.*, 2015; Kowsalya *et al.*, 2019).

Os agentes antimicrobianos mais comumente utilizados são nanopartículas metálicas, principalmente as AgNP, devido sua alta atividade contra bactérias e baixa toxicidade ao ser humano (Maciel *et al.*, 2020). As embalagens antimicrobianas podem permitir a diminuição de conservantes adicionados ao alimento, portanto, leva benefícios a saúde do consumidor, já que os conservantes que existem nos produtos alimentícios são ingeridos pelo organismo (Braga e Peres, 2010).

A toxicidade das AgNP como agentes antimicrobianos ainda é estudada e por isso deve-se existir uma grande atenção à migração dessas nanopartículas para o alimento. A ANVISA, agência reguladora no Brasil, na RDC nº 88 de 2016, determina a de migração do elemento prata presente em embalagens celulósicas deve ser inferior a 0,05 mg/kg. O ensaio para

determinação é normatizado e realizado na presença de um solvente simulante do alimento a ser direcionado a embalagem (ANVISA, 2016).

3.6 Embalagens celulósicas e revestimentos poliméricos

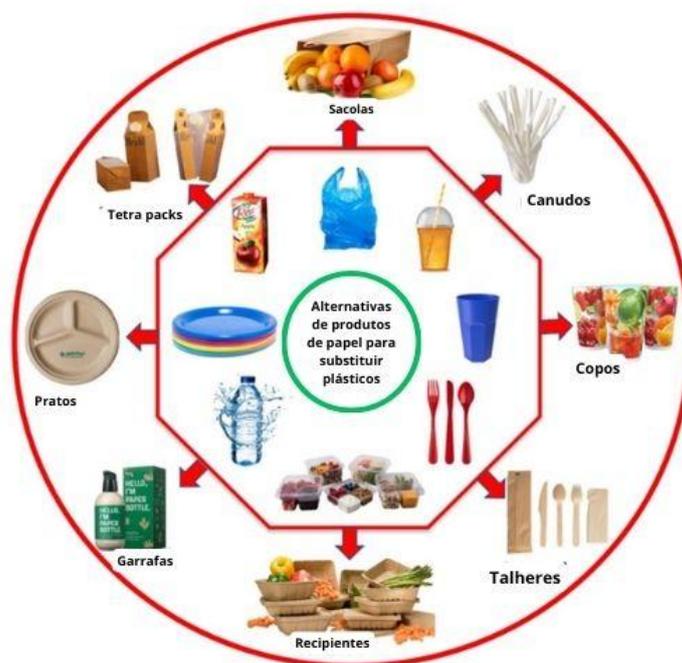
Materiais celulósicos são amplamente utilizados como invólucros para alimentos, desde o papelão, kraft, até o principal que é o papel, com diversos tipos dentro dessa classificação. As fibras celulósicas que constituem o papel passam por um processo de separação de sua fonte natural, madeira, através de métodos mecânicos ou químicos. Essas fibras são afiladas, entrelaçadas e prensadas, para obtenção de uma superfície adequada para os fins do determinado papel. O tamanho das fibras, disposição dessas fibras e a gramatura do papel (peso por área) influenciam na resistência mecânica e, conseqüentemente, na sua aplicação possível (Jorge, 2013).

Embalagens de papel possuem baixo peso, baixo custo, fácil impressão, grande versatilidade, biodegradabilidade e reciclabilidade (Rastogi e Samyn, 2015), desse modo, estão presentes em diversos produtos no dia a dia das pessoas e podem substituir as embalagens plásticas em diversas áreas (Kunam *et al.*, 2022). Como representado na Figura 9, grãos, laticínios, pizzas e outros produtos congelados são facilmente encontrados acondicionados em embalagens de papel cartão, kraft ou compósitos laminados.

Para aplicação em embalagens de alimentos, é necessário que o material utilizado possua propriedades específicas para proteger o produto com eficácia; são elas: barreira a água, vapor de água, gases ou óleos, dependendo do setor alimentício daquela embalagem e onde ela será transportada e armazenada. A aplicação de revestimento polimérico em embalagens de papel é feita com o intuito de melhorar essas propriedades citadas, tornando possível a aplicação em diferentes tipos de alimentos (Rastogi e Samyn, 2015).

Devido à natureza hidrofílica do papel, se faz necessário a aplicação de revestimentos com polímeros acrílicos ou silicones em dispersão aquosa, que conferem ao papel resistência à absorção de água e umidade, reduzem a porosidade do material e permitem posterior repolpagem do papel para reciclagem (Dantas, 2000; Lavoine *et al.*, 2014).

Figura 9: Alternativas onde se pode utilizar produtos de papel para substituir os plásticos.



Fonte: Kunam *et al.* (2022)

3.7 Métodos de aplicação de revestimento em papel

Segundo Rastogi e Samyn (2015), a morfologia da superfície do revestimento e consequentemente as propriedades por eles atingidas estão diretamente ligadas ao método de aplicação do revestimento.

3.7.1 Laminação

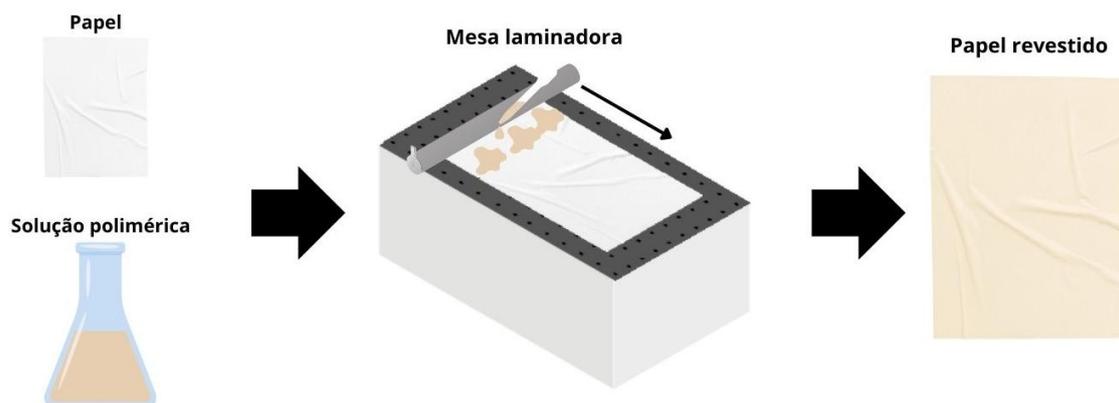
Na laminação por barra convencional, aplica-se o polímero em dispersão aquosa e uma barra metálica faz o arraste do excesso de látex pelo comprimento da folha de papel, como representado na Figura 10. Esse método consegue controlar bem a espessura do revestimento úmido (Rastogi e Samyn, 2015). A aplicação do revestimento é realizada somente em uma superfície do papel por vez, sendo ideal para aquelas embalagens que só recebam esse polímero de um lado. Entretanto há outros tipos de laminação por barra ou faca de ar, onde é possível plicar nos dois lados do papel e com maior controle da quantidade de polímero aplicada.

Como esse método é o mais convencional utilizado nas indústrias, muitos estudos comparam os revestimentos preparados com ele com outras técnicas. (Tarrés *et al.*, 2022) comparou a aplicação de nanofibras de celulose como revestimento em papel pelos métodos

de laminação por barra e eletrospray. Lavoine *et al.* (2014) revestiu papéis com celulose microfibrilada comparando a laminação com método de prensagem de ambos os lados do papel.

Utilizado por Bandera *et al.* (2016) para aplicação de revestimento de composto de PLA com montmorilonita em papel com a finalidade de aumentar a propriedade de barreira ao vapor de água do papel. Os papéis revestidos obtiveram um aumento de 85% nessa propriedade, quando comparado com os papéis puros.

Figura 10: Esquema do processo de laminação.

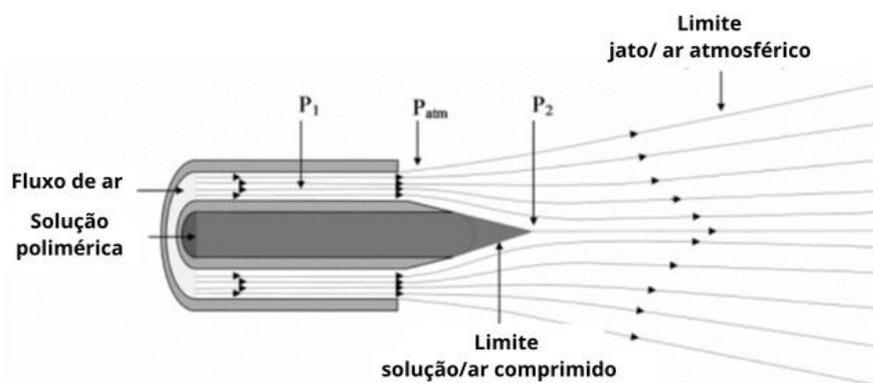


Fonte: Autora.

3.7.2 *Solution Blow Spraying (SBSp)*

A técnica de *Solution Blow Spraying* para produção de revestimentos poliméricos é derivada da técnica *Solution Blow Spinning* desenvolvida por Medeiros *et al.* (2009). Consiste na aspersão de uma solução ou dispersão polimérica sendo injetada através de um bico com tubos concêntricos onde um ar pressurizado passa pelo tubo externo e a solução pelo tubo interno (Figura 11) formando partículas nanométricas no coletor onde será depositado, que no caso dos revestimentos, é o substrato utilizado.

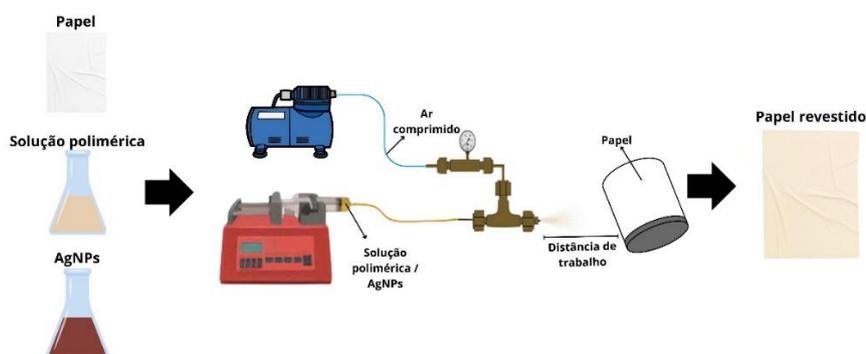
Figura 11: Geometria do bico de aspersão do método SBSp.



Fonte: Adaptado de Medeiros *et al.* (2009)

A esquematização do aparato utilizado no SBSp se encontra na Figura 12. Os parâmetros a serem controlados na utilização dessa técnica são: pressão do ar soprado, distância de trabalho entre o bico e o coletor, dimensões do bico, tempo de aspersão, taxa de injeção do polímero, rotação do coletor, solubilidade e viscosidade da solução. Albuquerque (2017) e Ferreira *et al.* (2019) produziram com sucesso revestimentos antimicrobianos para diferentes finalidades com o método de SBSp.

Figura 12: Esquema gráfico do aparato do método SBSp para revestimento de papéis.



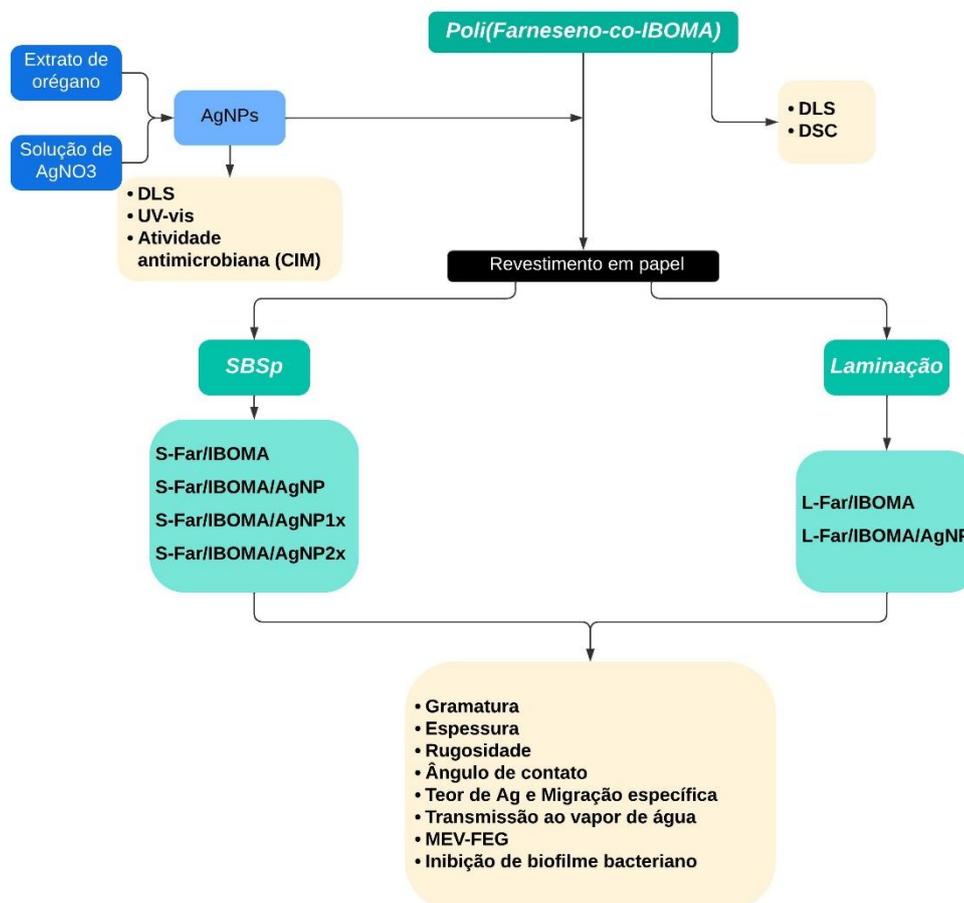
Fonte: Autora.

