



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

REVESTIMENTOS ATIVOS A BASE DE POLI(ESTIRENO-*co*-BUTADIENO) COM
NANOCRISTAIS DE CELULOSE (CNC) E NANOPARTICULAS DE PRATA BIOGÊNICA
(AgNPs) POR ASPERSÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO (SBS_p) PARA APLICAÇÃO EM
EMBALAGENS DE ALIMENTOS

NATÁLIA FERNANDA INOCÊNCIO SILVA

Orientadora: Prof. Dr. Amélia Severino Ferreira e Santos

Co-orientador: Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros

JOÃO PESSOA - PB

2025

CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

REVESTIMENTOS ATIVOS A BASE DE POLI(ESTIRENO-*co*-BUTADIENO) COM
NANOCRISTAIS DE CELULOSE (CNC) E NANOPARTICULAS DE PRATA BIOGÊNICA
(AgNPs) POR ASPERSÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO (SBS_p) PARA APLICAÇÃO EM
EMBALAGENS DE ALIMENTOS

NATÁLIA FERNANDA INOCÊNCIO SILVA

Tese apresentada ao Programa de Pós- Graduação
em Ciências e Engenharia de Materiais como
requisito à obtenção do título de doutor EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dra. Amélia Severino Ferreira e Santos

Co-orientador: Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros

Agência Financiadora: FAPESQ

JOÃO PESSOA– PB

2025

Ficha catalográfica

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586r Silva, Natália Fernanda Inocêncio.

Revestimentos ativos a base de poli(estireno-co-butadieno) com nanocristais de celulose (CNC) e nanopartículas de prata biogênica (AgNPs) por aspersão por sopro em solução (SBSp) para aplicação em embalagens de alimentos / Natália Fernanda Inocêncio Silva. - João Pessoa, 2025.
126 f. : il.

Orientação: Amélia Severino Ferreira e Santos.

Coorientação: Eliton Souto de Medeiros.

Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Nanotecnologia. 2. Dispersão polimérica. 3. Prata coloidal. 4. Embalagens antimicrobianas. 5. Síntese verde. 6. Orégano. 7. Papel cartão. 8. Solution blow spraying. I. Santos, Amélia Severino Ferreira e. II. Medeiros, Eliton Souto de Medeiros. III. Título.

Elaborado por Larissa Silva Oliveira de Mesquita - CRB-15/746

REVESTIMENTOS ATIVOS A BASE DE POLI(ESTIRENO-*co*-BUTADIENO) COM
NANOCRISTAIS DE CELULOSE (CNC) E NANOPARTICULAS DE PRATA BIOGÊNICA
(AgNPs) POR ASPERSÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO (SBSp) PARA APLICAÇÃO EM
EMBALAGENS DE ALIMENTOS

Documento assinado digitalmente
AMELIA SEVERINO FERREIRA E SANTOS
Data: 09/10/2025 07:44:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dra. Amélia Severino Ferreira e Santos (Orientadora)

Documento assinado digitalmente
ELITON SOUTO DE MEDEIROS
Data: 09/10/2025 17:06:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros (Co-orientador)

BANCA EXAMINADORA:

Documento assinado digitalmente
JULIANO ELVIS DE OLIVEIRA
Data: 14/10/2025 10:55:17-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira
(DE/UFLA)

Documento assinado digitalmente
LILIA MULLER GUERRINI
Data: 14/10/2025 16:33:46-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof (a). Dr. Lília Müller Guerrini
(BCT/UNIFESP)

Documento assinado digitalmente
MAURICIO PINHEIRO DE OLIVEIRA
Data: 20/10/2025 19:51:30-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Maurício Pinheiro de Oliveira
(BCT/UNIFESP)

NATALIA FERNANDA
INOCENCIO SILVA:05169086423

Assinado de forma digital por NATALIA
FERNANDA INOCENCIO
SILVA:05169086423
Dados: 2025.10.21 08:02:56 -03'00'

NATÁLIA FERNANDA INOCÊNCIO SILVA
Discente

A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original (Albert Einstein).

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo, pelo dom da vida e por me capacitar a chegar cada vez mais longe em minhas conquistas.

Aos meus pais Fernando e Desterro meu marido Tiago, meu filho René, meus irmãos Viviane e Victor por todo amor, compreensão, companheirismo e apoio aos meus sonhos.

À profa. Dra. Amélia Santos, minha orientadora, por toda instrução, dedicação, compreensão e paciência e amizade ao longo deste período de muito trabalho.

Ao prof. Dr. Rodinei Medeiros Gomes (*in memorium*) por todo incentivo, aos técnicos do Laboratório de Solidificação Rápida, principalmente, pela amizade e ajuda nos ensaios realizados.

Ao Laboratório de Solidificação Rápida, pela disposição dos equipamentos.

Ao prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros, minha gratidão pela disposição do Laboratório de Materiais e Biossistemas, auxílio e orientação ao longo da realização deste trabalho.

Aos meus amigos Jéssica, Júlia, Paula, Thayse, Glageane, Luciena, Raquel, Jaqueline, Rafael, Ilena, Tamires, Raquel, Divânia pela amizade, incentivo e respeito em toda essa jornada.

Agradeço à PROPESQ/PRPG/UFPB e ao CNPq pelo apoio financeiro dos projetos PIF 13286/2020 (CHAMADA DE PRODUTIVIDADE UFPB 03/2020) e INCT-Polissacarídeos (CNPQ n 406973/2022-9) e o mais importante ao governo do estado que me forneceu uma bolsa de estudo através da Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba-FAPESQ.

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos e avaliados revestimentos antimicrobianos contendo látex poli(estireno-co-butadieno) SB, nanocristais de celulose (CNC) e nanopartículas de prata (AgNPs) biogênicas, produzidos por *solution blow spraying* (SBSp) e avaliados em substrato de vidro e papel, com o intuito de oferecer recobrimento de fácil aplicação. As AgNPs biogênicas foram produzidas por redução química do nitrato de prata com extrato de orégano (*Origanum vulgare* L). As nanopartículas apresentaram concentração igual a 0,00017 g/mL, diâmetro médio igual a 60 nm obtido via espalhamento dinâmico de luz (DLS) e concentração inibitória mínima (MIC) para *E. coli* e *S. aureus* igual a 27,8 µg/g. Após secagem em condições ambiente, as AgNPs apresentaram morfologia de bastonetes e semi-esferas com tamanho de 10 µm, observado via microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo acoplada a espectrometria de energia dispersiva de raios-X (MEV-FEG/EDS). Os revestimentos foram obtidos a partir da mistura de 20 %m/m do látex de SB com 3 %m/m de CNC (SB/CNC) e as condições de aspersão por SBSp foram ajustadas para ambos os substratos obtendo SB/CNC com boa uniformidade e espessura média da ordem de 0,7 µm e 1,6 µm sobre os substratos de vidro e papel, respectivamente. Os revestimentos SB/CNC/AgNPs, SB/CNC/AgNPs1x e SB/CNC/AgNPs2x foram produzidos, utilizando-se três variações de processamento SBSp e foi avaliada a incorporação das AgNPs (ancoramento na superfície externa, ou incorporação na dispersão do nanocompósito polimérico) e o efeito da concentração de AgNPs na superfície do revestimento (SB/CNC/AgNPs1x e SB/CNC/AgNPs2x). No caso do substrato de papel foi estabelecida uma gramatura máxima do revestimento igual a 17,8 g/m² e os valores inferiores a 30 mg/g para capacidade de absorção de água (COBB), tendo como referência o papel cartão revestido com o SB/CNC/AgNPs por laminação. As imagens de MEV-FEG/EDS revelaram aglomeração de prata na superfície do SB/CNC/AgNPs2x. O SB/CNC/AgNPs1x apresentou atividade antimicrobiana similar ao revestimento SB/CNC/AgNPs. Apesar da inibição do crescimento de biofilmes ter sido menor para *S. aureus* (63%), todos os revestimentos com AgNPs tiveram ação antimicrobiana contra as duas cepas estudadas, *E. coli* e *S. aureus* o SB/CNC/AgNPs atende os limites exigidos pelos órgãos reguladores, estando apto para aplicação em embalagens para contato direto com alimentos.

Palavras-Chave: dispersão polimérica, nanotecnologia, prata coloidal, antimicrobiando, síntese verde, orégano, papel cartão, *solution blow spraying*

ABSTRACT

In this work, antimicrobial coatings containing poly(styrene-*co*-butadiene) SB latex, cellulose nanocrystals (CNC) and biogenic silver nanoparticles (AgNPs) produced by solution blow spraying (SBSp) on two substrates, glass and paper, were developed and evaluated in order to provide easy-to-apply coating. The biogenic AgNPs were produced by chemical reduction of silver nitrate with oregano extract (*Origanum vulgare* L). The nanoparticles presented a concentration of 0.000 17 g/mL, an average diameter of 60 nm, determined by dynamic light scattering (DLS), and a minimum inhibitory concentration (MIC) detected for *E. coli* and *S. aureus* of 27.8 µg/g. After drying under ambient conditions, the AgNPs acquired the shape of rods and semi-spheres with micrometric size, observed by scanning electron microscopy with field emission coupled to energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-FEG/EDS). The coatings were produced by mixing 20% by mass of SB latex with 3% by mass of CNC (SB/CNC) in relation to the dry mass of SB and the SBSp spraying conditions were adjusted for both substrates obtaining uniform SB/CNC and thickness of the order of 0.7 µm and 1.6 µm on the glass and paper substrates, respectively. The SB/CNC/AgNPs, SB/CNC/AgNPs1x and SB/CNC/AgNPs2x coatings were produced using three variations in the SBSp processing and also the form of incorporation of AgNPs was observed (anchoring on the external surface, or incorporation in the dispersion of the polymeric nanocomposite), in addition to the effect of the concentration of AgNPs on the coating surface (SB/CNC/AgNPs1x and SB/CNC/AgNPs2x). In the case of the paper substrate, a maximum coating weight of 17.8 g/m² and values lower than 30 mg/g for water absorption capacity (WBC) were established as a target, taking as reference the cardboard coated with the SB/CNC/AgNPs nanocomposite by lamination. The SEM-FEG/EDS images revealed silver agglomeration on the surface of the SB/CNC/AgNPs2x. The SB/CNC/AgNPs1x showed antimicrobial activity similar to the SB/CNC/AgNPs coating. Although the inhibition of biofilm growth was lower for *S. aureus* (63%), all coatings with AgNPs had antimicrobial action against the two strains studied, *E. coli* and *S. aureus*, and showed minimal silver migration content, being suitable for use in food packaging.

Keywords: Poly (styrene-*co*-butadiene), nanoparticles, coating, renewable resources, oregano, cardboard, *solution blow spray*

PUBLICAÇÕES

Patente de Invenção (PI). N. F. I. Silva; J. N. S. Almeida; A. S. F. Santos; E. S. Medeiros. “Processo de utilização de extratos naturais das plantas *Origanum vulgare* L., *Syzygium aromaticum*, *Pfaffia glomerata* (Spreng.) Pederson E/OU *Uncaria tomentosa* (Willd.) DC. como agente redutor e estabilizante para formação de nanopartículas de prata” 24/07/2024, (BR102024015191-7).

H. R. Bisneto; N. F. I. Silva; A. S. F. Santos. Obtenção e caracterização da hidrofobicidade de embalagem de papel revestida com poli(estireno-*co*-butadieno)/nanocristais de celulose/nanopartículas de prata (SB/NCC/AGNPS) pelo método de solution blow spraying (SBSp) 481, Série Iniciados Vol. 28, 2022, ISBN: 978-65-5942-210-4.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Nomenclatura padronizada de materiais celulósicos.....	11
Tabela 2: Variáveis de aspersão testadas (taxa de aspersão e tempo de aplicação).	44
Tabela 3: Concentração inibitória mínima	58
Tabela 4: Espessura superficial dos revestimentos depositados sobre substrato de vidro.	60
Tabela 5: Resultados do ensaio de inibição da formação de biofilme por absorbância	65
Tabela 6: Resultado do ensaio de gramatura	67
Tabela 7: Espessura dos revestimentos no substrato papel no teste e na condição ótima.	71
Tabela 8: Ângulo de contato dos revestimentos no substrato papel na condição ótima.	71
Tabela 9: Taxa de transmissão ao vapor de água	72
Tabela 10: Valores obtidos pelo potencial zeta das AgNPs.	80

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1: Modelo das funções da embalagem: proteção; comunicação; contenção e conveniência	3
Figura 2: Sistemas de embalagem e o comportamento das substâncias antimicrobianas HAN (2000). (a) embalagem sem espaço interno livre – contato direto alimento/embalagem (b) embalagem com espaço interno livre.....	6
Figura 3: Estrutura química do estireno butadieno estireno (SBS). Fonte: Estireno Butadieno Estireno Enciclopédia (2019).	10
Figura 4- Estrutura química da celulose. a) Fonte: SCHOULLER (2016). B) Fonte: LOGESWARI et al. (2015)	13
Figura 5: Nanocristais de celulose unidos, constituindo as nanofibrilas. Fonte: SILVA et al., (2009)	13
Figura 6: Representação esquemática da atividade antimicrobiana da prata	19
Figura 7: Etapas da síntese biogênica de AgNPs.	21
Figura 8: Possível mecanismo de ação dos flavonoides para redução de AgNO_3 Ag^0	22
Figura 9: Estabilização eletrostática e estérica	24
Figura 10: Aparato de funcionamento da técnica SBS.....	30
Figura 11: Fluxograma da síntese verde com extrato de orégano.	37
Figura 12: Fluxograma produção e aplicação dos revestimentos em substrato de vidro.	37
Figura 13: Fluxograma produção e aplicação dos revestimentos em substrato de papel.	38
Figura 14: Orégano desidratado comercial utilizado para síntese de AgNPs.....	39
Figura 15: Obtenção do extrato do orégano	40
Figura 16: Obtenção da síntese.....	40
Figura 17: Início da síntese de orégano	41
Figura 18: Mesa Laminadora da marca SHEEN.	42
Figura 18: Aplicação dos revestimentos com AgNPs por SBS.....	42
Figura 20: Espectro de FTIR das AgNPs e do extrato de orégano.	52
Figura 21: Diâmetro médio das nanopartículas de prata sintetizadas com extrato de orégano.	53
Figura 22: Ângulo de contato dos revestimentos produzidos no substrato papel.	55

Figura 23: Morfologia dos revestimentos, a) SB/CNC/AgNPs, b) SB/CNC/AgNPs1x, c) SB/CNC/AgNPs2x, d) SB/CNC, e) AgNPs e f) CNC. O círculo vermelho destaca partículas esféricas do polímero precipitadas durante a aspersão da emulsão polimérica	56
Figura 24: EDS relacionado ao mapeamento de prata das imagens da Figura 22 a-SB/CNC/AgNPs, b-SB/CNC/AgNPs1x e c-SB/CNC/AgNPs2x contém nanopartículas de prata identificadas pela presença de pontos esbranquiçados.....	63
Figura 25: Imagens de MEV-EDS dos revestimentos antes e após ensaio de reuso: a) SB/CNC/AgNPs1x antes, b) SB/CNC/AgNPs1x após, c) SB/CNC/AgNPs2x antes, d) SB/CNC/AgNPs2x depois, e) SB/CNC/AgNPs antes, f) SB/CNC/AgNPs após.....	63
Figura 25: Imagens de EDS referente ao mapeamento de prata nos revestimentos: a-SB/CNC/AgNPs, b-SB/CNC/AgNPs1x e c-SB/CNC/AgNPs2x. A prata está identificada pelos pontos brancos em cada revestimento.....	63
Figura 26: Análise de microscopia ótica do papel cartão revestido com SB/CNC com aumento de 500x, utilizando diferentes taxas e tempo de aplicação por SBSp.....	65
Figura 27: Resultado da análise do ângulo de contato dos revestimentos depositados sobre substrato de papel cartão na condição Ferreira <i>et al.</i> 2018.....	70
Figura 28: Resultado da análise do ângulo de contato dos revestimentos depositados sobre substrato de papel cartão na condição ótima.	71
Figura 29: – Imagens da microestrutura do papel cartão revestido a) SB/CNC, b) SB/CNC/AgNPs, c) SB/CNC/AgNPs1x, d) SB/CNC/AgNPs2x	75
Figura 30: – Imagens das amostras obtidas por AFM.	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS E SÍMBOLOS

DSC – Análise diferencial exploratória

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

AFM – Microscopia de força atômica

AgNPs- Nanopartículas de prata

EDS- Espectroscopia de energia dispersiva

SB- Poli(estireno-*co*-butadieno)

SBS- Solution blow spinning (fiação por sopro em solução)

SBSp- Solution blow spraying (pulverização por sopro em solução)

UV-Vis-Espectroscopia no ultravioleta visível

Ag +: íon prata

Ag: prata

AgNO₃ : nitrato de prata

AgNPs: nanopartículas de prata

°C: graus Celsius

cm: centímetro

FTIR: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

g: grama

h: hora

L: litro

m: metro

nm: nanômetro (10^{-9} m)

NPs: nanopartículas

pH: potencial hidrogeniônico

λ : comprimento de onda

μ : micro (1×10^{-6} m)

SBS – Solution blow spinning (fiação por sopro em solução)

SBSp – Solution blow spraying (pulverização por sopro em solução)

UV-Vis - Espectroscopia no ultravioleta visível

MEV-FEG/EDS – Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo acoplada a espectrometria de energia dispersiva de Raios-X

CNC - Nanocristais de celulose

Lod*- Valor encontrado na análise abaixo do nível de detecção

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Embalagens para alimentos	3
2.1.1 Embalagens com nanotecnologia	4
2.1.2 Embalagens Antimicrobianas	5
2.1.3 Embalagens antimicrobianas com nanopartículas metálicas.....	6
2.1.4 Segurança nas embalagens com nanopartículas metálicas	7
2.1.5 Migração de compostos químicos.....	7
2.2 Poli(estireno-co-butadieno) (SB).....	9
2.3 Celulose.....	10
2.3.1 Nanocristais de celulose (CNC).....	11
2.3.2 Nanocompósitos com CNC.....	13
2.4 Nanopartículas metálicas	14
2.4.1 Nanopartículas de prata.....	15
2.4.2 Síntese Biogênica.....	19
2.4.3 Extrato de planta como agente redutor das nanopartículas de prata biogênica	20
2.4.4 Orégano	23
2.4.5 Estabilidade das AgNPs.....	24
2.4.6 Toxicidade das nanopartículas de prata	25
2.5 Revestimentos antimicrobianos	26
2.6 Durabilidade do revestimento em condições de reuso.....	27
2.7 Técnicas de produção de revestimentos poliméricos	28
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	32
4. OBJETIVOS	36
4.1 Objetivo Geral	36
4.2 Objetivos específicos	36
5. MATERIAIS E MÉTODOS	37

5.1 Materiais.....	38
5.2 Extração dos CNC	39
5.3 Produção do extrato de orégano (<i>Origanum vulgare L</i>)	39
5.4 Síntese e caracterização das nanopartículas de prata biogênica (AgNPs)	40
5.5 Preparação dos revestimentos ativos	41
5.5.1 Processo de laminação.....	41
5.5.2 Processo de aspersão por sopro em solução (SBSp).....	42
5.5.2.1 Determinação das condições de aspersão do revestimento polimérico	42
5.5.2.2 Determinação da condição de aspersão das AgNPs	40
5.6 Caracterizações.....	41
5.6.1 Determinação do teor de sólidos.....	41
5.6.2 Caracterizações do extrato de orégano e das AgNPs.....	42
5.6.2.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	42
5.6.2.2 Determinação da concentração inibitória mínima (CIM)	42
5.6.2.3 Espalhamento dinâmico de luz (DLS).....	42
5.6.3 Determinação da condição ótima de aspersão do SB/CNC papel cartão.....	43
5.6.3.1 Microscopia ótica.....	43
5.6.3.2 Determinação da gramatura	43
5.6.3.3 Determinação do COBB	44
5.6.4 Caracterizações dos revestimentos sobre substrato de vidro e papel cartão por SBSp.....	44
5.6.4.1 Espessura dos revestimentos.....	44
5.6.4.2 Molhabilidade por ângulo de contato	44
5.6.4.3 Preparação das amostras para determinação do teor de prata no revestimento.....	45
5.6.4.4 Preparação das amostras para determinação da migração específica da prata	46
5.6.4.5 Determinação do teor de prata por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).....	50
5.6.4.6 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo acoplada à espectrometria de energia dispersiva de Raios-X (MEV-FEG/EDS).....	51
5.6.4.7 Determinação da formação de biofilme por absorbância.....	51

5.6.4.8 Teste de reuso: avaliação da lixiviação	50
5.6.5 Caracterizações específicas dos revestimentos sobre substrato de papel cartão	50
5.6.5.1 Determinação do COBB	50
5.6.5.2 Taxa de transmissão de vapor de água (WVTR)	50
5.6.6 Caracterização específica dos revestimentos sobre substrato de vidro: microscopia de força atômica (AFM)	51
5.6.7 Potencial Zeta.....	51
6. RESULTADOS	52
6.1 Caracterizações do extrato de orégano e das AgNPs	52
6.2 Caracterizações dos revestimentos sobre substrato vidro.....	54
6.2.1 Espessura dos revestimentos.....	54
6.2.2 Molhabilidade por ângulo de contato	55
6.2.3 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo acoplada a espectrometria de energia dispersiva de Raios-X (MEV-FEG/EDS)	55
6.2.4 Análise de inibição da formação de biofilme por absorbância.....	55
6.2.5 Teste de reuso: avaliação da lixiviação	62
6.2.5.1 Análise por MEV/EDS	62
6.3 Análise de inibição da formação de biofilme por absorbância após ensaio de reuso.....	64
6.4 Definição da condição ótima de aplicação do revestimento em substrato papel.....	64
6.4.1 Microscopia ótica.....	64
6.4.2 Determinação da gramatura.....	67
6.4.3 Teste de COBB.....	68
6.5 Caracterizações dos revestimentos no substrato papel.....	69
6.5.1 Espessura dos revestimentos.....	69
6.5.2 Molhabilidade por ângulo de contato	70
6.5.3 Taxa de transmissão de vapor de água (WVTR)	71
6.5.4 Determinação do COBB.....	72
6.5.5 Determinação do teor de prata no revestimento	73
6.5.6 Determinação da migração específica da prata no substrato papel	73

6.5.7 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo acoplada a espectrometria de energia dispersiva de Raios-X (MEV-FEG/EDS)	74
6.5.8 Microscopia de Força Atômica (AFM)	75
6.5.9 Potencial Zeta.....	77
7. CONCLUSÃO.....	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

1. INTRODUÇÃO

A embalagem de alimentos é meio de proteção importante para manter a integridade dos alimentos contra danos biológicos e químicos (SARFRAZ et al., 2024). A segurança alimentar é fundamental para garantir a saúde humana características tais como: praticidade, integridade e facilidade de transporte que são indispensáveis às embalagens (CAMARELLE et al., 2021). A vida útil do alimento acondicionado pode ser ampliada com o uso de agentes antimicrobianos na produção da embalagem (PERREIRA et al., 2020). Os polímeros são um material interessante na fabricação das embalagens podendo ser adicionado de ativos que prolongam a vida de prateleira do alimento.

Os polímeros sintéticos possuem 42% de liderança no mercado de embalagens flexíveis para alimentos. As embalagens poliméricas apresentam custo baixo, alta resistência mecânica, rigidez, boas propriedades de barreira, baixa densidade, não contaminam o alimento e podem ser reciclados (BURROWS et al., 2022).

Os nanocristais de celulose (CNC) são fonte renovável, biodegradável e abundante na natureza (MEDEIROS et al., 2008; MEDEIROS, et al., 2014). Geralmente são obtidos por hidrólise ácida de diversas fontes vegetais, contendo celulose (YANG et al., 2011; VARTIAINEN et al., 2016). O revestimento polimérico para embalagem é um elo entre embalagem e alimento podendo atuar na maior proteção do alimento quando incorporados em matrizes poliméricas ampliam propriedade de barreira e pode ser usado em diversas áreas de aplicações (WANG et al., 2022).

A utilização de revestimentos poliméricos ativos promove a interação embalagem/produto e contribui para a segurança alimentar da população. Além disso, o revestimento polimérico amplia a proteção de barreira a gases. Absorvedores de oxigênio ou etileno, controladores de umidade e os agentes antimicrobianos já são usados na fabricação de embalagens e revestimentos ativos (CHI et al., 2020). Os agentes antimicrobianos quando adicionados nas embalagens ampliam a vida útil do alimento (AZARBANI et al., 2020) e as nanopartículas de prata (AgNPs) possuem atividade antimicrobiana em pequenas concentrações (CHUNG et al., 2016) contra um vasto espectro de bactérias gram-negativas, gram-positivas, fungos, protozoários e alguns vírus (ONITSUKA et al., 2019). As nanopartículas podem ser obtidas utilizando, por exemplo, extrato de orégano e assim minimiza o uso de ativos químicos.

O nanocompósito a base de poli(estireno-*co*-butadieno) com CNCs e AgNPs (SB/CNC/AgNPs) é um revestimento que agrega ação antimicrobiana e melhora a propriedade de barreira da embalagem, aumenta a vida útil dos alimentos e pode expandir os nichos de

mercado do SB. A técnica de SBSp é uma opção versátil e econômica, capaz de produzir revestimentos finos, com alta atividade biocida de forma rápida e com teores reduzidos de AgNPs.

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo produzir revestimentos antimicrobianos composto por SB/CNC/AgNPs para aplicação em embalagens de alimentos contendo 0,17 mg/ml de AgNPs e ampla proteção contra as principais cepas contaminantes nos alimentos *E.Coli* e *S.aureus*. Além de avaliar sua durabilidade frente a múltiplos enxágues e sua capacidade de atender aos limites de migração específica exigidos pela ANVISA para alimentos armazenados em condição ambiente. Os revestimentos foram testados em substratos de vidro e papel, sendo esse último um dos principais segmentos de aplicação do SB, polímero base desse trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Embalagens para alimentos

A embalagem protege o alimento contra contaminantes externos e internos dependendo do tipo de tecnologia aplicada (KUSTER et al., 2020; BOU-MITRI et al., 2020). Transparência, flexibilidade, resistência mecânica e estabilidade dimensional são requisitos almejados em embalagens de alimentos (AHMED et al., 2022). As principais funções da embalagem incluem contenção, proteção, conveniência e comunicação. O papel da embalagem de alimentos é ampliar a conservação, manutenção da segurança e da qualidade dos alimentos até o consumo (KUSTER et al., 2020; AMHED et al., 2022).

O aumento da vida útil do alimento facilita a comercialização reduz perdas que ocorrem em toda a cadeia (KUSTER et al., 2020). Vários processos são utilizados para garantir a segurança alimentar, porém existem limitações como, por exemplo, no uso de conservantes (HERNANDEZ-MUNOZ et al., 2019). As embalagens ativas usam ativos antimicrobianos que promovem a redução de conservantes, atuam como barreira de proteção contra contaminantes e aumentam o tempo de vida de prateleira (BOU-MITRI et al., 2020). No entanto, este tipo de desenvolvimento envolve conhecimentos específicos na área de engenharia de materiais (Figura 1).

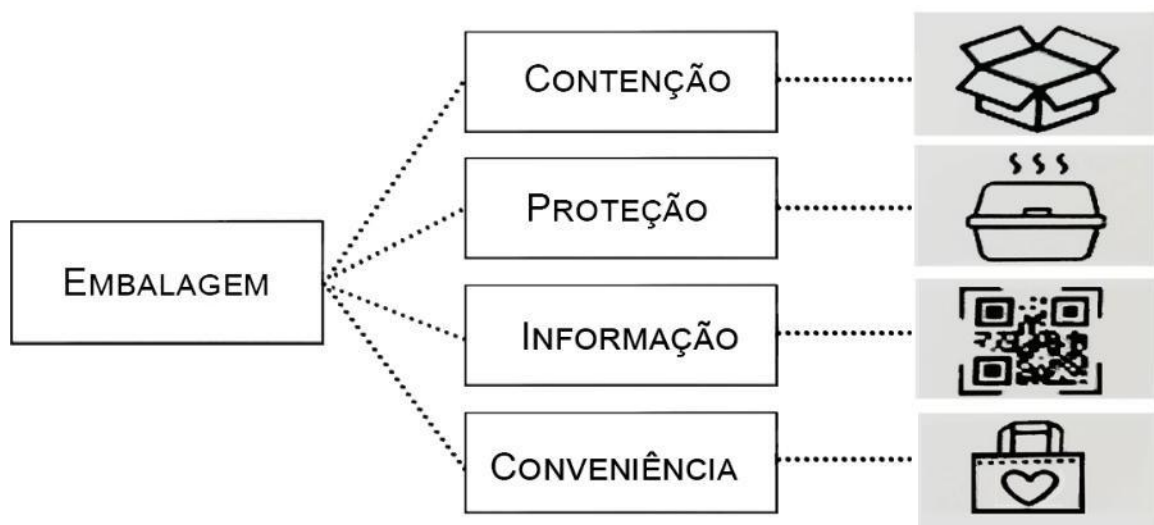


Figura 1: Funções da embalagem de alimentos. Fonte: Autora

2.1.1 Embalagens com nanotecnologia

A nanotecnologia atua no desenvolvimento de embalagens ativas e inteligentes, melhora as propriedades mecânicas, de barreira e aspectos associados à qualidade e segurança dos alimentos (HAN et al., 2018).

Diversos tipos de materiais podem ser preparados e aplicados em escala nanométrica com formas e estruturas particulares. As nanopartículas são desenvolvidas com composição, morfologia, estrutura, cristalinidade e razão de aspecto que definem as características intrínsecas do produto final (BAIG et al., 2021).

Como exemplo de nanopartículas e nanofibrilas utilizadas em matrizes poliméricas, tem-se os nanocristais e nanofibrilas de celulose (CNC e NFC), nanofibrilas de quitina (ChNF), nanofibrilas de seda (SNF) e nanofibrilas de colágeno (CoNF), nanoplaquetas de argila, nanopartículas metálicas, de dióxido de titânio, óxido de zinco e de sílica (SiO₂), haloisita (HAL), grafeno (TRIPATHI, et al., 2018), entre outras. Muitos desses nanomateriais de fontes renováveis são abundantes na natureza e possuem biodegradabilidade e biocompatibilidade (LING et al., 2018; YOU et al., 2018).

As nanopartículas de celulose podem aprimorar as propriedades mecânicas e de barreira, a atividade antimicrobiana, a biodetecção e as propriedades de captação de oxigênio e gás etileno, por exemplo (KARGARZADEH et al., 2017; DARIE-NI et al., 2018). O uso dessas nanopartículas de forma combinada na produção de nanocompósitos híbridos permitem interações interfaciais ao substrato (XIONG et al., 2018). A nanotecnologia e os nanomateriais são meios importantes no desenvolvimento de materiais avançados podem produzir embalagens com maior tempo de conservação dos alimentos (MANOU et al., 2022). Nos mercados dos EUA e da Ásia, as embalagens de alimentos com nanomateriais já são utilizadas. Entretanto nos países da Europa ainda estão em estudo (TSAGKARIS et al., 2018).

No Brasil tem sido realizados bons investimentos no desenvolvimento de embalagens ativas e inteligentes, usando nanotecnologia. Espera-se inovações no mercado nacional nos próximos anos com tecnologia voltada a conservação de alimentos (BAIG et al., 2021) e publicação de legislação específica pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Independentemente, as embalagens com nanotecnologia devem atender aos limites de migração específica nacional e internacional, além de garantir a segurança dos produtos embalados (JONG et al., 2005; SIEGRIST et al., 2007; SIEGRIST et al., 2008; YANG et al., 2011; VARTIAINEN et al., 2016; SIEGRIST et al., 2017; SHEN et al., 2019). Os componentes

migrantes não podem provocar contaminação toxicológica ou sensorial ao produto acondicionado (SOUZA e FERNANDO, 2016).

2.1.2 Embalagens Antimicrobianas

Na indústria de alimentos, vários métodos de conservação são utilizados de forma a manter a qualidade do produto e aumentar o tempo de prateleira, controlando o crescimento microbiológico. A adição de agentes químicos exerce efeito sobre o crescimento microbiológico, porém aumenta o risco de doenças causadas por intoxicação alimentar (KARGARZADEH et al., 2017).

A embalagem antimicrobiana promove maior segurança contra possíveis contaminações indesejadas em vários tipos de alimentos como carnes, massas, queijos etc. A contaminação destes alimentos se inicia na superfície devido ao manuseio após o corte (ATTA et al., 2022). Ela interage ao alimento acondicionado, reduzindo a taxa de crescimento de microrganismos patogênicos minimizando reações de degradação oxidativa (KARGARZADEH et al., 2017; ANUKIRUTHIKA et al., 2020).

A técnica de aspersão de um agente antimicrobiano adicionado diretamente na superfície do alimento promove benefício limitado devido à possibilidade de neutralização da substância ativa pela sua difusão, da superfície para o interior da massa do produto (NASSER et al., 2020). Desta forma, a utilização de embalagens contendo agentes antimicrobianos na sua formulação pode ser eficiente devido à lenta migração do composto ativo do material da embalagem para a superfície do produto, comparado à tecnologia de aspersão direta. Se a embalagem antimicrobiana mantiver a liberação do ativo por longo período poderá garantir sua ação até o consumo final e reduzir o uso de conservantes (GHAZVINI et al., 2022).

Entre os vários agentes antimicrobianos e antioxidantes que podem ser incorporados nas embalagens, existem dois grupos: agentes químicos e agentes naturais (KECHICHIAN, 2010; DOBRUCKA & CIERPISZEWSKI, 2014). Ativos antimicrobianos naturais podem ser encontrados em óleos essenciais, como óleo de alecrim; alguns extratos de plantas, em frutas e ervas como, tomilho, cravo, *tea tree*, folhas de espinheiro (*Hippophaë rhamnoides* L.) e casca interna de pinheiros (*Pinus silvestris*); ácidos orgânicos e compostos fenólicos (BRAGA et al., 2010; LIRA, 2018; MOSER et al., 2018; MORAIS et al., 2019; CARNEIRO et al., 2020), como extrato de própolis, ácido acético e cafeína; peptídeos e enzimas (BROBBEY et al. 2017). Estudos com enzimas como nisina, lisozima e lactase mostram efeito antimicrobiano contra

algumas bactérias, quando dispersas no polímero e/ou quando imobilizadas na superfície do filme (BEGONYA et al., 2012; BARBIROLI et al., 2012).

Estudo recente realizado com o poli(adipato de butileno) funcionalizado com grupos fosfônio quaternário mostrou atividade antimicrobiana. Houve vantagem de não necessitar de liberação de nenhum composto para o produto embalado garantindo o desempenho da embalagem (ANTHIERENS, 2012). Isso é possível, pois o crescimento microbiano no alimento é predominantemente superficial (CABAÑAS-ROMERO et al., 2020).

Estudos da literatura relatam filmes antimicrobianos, utilizando biopolímeros, como a quitosana, devido à sua intrínseca característica antimicrobiana (HIGAZY et al., 2010). Um trabalho utilizando o complexo quitosana-glucose foi publicado e mostrou atividade antimicrobiana e antioxidante superior à quitosana pura (KANATT et al., 2008).