Tendo em vista os aspectos observados, a utilização de um polímero totalmente de base renovável para a produção de revestimento em papel com AgNP biogênicas como agente antimicrobiano coaduna diferentes soluções sustentáveis para embalagens ativas. Além do método de síntese das matérias primas, o método de SBSp também não traz prejuízo ao meio ambiente, além de ser inédito na aplicação de revestimento antimicrobiano em substrato de papel.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 13 é um fluxograma representativo do processo de produção dos revestimentos estudados nesse trabalho e das amostras produzidas para ensaios de caracterização.

Figura 13: Fluxograma do procedimento experimental do trabalho.



4.1 Materiais

Para a síntese das AgNP foi utilizado nitrato de prata ACS 99,0% da Sigma-Aldrich como precursor. Água deionizada foi utilizada como solvente. Folhas de orégano (*Origanum vulgare* L.) foram obtidas no Mercado Central de João Pessoa, previamente desidratadas e caracterizadas. O polímero usado na produção dos revestimentos, poli(farneseno-co-IBOMA), foi sintetizado nas proporções mássicas de 50% do monômero farneseno (Far) e 50% do monômero IBOMA pela doutoranda Lina Alcântara Rodrigues, sob orientação do professor Maurício Pinheiro de Oliveira, da Universidade Federal de São Paulo, campus de São José dos

Campos. O papel utilizado como substrato dos revestimentos foram folhas de papel branco com gramatura de 180 g/m².

4.2 Produção e Caracterização das nanopartículas de prata

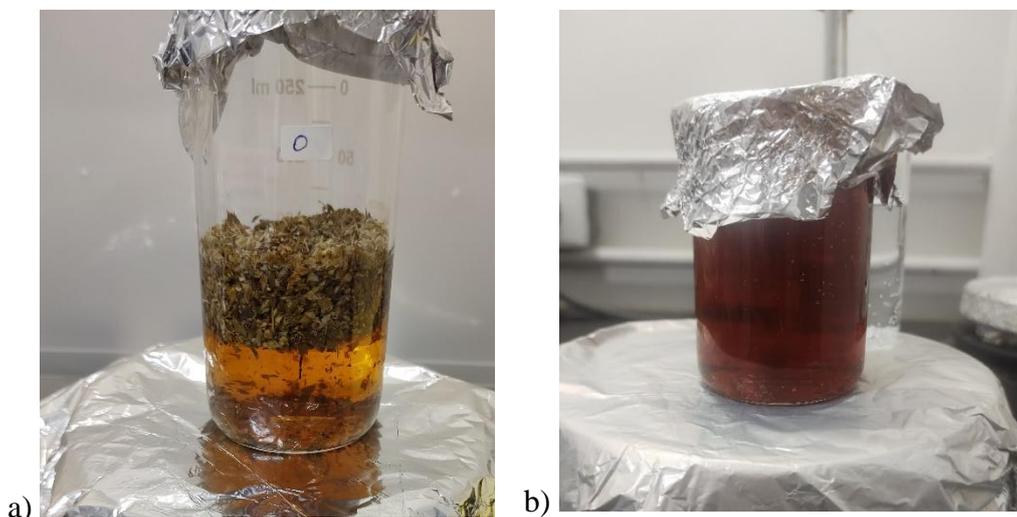
4.2.1 Preparação do extrato de orégano

As folhas de orégano desidratadas foram imersas em água destilada numa proporção 10 g do orégano para 250 mL de H₂O (1 g : 25 mL) e aquecidas numa placa de aquecimento Fisatom entre 65 e 80°C por 1 hora para obtenção do extrato. Após a preparação (Figura 14a), o extrato foi filtrado à vácuo utilizando papel filtro com poros de tamanho médio de 8 µm para evitar que houvesse impurezas no extrato e armazenado sob refrigeração em recipiente de vidro âmbar para conservação e abrigo da luz.

4.2.2 Síntese das AgNP

As amostras de AgNP foram produzidas pelo método de síntese biogênica a partir de nitrato de prata (AgNO₃), a partir da metodologia utilizada por Murugan *et al.* (2014). Foi produzida uma solução de nitrato e água deionizada com concentração de 1 mM, sob agitação magnética, e após 5 minutos, foi incorporado 10 mL do extrato, agente redutor. Esse processo foi realizado com temperatura controlada de (45 ± 2) °C, utilizando uma placa de aquecimento Fisatom, por 70 minutos para total redução do AgNO₃ em nanopartículas de prata, a dispersão apresentou coloração vinho escuro após a reação (Figura 14b).

Figura 14: Extrato de orégano recém-preparado (pré-filtração) (a) e dispersão coloidal de AgNP (b).



4.2.3 Caracterizações das AgNP

4.2.3.1 UV-vis

A caracterização por UV-vis foi realizada na solução logo após a síntese, a fim de analisar a absorvância conforme a ressonância da banda de ressonância plasmônica de superfície (SPR) característica da presença de AgNP. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro UV-vis da marca SHIMADZU, modelo UV-1800, com análise em comprimentos de onda de 200 a 800 nm.

4.2.3.2 Diâmetro das partículas

O diâmetro hidrodinâmico das partículas de AgNP sintetizadas com orégano foi analisado por meio da técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) em equipamento ZETASIZER NANO, MALVERN. As suspensões foram diluídas em água destilada numa relação de 1:10 e uma alíquota de aproximadamente 1 mL dessa solução foi adicionada na cubeta de DLS. As análises foram realizadas em triplicatas, a 25 °C e com ângulo de medição de 90°, utilizando o índice de refração da prata: 1,39.

4.2.3.3 Concentração Inibitória Mínima (CIM)

As nanopartículas de prata em suspensão coloidal tiveram sua atividade antimicrobiana analisada pelo método de microdiluição em caldo, de acordo com a CLSI M07-A10 (2015), para determinação de sua concentração inibitória mínima (CIM) para as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. A análise foi realizada no Laboratório de Biologia Bucal (Labial) na UFPB.

Para preparação do inóculo, as cepas bacterianas foram cultivadas em BHI (*brain heart infusion*) a 37 °C, por 24 horas. Posteriormente foi realizada a leitura da densidade óptica a 625 nm correspondente à densidade para obtenção de uma massa celular de 8 log de unidades formadoras de colônia por mL (UFC/mL) para ambos os tipos de cepas.

As AgNP recém-sintetizadas, numa concentração teórica de 95 µg/mL de prata, foram, então, diluídas de maneira a se obter diferentes concentrações a serem testadas. Para tanto, foi feita a utilização de microplaca de 96 poços contendo BHI, o inóculo das cepas teste, e foi adicionada a solução de AgNP em diferentes concentrações. Foi considerada a CIM como a menor concentração de prata capaz de inibir o crescimento visível das cepas testadas em BHI.

4.3 Preparação e caracterização da solução polimérica

4.3.1 Preparação da solução polimérica

O polímero poli(farneseno-*co*-IBOMA) foi obtido com teor de sólidos inicial de 30% e, então foi diluído em água deionizada para uma concentração de 17% de teor de sólidos. Para o polímero em emulsão com prata, a diluição foi feita com a solução de AgNP, chegando à mesma proporção de sólidos, a diferença de coloração na Figura 15 mostra a presença da dispersão de AgNP na solução polimérica. Essa condição de diluição foi utilizada para a aplicação do revestimento por laminação e por SBSp.

Figura 15: Látex de poli(Farneseno-*co*-IBOMA) sem e com AgNP.



4.3.2 Caracterizações do polímero

As caracterizações do poli(farneseno-*co*-IBOMA) foram realizadas no laboratório de Síntese e processo de polímeros na UNIFESP, campus São José dos Campos. Foram elas: diâmetro hidrodinâmico de partículas e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

4.3.2.1 Diâmetro hidrodinâmico de partículas

O diâmetro hidrodinâmico das partículas do poli(farneseno-*co*-IBOMA) foi medido por espalhamento dinâmico de luz (DLS) em instrumento Delsa Nano C da Beckman. As amostras foram diluídas em água deionizada (na proporção de 1:100) e aproximadamente 2 mL foram utilizados, o ensaio de DLS foi realizado a 25 °C.

4.3.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero, antes da purificação, foi determinada usando calorimetria exploratória diferencial (DSC) em equipamento TA Instruments Q2000 sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL min⁻¹. Aproximadamente

10-12 mg de polímero foi colocado em uma panela hermética de alumínio e submetidos a um ciclo de aquecimento de -90°C a 70°C com três varreduras a uma taxa de 10 °C min⁻¹.

O cálculo da T_g foi realizado a partir curva da segunda corrida de aquecimento. As calibrações de temperatura e fluxo de calor foram realizadas usando padrões de índio e ácido benzóico, respectivamente. O cálculo teórico da T_g do polímero também foi realizado de acordo com a Equação 1.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}} \quad (1)$$

Onde: T_g é a temperatura de transição vítrea; e w é a fração mássica de cada polímero.

4.4 Aplicação do Revestimento

4.4.1 SBSp

A técnica *Solution Blow Spraying* (SBSp), uma variação da técnica *Solution Blow Spinning* (SBS) desenvolvida por Medeiros *et al.* (2009), foi utilizada na produção dos revestimentos em papel. O processo de aspersão foi realizado com distância de 30 cm, rotação de 180 rpm, taxa de aspersão de 12 mL/min, durante 4 minutos. Após o processo de aspersão, as folhas de papel foram levadas para secagem em estufa de secagem SPLabor por 10 minutos a 60 °C e depois, armazenadas em ambiente com temperatura de 25°C e umidade controlada de (52 ± 5) %. O bico utilizado para aspersão teve as dimensões apresentadas na Tabela 1 e área anelar de 2,03 mm².

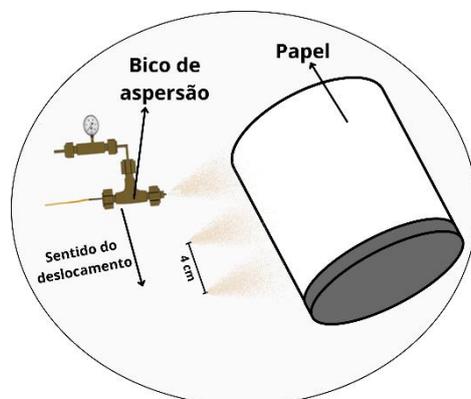
Para o recobrimento uniforme de uma área de 10 cm de diâmetro, necessária para o teste de absorção de água Cobb, foram feitas 3 aspersões em cada papel, utilizando um deslocamento com uma distância de 4 cm entre elas na largura do papel (Figura 16), simulando um sistema de saída multibicos.

Foram produzidas amostras de revestimento com o polímero puro, de polímero com de nanopartículas de prata incorporadas na massa polimérica e com as nanopartículas de prata aspergidas somente na superfície do revestimento, uma vez e duas vezes. Para efeito de comparação e estudo da influência do spray na hidrofobicidade do papel, foi produzida também uma amostra por SBSp com a aspersão somente do extrato de orégano, sem polímero e sem AgNP. Todas as nomenclaturas das amostras estão descritas na Tabela 2.

Tabela 1: Dimensões do bico de aspersão utilizado no SBSp.

	Diâmetro interno (mm)	Diâmetro externo (mm)
Tubo interno	0,9	1,5
Tubo externo	2,2	2,7

Figura 16: Esquema de deslocamento do bico de aspersão para recobrimento do papel.



Fonte: Autora.

4.4.2 Laminação

A aplicação do revestimento por laminação por barra foi realizada na Universidade Federal de São Paulo, campus de São José dos Campos. As folhas de papel tamanho A4 receberam revestimento em mesa laminadora da marca SHEEN (Figura 17). Foram feitas amostras de revestimento de poli(farneseno-*co*-IBOMA) sem nanopartículas e com AgNP incorporadas ao polímero. A Tabela 2 mostra as nomenclaturas adotadas para os revestimentos com base no método de deposição e presença de AgNP. Após o processo de laminação, as folhas de papel foram levadas para secagem em estufa por 10 minutos a 60°C e depois, armazenadas em ambiente com temperatura de 24°C e umidade controlada de (52 ± 5) %.

Figura 17: Mesa laminadora utilizada para aplicação do revestimento.



Tabela 2: Nomenclatura dos revestimentos produzidos por laminação e por SBSp.

Método	Presença de AgNP	Nomenclatura
Laminação	Não	L-Far/IBOMA
	látex polimérico	L-Far/IBOMA/AgNP
SBSp	Não	S-Far/IBOMA
	látex polimérico	S-Far/IBOMA/AgNP
	1 camada na superfície	S-Far/IBOMA/AgNP1x
	2 camadas na superfície	S-Far/IBOMA/AgNP2x
	Não	S-Extrato_Orégano

4.5 Caracterizações do Revestimento

4.5.1 Gramatura

Para determinação da gramatura do revestimento polimérico aplicado no papel, o substrato, armazenado em temperatura ambiente com 52 ± 5 % de umidade, foi previamente pesado em balança analítica da marca SHIMADZU, e identificado (M_i). Após a aplicação do revestimento por laminação e por SBSp, o papel revestido foi levado para estufa a 60°C por 10 minutos para secagem do polímero e deixado em temperatura ambiente por 24h e umidade de (52 ± 5) % controlada por desumidificador, para restabelecer a condição de umidade do armazenamento, para ser pesado novamente (M_f). O cálculo de gramatura é dado em g/m^2 e é feito de acordo com a Equação 2, levando em consideração M_i , M_f e a área do papel aspergido (A_p).

$$G = \frac{M_f - M_i}{A_p} \quad (2)$$

4.5.2 *Espessura e Rugosidade*

Os papéis revestidos por laminação e por aspensão no SBS, tiveram sua espessura e rugosidade medidas em perfilômetro óptico (CCI MP, Taylor Hobson, Inglaterra). Na produção dos revestimentos, foi deixada uma área protegida no papel, sem revestir, para que fosse possível a medição.