Os polímeros também podem ser formulados com AgNPs, MgO, CuO, Cu, ZnO, seleneto/telureto de Cd, quitosana, nanotubos de carbono (VASILE et al. 2017). Embalagens de alimentos podem ser aprimoradas usando compostos aromáticos e fenólicos que combatem a ação de microrganismos deteriorantes e apresentam atividades antioxidantes (HOSEINNEJAD et al., 2018).

Os diversos compostos com atividade antimicrobiana geralmente exibem atividade para uma determinada classe de microrganismos e quando destinados a entrar em contato direto com o alimento devem ser considerados como aditivo aprovado para uso em alimentos e/ou em embalagens de alimentos (CABAÑAS-ROMERO et al., 2020).

Considerando as condições de processamento dos termoplásticos no estado fundido há possibilidade de perda da atividade antimicrobiana, devido ao uso de altas temperaturas, cisalhamento e pressão. A estabilidade química do ativo pode ser reduzida por perdas de compostos voláteis e compostos antioxidantes durante o processamento, diminuindo, assim, seu teor ativo na aplicação (HEIRLINGS et al., 2004).

2.1.3 Embalagens antimicrobianas com nanopartículas metálicas

O tocoferol foi usado na síntese das AgNPs e aumentou a estabilidade térmica no filme PBAT (CABAÑAS-ROMERO et al., 2020). O uso das nanopartículas conferiu efeito cidal ao material contra *Escherichia coli* e *Listeria monocytogenes*. O mecanismo antimicrobiano combina a ação da nanopartícula metálica com o grupo tiol (-SH) da proteína, desnaturando a proteína (PULIT & KOWALSKI, 2011). Shankar e Rhim (2016) avaliaram o poli(adipato de butileno-co-tereftalato) (PBAT) combinado com AgNPs e tocoferol. O efeito antimicrobiano

contra *Escherichia coli* e *Listeria monocytogenes* foi comprovado e as nanopartículas melhoraram a permeabilidade ao vapor de água da matriz polimérica.

Youssef et al. (2014) desenvolveram embalagem biodegradável a base de quitosana e nanopartículas de prata e ouro, a qual apresentou efeito cidal contra as bactérias gram-negativas (*Pseudomonas aeruginosa*), gram-positivas (*S. aureus*), fungos (*Aspergillus niger*) e leveduras (*Candida albicans*). Abdelghany et al. (2016) também desenvolveram um material ativo ao combinar AgNPs com blendas de quitosana e poli(álcool vinílico), obtendo efeito cidal contra *Escherichia coli* e *Listeria monocytogenes*.

2.1.4 Segurança nas embalagens com nanopartículas metálicas

O teste de migração é usado em embalagens que contêm nanopartículas metálicas para comprovar que a quantidade de migrantes presentes não exceda o nível de tolerância permitido (HANNON et al., 2018). O ensaio permite identificar riscos de toxicidade e de alteração nas propriedades organolépticas do alimento acondicionado (SZCZEPAŃSKA et al., 2018). Deshwal et al. (2019) explicam que os materiais para contato com alimentos podem conter alguns componentes e/ou contaminantes que podem oferecer risco à saúde humana no longo prazo, se migrarem para o alimento em teores superiores aos permitidos (IAL, 2008; MERCEA et al., 2020).

2.1.5 Migração de compostos químicos

A migração de compostos químicos presentes nas embalagens para o alimento tem influência de fatores como: tempo de armazenamento, temperatura, composição dos alimentos, percentual de gordura e pH (WANG, XIUJUAN et al., 2020). A migração das nanopartículas do revestimento para o interior dos alimentos ainda é pouco elucidada. Segundo Geueke et al., 2018 a toxicidade da prata é associada à quantidade transmitida para as células humanas a concentração acima de 10 mg/L é considerada tóxica.

Algumas diretrizes da Organização Mundial da Saúde (OMS) revelam que altos níveis de prata, de até 0,1 mg / L, podem ser tolerados sem risco para a saúde (WHO, 2003).

De acordo com Hussain et al., (2006) o contato das nanopartículas ao organismo humano em quantidade excedente pode ocasionar alterações indesejáveis promovendo desajuste em processos vitais tais como a ligação e reação com proteínas, fagocitose, deposição, depuração etc. Desta forma a avaliação da concentração de prata nos alimentos torna-se

necessário, visto que alimentos e bebidas é a principal rota de entrada destas partículas no intestino (ECHEGOYEN; NERÍN, 2013).

Simon et al. (2008) realizaram um estudo teórico sobre o risco potencial de migração de nanopartículas para embalagens de alimentos. Este estudo revelou que nanopartículas extremamente pequenas (cerca de 1 nm) em matrizes poliméricas de baixa viscosidade, como por exemplo, polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP) podem promover risco toxicológicos ao organismo humano quando migrado ao alimento acima de 10 g/L. Becaro (2014) realizou estudos de migração das AgNPs em embalagens para acondicionar cenouras em rodela. Para o teste, as rodela de cenoura, foram embaladas nas amostras de filmes com diferentes concentrações (2,3 e 5%) e deixadas em contato por 10 dias, a 10 °C e UR a 90%. Para detectar a presença de nanopartículas nas amostras, a técnica de ICP-OES (espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente) foi utilizada. Nenhuma quantidade de prata foi encontrada nas rodela de cenoura embaladas. Alguns fatores podem ter contribuído para a contenção nas nanopartículas a embalagem, como: temperatura, tempo de contato entre o alimento e a embalagem. Outro fator a ser considerado é o limite de resolução da técnica empregada de 10 ppb.

Contudo, este fato não comprova que não exista a possibilidade de migração em outras condições de teste, como demonstrado por Cushen et al (2014) que obteve valores médios de prata de 0,0041 mg/dm² em amostras que tiveram contato com compósito de polietileno (PE) e nanopartículas, valor significativamente diferente das amostras controle. A concentração de partículas presente nos compósitos é considerada o parâmetro importante na influência da migração de partículas, quando comparado aos parâmetros de tamanho de partículas, tempo e temperatura (CUSHEN et al, 2013). Portanto, outra possibilidade a ser considerada para a não detecção de prata nas amostras, pode ser relacionada à baixa concentração de nanopartículas utilizadas nos filmes.

Siqueira et al. (2013) analisaram a toxicidade oral aguda de nanopartículas de prata em ratos foi observado que a concentração de 1 mg/L ocasionou degeneração celular no fígado, indicando que essa concentração somente deve ser utilizada na função de embalagem, sem ingestão como embalagem comestível.

Já Zhou, Lv, He, He e Shi (2011) investigaram o escoamento de prata da sacola de PE/Ag₂O a fim de classificar o potencial risco à saúde quando utilizado como embalagens de alimentos. As análises de prata foram realizadas utilizando um espectrômetro de plasma indutivamente acoplado (ICP). A maior concentração de íon prata encontrada, liberada da sacola de PE/Ag₂O, foi inferior a 10 mg/L, estando de acordo com a exigência da OMS e da

USEPA. Além disso, foram digeridas fatias de maçã para análise de Ag a fim de verificar a migração de prata ao tecido interno, o valor encontrado foi inferior a 2×10^{-4} mg por grama de maçã, sugerindo uma presença insignificante de prata no tecido interno das fatias de maçã. Todas as observações indicam que a sacola PE/Ag₂O pode ser usada para embalagens de alimentos com segurança aceitável (ZHOU; LV; HE; HE; SHI, 2011).

Estudos desenvolvidos por (GAILLET; ROUANET, 2015) observaram que as nanopartículas de prata ingeridas por via oral são distribuídas a todos os órgãos. O fígado e o intestino aparecem como principais alvos. A excreção é realizada por meio da bile e da urina. A perda de peso é relacionada a reação inflamatória ocorrida nos rins, alterando o equilíbrio do corpo. A quantidade de AgNPs depositada ao organismo influencia a resposta biológica do mesmo.

Portanto, estudos de migração devem ser conduzidos para avaliar os riscos da exposição do consumidor, quanto à ingestão de nanopartículas de forma a disponibilizar a proporção em que as NPs podem causar efeitos indesejáveis a longo prazo na barreira gastrointestinal e se acumulam em certos órgãos.

2.2 Poli(estireno-*co*-butadieno) (SB)

O poli(estireno-*co*-butadieno) é um copolímero aleatório de origem sintética, obtido pela polimerização em emulsão dos monômeros de estireno e 1,3-butadieno. A Figura 3 apresenta sua estrutura química estireno (C₆H₅CH = CH₂) e do 1,3-butadieno (CH₂=CHCH=CH₂). Ele é um látex sintético muito utilizado como ligante em revestimentos no Brasil e na Europa (FARDIM 2002).

A dispersão polimérica aquosa a base de poli(estireno-*co*-butadieno) (SB), usada nesse trabalho, é comumente aplicada na fabricação de papel. Apresenta baixo custo, possui alta alongação na ruptura, baixa densidade, bom isolamento elétrico, alta transparência, boas propriedades óticas, facilidade de pigmentação, é aplicado em embalagens flexíveis e apresenta resistência a choque e vibrações e ao desgaste elevado (BAUER, 1978; MATONIS, 1975).

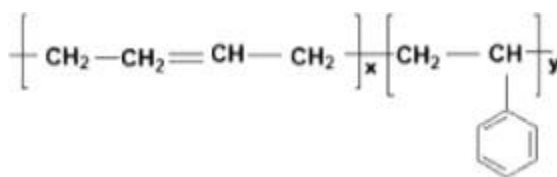


Figura 3: Estrutura química do SB. Fonte: Matonis, 1975

A configuração dos meros presentes na estrutura polimérica (Figura 3) pode classificá-los em: dibloco, tribloco, multi-bloco, estrela ou enxertado/graftizado. O tipo de monômero, as condições de síntese, a composição química e/ou processamento são importantes na determinação final da estrutura configuracional do copolímero (TATE, 1986). A forma de organização dos meros nos copolímeros em bloco resulta em diferentes morfologias e em propriedades mecânicas específicas, devido à mobilidade molecular encontrada em cada estrutura configuracional dos meros (LYNCH et al., 2001).

No caso dos copolímeros de estireno e butadieno, por exemplo, as formas comerciais existentes são: a borracha de butadieno estireno (SBR) e a emulsão aquosa (SB) de poli(estireno-*co*-butadieno) e o poli(estireno-*bloco*-butadieno) (SBS).

2.3 Celulose

Payen e Hebd (1838) descreveram a celulose como sendo um material fibroso resistente, fruto do tratamento de diversos tecidos vegetais com ácidos e amônia, consecutivo à extração com água, álcool e éter (KLEMM et al., 2005; NG et al., 2015; RÖMLING e GALPERIN, 2015). Na análise elementar de Payen foi demonstrada a fórmula molecular $C_6H_{10}O_5$, além de constatar o isomerismo com a molécula do amido (KLEMM et al., 2005). A celulose é sintetizada em sua maior parte no reino vegetal, sendo a biomassa mais abundante do planeta e grande constituinte do ciclo do carbono. RÖMLING e GALPERIN (2015) relataram em seus estudos que as enzimas do complexo de celulose sintase têm origem bacteriana e foram herdadas pelas ancestrais cianobactérias e seus cloroplastos.

A celulose apresenta longas cadeias encontradas em vários elementos naturais, tendo fórmula empírica $[C_6H_{10}O_5]_n$, com n tipicamente variando de 300 a 700. A celobiose é a unidade repetitiva composta pela junção de duas moléculas de glicose através de ligações β -1, 4 glicosídicas, apresenta estrutura linear ou fibrosa contendo seis grupos hidroxilas, que formam ligações intermoleculares do tipo hidrogênio (SCHOULLER 2016). A Figura 4 apresenta a estrutura química da celulose.

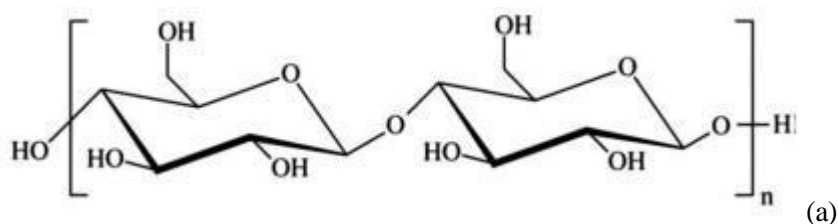


Figura 4- Estrutura química da celulose. a) Fonte: SCHOULLER (2016).

A Associação Técnica da Indústria de Celulose e Papel (TAPPI) padronizou a nomenclatura de acordo com abreviação e dimensões aplicadas aos materiais provenientes da celulose (Tabela 1). A celulose pode ser produzida em escala nanométrica e ser classificada em subcategoria de celulose bacteriana (CB) sintetizada de glucose por bactérias (KHALIL et al., 2014).

Tabela 1: Nomenclatura padronizada de materiais celulósicos. Fonte: Autora.

Nomenclatura	Sigla	Largura	L/D	Comprimento
Nanocristais de celulose	CNC	3-10 nm	>5	-
Nanofibrilas de celulose	CNF	5-30 nm	>50	-
Microcristais de celulose	CMC	10-15 μm	< 2	-
Microfibrilas de celulose	CMF	10-100 μm	-	0,5-10 μm

As fibrilas contidas na celulose contêm tamanho nanométrico e podem ser classificadas em fase cristalina (nanocelulose) e amorfa contida na matriz (CHING et al., 2015). As regiões ordenadas, chamadas de cristalinas, são resultantes da polimerização por processo enzimático e são estabilizadas com ligações de hidrogênio intermoleculares possibilitando orientação preferencial das cadeias (SCHOELER, 2016).

As regiões desordenadas são conhecidas como fase amorfa, provocam alterações no processo de cristalização durante a polimerização. As características dimensionais do cristalito encontrado na celulose são variáveis e está relacionada ao grau de cristalinidade do material (SCHOELER, 2016; SILVA et al., 2009).

2.3.1 Nanocristais de celulose (CNC)

Os CNC são biopolímeros derivado da celulose, são considerados monocristais perfeitos, transparentes, atóxicos, não abrasivos, biodegradáveis e apresentam dimensões nanométricas, proporcionando propriedades únicas (BRANDES et al., 2018). São domínios cristalinos encontrados nas nanofibrilas celulósicas unidas por regiões amorfas (Figura 5) e são utilizados em diversas aplicações nas áreas de ciências dos materiais, engenharias, catálise, indústria de alimentos, farmacêutica, entre outras (ABITBOL et al., 2016; BRANDES et al., 2018).



Figura 5: Nanocristais de celulose unidos, constituindo as nanofibrilas. Fonte: SILVA et al., (2009), adaptada.

Os domínios cristalinos isolados podem ser extraídos de polissacarídeos por métodos químicos, como hidrólise ácida ou oxidação, ou hidrólise enzimática que degradam a fase amorfa (KLEMM et al., 2018). A cinética de hidrólise é eficiente, rápida na remoção das regiões amorfas pelo uso do ácido desagregando as microfibrilas e tornando estruturas nanométricas alongadas conhecidas como nanocelulose, ou nanocristais de celulose (BARROS, 2017). A nanocelulose também pode ser obtida por desintegração mecânica (RABEMANOLONTSOA & SAKA, 2016; KARGARZADEH et al., 2017a; PLACKETT et al., 2013). Os íons sulfato presentes nos CNCs obtidos com ácido sulfúrico promovem repulsão eletrostática entre os CNC em pH neutro, aumentando a estabilidade das dispersões em meio aquoso (KLEMM et al., 2011; PANAITESCU et al., 2011). Contudo, a influência dos grupos sulfato diminui a estabilidade térmica dos cristais entre temperaturas de 150 e 270 °C e esse efeito pode comprometer o processamento com termoplásticos (VANDERFLEET et al., 2019).

Os grupos hidroxilas presentes nos nanocristais de celulose facilitam a formação de interações de hidrogênio e interações de van der Waals entre partículas vizinhas através de interações intermoleculares, promovendo a construção de rede rígida dos nanocristais aprimorando propriedades de barreira, elétricas e mecânicas dos filmes de CNC (PLACKETT et al., 2013). O módulo elástico e a resistência à tração dos CNC estão entre 150 GPa e 10 GPa, respectivamente, comparável a materiais avançados como kevlar e fibras de carbono (JAHAN et al., 2018). Em função disso, os nanocristais podem ser utilizados como agente de reforço para vários polímeros sintéticos. Além disso, podem ter ação antimicrobiana, associada a fatores como: estresse oxidativo através de lesões às paredes celulares de bactérias disfunções na transferência de energia e inibição de atividade enzimática e síntese de DNA das bactérias (KARGARZADEH et al., 2017).

2.3.2 Nanocompósitos com CNC

A adição de CNCs em várias matrizes poliméricas vem sendo amplamente estudada, pois são capazes de aumentar as propriedades mecânicas e reduzir a permeabilidade ao oxigênio, dióxido de carbono e vapor de água de matrizes poliméricas (BARBASH et al., 2017; WULANDARI et al., 2016; KARGARZADEH et al., 2017; XIONG et al., 2018). Contudo, o desafio de aplicação é manter a dispersão homogênea das partículas na matriz (ANIRUDAH et al., 2015; JAHAN et al., 2018), visto que nanocristais de celulose têm tendência à aglomeração, devido às fortes interações entre os grupos hidroxilas superficiais. O potencial de reforço dos CNCs em nanocompósitos poliméricos pode ser inclusive comprometido, quando os mesmos são usados em concentrações elevadas (DUFRESNE, 2013).