Utilizou-se cutoff de 0,08 mm com lente 20x e velocidade de escaneamento de 5x no modo xy. A espessura do revestimento foi determinada pela altura média (Sq) da diferença entre o substrato e a superfície do revestimento. A rugosidade foi determinada pelo desvio médio aritmético do perfil de aspereza (Ra), a média das alturas dos picos e vales do revestimento. Todas as medições de espessura e rugosidade foram feitas realizando a média de cinco pontos de cada amostra.

4.5.3 *Ângulo de contato*

Para a análise de ângulo de contato, foram cortadas 5 amostras quadradas com arestas de 1 cm para cada condição do revestimento e do papel, conforme recebido. Uma alíquota de 5 microlitros de água destilada foi gotejada sobre a amostra e o ângulo formado entre a gota e o revestimento foi analisado com o auxílio do software Image J. Foi realizada também a medição do ângulo de contato do filme polimérico em placa de vidro para comparação, a medição foi realizada em goniômetro Phoenix SEO.

4.5.4 *Migração específica*

a) Preparação das amostras

Segmentos dos revestimentos sobre substrato de papel foram cortados, em dimensões de (6x5) cm, e foram inseridos em frascos de vidro marca Labor, totalmente submerso mantido em contato em contato direto com simulante aquoso ácido, solução de ácido acético em água destilada a 3 % (v/v). As amostras foram mantidas à 40°C durante 10 dias em estufa de circulação de ar Quimis marca Q314M223, conforme a RDC n 51 /2010.

O volume da solução do simulante foi calculado e adequado em função da área dos segmentos de revestimentos em cada recipiente, de forma a manter toda a área revestida

submersa e garantir a relação entre área superficial do revestimento e volume de simulante igual a 600 cm²/L.

Após os 10 dias, as amostras foram colocadas para evaporação na mesma estufa, à 60°C por 18h. O resíduo do frasco foi diluído em ácido nítrico a 5% e armazenado em geladeira.

b) Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES)

A determinação do teor de prata foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), utilizando aparelho modelo ICP AES Optima 7000 DV (Perkin Elmer, EUA®) com configuração axial. O sistema de introdução de amostra usou nebulizador de fluxo cruzado e câmara de nebulização Scott (Optima 7000 DV ICP-AES Specifications). Os parâmetros instrumentais e as linhas analíticas empregados na determinação utilizando ICP-AES foram os seguintes: potência RF (kW) - 1,3; vazão do gás de nebulização (L.min⁻¹) - 0,8; vazão do gás auxiliar (L.min⁻¹) - 0,2; vazão do gás do plasma (L.min⁻¹) - 15; taxa de aspiração da amostra (mL.min⁻¹) - 1,0; comprimento de onda de detecção (nm): Ag: 328,068.

c) Cálculo da migração específica

O cálculo da migração específica é realizado conforme a Equação 3 abaixo, de acordo com a resolução da ANVISA.

$$Me = \frac{m \times S}{A \times M} \quad (3)$$

Onde:

Me = migração específica do elemento por kg de alimento (mg/kg); m = massa do elemento no extrato de migração (mg); A = área total da amostra em contato com o simulante (dm²); ($\frac{S}{M}$) = relação da área de contato do material celulósico (S) pela massa de alimento (M), expresso em dm²/kg.

4.5.5 Teor de prata

a) Preparação das amostras

Os papéis revestidos foram cortados em dimensões de (3x2,5) cm, totalizando 10 segmentos de papel que foram inseridos em cadinhos de porcelana, 3 cadinhos por amostra. Depois, foram queimadas em bico de Bunsen sem permitir a ignição da fração polimérica. O

material resultante foi então calcinado em mufla a 400°C por 6 horas. As cinzas resultantes de cada amostra foram diluídas em de ácido nítrico a 65 % (m/v), armazenadas em recipiente fechado e os cadinhos limpos com a solução de 5% (v/v) de ácido nítrico até atingir um volume total de 10 mL.

b) Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES)

A determinação do teor de prata foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), utilizando aparelho modelo ICP AES Optima 7000 DV (Perkin Elmer, EUA[®]) com configuração axial. O sistema de introdução de amostra usou nebulizador de fluxo cruzado e câmara de nebulização Scott (Optima 7000 DV ICP-AES Specifications). Os parâmetros instrumentais e as linhas analíticas empregados na determinação utilizando ICP-AES foram os seguintes: potência RF (kW) - 1,3; vazão do gás de nebulização (L/min) - 0,8; vazão do gás auxiliar (L/min) - 0,2; vazão do gás do plasma (L/min) - 15; taxa de aspiração da amostra (mL/min) - 1,0; comprimento de onda de detecção (nm): Ag: 328,068.

4.5.6 Taxa de transmissão ao vapor de água

O experimento realizado conforme a ASTM E96/E96M-23 com cinco amostras em forma de disco fixadas no topo das células de permeabilidade e tendo 3 contendo pentóxido de fósforo (P₂O₅). As células foram acondicionadas em dessecador contendo solução salina saturada (cloreto de sódio) e umidade relativa de (50 ± 5) % mantidas em estufa a temperatura constante de 45 °C. O ganho de massa do sistema (célula e amostra) foi determinado em intervalos de 24 h até que apresentasse um patamar estável de ganho de massa. A taxa de transmissão de vapor de água (WVTR) (gH₂O/m²h) foi calculada conforme Equação 4.

$$WVTR = \frac{G}{A \times t} \quad (4)$$

Onde:

G = o peso ganho pelo sistema (g); A = a área exposta à transmissão de vapor (m²); t = o número de horas que a amostra passou na câmara (h).

4.5.7 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)

Com o intuito de analisar a topografia do revestimento e a distribuição das nanopartículas, foi realizada microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-

FEG). A análise foi conduzida na Universidade Federal de Pernambuco em laboratório do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais. O equipamento utilizado foi o MIRA3 TESCAN, operando a uma tensão de 5 kV. Foram utilizadas duas faixas de magnitudes: a primeira de 500 vezes, para observar a topografia do revestimento no substrato papel; a segunda entre 50k e 100k vezes para analisar a distribuição das nanopartículas.

4.5.8 Ensaio de biofilme bacteriano

Todos os revestimentos foram colocados em discos metálicos e imersos em placas para cultura de células de 24 poços (Fig. 18) imersos em 1,6 mL de ágar BHI (Brain Heart Infusion caldo HiMedia™) e 0,4 mL de inóculo bacteriano padronizado para 0,5 na Escala de Mcfarland. Depois, essas placas foram incubadas em estufa microbiológica a 37°C por 24 horas.

Figura 18: Placas de culturas utilizadas no ensaio de biofilme.



As espécies bacterianas testadas foram *Staphylococcus aureus* ATCC 15656 e *Escherichia coli* ATCC 25922. Concluído o período de incubação, os corpos de prova foram então imersos suavemente em solução salina estéril a 0,9% por 30 segundos até a remoção do excesso de células planctônicas sobre sua superfície. Para remoção do biofilme e sua posterior análise, os corpos de prova foram transferidos para novas placas de cultura de células estéreis contendo 2 mL de solução salina estéril a 0,9% e levados ao sonicador por 2 minutos.

A solução contendo o conteúdo celular do biofilme desorganizado ou desagregado foi quantificada através das leituras das absorvâncias, as quais foram analisadas em aparelho Espectrofotômetro UV-VIS digital microprocessado, modelo UV-M51, marca Bel Photonics.

A partir da leitura espectrofotométrica foi determinada a viabilidade microbiana para cada micro-organismo, que foi calculada através da porcentagem de inibição do crescimento

microbiano (ICB), em diferentes substâncias testadas, para cada micro-organismo de acordo com a Equação 5:

$$\%ICB = \left[1 - \frac{Ac}{A0}\right] \times 100 \quad (5)$$

em que: ICB é a inibição do crescimento bacteriano em porcentagem, Ac representa a média das absorvâncias por concentração de substância testada e já subtraída do valor da absorvância obtida para cada concentração de substância sem a adição do inóculo e A0 a média das absorvâncias do controle de crescimento microbiano (sem a substância testada) (Gudiña *et al.*, 2010). Este resultado, portanto, representa a porcentagem de células microbianas que a substância testada foi capaz de inibir.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização das AgNP

A figura 19a mostra o espectro de UV-vis da dispersão coloidal logo após a síntese e confirma a presença de nanopartículas de prata. É característico das AgNP um pico de absorvância que se apresenta na faixa de comprimentos de onda de 420 a 460 nm, representando a ressonância plasmônica de superfície (SPR). Esse fenômeno de ressonância de plasmon ocorre na formação das AgNP, com a movimentação dos elétrons de valência dos átomos Ag. Por esse motivo, como a figura 19a apresenta um pico em 450 nm, pode-se considerar bem sucedida a síntese das nanopartículas (Kaimuangpak *et al.*, 2023; Mani *et al.*, 2022)

Levando em consideração os mecanismos de ação antimicrobiana elucidados na seção 3.2, conclui-se que o tamanho das AgNP interfere diretamente nas propriedades antimicrobianas, de modo que partículas com tamanhos menores que 100 nm tem maior superfície de contato e facilidade de penetrar a parede celular, do que partículas maiores (Nie, Zhao e Xu, 2023; Wang *et al.*, 2014). A distribuição granulométrica das AgNP sintetizadas com extrato de orégano, analisada por DLS, está apresentada na Figura 19b, contendo um pico único com tamanho médio em 43,82 nm. Na literatura, encontra-se AgNP produzidas com orégano de tamanhos entre 20 e 150 nm (Meretoudi *et al.*, 2021; Sankar *et al.*, 2013; Scandorieiro *et al.*, 2022; Shaik *et al.*, 2018), todas apresentam atividade frente às bactérias, portanto, o tamanho das AgNP desse trabalho está dentro do esperado para a aplicação desejada.

A análise da atividade antimicrobiana das nanopartículas de prata sintetizadas com extrato de orégano, feita pelo método de concentração inibitória mínima (CIM) contra as bactérias *E. coli* e *S. aureus*. O resultado encontrado indica que com 69,5 µg Ag/ mL, é possível inibir o crescimento das duas bactérias analisadas, o que é resultado da atividade antimicrobiana/bacteriostática das AgNP elucidada na seção 3.2. Esse valor está dentro do que é encontrado na literatura para nanopartículas biogênicas e até menor que alguns, apresentados na Tabela 3, o que é importante, pois permite a utilização de quantidades menores de nanopartícula como agente antimicrobiano.

Figura 19: a) espectro de UV-Vis da solução de AgNP, b) distribuição granulométrica das AgNP e c) concentração inibitória mínima.

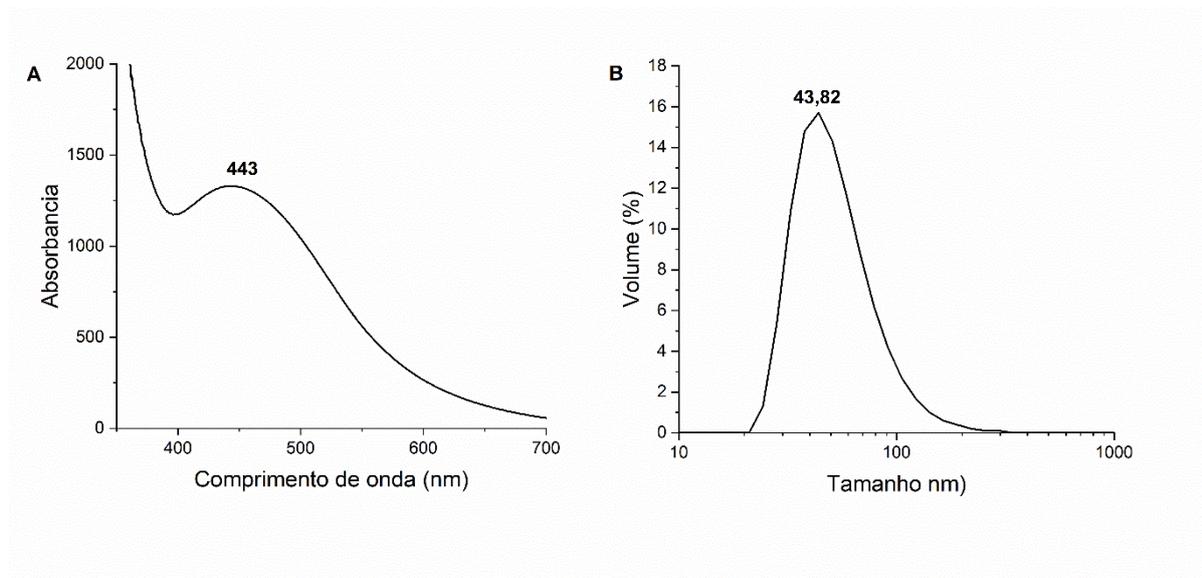


Tabela 3: Resultados de CIM encontrados na literatura para AgNP produzidas com extratos de plantas.