O processamento em meio aquoso é muito utilizado, uma vez que promove dispersão coloidal estável em água e após evaporação da água, o revestimento sólido pode ser obtido, preservando o estado individual das nanopartículas (MARIANO et al., 2014). Gonzalez et al. (2014) mostraram que compósitos de PVOH com CNCs preparados por meio da evaporação do solvente (água) apresentaram melhoras nas propriedades mecânicas e de barreira, devido às excelentes propriedades de reforço dos CNCs. Além disso, os CNC apresentaram uma boa dispersão e distribuição no PVOH, como também uma boa adesão interfacial.

Liu et al. (2011) desenvolveram filmes compósitos de CNC/PVOH, onde as concentrações de CNC variavam de 2 a 8%. Foi observado que a inserção de CNC teve um forte efeito de reforço para os filmes, e a utilização de CNCs em menores quantidades ocasionou o aumento do módulo de armazenamento. Foi observado também que para quantidades mais elevadas de CNCs, a opacidade dos filmes aumentou.

Cho e Park (2011) analisaram as propriedades térmicas e mecânicas de filmes de nanocompósitos de PVOH e CNC (1, 3, 5 e 7% m/m), obtidos por meio de *casting*. Observaram que os CNC foram eficientes para melhorar as propriedades analisadas de PVOH, no entanto, os melhores resultados foram observados para aqueles compósitos contendo 3 e 5% de CNC.

Jasmani e Adnan (2017) desenvolveram filmes compósitos de PLA/CNC onde as concentrações de CNC variaram de 2 a 10% m/m. Foi observado que uma adição de apenas 2% de CNC ocasionou aumento na resistência à tração, bem como no módulo elástico dos filmes. No entanto, o alongamento na ruptura diminuiu com o aumento da quantidade de CNC, indicando aumento da rigidez do nanocompósito com o aumento do teor de CNC.

Popescu (2017) realizou estudo relacionado com a estrutura e propriedades de sorção de filmes de PVOH reforçados com CNC, obtidos por meio de *casting*. Os resultados mostraram

que ocorreu a formação de ligação de hidrogênio entre os nanocristais de celulose e o PVOH, ocasionando boa interação entre ambos. Além disso, a absorção de água diminuiu com a inserção dos CNC devido ao envolvimento dos grupos hidroxila em novas interações de ligações de hidrogênio formadas entre o PVOH e os CNC. Ocorreu também variação da estrutura cristalina dos filmes com a inserção de CNC, onde baixo teor (5% de CNC) induziu a uma diminuição do grau de cristalinidade, enquanto o aumento do teor para 10 e 15% de CNC, ocasionou aumento do grau de cristalinidade, uma vez que o CNC puro apresenta maior grau de cristalinidade do que o PVOH puro.

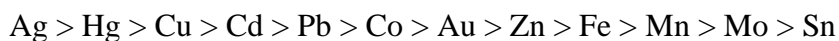
2.4 Nanopartículas metálicas

Acredita-se que efeitos do confinamento quântico e as grandes áreas de superfície ativa disponíveis sejam os fatores relevantes a propriedades únicas e incomparáveis. Essas propriedades despertam aplicações em várias áreas biomédicas, químicas, têxteis entre outras (PELGRIFT et al., 2013; RAZA et al., 2016; BOHARA et al., 2015).

Michael Faraday produziu a primeira síntese de nanopartículas metálicas NPs de ouro (AuNPs) em emulsão coloidal em 1957 (DOS SANTOS, 2020). Desde então, estudos demonstraram que nanomateriais têm aplicações antimicrobianas, quando em contato com células (ALBUQUERQUE, 2017). Além das propriedades antimicrobianas, as nanopartículas metálicas possuem propriedades óticas, condutoras e magnéticas diferenciadas, sendo utilizada em catálise, além de sensores, conversão de energia, biomedicina e embalagens com propriedades de barreira (DESIREDDY et al., 2013; HOSEINNEJAD et al., 2018; XIONG et al., 2018). As NPs de cobre, por exemplo, são úteis na produção de sensores eficientes contra umidade e capazes de melhorar a resistência à abrasão da matriz polimérica (AHMED et al., 2018).

Características interessantes das NPs para uso em embalagens são capacidade biocida e alta área superficial. Dessa forma, quando expostos a biorganismos, os íons metálicos têm habilidade de conectar-se com membranas celulares e interagir, impedindo a replicação do DNA (LAKHAN et al., 2020; MACIEL, 2019). As nanopartículas metálicas podem ser utilizadas em cateteres, embalagens alimentícias, na agricultura com fertilizantes, na odontologia e outras áreas (LAKHAN et al., 2020; PINTO, 2013). Diferentes tipos de nanomateriais, como cobre, zinco, titânio (RETKIMAN- SCHABES et al., 2006), magnésio, ouro (GUO et al., 2013), alginato (AHMAD et al., 2005) e prata vêm sendo utilizados

como agentes antimicrobianos. Existe uma escala de potencial antimicrobiano de metais, do mais ativo para o menos ativo:



Essa classificação evidencia a prata como melhor metal em relação à toxicidade a microrganismos (BARBASH et al., 2017) e o estanho como menor potencial. Os íons de prata podem atingir inúmeros tipos de bactérias, incluindo *E. coli*, *Shigella flexneri*, *Bacillus anthracis subtilis* e *Cereus*, *Proteus mirabilis*, *Salmonella enterica typhmurium*, *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus e Epidermidis*, *Vibrio cholera*, *Pseudomonas aeruginosa e putida e fluorescens e oleovorans*, *Micrococcus luteus*, *Listeria monocytogenes e Klebsiella pneumoniae* (LAKHAN et al., 2020). Íons de cobre também destroem microrganismos, porém são tóxicos a alimentos quando aplicados em alto percentual, além de serem catalisadores de reações de oxidação, podem acelerar outras reações de degradação. É importante lembrar que esses metais não possuem alta toxicidade em células animais (BEZERRA, 2015).

2.4.1 Nanopartículas de prata

A prata metálica amplia a proteção é inerte e pode utilizada na prevenção de deterioração de líquidos e alimentos (DAKAL et al., 2016). A ação antisséptica dos íons age em bactérias, como *Staphylococcus aureus* e *Streptococcus pneumoniae* (CHOPRA, 2007). Inumeros estudos nas áreas de engenharia, fármacos entre outras, comprovam sua eficiência na redução de infecções, prevenção contra colonização bacteriana em superfícies de prótese e cateteres, além de ampla aplicação em materiais odontológicos, materiais têxteis e da indústria de alimentos, como aplicação em superfícies de aço inoxidável (GUZMÁN et al., 2009).

As nanopartículas de prata com tamanhos entre 44, 50, 25 e 35 nm foram utilizadas com de glucose, galactose, maltose e lactose, respectivamente no estudo do efeito tamanho das partículas, foi descoberto que partículas de prata menores (25 nm) apresentaram maior atividade antimicrobiana, enquanto as maiores (50 nm) esse efeito é reduzido (PANACEK et al., 2006; HOSEINNEJAD et al., 2018). O formato das partículas pode influenciar o desempenho microbiano, sendo que o formato triangular apresenta melhor atividade antibacteriana (SEIL & WEBSTER, 2012). Logo, as características morfológicas e físico-químicas como solvatação das nanopartículas têm influência direta na sua atividade antimicrobiana (MOHAMMADI et al., 2010; SEIL & WEBSTER, 2012; SILVA et al., 2019).

O método da redução química pode preparar o AgNPs através de dispersões coloidais estáveis em água e solvente orgânicos (TAO et al., 2006). Os citratos, boridretos, ascorbatos e

hidrogênio elementar, são agentes redutores comumente utilizados (AHMADI et al., 1996). A redução dos íons de prata em solução aquosa produz prata coloidal com diferentes diâmetros em ordem nanométrica. A redução dos íons de Ag^+ para (Ag^0) geralmente ocasiona aglomerações das nanopartículas (KAPOOR et al., 1994).

Várias aplicações podem ser produzidas com essa tecnologia: superfícies de contato com alimentos (tábuas de corte, bancadas, contentores, transportadores), têxteis (vestuário, roupa interior, meias, estofados, forros internos em frigoríficos, máquinas de lavar, cosméticos ou produtos de higiene (cremes, loções, sabonetes, desodorantes, escovas de dente, pasta de dente, etc.), têxteis (vestuário, roupa interior, meias, estofados), sistemas de purificação de água (RAND et al., 2004; LAGARON et al., 2011).

Em tempos recentes, as AgNPs vêm sendo alvo de pesquisas para o uso em diagnóstico, tratamento e prevenção de câncer devido a sua elevada capacidade de destruir células tumorais sem a necessidade de alta potência de irradiação. As abordagens baseadas na fototerapia no infravermelho próximo (NIR) são utilizadas. Wu et al. (2013) desenvolveram AgNPs e AuNPs do tipo casca-carço, capaz de atingir as células tumorais de pulmões com alta afinidade, permitindo boa atuação no processo de cura.

Justamente em função dessa constatação que o desenvolvimento de nanocompósitos com ação antimicrobiana a base de AgNPs vem sendo explorado no decorrer dos anos. Além de ser um ótimo agente bactericida e virucida em diversos trabalhos, as AgNPs são consideradas também agentes biocida de “baixo” custo (BOTELHO et al., 2020). A necessidade de materiais com propriedades antibacterianas tem aumentado devido à capacidade de alguns microrganismos de sobreviverem por muito tempo em superfícies inanimadas.

O efeito antimicrobiano dos íons de prata ainda não é totalmente compreendido, porém a ação dos íons nas bactérias pode ser observada nas estruturas e morfologias. Os íons de prata têm capacidade de ancorar a parede celular bacteriana e penetrar, provocando mudanças estruturais na membrana celular, aumentando a porosidade e permeabilidade podendo ocasionar à morte da célula (LAGARON et al., 2011). Esses íons também podem interagir com grupos tiol de muitas enzimas e proteínas tornando-as inativas (PRABHU et al., 2012).

As AgNPs atuam de forma diferente em bactérias gram-positiva e gram-negativa, devido a susceptibilidade de uma bactéria à prata depender da espessura e composição da parede celular. As gram-positivas contêm a camada peptidoglicana mais espessa, dificultando a penetração e ancoragem das nanopartículas (RAI et al., 2012). Este fato deve-se a diferenças na organização de um componente-chave da membrana celular, o peptidoglicano. Nas bactérias Gram-positivas, a parede celular é composta por uma camada de peptidoglicano com carga

negativa (30 nm de espessura) e a quantidade de peptidoglicano é comparativamente maior nas bactérias Gram-positivas do que nas Gram-negativas (3-4 nm de espessura). A parede celular mais espessa das bactérias Gram-positivas, bem como a carga negativa do peptidoglicano, deixam os íons de prata presos à parede celular. Por esta razão, *S. aureus*, uma bactéria Gram-positiva, que possui uma parede celular espessa e mais moléculas de peptidoglicano, impede a ação dos íons de prata e torna a bactéria comparativamente mais resistente à terapia antimicrobiana das AgNPs (FENG et al., 2000).

Em contrapartida, as bactérias Gram-negativas são mais susceptíveis à terapia antimicrobiana baseada em AgNPs devido a uma parede celular menos espessa e menos peptidoglicano (PAL et al., 2007).

Além disso, as bactérias Gram-negativas contêm lipopolissacáridos (LPS) na membrana celular, que contribuem para a integridade estrutural da membrana e protegem a membrana de ataques químicos. No entanto, a carga negativa do LPS promove a adesão das AgNPs e torna as bactérias mais susceptíveis à terapia antimicrobiana. Vários estudos demonstraram a adesão e deposição pronunciadas de AgNPs na superfície celular, em particular, das bactérias Gram-negativas devido à presença de LPS na sua membrana celular (PAL et al., 2007). Estas diferenças na estrutura, espessura e composição da célula podem explicar porque é que as bactérias Gram-positivas *S. aureus* são menos inibidas e as Gram-negativas *E. coli* mostram uma inibição substancial mesmo a baixas concentrações de antibióticos (KIM et al., 2007). Nesta perspetiva, pode ser excluído que exista uma correlação entre a concentração (dose efectiva) das AgNPs e a classe das bactérias tratadas devido a diferenças na estrutura, espessura e composição da parede celular.

Apesar da dificuldade de penetração, as nanopartículas de prata ainda conseguem ter toxicidade eficiente tanto em bactérias gram-negativas, como *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa*, quanto em gram-positivas, como *Staphylococcus aureus* (MELO, 2015).

Os principais parâmetros das nanopartículas de prata que podem influenciar sua toxicidade são: (a) tamanho das AgNPs, pois quanto menor o tamanho, maior a área superficial disponível para interação (BEZERRA, 2015; BERNARDO, 2020); (b) morfologia, uma vez que essa vai interferir na interação e possibilidade de penetração na célula (SANTANA et al., 2015) e (c) estabilidade química e dimensional (BERNARDO, 2020).

Ahmed et al. (2016) em seu estudo demonstraram que as AgNPs sintetizadas utilizando extrato de *Azadirachta* como agente redutor interfere na atividade antimicrobiana para *S. aureus* e *E. coli*. As nanopartículas de prata incorporadas em poliestireno por Bezerra (2015)

apresentaram valores de concentração inibitória mínima de 7,33 mg/mK para a *S. aureus* e de 12,83 mg/mK para *E. coli* e *S. typhimurium*.

Outro mecanismo revela que seus íons ligam com o enxofre e fósforo do DNA e com isso, a molécula de DNA muda para a forma condensada e perde sua habilidade de divisão celular, levando à morte celular (FENG, 2000; MORONES et al., 2005; DAMM et al., 2008; LEVIN et al., 2009).

Carneiro et al. (2020) descreve o mecanismo de ação da prata em três etapas, adsorção da superfície da membrana ocasionando alteração da sua permeabilidade e ao mau funcionamento da respiração, induzir a formação de radicais livres provocando danos a membrana ou penetrar no interior das bactérias e subsequentemente liberar íons de prata. Se os íons de prata forem liberados eles podem inativar as proteínas. A Figura 6 representa o mecanismo da ação antimicrobiana para os dois tipos de bactérias. A atividade antimicrobiana das AgNPs é otimizada, quando a nanopartícula adere à superfície celular danificando o DNA da célula e liberando íons Ag⁺ aos grupos doadores de elétrons em moléculas contendo enxofre, oxigênio ou nitrogênio (HAJIPOUR et al, 2012).

Os métodos químicos e físicos podem ser usados na obtenção das nanopartículas. O químico utiliza grande quantidade de reagentes tóxicos já o físico requer muita energia e manutenção sob pressão controlada. Embora existam outros métodos convencionais usados na obtenção da AgNPs (por exemplo: solução, reações químicas / fotoquímicas em micelas reversas, decomposição térmica de diferentes compostos de prata, rotas eletroquímica, sonoquímica, radiação e assistida por microndas) a obtenção envolve produtos químicos perigosos, conversões de baixa composição, altos requisitos de energia e purificações desnecessárias (KUMAR, INDRAMANI; MONDAL; SAKTHIVEL, 2019; SORESCU e NU, 2016).

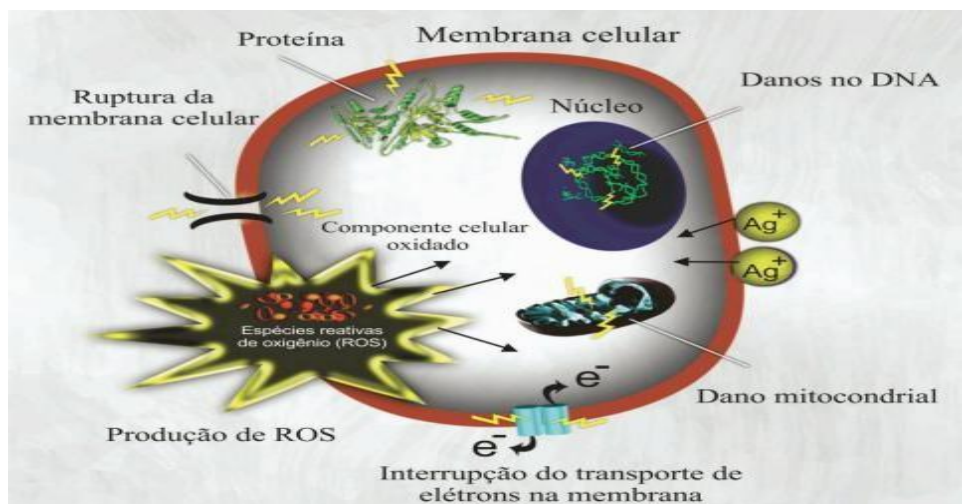


Figura 6: Representação esquemática da atividade antimicrobiana da prata. Fonte: HAJIPOUR et al, (2012)

Desta forma, alternativas menos ofensivas podem ser usadas na obtenção das AgNPs. A síntese usando organismos biológicos é compatível com os princípios da química verde. A "síntese verde" das nanopartículas usa uma pequena quantidade de reagentes químicos de forma a não poluir o meio ambiente, além de promover o desenvolvimento de biossíntese dos nanomateriais. Nanopartículas sintetizadas utiliza técnicas biológicas com materiais ecológicos capazes de produzir estabilidade e dimensões apropriadas, é um método de redução biológica em uma única etapa capaz de sintetizar materiais ecológicos (PRABHU et al, 2012). A síntese verde apresenta múltiplas vantagens em relação às rotas clássicas economiza: tempo, energia, temperatura e custo do processo, além de reduzir a poluição ambiental (BARROS, 2017).