Extrato	Microrganismos	CIM	REF
Óleo essencial de orégano	<i>E. coli</i> e <i>S. aureus</i>	15,75 µg / mL	Scandorieiro <i>et al.</i> , 2022
Extrato etanólico de orégano	<i>E. coli</i>	11 µg / mL	Hambarzimyan <i>et al.</i> , 2020
	<i>S. aureus</i>	13,75 µg / mL	
<i>Syzygium aromaticum</i> L.	<i>E. coli</i> e <i>S. aureus</i>	60 - 100 µL / mL	Maciel <i>et al.</i> , 2019
<i>Quercus coccifera</i> L.	<i>E. coli</i> e <i>S. aureus</i>	125 µg / mL	Kocazorbaz <i>et al.</i> , 2021
<i>Eupatorium adenophorum</i>	<i>E. coli</i>	82,5 µg / mL	Dua <i>et al.</i> , 2023
	<i>S. aureus</i>	64,5 µg / mL	

5.2 Caracterizações do poli(farneseno-co-IBOMA)

Os resultados das caracterizações realizadas para o poli(Far-co-IBOMA), diâmetro médio de partículas e temperatura de transição vítrea (T_g) estão apresentados na Tabela 3. O tamanho das partículas do polímero sintetizado por polimerização por emulsão apresenta tamanho médio de 194,9 nm, o que é condizente com outros produzidos realizados por mesmo método encontrados na literatura com IBOMA e com Farneseno em sua composição (Fang *et al.*, 2020; Sahu *et al.*, 2023), a baixa polidispersividade mostra que as partículas estão monodispersas. A temperatura de transição vítrea (T_g) de copolímeros é influenciada pela T_g

dos monômeros constituintes, e pode ser calculada levando em consideração as devidas proporções. Porém, muitas vezes a Tg teórica calculada não é igual a Tg real obtida na análise de DSC, isso pode ser devido à alta massa molar e alto grau de reticulação (Canevarolo Jr, 2002; Fox e Flory, 1950). É mostrado no resultado analisado na curva calorimétrica do polímero poli(farneseno-*co*-IBOMA) uma Tg real de 50°C, o que é bem diferente da Tg teórica que deu -8°C, isso é resultado da facilidade de reticulação que o farneseno apresenta, devido a quantidade de ligações duplas em sua estrutura, que propicia ligações entre moléculas (Sahu *et al.*, 2023). O resultado indica que o polímero tem comportamento frágil à temperatura ambiente, no entanto não há restrição para sua utilização em revestimentos (Belletti *et al.*, 2021).

Tabela 4: Diâmetro hidrodinâmico e temperatura de transição vítrea (Tg) do copolímero de poli(Far-*co*-IBOMA).

	<i>Diâmetro (nm)</i>	<i>Polidispersividade</i>	<i>Tg teórica (°C)</i>	<i>Tg real (°C)</i>
Poli(Far-<i>co</i>-IBOMA)	194,9	0,101	-8	50

5.3 Caracterizações dos revestimentos

5.3.1 Gramatura e espessura

Os valores de gramatura, ou seja, do peso do revestimento por área para as amostras revestidas pelos métodos de laminação e SBSp estão apresentados na Tabela 4.

Idealmente, entende-se que quanto maior a gramatura do revestimento aplicado, maior será a espessura dele, proporcionalmente (Huang *et al.*, 2021). Porém, essa proporção não se aplicou aos resultados encontrados (Tabela 4 e Figura 20), isso se deve pela natureza porosa do papel, onde uma solução em contato com papel tende a penetrar entre as fibras de celulose. Comparando as gramaturas dos revestimentos, houve uma variação pequena entre elas e sem tendência específica de aumento ou diminuição.

A laminação é um dos métodos de revestimento em papel mais utilizado hoje (Rastogi e Samyn, 2015; Song *et al.*, 2020). Com esse parâmetro e tendo em vista que a gramatura resultante dos revestimentos não teve diferença tão significativa entre a laminação e o SBSp, pode-se inferir que o SBSp é uma técnica nova que segue os parâmetros de gramatura de papéis comerciais, portanto pode ser considerada para implementação em processos em larga escala.

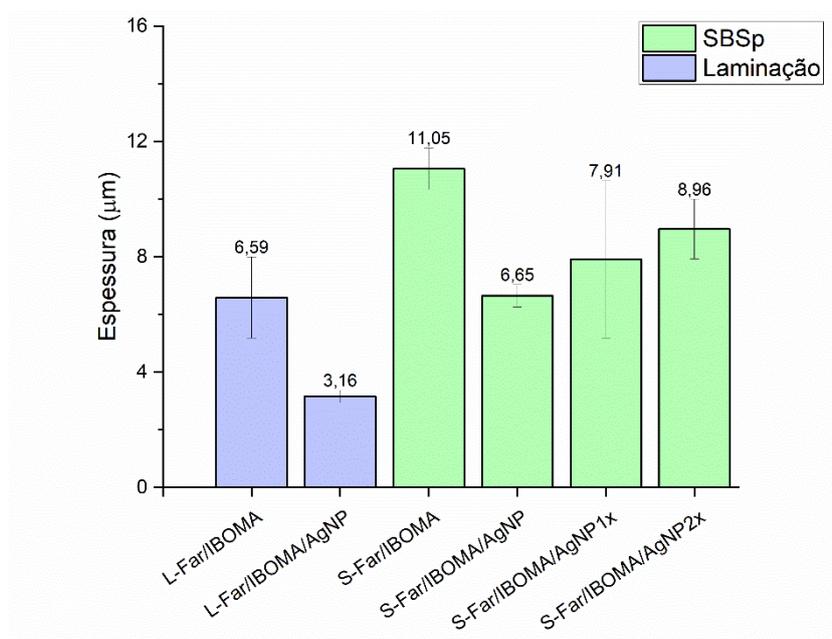
Com a análise das espessuras dos revestimentos produzidos (Figura 20), dois fatores são importantes de ressaltar: os revestimentos da laminação no geral apresentam menor espessura que o SBSp; e também que, comparando os revestimentos, as amostras sem AgNP (polímero puro) possuem maior espessura, quando comparada com as outras amostras produzidas pelo mesmo método. Dentro dos revestimentos laminados L-Far/IBOMA possui espessura maior que a L-Far/IBOMA/AgNP. Já dentro dos revestimentos por SBSp, S-Far/IBOMA apresentou espessura consideravelmente maior que todos os outros revestimentos. Quando as AgNP foram incorporadas na massa polimérica (L-Far/IBOMA/AgNP e S-Far/IBOMA/AgNP), a espessura do revestimento diminui, já quando as AgNP estão na superfície, (S-Far/IBOMA/AgNP1x e S-Far/IBOMA/AgNP2x) a espessura é intermediária. Esse fenômeno pode ser relacionado a maior interação das AgNP com o material celulósico, que é hidrofílico que possuem afinidade com as AgNP biogênicas sintetizadas com extrato de orégano (Bayram Saripek, 2024; Kunam *et al.*, 2022). Essa interação permite a penetração da massa polimérica aditivada com Ag. Ao contrário quando o polímero está puro, não há grande penetração e por isso ele se acomoda de forma mais superficial no papel.

Uma outra possível explicação é relacionada à viscosidade da solução. Quando se incorpora nanopartículas em dispersões poliméricas, é comum que a interação das partículas do polímero com as AgNP pode alterar propriedades como elevar a viscosidade da solução (Benhadjala *et al.*, 2015). Esse fenômeno não foi observado nos revestimentos produzidos, uma vez que as amostras de AgNP incorporadas no polímero obteve menor espessura, ou seja, maior facilidade de penetração entre as fibras do papel, o que além da interação das nanopartículas com as fibras celulósicas, pode indicar redução da viscosidade. A literatura indica que a principal razão para um nanocompósito que não ter sua viscosidade alterada ou possivelmente até reduzida seja que as nanopartículas não interagiram com o polímero (Mackay *et al.* 2003); mesmo que interajam com o polímero, se as AgNP estiverem bastante dispersas, o comportamento pode não ser de aumento da viscosidade (Benhadjala *et al.*, 2015).

Tabela 5: Valores de gramatura dos revestimentos produzidos pelos métodos de laminação e SBSp.

Amostra	Gramatura (g/m ²)	Espessura (µm)
L-Far/IBOMA	12,93 ± 1,58	6,59 ± 1,40
L-Far/IBOMA/AgNP	11,36 ± 1,12	3,16 ± 0,21
S-Far/IBOMA	14,38 ± 1,09	11,05 ± 0,72
S-Far/IBOMA/AgNP	15,88 ± 1,29	6,64 ± 0,38
S-Far/IBOMA/AgNP1x	12,38 ± 2,79	7,91 ± 2,73
S-Far/IBOMA/AgNP2x	15,29 ± 1,56	8,95 ± 1,03

Figura 20: Espessura dos revestimentos analisados por perfilômetro ótico.



5.3.2 Rugosidade e Topografia

A rugosidade dos revestimentos foi analisada em perfilômetro ótico e está apresentada na Figura 21. Já a Figura 22 apresenta imagens de MEV para análise da topografia do revestimento no substrato papel.

Nos resultados encontrados na análise de rugosidade dos revestimentos (Figura 21), os revestimentos produzidos por laminação apresentaram rugosidade média menor que 1 µm e as amostras produzidas por SBSp apresentaram rugosidade média entre 8 e 12 µm. Essa alta rugosidade pode favorecer a aplicação desse revestimento por SBSp em embalagens multicamadas, uma vez que a rugosidade facilita a aderência entre as camadas (Croll, 2020). Além disso, deve ajudar na redução da transparência, resultando em aspecto fosco, devido ao espalhamento da luz em diferentes direções (Yong *et al.*, 2021).

Em todas as imagens da figura 22 pode-se observar uma cobertura total do substrato, não aparecendo visualmente as fibras do papel (Naitzel *et al.*, 2023). Os resultados da medição de rugosidade são ratificados pelas imagens de MEV. As amostras produzidas por laminação (Fig 22a e 22b) se mostra com superfície mais lisa e uniformemente distribuída (Lavoine *et al.*, 2014). Por outro lado, os revestimentos produzidos por SBSp (Fig. 22 c-f) apresenta marcas da aspersão e do espalhamento localizado do polímero formando uma superfície irregular e com

maior rugosidade, também observado por Ferreira *et al.* (2019) na utilização da mesma técnica. Essas marcas, semelhantes as “crateras lunares” são causadas pelo jato de ar que faz a aspersão do polímero e, possivelmente, também pela velocidade de rotação do coletor onde fica o substrato durante o SBSp. A rotação auxilia o espalhamento do polímero sobre a superfície, para que fique uniforme, porém como o papel é poroso, existiu uma dificuldade maior de que a superfície ficasse completamente plana a nível microscópico. Ao contrário da laminação que a barra laminadora nivela o revestimento polimérico sobre a superfície do papel (Kunam *et al.*, 2022).

Apesar de todas os revestimentos produzidos passarem pelo mesmo processo de secagem, as amostras S-Far/IBOMA e S-Far/IBOMA/AgNP2x apresentaram rachaduras possivelmente decorrente desse processo, devido a sua fragilidade à temperatura ambiente, discutida na seção 5.2. Essas amostras foram as que apresentaram maior espessura (Figura 20), portanto, apresentam menor grau de penetração nas fibras celulósicas do papel, uma vez que não estavam totalmente aderidos no substrato devido ficaram mais propensos a falha e pela fragilidade, houve as rachaduras. Dessa forma, pode-se comprovar a importância das AgNPs na adesão no papel, alterando a hidrofobicidade do revestimento.

Figura 21: Rugosidade dos revestimentos analisados por perfilômetro ótico.

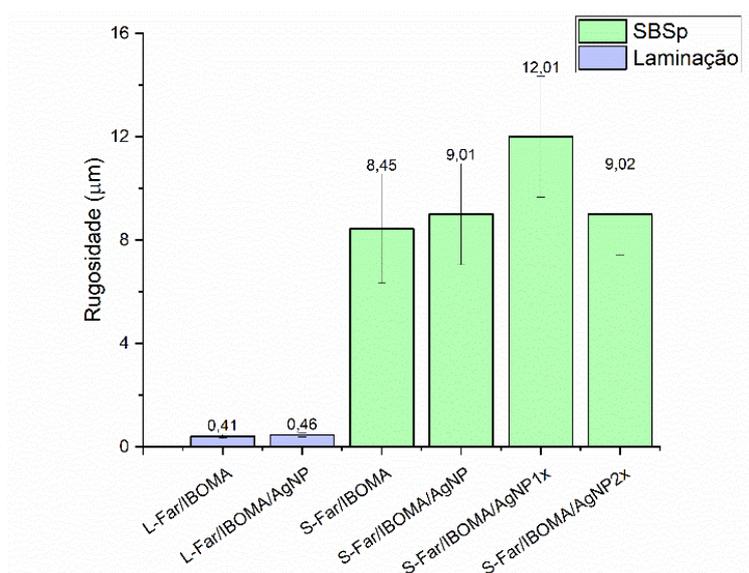
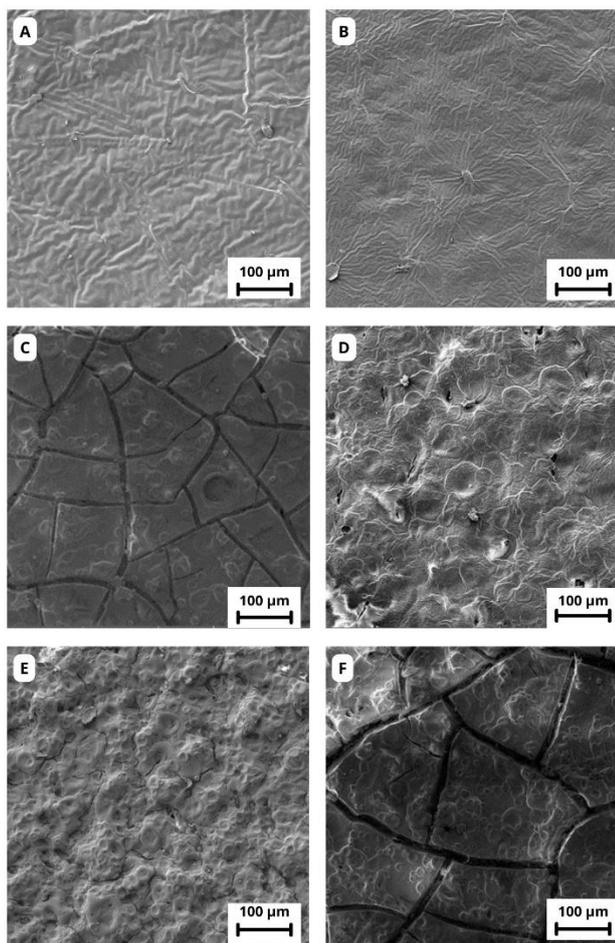


Figura 22: Imagens de MEV com escala de 100 μm dos revestimentos em substrato de papel (a) L-Far/IBOMA, (b) L-Far/IBOMA/AgNP, (c) S-Far/IBOMA, (d) S-Far/IBOMA/AgNP, (e) S-Far/IBOMA/AgNP1x e (f) S-Far/IBOMA/AgNP2x.