2.4.2 Síntese Biogênica

A síntese verde, ou síntese biogênica é capaz de reduzir íons de prata a baixa temperatura minimizando o uso de solventes (LAKHAN et al., 2020; MACIEL et al., 2019; BERNARDO, 2020). Agentes redutores biológicos como fungos, bactérias, polímeros naturais, plantas, bem como seus extratos e óleos essenciais, são utilizados tornando o processo simples, rápido envolvendo baixo custo em relação aos demais (SRIKAR et al., 2016; DOS SANTOS, 2020). Os principais metabólitos secundários envolvidos na síntese verde de AgNPs são: flavonóides (SAHU et al., 2016), alcaloides (SANTOS et al., 2017), terpenos, especificadamente triterpenos, saponinas e taninos (SAHU et al., 2016).

A reação de síntese utiliza um sal de prata como precursor nitrato de prata ($AgNO_3$) em solução aquosa, onde, após incorporado o agente redutor, ocorre a redução dos íons Ag^+

promovendo a formação dos átomos (Ag^0) conforme mostra a Figura 7 (KOUVARIS et al., 2012). Os *clusters* ou embriões são formados pelo favorecimento termodinâmico da agregação dos átomos, favorecendo o crescimento desses núcleos obtendo as nanopartículas (BARROS, 2017; SANTOS, 2015). No processo de biorredução não é necessária a adição de estabilizadores, pois o próprio agente biológico, no caso de extratos de plantas consegue exercer essa função (SRIKAR et al., 2016). A mudança de coloração para tons amarelados indica a formação das nanopartículas (SHARMA et al., 2009; MELO, 2015). As sínteses obtidas pelo extrato de planta apresentam boa estabilidade, porém fatores bióticos e abióticos podem interferir nas concentrações desses metabólitos e alterar características físico-químicas (SILVA et al., 2019).

Alguns parâmetros interferem na síntese verde são eles: (a) temperatura de reação entre 40 e 100°C (SRIKAR et al., 2016); (b) concentração do precursor, concentrações baixa leva a menor formação de núcleos e aumentando o crescimento das NPs, resultando em tamanhos maiores (KOUVARIS et al., 2012); (c) tempo de reação: curto pode não promover o ciclo completo de redução, nucleação e crescimento, porém tempos longos pode ocorrer crescimento exacerbado (SRIKAR et al., 2016); (d) natureza e composição do agente redutor: extratos com grande concentração de grupos funcionais como polifenóis, cetonas, proteínas e terpenóides auxiliam na redução (LAKHAN et al., 2020). A Figura 7 apresenta as etapas da síntese.

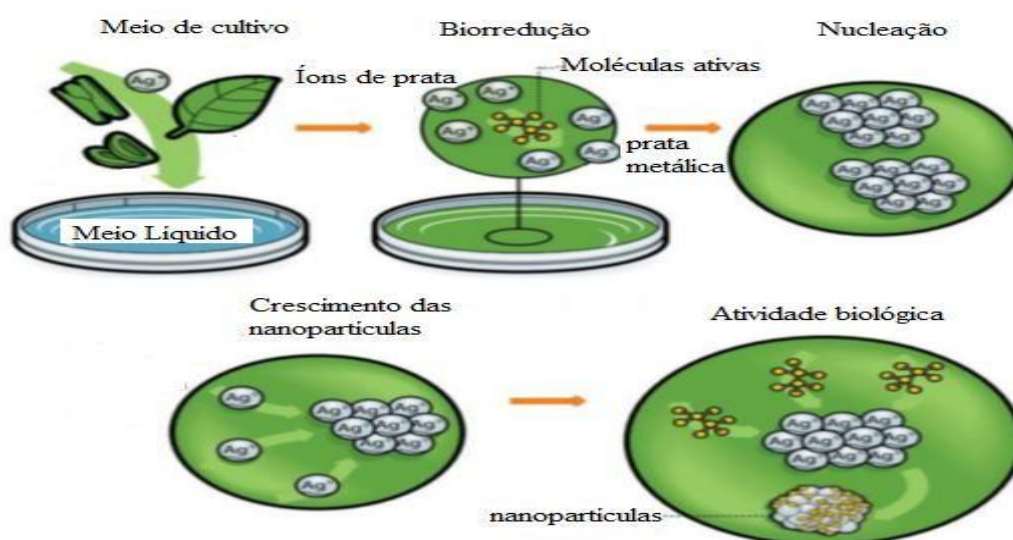


Figura 7: Etapas da síntese biogênica de AgNPs. Fonte: SILVA (2014), adaptada autora.

2.4.3 Extrato de planta como agente redutor das nanopartículas de prata biogênica

Agentes redutores obtidos de plantas são fontes renováveis, de baixo custo e de fácil acesso capazes de produzir nanopartículas de prata por síntese verde (GOUR e JAIN, 2019).

Além disso, o método de preparação da síntese é relativamente simples, rápido, apresenta baixo custo e envolve apenas uma etapa. A Figura 8 ilustra o mecanismo de redução da prata. São os componentes a base de poliois heterocíclicos, alcadienos e fenois, os quais são solúveis em água, que são responsáveis pela redução dos íons prata. Logo, plantas ricas em compostos fenólicos, terpenos e flavonóides apresentam compostos antioxidantes que favorecem a redução dos íons Ag^+ em Ag^0 (MACIEL et al., 2020). Os compostos bioativos das plantas também têm ação estabilizante e induzem a estabilização estérica (SRIKAR et al., 2016; BERNARDO, 2020).

Algumas plantas podem ser usadas na síntese de prata biogênica por meio de extrato que contém biomoléculas ativas (por exemplo: enzimas, polissacarídeos, alcalóides, taninos, fenóis, terpenóides e vitaminas). O processo de obtenção é simples e tem uma única etapa, em que os flavonóides e terpenóides do caldo foliar são capazes de estabilizar a formação de AgNPs, enquanto os componentes poliois heterocíclicos e solúveis em água são responsáveis pela redução dos íons prata conforme ilustrado na Figura 8. O uso de plantas em síntese de AgNPs é rápido, apresenta baixo custo e não polui o meio ambiente. Além disso, é sabido que os AgNPs obtidos a partir do extrato da planta exibem uma cor acastanhada em soluções aquosas devido à excitação das vibrações plasmáticas na superfície (LOGESWARI et al., 2015).

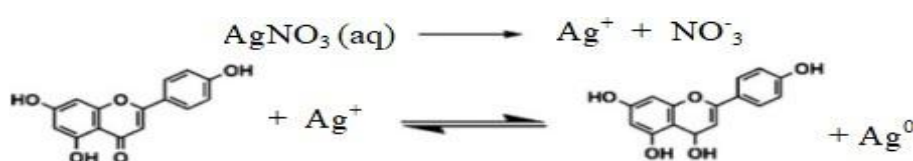
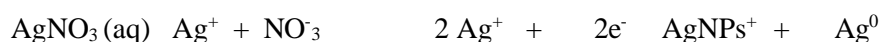


Figura 8: Possível mecanismo de ação dos flavonoides para redução de AgNO_3 em Ag^0 . Fonte: LOGESWARI et al., 2015, adaptada autora.



O mecanismo da síntese ainda precisa ser elucidado. O modelo proposto relaciona o uso de proteínas, aminoácidos, ácido orgânico, vitaminas e metabólitos secundários, como flavonóides, alcalóides, polifenóis, terpenóides, compostos heterocíclicos e polissacarídeos, desempenha papel importante na redução de sal metálico e, além disso, atuam como tamponadores e agentes estabilizadores para nanopartículas sintetizadas conforme mostra a Figura 9 (SINGH et al., 2016).

A combinação de NPs utilizando plantas é prática e rápida, dessa maneira a produção em larga escala pode promover o uso das nanopartículas. Tendo em vista essa tendência de busca por novas rotas de obtenção de nanopartículas de prata, se faz necessário um estudo de obtenção utilizando o orégano (*Origanum vulgare L*) erva usada mundialmente como simples tempero realçador de sabor aos alimentos, revela-se eficiente como antimicrobiano na redução dos íons de prata.

A análise da atividade antioxidante dos extratos de plantas é importante na avaliação do potencial de redução dos íons de prata na síntese das AgNPs e pode monitorar o consumo de radicais livres 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH). Outro método de análise dos extratos para avaliar o potencial de redução dos Ag^+ é a quantificação de compostos fenólicos totais (PITARO et al., 2012).

A reação da síntese ocorre de forma espontânea pela mudança de coloração do extrato perceptível do início ao término do experimento. A cor acastanhada no fim da reação demonstra à excitação das vibrações plasmáticas na superfície comprovando o fim do evento (LOGESWARI et al., 2015). Alguns compostos como: aminoácidos, vitaminas, proteínas, ácido orgânico e metabólitos secundários, como flavonóides, alcalóides, polifenóis, terpenóides, compostos heterocíclicos e polissacarídeos, desempenham papéis significativos na redução do sal metálico e, ainda atuam como tamponadores e agentes estabilizadores das nanopartículas sintetizadas (SINGH et al., 2016).

PEREIRA et al. (2013) otimizaram a produção de nanopartículas de prata variando a concentração do emulsificante na dispersão e observaram que a medida em que aumentava a concentração do emulsificante, o rendimento da síntese das nanopartículas aumentava. Eles avaliaram e comprovaram ainda a eficiência do uso das AgNPs como sanitizantes na indústria de alimentos.

HUSSAIN et al. (2017) observaram que presença de flavonóides na biossíntese de AgNPs desenvolveram tamanho de partículas atrativo e uniforme. Por meio da análise de FTIR foram identificados os principais grupos funcionais dos flavonoides. As AgNPs apresentam aplicações industriais, médicas e agrícolas, porém seu uso em alta concentração pode prejudicar à saúde humana. Eles também verificaram ausência de artigos que discutam o papel dos flavonóides vegetais na síntese verde de AgNPs coloidais.

SAHU et al. (2016) avaliaram efeito bactericida contra patógenos comuns e a citotoxicidade das nanopartículas de prata sintetizadas em células leucêmicas promielocíticas humanas (HL-60), comprovando melhor estabilidade e melhor atividade antibacteriana e

citotóxicas na síntese realizada com naringina, flavonoide encontrado em frutas cítricas. Microorganismos gram-positivos e gram-negativos (*Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*) tiveram atividade microbiana reduzida ao entrar em contato com nanopartículas de prata sintetizadas a partir do suco de limão, uva e laranja (SORESCU e NU, 2016).

AHMED et al. (2018) obtiveram resultados rápidos de etapa única em tempo de 15 minutos na síntese de nanopartículas de prata, usando extrato aquoso de folhas de *Azadirachta* como agente redutor à temperatura ambiente. O resíduo de açafrão (*Crocus sativus L.*) foi usado na síntese de nanopartículas de prata (AgNPs) e testado contra seis bactérias, comprovando sua ação antibacteriana contra *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumonia*, *Shigella flexneri* e *Bacillus subtilis* (BAGHERZADE et al., 2017).

2.4.4 Orégano

O orégano (*Origanum vulgare L*) pertence à família Lamiaceae é nativa de regiões montanhosas do sul da Europa é uma erva comumente utilizada na culinária, promove sabor e cheiro característico além, de aumentar a conservação dos alimentos contem substâncias antimicrobianas naturais, possui propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias, antifúngica e antiviral, sendo tratamento para indigestão, artrite reumatoide e dificuldades respiratórias (SANKAR et al., 2013). Sua composição é rica em compostos como flavonoides, alcaloides e terpenoides, como principalmente o timol e o carvacrol (SHAIK et al., 2018; BLANK et al., 2016).

Shaik et al. (2018) utilizaram extrato de orégano para realizar síntese verde de AgNPs e 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. Foram obtidas nanopartículas com tamanho médio igual a 12 nm.

O estudo de Sankar et al. (2013) reportou a síntese de AgNPs por rota verde utilizando extrato de orégano como agente redutor do nitrato de prata (AgNO_3), obtendo nanopartículas com tamanho médio de 136 nm e potencial Zeta potencial em torno de -26 mV, que pode ser considerado uma dispersão coloidal estável.

A estabilidade da síntese com orégano foi investigada quanto ao seu poder de redução apresentando intensidade ótima quando armazenada em refrigerador. O envolvimento das AgNPs pelos compostos bioativos do orégano, provoca estabilização estérica (BERNARDO, 2020; FIZER et al., 2021).

Assim, o extrato de orégano provou ser um bom agente redutor que contém agentes estabilizantes naturais. A síntese obtida pelo extrato produziu nanopartículas em dispersão coloidal estável e com a ação antimicrobiana eficaz ao longo do tempo.

2.4.5 Estabilidade das AgNPs

Durante o processo de síntese, ocorre aglomeração dos átomos de prata ocasionada pela instabilidade termodinâmica da alta área superficial das nanopartículas coloidais. Há dois tipos de mecanismos que podem ser usados para controlar o tamanho das NPs, são eles: adição de cargas superficiais, moléculas com efeito estérico pronunciado ou a opção mista que abrange dois tipos de estabilização (BEZERRA, 2015; BARROS, 2017). As formas de estabilização eletrostática e estérica ao redor da partícula estão representadas na Figura 10.

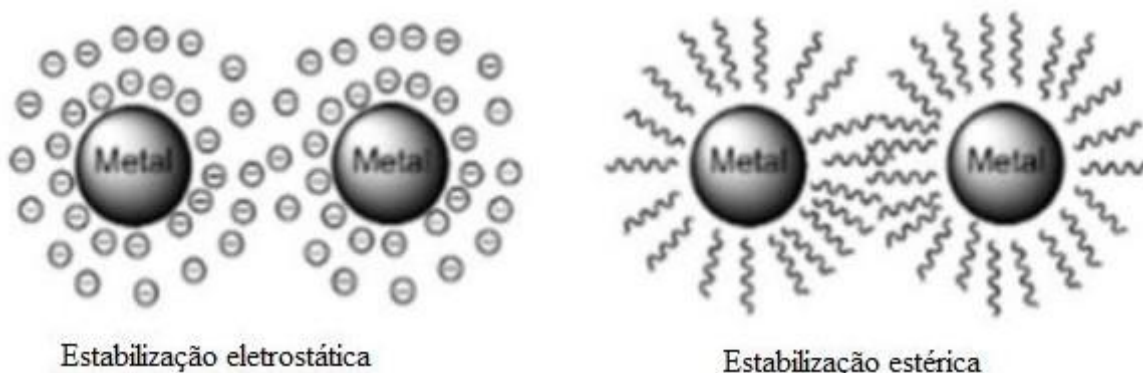


Figura 9: Estabilização eletrostática e estérica. Fonte: BEZERRA (2015), adaptada autora.

A estabilização afeta o tamanho das nanopartículas, já que impede a aglomeração excessiva dos átomos de prata. Normalmente, são desejados os menores tamanhos de partícula (< 100 nm), uma vez que é a alta área superficial que favorece as propriedades antimicrobianas, óticas e de condutividade (SRIKAR et al., 2016). Na literatura encontra-se síntese de AgNPs com tamanhos variados entre 9 nm (BEZERRA, 2015) a 420 nm (RAFIQUE et al., 2017) e com diferentes valores de pH. Além de apresentar estabilização durante a síntese, é importante o monitoramento do tamanho dessas partículas com o tempo. Alguns métodos de avaliação da estabilidade das NPs podem ser aplicados pela medição da carga superficial e dos grupos funcionais presentes na dispersão.

A carga superficial das nanopartículas é medida por meio da mobilidade eletroforética das partículas e pode ser medida via potencial Zeta, a qual permite avaliar a estabilização eletrostática da dispersão. Haverá repulsão entre as partículas quando a carga superficial das

AgNPs é grande em módulo, impedindo a agregação (MOFIJUR et al., 2022; DOS SANTOS, 2020).

Através da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é possível verificar os grupos funcionais do estabilizante e correlacioná-los com a estabilização estérica das nanopartículas (SHAIK et al, 2018).

2.4.6 Toxicidade das nanopartículas de prata

O efeito toxicológico de nanomateriais age de forma diferente nos diversos tipos de sistemas biológicos, incluindo células, tecidos e organismos vivos (SELVARAJ et al., 2018). A interação dos nanomateriais com células, animais, seres humanos e meio ambiente são extremamente complexas (GERLOFF et al., 2017). No momento presente, o entendimento das propriedades físico-químicas e morfológicas dos nanomateriais pode ocasionar impacto na saúde e no meio ambiente, se a quantidade usada for excessiva (DURÁN et al., 2014). A toxicidade das nanopartículas de prata ocorre pela indução do estresse oxidativo nas células (LIM et al., 2012).

As toxinas podem agir nos sistemas biológicos interferindo seu funcionamento e podendo gerar efeitos adversos ou danos na saúde do organismo vivo. Por isso, a dose da toxina ingerida por unidade de peso corporal (g/kg de peso corporal) do organismo humano deve cumprir o limite de tolerância permitido por lei (SINGH et al., 2015).

Nos Estados Unidos tem-se encontrado níveis de prata sobre 80 ppb (80 µg/L ou 80 µg/kg) em água potável conforme Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais. O consumo diário de prata numa dieta típica (US) chega a 27-88 µg por dia ou 5-18 µg/L/dia ou 5-18 µg/kg/dia na água potável. No Brasil a legislação estabelece nas águas potáveis um limite de 0,010 mg L⁻¹ ou 10 µg L⁻¹, conforme Resolução nº 357/05- CONAMA.

A toxicidade das nanopartículas está relacionada ao método de preparação devido a suas características físico-químicas resultantes. O tamanho da nanopartícula produzida é único e está relacionado a cada método de síntese utilizado, a morfologia é única sendo relacionada ao tipo de material natural utilizado, quanto menor a partícula maior a penetração na célula e consequentemente, maior o efeito citotóxico (DURAN et al., 2016).