5.3.3 Ângulo de contato

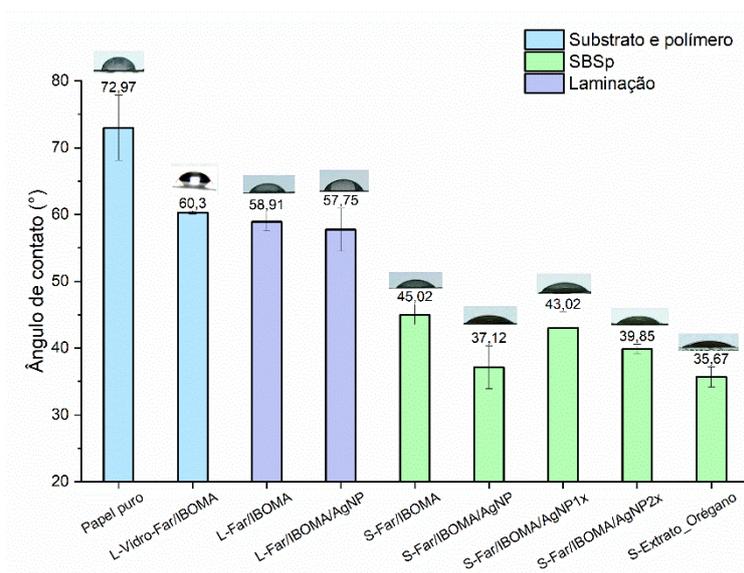
O ângulo de contato do filme polimérico em substrato de vidro, dos revestimentos produzidos e do papel não revestido estão apresentados na Figura 23. O papel utilizado sem revestimento apresentou ângulo de contato maior que aquele com revestimento, por ser utilizado um papel comercial para impressão, é comum que na sua produção seja adicionado um recobrimento para ajudar no ancoramento da tinta de impressão (Lackinger *et al.*, 2011). Os revestimentos produzidos por laminação obtiveram ângulo de contato em torno de 57 a 60°, assim como o revestimento polimérico aplicado sobre substrato de vidro, comprovando o recobrimento total do papel.

Já se era esperado que os revestimentos produzidos por SBSp obtivessem maior molhabilidade (ângulo de contato menor) que os produzidos por laminação, devido a

rugosidade apresentada no subitem 5.3.2. A pressão do spray e/ou rotação do coletor onde o papel é colocado favorecem o aumento da rugosidade e, conseqüentemente, diminuição do ângulo de contato, como pode-se observar mesmo quando é aspergido apenas o extrato, sem adição de polímero.

A rugosidade é uma propriedade muito correlacionada com o ângulo de contato. É comum a realização de tratamentos superficiais químicos ou físicos em materiais poliméricos para aumento da molhabilidade para melhorar a adesão de tintas ou adesivos. Esses tratamentos consistem no aumento da rugosidade da superfície do material para promover molhabilidade por ancoramento mecânico (Dole *et al.*, 2024; Martins *et al.* 2010). Segundo a teoria de Wenzel, ao ter rugosidade, a superfície de contato entre o líquido e o sólido aumenta, nesse cenário, toda superfície entre os picos e vales da superfície é preenchida com o líquido, ao ter maior superfície de contato, maior energia livre de superfície e menor será o ângulo resultante entre a interação sólido-líquido (Li *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2020).

Figura 23: Ângulo de contato das amostras de papel sem revestimento, do filme polimérico em substrato de vidro e das amostras de papel revestidas pelos métodos de laminação e SBSp.



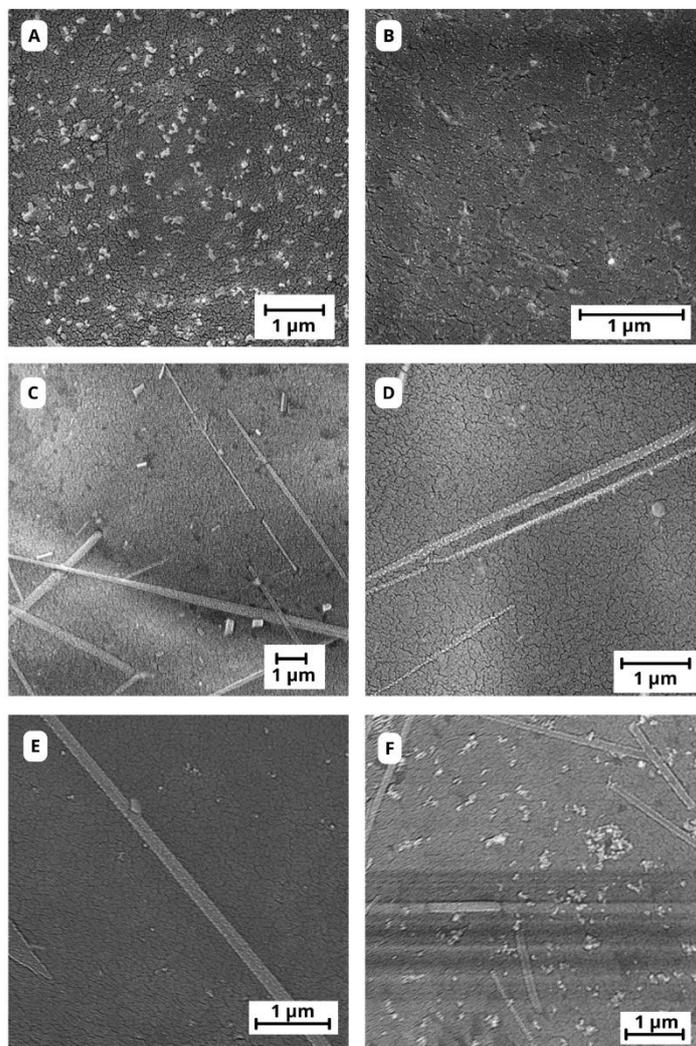
5.3.4 Morfologia da superfície do revestimento por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)

A Figura 24 apresenta imagens de MEV-FEG dos revestimentos produzidos, com um aumento capaz de observar o comportamento de acomodação e/ou agrupamento das nanopartículas depositadas no revestimento.

A laminação do polímero puro (Fig 24a) resultou em um revestimento com as partículas (pontos brancos) bem distribuídas por toda a área analisada e assumidas como sendo partículas poliméricas, visto que imagens de microscopia da superfície de papel comercial apresentam-se como um emaranhado de microfibras (Naitzel *et al.*, 2023). Ao contrário a laminação da dispersão polimérica com AgNP, a superfície do revestimento apresentou-se uniforme e com uma quantidade discreta e bem espaçadas dessas nanopartículas poliméricas (Figura 24b). É importante pontuar que o revestimento do Far-IBOMA puro obtido por SBSp apresentou-se uniforme e com uma quantidade discreta e bem espaçadas de nanopartículas poliméricas. As partículas poliméricas só foram reveladas na técnica de SBSp apenas após 02 aspersões das AgNP. A partir dessas imagens, torna-se necessário um estudo mais aprofundado da interação das partículas do polímero com as nanopartículas de prata e as variáveis do método de SBSp para entender tal fenômeno.

Um fator interessante analisado nas amostras produzidas por SBSp foi a formação de nanofibras de polímero no revestimento. O SBS em sua forma desenvolvida por Medeiros *et al.* (2009) tem como objetivo a produção de nanofibras. Os parâmetros de distância, pressão e taxa de injeção do polímero foram modificados para melhor produção de revestimentos, o que foi bem-sucedido. Porém, em escala nanométrica fibras curtas foram também produzidas. A presença dessas nanofibras pode elevar a resistência mecânica dos revestimentos (Rashid *et al.*, 2024; Wang *et al.*, 2023), formando compósitos com alta resistência à tração, o que é importante na aplicação como embalagem alimentícia para garantir o transporte e manuseio de produtos, garantindo a integridade do revestimento.

Figura 24: Imagens de MEV/FEG com escala de 1 μm dos revestimentos em substrato de papel (a) L-Far/IBOMA, (b) L-Far/IBOMA/AgNP, (c) S-Far/IBOMA, (d) S-Far/IBOMA/AgNP, (e) S-Far/IBOMA/AgNP1x e (f) S-Far/IBOMA/AgNP2x.



5.3.5 Teor de prata e migração específica

Os resultados de teor de prata e migração específica estão apresentados na Tabela 5. O teor de prata está condizente com o esperado, com as amostras sem a adição de prata apresentando teor abaixo ou próximos ao limite de detecção do método analítico, que é de 5 ppb. As amostras com Ag na superfície obtiveram teor coerente com a quantidade de prata aplicada. Já os revestimentos com AgNP na massa polimérica apresentaram uma diferença significativa no teor de prata entre os dois métodos de aplicação, provavelmente, devido à maior espessura do revestimento S-Far/IBOMA (Tabela 4), uma vez que o método de síntese de AgNP e a diluição prata/polímero foi a mesma.

O teor máximo de migração de prata permitido em embalagens para alimentos, segundo a ANVISA e a European Food Safety Authority (EFSA), é de 0,05 mg/kg (ppm), ou seja, 50 ppb (Mackevica, Olsson e Hansen, 2016). Dos revestimentos produzidos, apenas S-Far/IBOMA/AgNP2x não se enquadra como potencial para aplicação em embalagens alimentícias devido seu alto teor de migração. A amostra S-Far/IBOMA/AgNP1x está no limite máximo aceitável, o que requer uma grande atenção a regulação dos parâmetros na aplicação do revestimento. A maior migração apresentada por esses revestimentos é em função da aplicação na superfície, que dificulta a formação de ligações entre a prata e o polímero, facilitando a lixiviação da prata superficial para o alimento (Hannon *et al.*, 2015).

Apesar do maior teor de prata na amostra S-Far/IBOMA/AgNP, provavelmente, devido a maior espessura do revestimento, a metodologia do ensaio de migração padroniza a área da superfície da embalagem em contato com o alimento, a migração de prata desse revestimento foi menor do que todos os outros revestimentos com Ag, o que faz desse um ótimo candidato a aplicação em embalagens ativas (Mackevica, Olsson e Hansen, 2016). Assim como nos resultados de teor de prata, os resultados da migração específica estão condizentes com o esperado, ou seja, as amostras sem a adição de prata apresentaram teor abaixo ou próximos ao limite de detecção do método analítico que é de 5 ppb.

Tabela 6: Valores de teor de prata nos revestimentos e da migração por 10 dias em simulante ácido acético 3%.

Amostra	Teor de Ag (mg/kg)	Migração de Ag (mg/kg)
Papel	<0,005	0,007
L-Far/IBOMA	<0,005	0,019
L-Far/IBOMA/AgNP	0,171	0,037
S-Far/IBOMA	0,007	<0,005
S-Far/IBOMA/AgNP	0,212	0,019
S-Far/IBOMA/AgNP1x	0,139	0,049
S-Far/IBOMA/AgNP2x	0,197	0,110

5.3.6 Taxa de transmissão ao vapor d'água (WVTR)

A partir dos valores de WVTR do papel comercial sem e com revestimento (Tabela 6), pode-se observar que os revestimentos ao contrário do esperado, aumentaram a permeabilidade ao vapor d'água com relação ao papel puro, exceto para a amostra L-Far/IBOMA sem AgNP,

diferindo de muitos artigos da literatura (Abdenour *et al.*, 2023; Amini *et al.*, 2016; Vijayan, Aparna S e Sahoo, 2023). O ideal esperado e reportado por esses trabalhos seria uma diminuição significativa da taxa de transmissão, que significaria uma melhor propriedade de barreira ao vapor d'água. O aumento da taxa de permeabilidade dificulta a aplicação em embalagens de alimentos que sejam estocados em ambientes úmidos, como freezers e geladeiras (Song *et al.*, 2020).

Fenômeno semelhante foi observado apenas por Vartiainen *et al.* (2004), onde explicam que a possível razão para o papel ter uma barreira à transmissão ao vapor d'água maior é que o látex do poli(farneseno-*co*-IBOMA) de base aquosa pode ter solubilizado e removido o impermeabilizante existente na superfície do papel comercial. Esse fator pode explicar o aumento ainda mais significativo da WTVR para as amostras de SBSp, que pode ter arrastado o tratamento superficial do papel junto com o excesso de polímero não aderido à superfície do papel durante a aspersão. Além disso, a pressão do spray e/ou rotação do coletor, pode favorecer a remoção do impermeabilizando da superfície para os poros entre as fibras do papel, tornando o papel mais permeável (Vartiainen *et al.*, 2004), assim como foi observado na análise de absorção de água do subtópico 5.3.4.

Como os tratamentos para impermeabilização do papel e ancoramento da tinta, por exemplo, são superficiais, qualquer alteração supracitada na superfície do papel pelo SBSp pode ter contribuído para redução da adesão do poli(farneseno-*co*-IBOMA) ao substrato de papel, gerando vazios que facilitam a permeação do vapor d'água pelas regiões menos espessas do revestimento polimérico. É interessante observar que os resultados corroboram com os revestimentos poliméricos que apresentaram fissuras na superfície (Figuras 21c e 21f), pois o revestimento S-Far/IBOMA (Figura 21c) mesmo sem AgNP apresentou WTVR maior que aqueles obtidos por SBSp com prata, exceto com relação ao revestimento S-Far/IBOMA/AgNP2x (Figura 21f) que também apresentou superfície fissurada.

As amostras com WVTR mais próximas do papel comercial foram aquelas obtidas por laminação sem prata (L-Far/IBOMA) e a S-Far/IBOMA/AgNP, essas amostras indicam que há possibilidade de ambos os métodos de revestimento apresentaram permeabilidade equivalente à do papel comercial. O aumento da permeabilidade ao vapor d'água dos revestimentos com a incorporação de AgNP é esperado devido à natureza hidrofílica das AgNP, facilitando a absorção do vapor d'água pelo revestimento e aumentando a WTVR do papel. Por outro lado, é interessante observar que a amostra do nanocompósito Far/IBOMA/AgNP aplicada por SBSp apresentou valor de WTVR menor que a mesma amostra obtida por laminação, ou melhor, bem próximo ao papel comercial, como relatado.

Esse resultado indica que a técnica de SBSp, desde que controlada a ausência de fissuras na superfície, pode ter um desempenho melhor que a laminação na WTVR. Como a espessura e gramatura do revestimento por SBSp ficou levemente maior que aquele obtido por laminação (Tabela 4), o melhor desempenho à barreira ao vapor de água da amostra S-Far/IBOMA/AgNP em relação à L-Far/IBOMA/AgNP pode estar associado a essa variável, cuja influência sobrepôs àquela do maior teor de prata encontrado para a amostra S-Far/IBOMA/AgNP (Tabela 5).

No entanto, a partir dessa constatação é mais provável que a maior WTVR do SBSp observada pelas demais amostras esteja associada à presença de fissuras na superfície do revestimento (Figuras 21c e 21f) e à hipótese da interação do polímero com o impermeabilizante do papel e a pressão do spray ter favorecido a remoção de aditivos incorporados da superfície para os poros entre as fibras do papel, prejudicando as propriedades de ancoramento do polímero na superfície papel, provocando falha de adesão entre o revestimento polimérico e o substrato de papel e levando à produção de um papel mais permeável (Vartiainen *et al.*, 2004). Hipóteses que explicaria a maior permeabilidade ao vapor d'água da amostra S-Far/IBOMA/AgNP1x mesmo tendo menor teor de prata (Tabela 5), maior espessura e não apresentar fissuras na superfície.

Tabela 7: Taxa de transmissão ao vapor de água (WVTR) apresentada em valores por hora e por dia.

Amostra	WVTR (g/m².h)	WVTR (g/m².dia)
Papel	6,31 ± 0,07	151,52 ± 1,87
L-Far/IBOMA	6,19 ± 0,21	148,37 ± 5,19
L-Far/IBOMA/AgNP	8,89 ± 0,10	213,22 ± 1,58
S-Far/IBOMA	12,57 ± 1,09	301,8 ± 26,16
S-Far/IBOMA/AgNP	6,95 ± 0,68	166,97 ± 16,29
S-Far/IBOMA/AgNP1x	12,04 ± 0,35	289,00 ± 8,55
S-Far/IBOMA/AgNP2x	14,65 ± 0,46	351,67 ± 11,27

5.3.7 Ensaio de biofilme

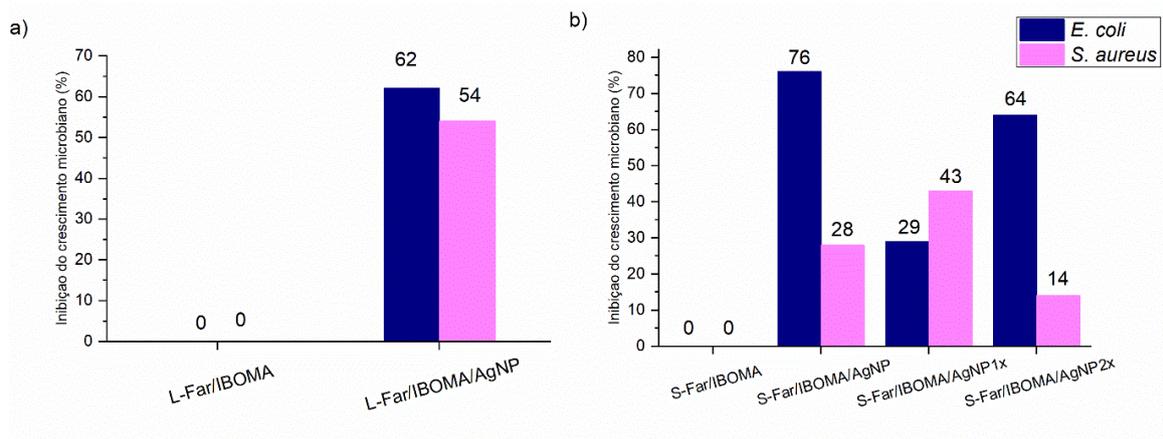
A atividade antimicrobiana dos revestimentos foi analisada a partir da inibição de crescimento percentual das bactérias *E. coli* e *S. aureus*, tanto para as amostras produzidas pelo método de laminação, quando pelo método de SBSp (Figura 25). Os papéis revestidos com o polímero puro são as amostras de controle positivo, sem o agente antimicrobiano. Todas as amostras contendo AgNP apresentaram grau de inibição das bactérias com relação as amostras

de controle (Gudiña *et al.*, 2010). Isso mostra estabilidade das nanopartículas no revestimento, uma vez que continuam apresentando propriedades antimicrobianas provadas pelo método de concentração inibitória mínima (Seção 5.1) mesmo depois da aplicação, por laminação ou SBSp, possibilitando aplicações em embalagens antimicrobianas (Amini *et al.*, 2016; Carbone *et al.*, 2016).

As amostras com AgNP incorporada na massa polimérica, tanto por laminação quanto por SBSp apresentaram alta ação contra *E. coli*, assim como a amostra de SBSp com 2 camadas de Ag na superfície, a inibição mais eficiente para essa bactéria é devido a sua natureza gram-negativa, pois possui a camada peptidoglicana fina e lipossacarídeos na superfície que facilitam a interação da AgNP com a bactéria. Esse comportamento foi diferente para a amostra com 1 camada de Ag na superfície, sendo menor até que para a bactéria *S. aureus*, que por ser gram-positiva, possui uma camada peptidoglicana espessa na superfície da parede celular, o que dificulta a interação da prata com o microrganismo (More *et al.*, 2023; Ajlouni *et al.*, 2022; Ferreira, 2015).

Quanto ao grau de inibição do crescimento da *Staphylococcus aureus*, o revestimento laminado apresentou 54%, alta porcentagem de inibição comparado com a amostra controle. Para as amostras produzidas por SBSp, o comportamento foi contrário do que para a *E. coli*, sendo o revestimento com 1 camada de AgNP na superfície mais eficaz contra o crescimento da *S. aureus*. A explicação é que como há maior dificuldade de penetração nessa bactéria, a presença de AgNP na superfície, e não incorporada ao látex, facilitou a interação e penetração das nanopartículas na parede celular, para que seja possível a formação de ROS e outros danos causados na célula (Nie, Zhao e Xu, 2023).

A amostra com 2 camadas de Ag, apesar de ter a prata na superfície, o que facilitaria a interação, a grande quantidade de AgNP livre, comprovada no ensaio de migração, pode ter causado aglomeração, que impacta diretamente na atividade antimicrobiana, tamanhos maiores diminuem a ação antimicrobiana e/ou bacteriostática de AgNP (Arshad *et al.*, 2023). O que não necessariamente tem mesmo impacto na bactéria *Escherichia coli*, uma vez que com uma parede celular mais fina, AgNP de tamanhos razoavelmente maiores conseguem penetrar, portanto as 2 camadas de AgNPs na superfície aumentam a inibição.

Figura 25: Inibição do crescimento bacteriano dos revestimentos para *E. coli* e *S. aureus*.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho investigou a utilização dos métodos de produção de revestimentos antimicrobianos via laminação e SBSp para utilização em embalagens de papel para alimentos.

Nanopartículas de prata foram obtidas pelo método de síntese biogênica com extrato aquoso de orégano e apresentaram atividade antimicrobiana contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* que permite sua utilização como agente antimicrobiano no revestimento proposto para fabricação de embalagens ativas.

Com as técnicas de laminação e SBSp foi possível o recobrimento total e uniforme dos papéis utilizados como substrato provado por análises de MEV e ângulo de contato. A gramatura dos revestimentos foi muito próxima para os dois métodos de aplicação, o que mostra que não há diferença significativa no gasto de material entre os métodos.

O revestimento produzido por SBSp apresentou uma alta rugosidade devido aspensão do polímero, o que tornou a superfície mais hidrofílica que os revestimentos laminados, essa propriedade o favorece para aplicações onde seja necessária uma superfície com alta adesão, sem ter a necessidade de passar por tratamentos superficiais adicionais.

As amostras produzidas por laminação apresentaram suas partículas bem dispersas pela superfície do revestimento, analisada por MEV-FEG. Já os revestimentos produzidos por SBSp apresentaram formação de nanofibras poliméricas vistas nos revestimentos com e sem AgNP, essas nanofibras podem aumentar a resistência mecânica desse revestimento pela sua alta razão de aspecto.

Para a utilização em embalagens alimentícias, os revestimentos com AgNP incorporadas na dispersão do látex são mais indicadas, pois pelo teste de migração, essas demonstraram uma perda de $< 0,05$ mg de prata por kg de alimento, o que se encontra dentro aceito pela norma liberada pela ANVISA para comercialização no Brasil.

O resultado de taxa de transmissão ao vapor de água indica que, por não haver uma diminuição significativa da permeabilidade, esses revestimentos são indicados para utilização em alimentos estocados em ambientes secos, fora de geladeiras e freezers.

O ensaio de biofilme dos revestimentos confirmou a atividade antimicrobiana das AgNP mesmo após passar pelos processos de aplicação por laminação e SBSp. Os papéis revestidos com a presença das nanopartículas se mostraram eficazes na inibição do crescimento de *E. coli* e *S. aureus*, bactérias causadoras de doenças transmitidas por alimentos.

As duas técnicas se mostraram eficientes para a aplicação de revestimentos antimicrobianos em papel, sendo indicadas para utilização em embalagens de papel que

acondicionam grãos, cereais, farinhas e alimentos secos. Os revestimentos por SBSp são aptos a aplicações em embalagens multicamadas sem a necessidade de tratamento superficial para adesão, devido sua alta molhabilidade. Os laminados são mais adequados para utilização em embalagens de uma camada, pois para aplicação em multicamadas pode ser necessário um tratamento superficial adicional.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas as sugestões para trabalhos futuros:

- Investigar da ação do spray no SBSp e da interação do polímero com as fibras do papel na permeabilidade ao vapor d'água do papel.
- Determinar a absorção de água (Teste Cobb) dos papéis revestidos.

REFERÊNCIAS

ABDENOUR, C.; EESAEE, M.; STUPPA, C.; CHABOT, B.; BARNABÉ, S.; BLEY, J.; TOLNAI, B.; GUY, N.; NGUYEN-TRI, P. **Water vapor and air barrier performance of sustainable paper coatings based on PLA and xanthan gum.** *Materials Today Communications*, v. 36, 1 ago. 2023.

ADIBI, A.; TRINH, B. M.; MEKONNEN, T. H. **Recent progress in sustainable barrier paper coating for food packaging applications.** *Progress in Organic Coatings*. Elsevier B.V., 1 ago. 2023.

AJLOUNI, A. W. *et al.* **Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Aerial Part Extract of the *Anthemis pseudocotula* Boiss. Plant and Their Biological Activity.** *Molecules*, v. 28, n. 1, 1 jan. 2023.

ALBUQUERQUE, A. V. DE A. **Desenvolvimento e avaliação antimicrobiana de revestimentos para madeira plástica a base de PDMS com nanopartículas de prata e de óxido de zinco utilizando *Solution Blow Spraying* (SBSp).** João Pessoa, 2017.

ALMEIDA, A. C. S.; FRANCO, E. A. N.; PEIXOTO, F. M.; PESSANHA, K. L. F.; MELO, N. R. **Aplicação de nanotecnologia em embalagens de alimentos.** *Polimeros*, v. 25, p. 89–97, 1 dez. 2015.

ALMEIDA, J. N. S. **Obtenção de nanopartículas de prata biogênica (AgNP) com extratos de Orégano (*Origanum vulgare* L.), cravo-da-índia (*Syzygium aromaticum*), Ginseng brasileiro (*Pfaffia glomerata*) e Unha-de-gato (*Uncaria tomentosa*) e avaliação de sua estabilidade dimensional.** João Pessoa, 2021.

AMINI, E.; AZADFALLAH, M.; LAYEGHI, M.; TALAEI-HASSANLOUI, R. **Silver-nanoparticle-impregnated cellulose nanofiber coating for packaging paper.** *Cellulose*, v. 23, n. 1, p. 557–570, 1 fev. 2016.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA – RDC N° 88, DE 29 DE JUNHO DE 2016**, 2016.

ARSHAD, F.; NAIKOO, G. A.; HASSAN, I. U.; CHAVA, S. R.; EL-TANANI, M.; ALJABALI, A. A.; TAMB UWALA, M. M. **Bioinspired and Green Synthesis of Silver Nanoparticles for Medical Applications: A Green Perspective.** *Applied Biochemistry and Biotechnology Springer*, v. 196, p. 3636-3669, 2023.