As propriedades físico-químicas (composição, área superficial e química da superfície, por exemplo) e morfológicas (aglomeração/agregação e tamanho) dos nanomateriais são importantes e determinantes no seu efeito no sistema celular, no meio biológico e dessa forma impacta na sua toxicidade (GRUMEZESCU et al., 2017). Embora os AgNPs em baixa

concentração sejam praticamente atóxicas, o possível acúmulo em células de mamíferos pode causar infecções como argirose e argiria por interação com diferentes organelas e componentes subcelulares do corpo (GREULICH et al., SHAO et al., 2015; YANG et al., 2017). Portanto, a remoção de nanopartículas de Ag do corpo é um desafio importante. Além disso, o uso de AgNPs aumentam a tendência de potenciais efeitos citotóxicos em uma célula humana por penetração (MA et al., 2018).

2.5 Revestimentos antimicrobianos

Os revestimentos antimicrobianos controlam a bioincrustação e tem ação biocida e/ou bioestática contra microrganismos (ROSENBERG et.al., 2019; GOUVEIA et al., 2018). Podem ser usados em diversas áreas como: farmacêutica, alimentos, têxteis funcionais e biotecnológica de nanopartículas. Geralmente, são produzidos usando agentes eluentes ativos (nanopartículas de prata, cobre, zinco etc.), moléculas imobilizadas ativas (polímeros ou peptídeos de quitosana/amônio quaternário), ou moléculas/partículas ativadas por luz, por exemplo, TiO₂ ou fotossensibilizadores (DESHWAL et al., 2019; ROSENBERG et.al., 2019).

O revestimento pode conter a deposição direta do agente antimicrobiano na superfície do polímero. Este método é amplamente utilizado em práticas médicas (La Porte, 1997). O agente antimicrobiano é depositado na superfície do polímero alterando sua estrutura química e novos grupos funcionais formados e são responsáveis pela imobilização e liberação gradativa do agente antimicrobiano (ASADINEZHAD et al., 2010).

A modificação direta baseada na incorporação do agente antimicrobiano na matriz polimérica também pode ser realizada na produção do revestimento. O agente antimicrobiano é misturado na massa do polímero e segue ao processamento conforme a matriz utilizada. A vantagem deste método é que não requer modificações significativas nos parâmetros de processo e baixas concentrações do agente antimicrobiano pode não promover alterações significativas nas propriedades mecânicas do composto final.

Os revestimentos híbridos à base de polímeros com partículas metálicas têm sido desenvolvidos por promover liberação de ativos antimicrobianos (DREW et al., 2016). O polímero PET foi avaliado com revestimento antimicrobiano a base de ácido poliacrílico/AgNPs depositado por polimerização de plasma (GOUR et al., 2019). As superfícies não revestidas não reduziram o crescimento bacteriano, enquanto as revestidas com material antimicrobiano apresentaram halo de inibição visível contra *S. aureus* e *E. coli*.

2.6 Durabilidade do revestimento em condições de reuso

A durabilidade do revestimento é relacionada ao tipo de ativo usado, ao processo de aplicação/deposição do revestimento e ao condicionamento atuante na sua superfície (PARK et al., 2020). O método de fixação e/ou incorporação das nanopartículas no material influenciam diretamente a durabilidade do revestimento (GOUVEIA et al., 2018), pois a lavagem do material durante sua reutilização pode levar à perda do ativo antimicrobiano. Se a lixiviação da camada superficial agentes antimicrobianos for mínima, a atividade antimicrobiana pode ser efetiva por longo período (APPENDINIA, 2002).

A adição do agente antimicrobiano durante a produção de fibras têxteis deve permitir ação prolongada mesmo depois de várias lavagens (APPENDINIA, 2002). Três fatores influenciam a durabilidade: a dosagem das nanopartículas inorgânicas, eficácia contra microrganismos e adesão à superfície da fibra (APPENDINIA, 2002). O uso de ligantes poliméricos adequados e do ultrassom para remover as possíveis partículas soltas pode intensificar a durabilidade dos tecidos antimicrobianos (YAN et al., 2016). No entanto, as NPs inorgânicas dificilmente conferem aos têxteis, boa durabilidade devido à falta de ligações covalentes para fixá-las à superfície do tecido. O aumento do teor de prata na reação não é viável, pois favorece a lixiviação dos íons metálicos (WINDLER et al., 2013). Aumentar a força de aderência entre as NPs inorgânicas e a superfície da fibra é uma estratégia prática e eficaz no aumento da durabilidade e possibilita maior tempo de atuação do antimicrobiano.

Recentemente, vários tipos de nanopartículas inorgânicas (NPs), incluindo prata, cobre, Ag_2O , CuO , TiO_2 e ZnO , têm se mostrado promissoras em aplicações antimicrobianas por conter alta área de superfície específica, baixo custo e atender as legislações ambientais e/ou de proteção da saúde da população.

Em seus estudos Wei et al. (2017) observaram a ação antimicrobiana dos filmes revestidos em papel dispersos em solução aquosa de cloridrato de poli(hexametileno guanidina) com éter poli (propilenoglicol-diglicidílico) (PHGH-PPGDE), os papéis foram submersos em água destilada a temperatura ambiente e trocados 12 vezes a cada duas horas simulando múltiplos enxagues, após este procedimento foi avaliado a ação antimicrobiana do filme. Este trabalho foi escolhido como referência no ensaio de durabilidade da ação antimicrobiana dos revestimentos produzidos.

Shilpa et al., (2023) no seu estudo comparou a ação antimicrobiana em tecidos de algodão utilizando apenas o AgNPs com a ação de tecidos revestidos com AgNPs verdes e polimetilmetacrilato (PMMA) contra cepas *E. coli* gram-negativa e *S. epidermidis* gram-

positiva. Foi constatado que as AgNPs apresentam atividade antibacteriana nas cepas testadas. A eficácia antibacteriana dependia da quantidade da porção de AgNPS utilizada. Foi constatado pelos autores que o tecido de algodão revestido com PMMA foi eficiente e durável.

2.7 Técnicas de produção de revestimentos poliméricos

O revestimento é definido como um material aplicado por um processo adequado (mecânico ou manual) para proteger, preservar, decorar, selar ou alisar uma superfície (ACI 116R, 1985). A boa adesão entre o revestimento e a superfície é um requisito necessário para utilização de um material como revestimento, em caso de superfícies porosas, uma boa penetração nos poros do material é indispensável (JOSÉ e PRADO, 2004). Essa definição tem sido ampliada para materiais funcionais capazes de alterar algumas características da superfície dos materiais, dando a eles propriedades antimicrobianas, auto-limpantes e auto-esterilizantes (ELFAKHRI, 2014).

Os revestimentos poliméricos se destacam dentro da engenharia de superfície. Materiais poliméricos com nanopartículas de prata têm atraído a atenção de muitos pesquisadores devida sua gama de aplicações promissoras no campo de embalagens e na área de saúde para evitar o risco de transmissão de infecções pelo contato com superfícies infectadas (JOSÉ e PRADO, 2004).

Muitas doenças se tornam epidêmicas, resultando em perdas pessoais e econômicas significativas. Logo, superfícies antimicrobianas desempenham um papel importante em diversas áreas para controlar a propagação de doenças e infecções e combater o desperdício de alimentos e problemas de saúde associados ao consumo excessivo de conservantes. Algumas técnicas de revestimentos de superfície têm sido utilizadas na criação de superfície antimicrobiana. Os polímeros são comumente usados como elo entre o agente antisséptico e a superfície. A incorporação de nanopartículas metálicas na matriz polimérica é um dos métodos pelos quais as propriedades antimicrobianas podem ser alcançadas. A seguir os métodos de produção de revestimentos poliméricos por laminação e *solution blow spraying*, adaptação da técnica de *solution blow spinning* (SBS), desenvolvida por Medeiros et al. (2009), são apresentados.

A. Laminação

A laminação é um processo de acabamento utilizado para revestir superfícies planas que podem ser um filme polimérico flexível ou papel simples, duplex, tríples, couché, *glossy*, por

exemplo. Nele a superfície plana recebe uma camada de polímero, geralmente transparente, e fina (SARANTÓPOLUS et al., 2021). Existem diversos acabamentos do revestimento: brilho, fosca, holográfica entre outros. A laminação de um material impresso é feita com os seguintes objetivos: acrescentar brilho ou outros efeitos especiais à superfície do papel ou embalagem plástica flexível, como no caso da laminação fosca ou com glitter por exemplo. Aumentar o brilho de materiais que já possuem um certo brilho, como o papel couché. Fornecer uma proteção mecânica e evitar o desgaste da impressão causado por “esfregamento” ou manuseio pastas, agendas e cadernos quase sempre são laminadas com esta finalidade. Proteger o material contra desbotamento ou desgaste causado pelo ambiente.

Existem três processos para a aplicação de laminação: laminação a quente, laminação a frio e aplicação líquida. Na laminação a quente o material é fornecido em bobinas e é aplicado com a ajuda de uma termolaminadora e o calor dela faz o material aderir ao papel. A laminação a frio o material deve já possuir uma camada e o papel tipo *contact* transparente é um exemplo disso. Como não envolve o uso de calor, a laminação a frio pode ser feita a mão, simplesmente com uma régua, ou através de uma máquina de laminação de forma simples, aplica-se o adesivo. Já a laminação líquida é realizada logo após a saída do papel da impressora *offset*, ou em linha com a produção de filmes plásticos, por exemplo.

B. Solution blow spraying (SBSp)

O método de aspersão por sopro de solução (SBSp) foi desenvolvido por FERREIRA et al. (2018), o qual consiste em uma modificação da técnica de fiação por sopro em solução (SBS) desenvolvida por Medeiros et al. (2009) conforme mostra a Figura 11. A principal diferença entre ambas é que o SBS é utilizado na fabricação de fibras poliméricas e o SBSp é usado na fabricação de revestimentos poliméricos (BHARDWAJ & KUNDU, 2010).

O SBSp utiliza os mesmos princípios de deposição por pulverização/*spray*, sendo capaz de produzir revestimentos finos a baixo custo de aplicação, economizando energia e tempo. Esta técnica é muito atrativa devido ao baixo custo do equipamento e flexibilidade dos parâmetros do processo (distância de trabalho, taxa de injeção, pressão do ar, configuração do bocal etc.).

Além disso, possui liberdade para controlar a incorporação das nanopartículas de forma isolada, possibilitando seu ancoramento na superfície externa do revestimento ainda em processo de solidificação. Outra vantagem do SBSp em relação ao *spray* convencional e/ou laminação é a possibilidade de produzir filmes finos e uniformes, economizando material.

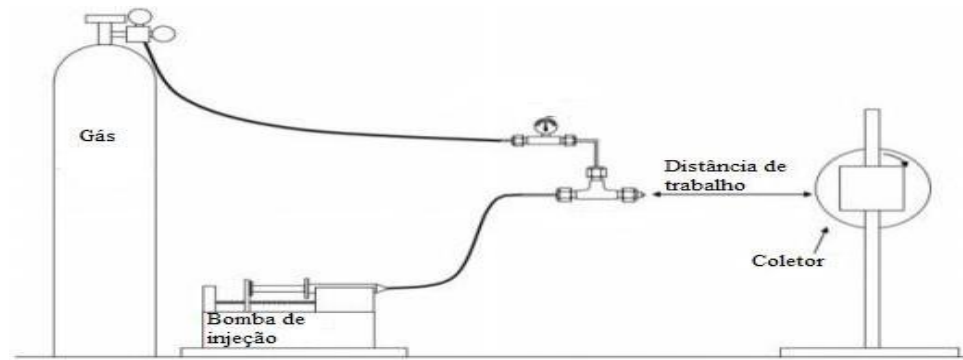


Figura10: Aparato de funcionamento da técnica SBS. Fonte: Medeiros et al. 2009 adaptada autora.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Os revestimentos poliméricos antimicrobianos são utilizados para preservação e aumento da vida útil dos alimentos, atuando na redução, inibição ou retardação do crescimento de microrganismos que podem estar contidos no alimento (ARAÚJO, 2019). Um grande interesse em revestimentos antimicrobianos surge devido à diversidade de materiais poliméricos utilizados, aos diferentes métodos de aplicação e à variedade de produtos que podem ser embalados. À medida que a tecnologia inova as embalagens de alimentos a qualidade e segurança alimentar deve ser mantida e cada vez mais prolongada aumentando assim a vida útil dos alimentos. Revestimentos para embalagens de alimentos facilitam a conservação dos alimentos e é elo de implantação de ativos antimicrobianos aos alimentos ampliando sua conservação de forma inteligente (DAVOODI, DAVACHI, GHORBANI GOL-KHAJEH, SHEKARABI e ABBASPOURRAD, 2020; ROY, KIM E RHIM, 2021), e assim por diante têm sido usados para alimentos embalados seguros e de alta qualidade produtos.

Iswarya et al., (2024) produziu em seu estudo um nanocompósito em filme à base de poli(álcool vinílico) (PVA) utilizando nanopartículas de prata (Ag NPs) preparadas pelo método de redução química. A presença de nanopartículas nos filmes aumenta a condutividade elétrica e mostram uma alta zona de inibição para bactérias Gram-negativas e Gram-positivas do que os filmes de PVA/AgNPs. Filmes compostos de poli (álcool vinílico) PVA/AgNPs com significativa atividade antibacteriana podem ser usados para curativos e embalagens ativas de alimentos.

Srikhao et al., (2023) produziram embalagens ativas utilizando papel revestido com nanopartículas de prata obtidas da síntese verde (AgNPs) com extrato de casca de mangostão (ex-*Garcinia mangostana* (GM)) e ácido cítrico como agente de reticulação para uma matriz de amido/ poli (álcool vinílico).. Seu estudo investigou efeitos de diferentes concentrações de nitrato de prata (AgNO_3), contendo 50, 100, 150 e 200 mM (AgNPs-50, AgNPs-100, AgNPs-150 e AgNPs-200). As propriedades do papel revestido foram investigadas e revelaram que o AgNPs-150 apresentou inativação completa do vírus em 1 min além de melhor resistência à tracção do papel revestido está na mesma gama que a de um papel de embalagem comum. O resultado revelou que o papel obtido revestido com AgNPs provou ser eficaz nas atividades antibacteriana e antiviral.

Pena & Torres (1991) argumentaram que os revestimentos podem atuar como carregadores de agentes com função específica, como: antioxidante, aromática, antimicrobiana,

corante, entre outras para ação direta ao alimento aumentando sua vida útil e intensificando suas propriedades organolépticas.

Damm et al. (2008) compararam a eficácia de nano e microcompósitos de poliamida 6 com prata e perceberam que nanocompósitos contendo baixo teor de prata exibiram eficácia maior contra *Escherichia coli*, do que microcompósitos com um teor de prata mais elevado.

Del Nobile et al. (2004) produziram revestimento de poli(óxido de etileno) contendo prata sobre uma camada de polietileno. Aglomerados de prata foram formados com tamanho de 90 nm depositados por plasma exibiram alta capacidade bactericida contra *Alicyclobacillus acidoterrestris*, prolongando a vida de prateleira do sumo da maçã.

Sondi & Salopek-Sondi (2004) observaram a atividade antimicrobiana de nanopartículas de prata contra *E. coli*. A partir das imagens do MEV, foi possível observar formação de agregados constituídos por nanopartículas de prata e células bacterianas mortas. Notou-se também que as nanopartículas de prata reagem com os elementos de construção da membrana bacteriana promovendo danos à célula. A análise MET e estudos EDAX verificaram a incorporação de nanopartículas de prata na membrana celular, revelado por formação de covas na superfície da célula. Estabelecendo que a simplicidade dos nanomateriais seja eficaz e adequado para a formulação de novos tipos de materiais antibacterianos.

Radheskumar & Munstedt (2006) produziram nanocompósito polipropileno (PP) - PP/AgNPs contendo prata e observaram que a liberação de íons de prata não é apenas um fenômeno de superfície, mas há contribuição também das AgNPs contidas na massa polimérica. Assim, as características da liberação de Ag⁺ depende das características das AgNPs e da matriz polimérica utilizada.

Fayaz et al. (2009) sintetizaram nanopartículas de prata para usar em filmes de alginato de sódio. Os filmes foram moldados e analisados com relação a sua atividade antibacteriana contra *S. aureus* e *E. coli* utilizando o método de difusão em disco em placas de ágar Muller-Hinton. As culturas foram diluídas com NaCl e aplicadas às placas, juntamente com o filme de alginato-AgNPs e o filme de alginato de sódio puro. Após o período de incubação a 37°C durante 24 h, foram observadas zonas de inibição nítidas em torno das amostras de película de alginato-AgNPs e não em volta das amostras de película puras, mostrando eficácia antibacteriana da película de alginato-AgNPs contra microrganismos Gram-negativos e Gram-positivos. Os revestimentos de alginato puros e contendo AgNPs foram aplicados às peras e cenouras previamente esterilizadas e aumentaram a vida útil de 8 a 10 dias, para as peras e 6 a 10 dias, para as cenouras.

Zhou et al. (2011) desenvolveram filmes nanoestruturados LDPE/Ag₂O, os quais também foram capazes de diminuir deterioração microbiana em fatias de maçã.

Cheng et al. (2006) modificou nanopartículas comerciais de Ag-TiO₂ (teor de cerca de 0,4 % em massa de Ag⁺) em um processo desenvolvido em duas etapas: como primeiro passo a densidade de grupos hidroxilas superficiais sobre as nanopartículas foi aumentada por dispersão em ácido metanosulfônico e em seguida, na segunda etapa as nanopartículas foram modificados por enxertia de γ - aminopropiltriethoxisilano (APS). O poli (cloreto de vinila) (PVC) em pó foi misturado as nanopartículas e moldado por compressão na forma de filmes. A concentração mínima inibitória (MIC) de nanopartículas de Ag-TiO₂ modificadas e não modificadas contra *S. aureus* e *E. coli* indicaram que ambos os tipos de nanopartículas foram igualmente eficazes contra as bactérias (principalmente contra a bactéria Gram-positiva *S.aureus*) indicando que a modificação da superfície não prejudicou a atividade antibacteriana das nanopartículas. Os nanocompósitos de PVC com Ag-TiO₂ modificadas apresentaram atividade antimicrobiana e foram mais eficazes contra *S. aureus* que contra *E. coli*.

Nanocompósitos de polietileno (PE) com AgNPs contendo nanop prata (5% em massa) exibiram maior liberação de íons de prata e após 24 h atingiram 99,99% de eficácia contra a bactéria *E. Coli*, em relação ao PE puro. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) realizada revelou boa dispersão das nanopartículas em toda a matriz de polietileno (ZAPATA et al., 2011).

AgNPs também foram utilizadas por Mbhele et al. (2003) para aumentar a resistência à tração, módulo de elasticidade e as propriedades térmicas aumentando a estabilidade térmica e a Tg, de uma matriz de poli (álcool vinílico) (PVOH).

Zaporojtchenko et al. 2021 utilizou *co-sputtering* de metais nobres e de politetrafluoretileno (PTFE) para produzir revestimentos de filmes finos de Ag/PTFE e Ag-Au/PTFE resultaram em propriedades antimicrobianas contra *S. aureus* e *S. epidermidis*. A liberação de íons de prata pode ser controlada pela espessura do revestimento, fração em volume e composição das nanopartículas de prata, tendo o revestimento Ag-Au/PTFE apresentado maior capacidade antibacteriana do que o Ag/PTFE.

Desta forma, este trabalho propôs desenvolver um revestimento polimérico termoplástico capaz de ancorar as AgNPs na superfície externa do revestimento, sem remover o polímero durante sua aplicação e ao mesmo garantir que ela fique ancorada na matriz polimérica antes dela secar. As AgNPs utilizadas foram obtidas por rota verde, utilizando extrato de orégano. Propositamente, para comprovar a eficiência e vantagens da técnica de SBSp em duas etapas em relação às técnicas convencionais relatadas nessa revisão bibliográfica

e que focam na encapsulação das nanopartículas dentro da matriz polimérica, revestimentos com as AgNPs incorporadas na emulsão polimérica e aplicadas por SBSp e por laminação também foram preparados e comparativamente caracterizados em relação ao revestimento por SBSp em duas etapas. Revestimentos nas embalagens demonstram maior compromisso com a segurança alimentar permitindo identificar tendências futuras no mercado de embalagens para alimentos.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo Geral

Desenvolver revestimentos de poli(estireno-*co*-butadieno) (SB) com nanocristais de celulose (CNC) e nanopartículas de prata (AgNPs) biogênica por *solution blow spraying* (SBSp) em substratos de vidro e papel para aplicação em embalagens de alimentos.

4.2 Objetivos específicos

- Ajustar as condições de aspersão por SBSp para ambos os substratos modificando a taxa de aplicação e distância de aspersão de forma que o revestimento possua impermeabilização e contenha a gramatura obtida no papel laminado.
- Realizar caracterizações dos revestimentos produzidos nos dois tipos de substrato.
 - Identificar a incorporação da AgNPs na superfície dos revestimentos e contida na dispersão aquosa nos substratos de vidro e de papel.
- Investigar a ação antimicrobiana contra *E. coli* e *S. aureus* nos revestimentos em função do potencial de inibição da formação de biofilme por absorbância.
- Determinar o teor das nanopartículas de prata nos revestimentos e no extrato de migração específica por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) referente aos dois substratos e observar sua ação quanto ao risco de contaminação ao alimento.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Os fluxogramas descrevem as etapas envolvidas da preparação dos materiais do revestimento e suas caracterizações realizadas nas (Figuras 11, 12 e 13) todas as amostras e caracterizações foram realizadas em triplicata.

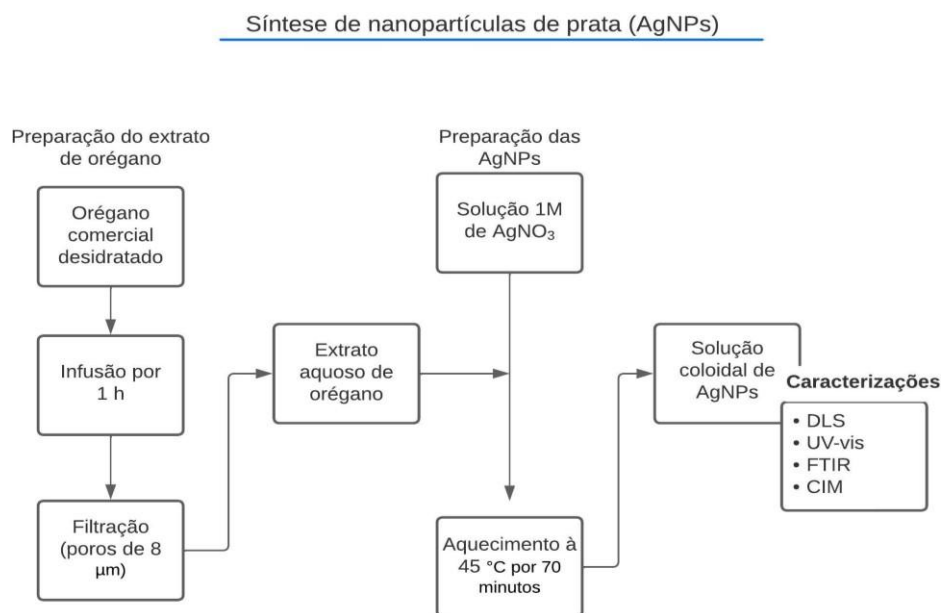


Figura 11: Fluxograma da síntese verde com extrato de orégano. Fonte: Autora.

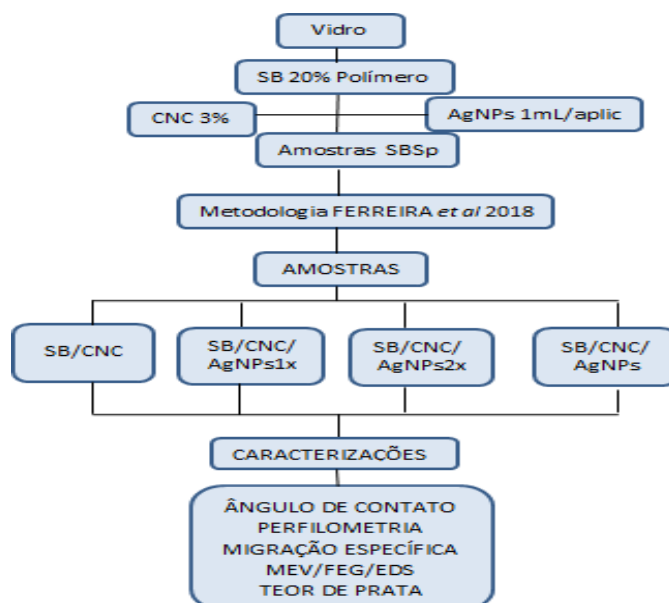


Figura 12: Fluxograma da produção e aplicação dos revestimentos em substrato de vidro. Fonte: Autora.

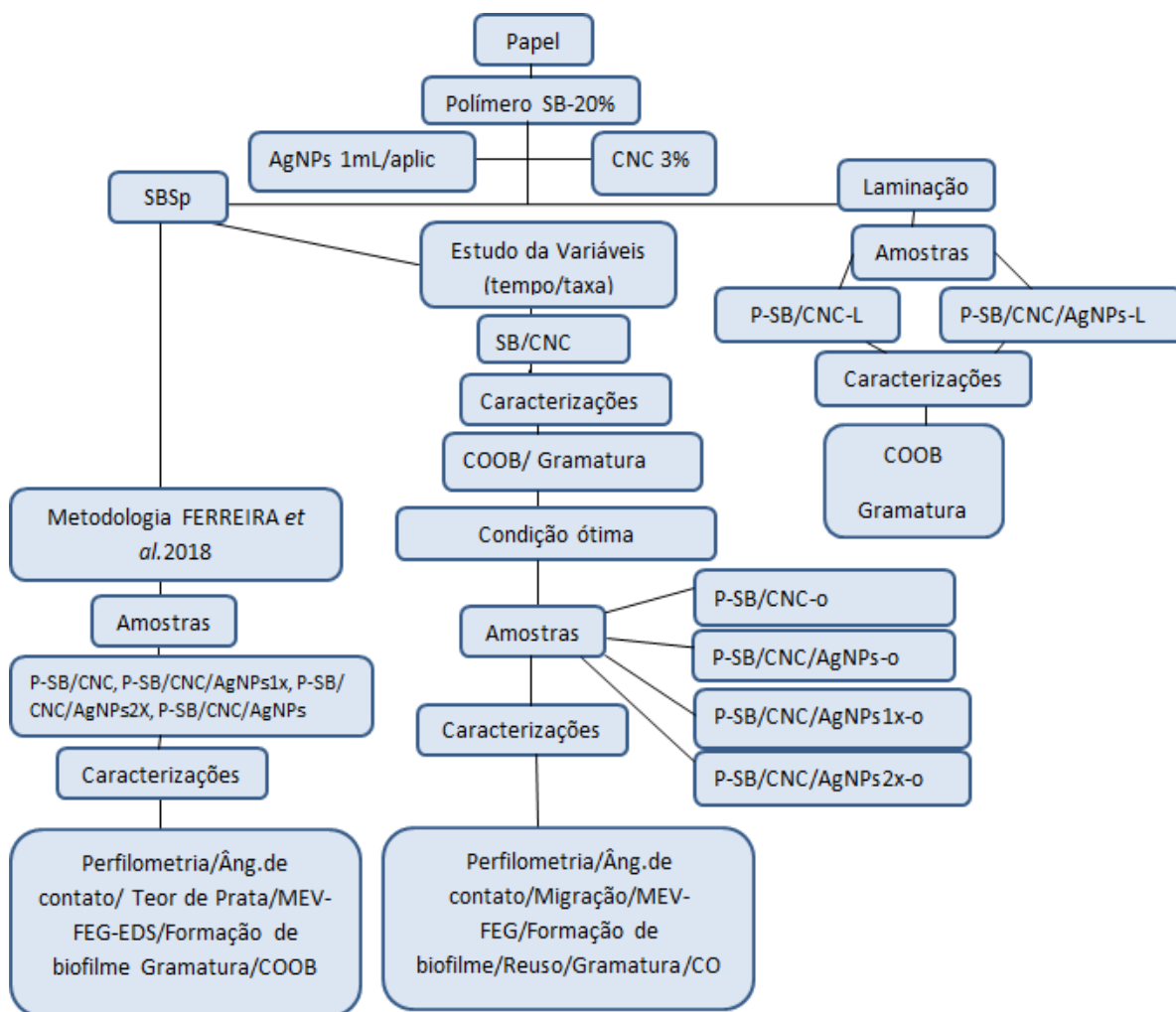


Figura 13: Fluxograma produção e aplicação dos revestimentos em substrato de papel. Fonte: Autora

5.1 Materiais

O algodão comercial da marca YORK S.A e o ácido sulfúrico (Química Moderna) com pureza analítica foram utilizados na produção dos CNC como fonte de celulose e catalisador da reação de hidrólise, respectivamente.

Na produção das AgNPs foram utilizados: nitrato de prata (AgNO_3) (Sigma-Aldrich), com 99% de pureza analítica, água deionizada e folhas de orégano (*Origanum vulgare*) desidratado da marca Tempero Gomes, lote- 0904, validade (23-08-23), adquirido em comércio local na cidade de João Pessoa-PB. Também foi utilizado corante alimentício Soft Gel do Mago, na cor azul, para pigmentar a emulsão polimérica e permitir a visualização do polímero depositado sobre o papel cartão.

O SB, Styrofan BD 660, foi doado pela BASF S.A., contendo 51% de sólidos, viscosidade 700 mPa.s, Tg de 20°C e pH 8 conforme dados da BASF (BASF, 2004).

Nos ensaios microbiológicos foram utilizados Agar BHI (*brain heart infusion*), Mueller Hinton ágar e kit de LIVE/DEAD® BacLight™ Bacterial Viability L13152 (Invitrogen, Molecular Probes, Eugene, Estados Unidos).

O papel utilizado nos ensaios foi do tipo papel cartão adquirido em comércio local no município de João Pessoa-PB, possuindo gramatura 115 g m⁻².

5.2 Extração dos CNC

Na extração dos CNC, via hidrólise ácida, as fibras de algodão foram imersas em solução aquosa de ácido sulfúrico a 64% (v/v) por 1 h a 45°C sob agitação constante, promovendo a quebra das cadeias de celulose da fase amorfa. A razão de fibras de algodão por solução utilizada foi de 5 g por 100 mL. Após a extração, as amostras foram imersas num banho de gelo e centrifugadas a 3000 rpm na centrífuga Centerium Scientific K3 em períodos de 15 minutos para remoção do ácido, repetido o processo por três vezes. As amostras de CNC foram então submetidas à diálise para eliminação dos resíduos do processo de extração até atingir pH neutro e, em seguida, armazenadas sob refrigeração com gotas de clorofórmio. Essa metodologia com as características dos CNC obtidos pode ser consultada trabalhos do grupo (JÉSSICA et al., 2023; GOIS et al., 2019).

5.3 Produção do extrato de orégano (*Origanum vulgare* L)

Foram pesados 20 g do orégano (Figura 15) em um béquer, em seguida foi adicionado 500 mL de água destilada e a mistura foi mantida sob aquecimento por 20 min. a 95 °C sob agitação em placa marca Fisatom, modelo 503. O extrato foi duplamente filtrado em peneira de náilon e seguiu-se nova filtração a vácuo, utilizando papel de filtro com poros de $\approx 8 \mu\text{m}$. As caracterizações realizadas foram: espectroscopia no ultravioleta visível (UV-vis) e espectrofotometria de infravermelho por transformada de fourier (FTIR).



Figura 14: Orégano desidratado comercial utilizado para síntese

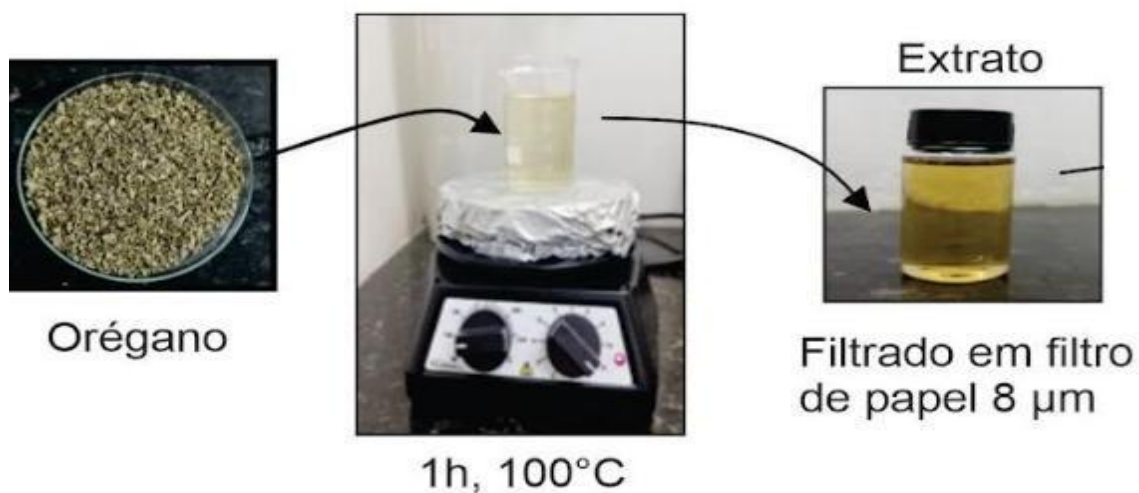


Figura 15: Obtenção do extrato de orégano.

5.4 Síntese e caracterização das nanopartículas de prata biogênica (AgNPs)

A obtenção das AgNPs seguiu metodologia proposta por Murugan et al. (2014). Um volume de 10 mL do extrato recém-obtido do orégano (*Origanum vulgare L*) foi misturado com 90 mL de uma solução aquosa de 1 mM de AgNO_3 em água deionizada e mantidos sob agitação magnética constante de 5 rpm e temperatura de 45 °C por aproximadamente 70 min.

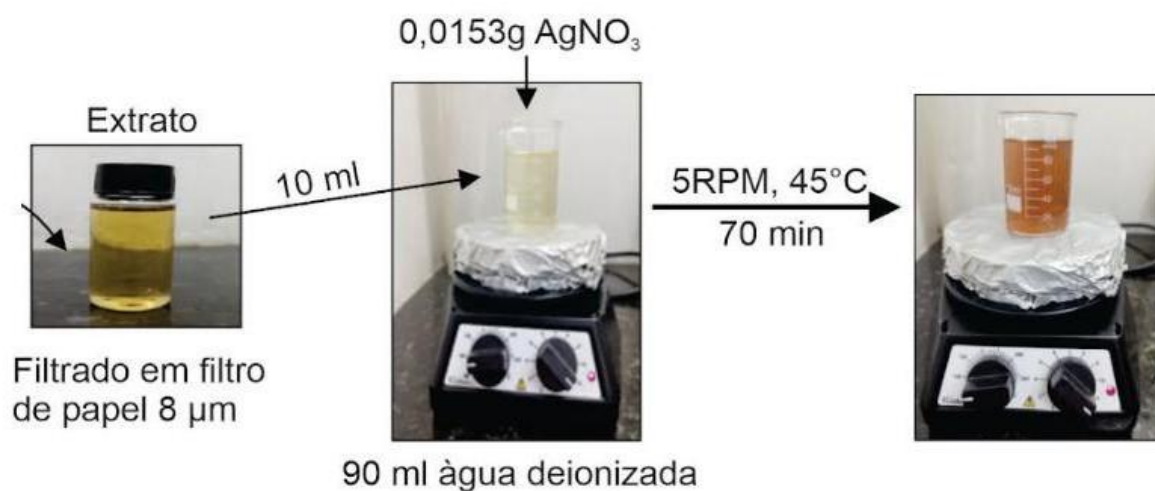


Figura 16: Obtenção da síntese do orégano.