BANDERA, D.; MEYER, V. R.; PREVOST, D.; ZIMMERMANN, T.; BOESEL, L. F. **Poly lactide/montmorillonite hybrid latex as a barrier coating for paper applications.** *Polymers*, v. 8, n. 3, 1 mar. 2016.

BARAN, M. F. *et al.* **Green Synthesis of Silver Nanoparticles from *Allium cepa* L. Peel Extract, Their Antioxidant, Antipathogenic, and Anticholinesterase Activity.** *Molecules*, v. 28, n. 5, 1 mar. 2023.

BARBOSA, V. T. **Síntese biogênica de nanopartículas de prata usando própolis vermelha de Alagoas.** Maceió, 2018.

BARROS, C. H. N. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA: ESTUDO DE INTERAÇÕES COM BIOMOLÉCULAS E ATIVIDADE ANTIMICROBIANA.** Campinas, 2017.

BASAK, S.; DANGATE, M. S.; SAMY, S. **Oil- and water-resistant paper coatings: A review.** *Progress in Organic Coatings Elsevier*, Volume 186, 107938, 2024.

BELLETTI, G.; BUOSO, S.; RICCI, L.; GUILLEM-ORTIZ, A.; ARAGÓN-GUTIÉRREZ, A.; BORTOLINI, O.; BERTOLDO, M. **Preparations of poly(Lactic acid) dispersions in water for coating applications.** *Polymers*, v. 13, n. 16, 2 ago. 2021.

BENHADJALA, Warda *et al.* **Inorganic/organic nanocomposites: Reaching a high filler content without increasing viscosity using core-shell structured nanoparticles.** *Applied Physics Letters*, v. 107, n. 21, 2015.

BEZERRA, A. V. A. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE BIOCIDA DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM FILMES DE POLIESTIRENO.** Florianópolis, 2015.

BLANK, D. E.; ALVES, G. H.; FREITAG, R. A.; CORRÊA, R. A.; HÜBNER, S. DE O.; CLEFF, M. B. **Composição química e citotoxicidade de *Origanum vulgare* L. e *Rosmarinus officinalis* L.** *Science and Animal Health*, v. 4, p. 117–130, 2016.

BRAGA, L. R.; PERES, L. **NOVAS TENDÊNCIAS EM EMBALAGENS PARA ALIMENTOS: REVISÃO.** B.CEPPA, Curitiba, v. 28, n. 1, p. 69-84, 2010.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** 2ª ed. São Paulo: Art Liber Editora, 2002.

CARBONE, M.; DONIA, D. T.; SABBATELLA, G.; ANTIOCHIA, R. **Silver nanoparticles in polymeric matrices for fresh food packaging.** *Journal of King Saud University – Science Elsevier B.V.*, Volume 28, Issue 4, October 2016, Pages 273-279, 1 out. 2016.

CLSI. **Methods for Dilution of Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically** CLSI Document M07-A10, 2015.

CROLL, S. G. **Surface roughness profile and its effect on coating adhesion and corrosion protection: A review.** *Progress in organic Coatings*, v. 148, p. 105847, 2020.

DANTAS, M. L. S. **DEGRADABILIDADE DE EMBALAGENS COMPOSTAS DE LAMINADOS DE PAPEL REVESTIDO, PLÁSTICO E ALUMÍNIO E SUA INTERAÇÃO COM O MEIO AMBIENTE**. Piracicaba, 2000.

DOLE, N. et al. **Corona Treatment of Polymer Surfaces to Enhance Adhesion**. Polymer Surface Modification to Enhance Adhesion: Techniques and Applications, p. 45-76, 2024.

DU, H.; SUN, X.; CHONG, X.; YANG, M.; ZHU, Z.; WEN, Y. **A review on smart active packaging systems for food preservation: Applications and future trends**. Trends in Food Science and Technology, Elsevier Ltd, 2023.

FANG, C.; ZHU, X.; CAO, Y.; XU, X.; WANG, S.; DONG, X. **Toward replacement of methyl methacrylate by sustainable bio-based isobornyl methacrylate in latex pressure sensitive adhesive**. International Journal of Adhesion and Adhesives, v. 100, 2020.

FAVARÃO, J.; OLIVEIRA, D. C. R. S. DE; ROCHA, M. G.; ZANINI, M. M.; ABUNA, G. F.; MENDONÇA, M. J.; SINHORETI, M. A. C. **Solvent degradation and polymerization shrinkage reduction of resin composites using isobornyl methacrylate**. Brazilian Dental Journal, v. 30, n. 3, p. 272–278, 2019.

FERREIRA, T. P. M. et al. **Antimicrobial coatings based on poly(dimethyl siloxane) and silver nanoparticles by Solution Blow Spraying**. Progress in Organic Coatings, v. 133, p. 19–26, 2019.

FERREIRA, T. P. M. **Obtenção e caracterização de revestimentos antimicrobianos de silicone com nanopartículas de prata (PDMS/AgNPs) para uso em embalagens ativas, utensílios e equipamentos via solution blow spraying - SBSp**. João Pessoa, 2015.

FOX, T. G.; FLORY, P. J. **Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight**. Journal of Applied Physics, v. 21, n. 6, p. 581–591, 1950.

GERLOFF, K.; LANDESMANN, B.; WORTH, A.; MUNN, S.; PALOSAARI, T.; WHELAN, M. **The Adverse Outcome Pathway approach in nanotoxicology** Computational Toxicology. Elsevier B.V., v.1, p. 3-11, 2017.

GUDIÑA, E. J.; ROCHA, V.; TEIXEIRA, J. A.; RODRIGUES, L. R. **Antimicrobial and antiadhesive properties of a biosurfactant isolated from Lactobacillus paracasei ssp. paracasei A20**. Letters in Applied Microbiology, v. 50, n. 4, p. 419–424, 2010.

GUTIÉRREZ-GRIJALVA, E. P. *et al.* **Flavonoids and phenolic acids from Oregano: Occurrence, biological activity and health benefits**. Plants, 7(1), 2, 2018.

HAMBARDZUMYAN, S.; SAHAKYAN, N.; PETROSYAN, M.; NASIM, M. J.; JACOB, C.; TRCHOUNIAN, A. **Origanum vulgare L. extract-mediated synthesis of silver nanoparticles, their characterization and antibacterial activities**. AMB Express, v. 10, n. 1, 2020.

HANNON, J. C.; KERRY, J. P.; CRUZ-ROMERO, M.; AZLIN-HASIM, S.; MORRIS, M.; CUMMINS, E. **Assessment of the migration potential of nanosilver from nanoparticle-coated low-density polyethylene food packaging into food simulants.** Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment, v. 33, n. 1, p. 167–178, 28 nov. 2015.

HUANG, M.; TANG, Y.; WANG, X.; ZHU, P.; CHEN, T.; ZHOU, Y. **Preparation of polyaniline/cellulose nanocrystal composite and its application in surface coating of cellulosic paper.** Progress in Organic Coatings, v. 159, 1 out. 2021.

JORGE, N. **EMBALAGENS PARA ALIMENTOS.** São Paulo: Cultura Acadêmica, 2013.

KAIMUANGPAK, K.; TAMPRASIT, K.; DATE, A.; WONGWIWATTHANANUKIT, S.; CHANG, L. C.; WEERAPREEYAKUL, N. **Synthesis of bioactive spherical silver nanoparticles with surface plasmon resonance using ethanolic twig extract of *Cratoxylum formosum* ssp. *pruniflorum*.** Journal of Drug Delivery Science and Technology, v. 88, 1 out. 2023.

KHATUN, M.; KHATUN, Z.; KARIM, M. R.; HABIB, M. R.; RAHMAN, M. H.; AZIZ, M. A. **Green synthesis of silver nanoparticles using extracts of *Mikania cordata* leaves and evaluation of their antioxidant, antimicrobial and cytotoxic properties.** Food Chemistry Advances, v. 3, 1 dez. 2023.

KOCAZORBAZ, E. K.; MOULAHOU, H.; TUT, E.; SARAC, A.; TOK, K.; YALCIN, H. T.; ZIHNIOGLU, F. **Kermes oak (*Quercus coccifera* L.) extract for a biogenic and eco-benign synthesis of silver nanoparticles with efficient biological activities.** Environmental Technology and Innovation, v. 24, 1 nov. 2021.

KOUVARIS, P.; DELIMITIS, A.; ZASPALIS, V.; PAPADOPOULOS, D.; TSIPAS, S. A.; MICHAILIDIS, N. **Green synthesis and characterization of silver nanoparticles produced using *Arbutus Unedo* leaf extract.** Materials Letters, v. 76, p. 18–20, 1 jun. 2012.

KOWSALYA, E.; MOSA CHRISTAS, K.; BALASHANMUGAM, P.; TAMIL SELVI, A.; JAQUILINE CHINNA RANI, I. **Biocompatible silver nanoparticles/poly(vinyl alcohol) electrospun nanofibers for potential antimicrobial food packaging applications.** Food Packaging and Shelf Life, v. 21, 1 set. 2019.

KUMAR, S.; SHUKLA, A.; BAUL, P. P.; MITRA, A.; HALDER, D. **Biodegradable hybrid nanocomposites of chitosan/gelatin and silver nanoparticles for active food packaging applications.** Food Packaging and Shelf Life, v. 16, p. 178–184, 1 jun. 2018.

KUNAM, Praveen Kumar *et al.* **Bio-based materials for barrier coatings on paper packaging.** Biomass Conversion and Biorefinery, p. 1-16, 2022.

LACKINGER, Elisabeth *et al.* **Novel paper sizing agents based on renewables. Part 4: Application properties in comparison to conventional ASA sizes.** *Holzforschung*, 2011.

LAKHAN, M. N. *et al.* **Eco-friendly green synthesis of clove buds extract functionalized silver nanoparticles and evaluation of antibacterial and antidiatom activity.** *Journal of Microbiological Methods*, v. 173, 1 jun. 2020.

LAMPARELLI, D. H.; PARADISO, V.; MONICA, F. DELLA; PROTO, A.; GUERRA, S.; GIANNINI, L.; CAPACCHIONE, C. **Toward More Sustainable Elastomers: Stereoselective Copolymerization of Linear Terpenes with Butadiene.** *Macromolecules*, v. 53, n. 5, p. 1665–1673, 10 mar. 2020.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; KHELIFI, B.; BRAS, J. **Impact of different coating processes of microfibrillated cellulose on the mechanical and barrier properties of paper.** *Journal of Materials Science*, v. 49, n. 7, p. 2879–2893, abr. 2014.

LI, C.; ZHANG, J.; HAN, J.; YAO, B. **A numerical solution to the effects of surface roughness on water–coal contact angle.** *Scientific Reports*, v. 11, n. 1, 1 dez. 2021.

LLORENTE, O.; BARQUERO, A.; PAULIS, M.; LEIZA, J. R. **Challenges to incorporate high contents of bio-based isobornyl methacrylate (IBOMA) into waterborne coatings.** *Progress in Organic Coatings*, v. 172, 1 nov. 2022.

LUK, S. B.; MARIĆ, M. **Nitroxide-Mediated Polymerization of Bio-Based Farnesene with a Functionalized Methacrylate.** *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 13, n. 3, 1 jun. 2019.

MA, Z.; LIU, J.; LIU, Y.; ZHENG, X.; TANG, K. **Green synthesis of silver nanoparticles using soluble soybean polysaccharide and their application in antibacterial coatings.** *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 166, p. 567–577, 1 jan. 2021.

MACIEL, M. V. DE O.; ALMEIDA, A. DA R.; MACHADO, M. H.; ELIAS, W. C.; GONÇALVES DA ROSA, C.; TEIXEIRA, G. L.; NORONHA, C. M.; BERTOLDI, F. C.; NUNES, M. R.; DUTRA DE ARMAS, R.; BARRETO, P. L. M. **Green synthesis, characteristics and antimicrobial activity of silver nanoparticles mediated by essential oils as reducing agents.** *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, v. 28, 1 set. 2020.

MACIEL, M. V. DE O. B. **Síntese verde de nanopartículas de prata utilizando óleo essencial e aplicação em nanofibras obtidas por eletrofição.** Florianópolis, 2019.

MACKAY, Michael E. *et al.* **Nanoscale effects leading to non-Einstein-like decrease in viscosity.** *Nature materials*, v. 2, n. 11, p. 762-766, 2003.

MACKEVICA, A.; OLSSON, M. E.; HANSEN, S. F. **Silver nanoparticle release from commercially available plastic food containers into food simulants.** *Journal of Nanoparticle Research*, v. 18, n. 1, p. 1–11, 2016.

MANI, R. *et al.* **Synthesis of biogenic silver nanoparticles using butter fruit pulp extract and evaluation of their antibacterial activity against *Providencia vermicola* in Rohu.** Journal of King Saud University - Science, v. 34, n. 3, 1 abr. 2022.

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.** Journal of Nanoparticle Research, jun. 2010.

MARTINS, Waldemar FM *et al.* **Tratamento de superfície de tubos de poliamida 11 com chama para deposição de revestimento hidrofílico biomédico.** Polímeros, v. 20, p. 205-209, 2010.

MATHEW, S.; S, S.; MATHEW, J.; RADHAKRISHNAN, E. K. **Biodegradable and active nanocomposite pouches reinforced with silver nanoparticles for improved packaging of chicken sausages.** Food Packaging and Shelf Life, v. 19, p. 155–166, 1 mar. 2019.

MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. **Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions.** Journal of Applied Polymer Science, v. 113, n. 4, p. 2322–2330, 15 ago. 2009.

MELO, G. B. DE. **SÍNTESE VERDE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA USANDO EXTRATO AQUOSO DE ERVA MATE (*Ilex paraguariensis*).** Campo Mourão, 2015.

MERETOUDI, A.; BANTI, C. N.; RAPTIS, P. K.; PAPACHRISTODOULOU, C.; KOURKOUMELIS, N.; IKIADES, A. A.; ZOUMPOULAKIS, P.; MAVROMOUSTAKOS, T.; HADJIKAKOU, S. K. **Silver nanoparticles from oregano leaves' extracts as antimicrobial components for non-infected hydrogel contact lenses.** International Journal of Molecular Sciences, v. 22, n. 7, 1 abr. 2021.

MIHAILOVIĆ, V.; SREĆKOVIĆ, N.; NEDIĆ, Z. P.; DIMITRIJEVIĆ, S.; MATIĆ, M.; OBRADOVIĆ, A.; SELAKOVIĆ, D.; ROSIĆ, G.; KATANIĆ STANKOVIĆ, J. S. **Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using *Salvia verticillata* and *Filipendula ulmaria* Extracts: Optimization of Synthesis, Biological Activities, and Catalytic Properties.** Molecules, v. 28, n. 2, 1 jan. 2023.

MIKHAILOVA, E. O. **Silver Nanoparticles: Mechanism of Action and Probable Bio-Application.** Journal of Functional Biomaterials MDPI, 2020.

MIRZAEI, A.; JANGHORBAN, K.; HASHEMI, B.; BONYANI, M.; LEONARDI, S. G.; NERI, G. **Characterization and optical studies of PVP-capped silver nanoparticles.** Journal of Nanostructure in Chemistry, v. 7, n. 1, p. 37–46, 1 mar. 2017.

MORE, P. R.; PANDIT, S.; FILIPPIS, A. DE; FRANCI, G.; MIJAKOVIC, I.; GALDIERO, M. **Silver Nanoparticles: Bactericidal and Mechanistic Approach against Drug Resistant Pathogens.** Microorganisms MDPI, 1 fev. 2023.

MOTELICA, L.; FICAI, D.; OPREA, O. C.; FICAI, A.; ENE, V. L.; VASILE, B. S.; ANDRONESCU, E.; HOLBAN, A. M. **Antibacterial biodegradable films based on alginate with silver nanoparticles and lemongrass essential oil–innovative packaging for cheese.** Nanomaterials, v. 11, n. 9, 1 set. 2021.

MOURA, M. R. DE; MATTOSO, L. H. C.; ZUCOLOTTI, V. **Development of cellulose-based bactericidal nanocomposites containing silver nanoparticles and their use as active food packaging.** Journal of Food Engineering, v. 109, n. 3, p. 520–524, abr. 2012.

MURUGAN, Kasi et al. **Biosynthesis of silver nanoparticles using Acacia leucophloea extract and their antibacterial activity.** International Journal of Nanomedicine, p. 2431-2438, 2014.

NAITZEL, T. DE C.; GARCIA, V. A. DOS S.; LOURENÇO, C. A. M.; VANIN, F. M.; YOSHIDA, C. M. P.; CARVALHO, R. A. **Properties of Paperboard Coated with Natural Polymers and Polymer Blends: Effect of the Number of Coating Layers.** Foods, v. 12, n. 14, 1 jul. 2023.

NECHITA, P. **Active-antimicrobial coatings based on silver nano-particles and natural polymers for paper packaging functionalization.** Nordic Pulp & Paper Research Journal, v. 32, n. 3, p. 452–458, 2017.

NEVES, J. S. **Síntese de nanopartículas de terpolímeros acrílicos via polimerização em emulsão.** Brasília: Universidade de Brasília - UnB, 2014.

NIE, P.; ZHAO, Y.; XU, H. **Synthesis, applications, toxicity and toxicity mechanisms of silver nanoparticles: A review.** Ecotoxicology and Environmental Safety, Academic Press, 15 mar. 2023.

OLIVEIRA, M. P. **Síntese de novos estabilizantes poliméricos do tipo poli(álcool vinílico-co-neo decanoato de vinila) para utilização na copolimerização em miniemulsão do acetato de vinila (VAc) com o neo-nonanoato de vinila (VEOVA-9).** Lorena – SP, 2010.

RAFIQUE, M.; SADAF, I.; RAFIQUE, M. S.; TAHIR, M. B. **A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications.** Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology, Taylor and Francis Ltd., 3 out. 2017.

RAO, M. M. V.; MOHAMMAD, N.; BANERJEE, S.; KHANNA, P. K. **Synthesis and food packaging application of silver nano-particles: A review.** Hybrid Advances, v. 6, p. 100230, ago. 2024.

RASHID, A. BIN; HAQUE, M.; ISLAM, S. M. M.; UDDIN LABIB, K. M. R. **Nanotechnology-enhanced fiber-reinforced polymer composites: Recent advancements on processing techniques and applications.** Heliyon, Elsevier Ltd, 30 jan. 2024.

RASTOGI, V. K.; SAMYN, P. **Bio-based coatings for paper applications.** Coatings, MDPI AG, 2015.

SAHU, P.; KO, J. Y.; HA, J. U.; OH, J. S. **Toward Biosourced Elastomer from β -Farnesene and Styrene: Synthesis, Properties, and Mechanical Performance.** Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 62, n. 22, p. 8726–8735, 7 jun. 2023.

SAHU, P.; OH, J. S. **Biobased Elastomer from Renewable Biomass β -Farnesene: Synthesis, Characterization, and Properties.** Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 61, n. 32, p. 11815–11824, 17 ago. 2022.

SANKAR, R.; KARTHIK, A.; PRABU, A.; KARTHIK, S.; SHIVASHANGARI, K. S.; RAVIKUMAR, V. **Origanum vulgare mediated biosynthesis of silver nanoparticles for its antibacterial and anticancer activity.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 108, p. 80–84, 1 ago. 2013.

SANTOS, Cássio Eráclito Alves dos. **Síntese e caracterização de nanopartículas metálicas e suas aplicações em biologia.** Maceió, 2015.

SANTOS, M. C. **SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA E AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE EM CARAMUJOS.** Rio Verde – GO, 2020.

SARANTÓPOULOS, C.; COFCEWIZ, L. S. **Embalagens ativas para produtos perecíveis.** Bol Tecnol Desenvolv Embalagens, v. 28, n. 3, p. 1-12, 2016.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; MORAES, B. B. **Embalagens ativas e inteligentes para frutas e hortaliças.** Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens, v. 21, n. 1, p. 2, 2009.

SARIPEK, F. B. **Biopolymeric nanofibrous scaffolds of poly(3-hydroxybutyrate)/chitosan loaded with biogenic silver nanoparticle synthesized using curcumin and their antibacterial activities.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 256, 1 jan. 2024.

SCANDORIEIRO, S.; RODRIGUES, B. C. D.; NISHIO, E. K.; PANAGIO, L. A.; OLIVEIRA, A. G. DE; DURÁN, N.; NAKAZATO, G.; KOBAYASHI, R. K. T. **Biogenic Silver Nanoparticles Strategically Combined With Origanum vulgare Derivatives: Antibacterial Mechanism of Action and Effect on Multidrug-Resistant Strains.** Frontiers in Microbiology, v. 13, 2022.

SELVARAJ, V.; SAGADEVAN, S.; MUTHUKRISHNAN, L.; JOHAN, M. R.; PODDER, J. **Eco-friendly approach in synthesis of silver nanoparticles and evaluation of optical,**

surface morphological and antimicrobial properties. Journal of Nanostructure in Chemistry, v. 9, n. 2, p. 153–162, 1 jun. 2019.

SHAIK, M. R.; KHAN, MUJEEB; KUNIYIL, M.; AL-WARTHAN, A.; ALKHATHLAN, H. Z.; SIDDIQUI, M. R. H.; SHAIK, J. P.; AHAMED, A.; MAHMOOD, A.; KHAN, MERAJUDDIN; ADIL, S. F. **Plant-Extract-Assisted green synthesis of silver nanoparticles using *Origanum vulgare* L. Extract and their microbicidal activities.** Sustainability (Switzerland), v. 10, n. 4, 2018.

SINGLETERY, K. **Oregano Overview of the Literature on Health Benefits.** Nutrition Today, v. 45, n. 3, 2010.

SOARES, N. DE F. F.; SILVA, W. A.; PIRES, A. C. DOS S.; CAMILLOTO, G. P.; SILVA, P. S. **Novos desenvolvimentos e aplicações em embalagens de alimentos.** Ceres, v. 56, n. 4, p. 370–378, 2009.

SONG, Zhaoping et al. **Water and oil resistance improvement of paper coated with aqueous mixture of hydrophilic and hydrophobic cross-linked copolymers.** BioResources, v. 15, n. 2, p. 3147, 2020.

SRIKAR, S. K.; GIRI, D. D.; PAL, D. B.; MISHRA, P. K.; UPADHYAY, S. N. **Green Synthesis of Silver Nanoparticles: A Review.** Green and Sustainable Chemistry, v. 06, n. 01, p. 34–56, 2016.

TARRÉS, Q.; AGUADO, R.; PÈLACH, M. À.; MUTJÉ, P.; DELGADO-AGUILAR, M. **Electrospray deposition of cellulose nanofibers on paper: Overcoming the limitations of conventional coating.** Nanomaterials, v. 12, n. 1, 1 jan. 2022.

TAWFFIQ, Zena Sideek; ALMULATHANON, Ammar AY. **PHYTOCHEMICAL AND PHARMACOLOGICAL REVIEW ON ORIGANUM VULGARE: A POTENTIAL HERBAL CURE-ALL.** Military Medical Science Letters/Vojenské Zdravotnické Listy, v. 92, n. 1, 2023.

VARTIAINEN, J.; MOTION, R.; KULONEN, H.; RÄTTÖ, M.; SKYTTÄ, E.; AHVENAINEN, R. **Chitosan-coated paper: Effects of nisin and different acids on the antimicrobial activity.** Journal of Applied Polymer Science, v. 94, n. 3, p. 986–993, 5 nov. 2004.

VIDYASAGAR, N.; PATEL, R. R.; SINGH, S. K.; SINGH, M. **Green synthesis of silver nanoparticles: methods, biological applications, delivery and toxicity.** Materials Advances, Royal Society of Chemistry, 2023.

VIJAYAN, S. P.; APARNA S; SAHOO, S. K. **Effect of Beeswax on hydrophobicity, moisture resistance and transparency of UV curable linseed oil based coating for compostable paper packaging.** Industrial Crops and Products, v. 197, 1 jul. 2023.

WAHLEN, C.; BLANKENBURG, J.; TIEDEMANN, P. VON; EWALD, J.; SAJKIEWICZ, P.; MÜLLER, A. H. E.; FLOUDAS, G.; FREY, H. **Tapered Multiblock Copolymers Based on Farnesene and Styrene: Impact of Biobased Polydiene Architectures on Material Properties.** *Macromolecules* v. 53, n. 23, p. 10397–10408, 8 dez. 2020.

WANG, H.; BURGESS, R. M.; CANTWELL, M. G.; PORTIS, L. M.; PERRON, M. M.; WU, F.; HO, K. T. **Stability and aggregation of silver and titanium dioxide nanoparticles in seawater: Role of salinity and dissolved organic carbon.** *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 33, n. 5, p. 1023–1029, 2014.

WANG, J.; WU, Y.; CAO, Y.; LI, G.; LIAO, Y. **Influence of surface roughness on contact angle hysteresis and spreading work.** *Colloid and Polymer Science*, v. 298, p. 1107–1112, 2020.

WANG, L. *et al.* **Multifunctional polymer composite coatings and adhesives by incorporating cellulose nanomaterials.** Matter Cell Press, 2023.

WU, Z.; ZHOU, W.; PANG, C.; DENG, W.; XU, C.; WANG, X. **Multifunctional chitosan-based coating with liposomes containing laurel essential oils and nanosilver for pork preservation.** *Food Chemistry*, v. 295, p. 16–25, 2019.

WYPIJ, M.; CZARNECKA, J.; ŚWIECIMSKA, M.; DAHM, H.; RAI, M.; GOLINSKA, P. **Synthesis, characterization and evaluation of antimicrobial and cytotoxic activities of biogenic silver nanoparticles synthesized from *Streptomyces xinghaiensis* OF1 strain.** *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 34, n. 2, 2018.

WYRWA, J.; BARSKA, A. **Innovations in the food packaging market: active packaging.** *European Food Research and Technology*, Springer Verlag, 2017.

YIN, I. X.; ZHANG, J.; ZHAO, I. S.; MEI, M. L.; LI, Q.; CHU, C. H. **The antibacterial mechanism of silver nanoparticles and its application in dentistry.** *International Journal of Nanomedicine*, Dove Medical Press Ltd., 2020.

YONG, Q. *et al.* **Advances in polymer-based matte coatings: A review.** *Polymers for Advanced Technologies*, v. 33, n. 1, p. 5-19, 2022.

YOO, T.; HENNING, S. K. **Synthesis and characterization of farnesene-based polymers.** *Rubber Chemistry and Technology*, v. 90, n. 2, p. 308–324, 1 jun. 2017.

YU, Z.; WANG, W.; KONG, F.; LIN, M.; MUSTAPHA, A. **Cellulose nanofibril/silver nanoparticle composite as an active food packaging system and its toxicity to human colon cells.** *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 129, p. 887–894, 2019.

ZÁRATE, R.P.L.; VERAS, T.N.; NASCIMENTO, J.M.; SANTOS, I.M.G.; MEDEIROS, E.S. **Epoxy-based coatings containing bentonite and ZnO obtained by modified solution blow spinning.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 141, n. 39, p. e56011, 2024.

ZHANG, L.; CAO, Y.; WANG, L.; SHAO, L.; BAI, Y. **Polyacrylate emulsion containing IBOMA for removable pressure sensitive adhesives.** Journal of Applied Polymer Science, v. 133, n. 3, 1 jan. 2016.