O término da reação foi constatado pela mudança de coloração amarela para acastanhada (Figura 17). Foram realizadas análises de espalhamento dinâmico de luz (DLS), espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis), espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e determinação da concentração inibitória mínima (CIM).

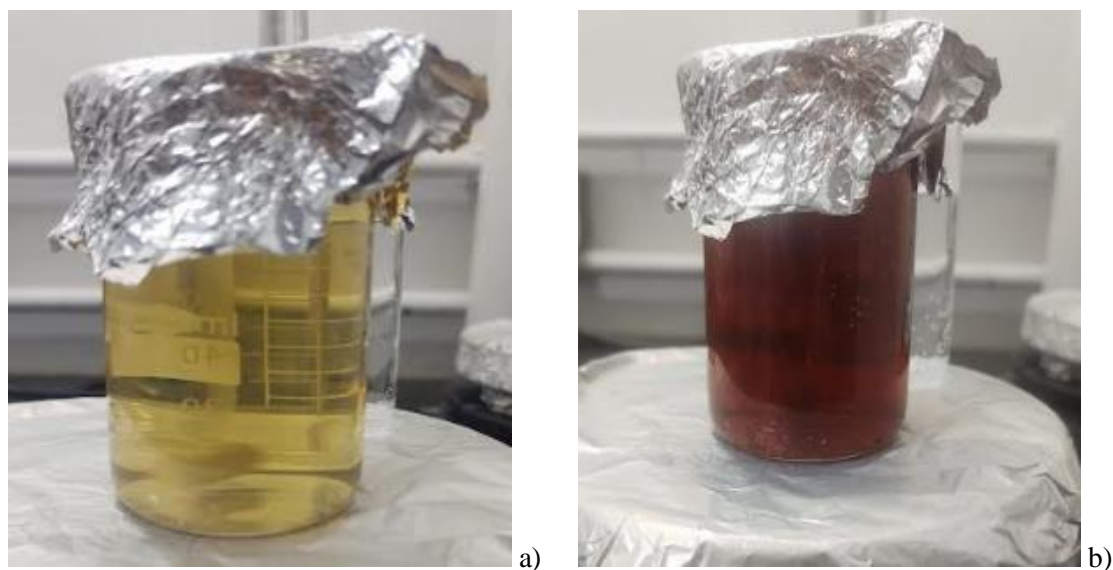


Figura 17: Início (a) e término da síntese verde (b) Fonte: Autora.

5.5 Preparação dos revestimentos ativos

5.5.1 Processo de laminação

A partir do teor de sólidos da dispersão de SB (51%), esta foi diluída em água destilada para 20 % (v/v). Em seguida, conhecendo o teor de CNC na dispersão coloidal, os dois componentes foram misturados para obter um nanocompósito com 3% (m/m) de CNC. A dispersão polimérica preparada (SB/CNC) foi homogeneizada com o auxílio da placa agitadora, mantendo-se a 5 rpm durante 30 min. e acondicionada em recipiente de vidro a temperatura ambiente. Também foi preparada uma amostra adicionando 1 mL da dispersão de AgNPs recém preparada adicionada a 1 mL na dispersão polimérica SB/CNC. A homogeneização das AgNPs junto a dispersão SB/CNC ocorreu em temperatura ambiente em placa agitadora a 5 rpm por 10 min. Após a homogeneização de todos os componentes (SB/CNC/AgNPs), a dispersão foi transferida para um frasco de vidro e utilizada de imediato.

Na sequência, as suspensões poliméricas SB/CNC e SB/CNC/AgNPs foram aplicadas sobre folhas de papel cartão tamanho A4 por laminação, utilizando-se uma mesa laminadora da marca SHEEN (Figura 19) mantida a velocidade de 150 m/s. Após o processo de laminação, os

revestimentos foram secos em estufa de circulação de ar por 10 min. a 60°C e armazenados em sala climatizada à temperatura de 24 °C e umidade relativa de $(52 \pm 5) \%$. Essas amostras foram identificadas como: P-SB/CNC-L e P-SB/CNC/AgNPs-L, sendo a letra “P” e “L” referentes ao substrato de papel e processo de laminação, respectivamente. As amostras P-SB/CNC-L e P-SB/CNC/AgNPs-L foram caracterizadas quanto a absorção de água (COBB₆₀) e gramatura aplicada. Os valores obtidos foram utilizados como referência de desempenho para determinar a condição ótima de aspersão dos revestimentos sobre substrato de papel por SBSp.



Figura 18: Mesa laminadora da marca SHEEN utilizada no revestimento do papel.

5.5.2 Processo de aspersão por sopro em solução (SBSp)

5.5.2.1 Determinação das condições de aspersão do revestimento polimérico

A dispersão SB/CNC (**subitem 5.5.1**) foi aplicada por aspersão em dois tipos de substratos: folhas A4 de papel tipo cartão (gramatura 115 g/m²) e lâminas de vidro com dimensões (26x76) mm. Os revestimentos aplicados sobre o substrato de papel foram identificados com o prefixo “P”. Os substratos foram fixados com o auxílio de fita dupla face ao coletor (Figura 18) e a dispersão polimérica aspergida pela técnica de *solution blow spraying* (SBSp), ou aspersão por sopro em solução, a qual consiste no ajuste dos parâmetros do aparato de *solution blow spinning* (SBSp) para obter filmes finos e uniformes.

As condições de aspersão da dispersão polimérica para o substrato de vidro foram ajustadas para 800 µL/min, distância 15 cm, rotação 1200 rpm, pressão 30 psi e tempo de aplicação de 1 minuto, seguido de mais 4 minutos com o coletor girando para uniformizar o revestimento, conforme diretrizes gerais da metodologia proposta por Ferreira et al. (2018; 2019).

Preliminarmente, essas mesmas condições foram utilizadas para o substrato de papel cartão, visando obter revestimentos finos com ação antimicrobiana de fácil aplicação a baixo custo. Depois, foi realizado um estudo de variáveis para determinar a condição ótima de aspersão do SB/CNC sobre o substrato de papel, ou seja, aquela que resultasse na maior e mais uniforme área revestida, com valores de COOB semelhante ao papel revestido por laminação e com gramatura menor ou igual à do papel laminado. A condição ótima foi determinada mantendo fixa a distância entre coletor e o bico em 20 cm, a pressão do equipamento em 15 psi, velocidade de rotação do rotor em 180 rpm e variando os demais parâmetros, como: I. tempo de aplicação: 3,5 e 4 min; e II. taxa de aplicação: intervalo de 600 a 1200 $\mu\text{L}/\text{min}$. Como forma de facilitar a visualização do revestimento sobre o substrato de papel foram adicionadas duas gotas do corante alimentício, na cor azul da marca Arcolor, e misturados por agitação magnética constante na emulsão aquosa contendo 20% (m/m) do polímero e 3% (m/m) de CNC. Os revestimentos produzidos em cada condição de aspersão foram caracterizados por microscopia ótica, medidas de COOB e gramatura, tendo como referência os valores de gramatura e COOB obtidos para o revestimento obtido por laminação (**subitem 5.5.1**). A Tabela 2 apresenta as condições de aspersão testadas. Definida a condição ótima do processo de SBSp para o revestimento do papel cartão, na nomenclatura das amostras preparadas nessa condição foi incluído o sufixo “o”.

Tabela 2: Variáveis de aspersão testadas (taxa de aspersão e tempo de aplicação) para determinar a condição ótima do SBSp para substrato de papel.

Condições de aspersão do SB/CNC					
Teste A		Teste B		Teste C	
1	2	1	2	1	2
800 $\mu\text{L}/\text{min}$, 3,5 min	800 $\mu\text{L}/\text{min}$, 4 min	1000 $\mu\text{L}/\text{min}$, 3,5 min	1000 $\mu\text{L}/\text{min}$, 4 min	1200 $\mu\text{L}/\text{min}$, 3,5 min	1200 $\mu\text{L}/\text{min}$, 4 min

Buscando o ancoramento das AgNPs na superfície externa do revestimento, após definição da condição de aspersão da dispersão SB/CNC sobre substrato de vidro (FERREIRA et al., 2018; 2019) e das duas condições de aspersão sobre substrato de papel, e condição ótima, as amostras revestidas foram inseridas numa estufa de circulação de ar Quimis, modelo Q314M223, a 60°C em intervalos de 1 minuto (FERREIRA et al., 2019) para avaliar a secagem do revestimento polimérico.

A partir do teste de toque para avaliar alterações na consistência do revestimento e do tempo equivalente a $\frac{3}{4}$ do tempo total de secagem (FERREIRA *et al.*, 2018), o tempo de secagem parcial do revestimento polimérico foi definido em 3 minutos. No caso das amostras de SB/CNC, P-SB/CNC e P-SB/CNC-o, sem AgNPs, as mesmas foram inseridas numa estufa Quimis, marca Q314M223, e secas a 60°C por 4 minutos. No caso do substrato de papel, logo após a aplicação do revestimento, os mesmos foram armazenados à temperatura ambiente e em dessecador com solução salina para garantir uma atmosfera com umidade relativa de $(52 \pm 5)\%$, registradas por meio de termo-higrômetro.

5.5.2.2 Determinação da condição de aspersão das AgNPs

A aspersão da AgNPs foi realizada com o polímero parcialmente seco a 60°C por 3 minutos em estufa de circular de ar com o intuito de permitir a fixação das nanopartículas na superfície externa do revestimento. O volume de AgNPs aspergido entre as aplicações na superfície do revestimento parcialmente seco foi o mesmo utilizado por Ferreira (2019), ou seja, 1 mL. A secagem parcial entre aplicações de prata foi estabelecida em 1,5 minuto a temperatura ambiente, mantendo o coletor girando a 1200 rpm. Esse tempo foi determinado por meio de avaliação visual da textura do revestimento durante aplicações em intervalos pré-definidos nos testes preliminares. A (Figura 18) apresenta a simulação da aplicação. Uma breve descrição dos revestimentos preparados com AgNPs está descrita a seguir:

- SB/CNC/AgNPs, P-SB/CNC/AgNPs e P-SB/CNC/AgNPs-o: 1 mL da dispersão coloidal de prata, recém preparada, incorporada em 1 mL da dispersão SB/CNC. agitada por 10 min a 5 rpm em temperatura ambiente e, em seguida, aspergida nas mesmas condições do revestimento SB/CNC correspondente.

- SB/CNC/AgNPs1x, P-SB/CNC/AgNPs1x e P-SB/CNC/AgNPs1x-o: dispersão SB/CNC foi aspergida e parcialmente seca nas condições descritas no **(subitem 5.5.2.1)** para cada tipo de substrato, seguida da aspersão de 1 (uma) camada de 1 mL da dispersão coloidal de prata aplicada a distância 30 cm, vazão 1200 $\mu\text{L}/\text{min}$ rotação 1200 rpm, pressão 30 psi e tempo de aplicação de 1 minuto.

- SB/CNC/AgNPs2x, P-SB/CNC/AgNPs2x e P-SB/CNC/AgNPs2x-o: dispersão SB/CNC foi aspergida e parcialmente seca nas condições descritas no **(subitem 5.5.2.1)** para cada tipo de substrato, seguida da aspersão de 2 (duas) camadas de 1 mL/cada da

dispersão coloidal de prata com intervalo de 1,5 min entre cada aplicação, seguindo as mesmas condições supramencionadas para as aplicações de apenas uma camada de AgNPs.

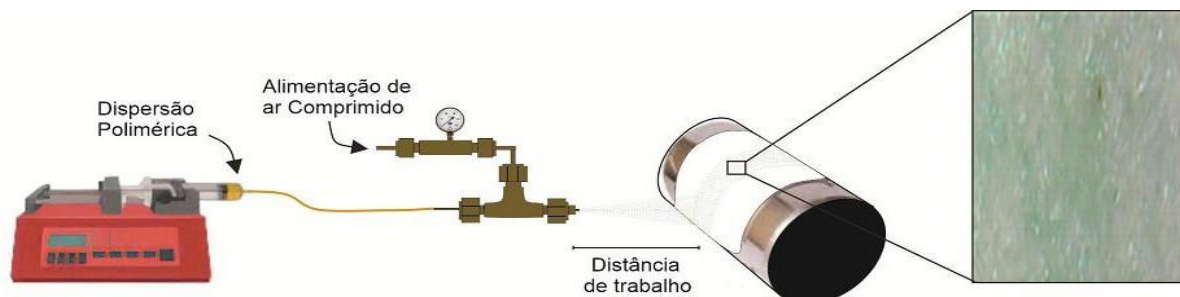


Figura 19: Aplicação dos revestimentos com AgNPs do extrato de orégano por SBSp. Fonte: Autora.

O substrato vidro foi escolhido como superfície modelo por ser lisa, uniforme e inerte. Os revestimentos aplicados sobre substrato de vidro foram armazenados em condições ambientes temperatura 30 °C e umidade 65% mantidos em recipiente fechado para evitar a contaminação com partículas estranhas. Já os revestimentos sobre substrato de papel cartão foram armazenados a temperatura ambiente e em dessecador, contendo solução salina para garantir uma atmosfera com umidade relativa de $(52 \pm 5) \%$, registrada por meio de higrômetro.

5.6 Caracterizações

5.6.1 Determinação do teor de sólidos

O teor de CNC na dispersão coloidal e o teor de sólidos da emulsão de SB, foram determinados em triplicata em estufa de circulação de ar Quimis, marca Q314M223, a 60 °C por 24 h e balança analítica. Nesse procedimento, copos de plástico (Mr) foram secos nas mesmas condições de secagem das amostras, resfriados em dessecador e pesados em uma balança analítica Shimadzu, modelo AUY220. Na sequência, uma alíquota (v) de 10 mL de cada amostra foi inserida nos copos de plástico e pesada (Mu). Após a secagem na estufa com circulação de ar, os copos de plásticos foram resfriados em dessecador e pesados (Ms) novamente, seguindo as diretrizes gerais da norma ABNT- NBR 8877. Os resultados de sólidos (Ts) em cada tipo de amostra foram determinados em triplicata pela Equação 1.

$$Ts = \frac{Ms - Mr}{Mu - Mr} \cdot 100$$

(eq. 1)

Onde: Ts = teor de sólidos (%);

Mr = massa do recipiente

Ms = massa do material seco no recipiente (g);

Mu = massa da amostra no recipiente (g).

5.6.2 Caracterizações do extrato de orégano e das AgNPs

5.6.2.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O extrato de orégano antes e após a síntese das AgNPs foram secos sobre o substrato do acessório de ATR do espectrofotômetro SHIMADZU IRAFINNITY. Na sequência, foram obtidos os espectros no modo transmitância no intervalo de 4000-400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras.

5.6.2.2 Determinação da concentração inibitória mínima (CIM)

A concentração inibitória mínima (CIM) foi determinada com cepas bacterianas de *Escherichia coli* ATCC 8739 e *Staphylococcus aureus* ATCC 19095, pertencentes ao Laboratório de Biologia Bucal – LABIAL do Departamento de Odontologia da Universidade Federal da Paraíba. As culturas bacterianas foram mantidas em BHI (*brain heart infusion*) e 20% de glicerol em criotubos a -20 °C, para sua conservação. Foram realizados controles de microrganismos (BHI+bactérias) para comprovação da viabilidade das cepas, meio de cultura (BHI) para comprovação da esterilidade e controle com antimicrobianos clorexidina a 0,12%.

Para preparação do inóculo, as cepas bacterianas foram cultivadas em BHI (*brain heart infusion*) a 37°C por 24 horas, seguindo para leitura de densidade óptica a 625 nm correspondente a densidade de obtenção de uma massa celular corresponde a - 2×10^8 UFC/ml para ambos os tipos de cepas. As AgNPs recém-sintetizadas foram diluídas de maneira a se obter diferentes concentrações a serem testadas. A concentração inibitória mínima (CIM) das nanopartículas de prata contra as bactérias testadas *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* foram determinadas pelo método de microdiluição em caldo seguindo normas do instituto de padrões (CLSI). Para tanto, utilizou-se microplaca de 96 poços contendo BHI, o inóculo das cepas teste e os diferentes AgNPs em diferentes concentrações. Foi considerada a CIM como a menor concentração de prata capaz de inibir o crescimento visível das cepas testadas em BHI. A CIM é expressa em μL de Ag por mL de solvente, sendo o resultado a menor concentração em que foi possível a inibição de crescimento das cepas (CLSI).

5.6.2.3 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

O diâmetro médio e a distribuição de tamanho das AgNPs foram determinadas pela técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS), em um equipamento da marca Malvern

modelo Zetasizer Nano. As amostras foram diluídas em água 1:10, analisada em cubeta de quartzo com ângulo de 90° e temperatura de 25°C. As análises foram realizadas em triplicata com a amostra de AgNPs recém-preparada.

5.6.3 Determinação da condição ótima de aspersão do SB/CNC sobre substrato de papel cartão

Nessa etapa os revestimentos de SB/CNC, preparados nas condições reportadas na (Tabela 2), foram analisados comparativamente às amostras de papel cartão preparadas por laminação, ou seja, P-SB/CNC-L e P-SB/CNC/AgNPs-L. A seguir estão descritos os ensaios de referência utilizados para determinar a condição do SBSp que resultasse em revestimento uniforme, com resistência à água equivalente ao método de laminação, sem implicar em aumento de gramatura. Visando garantir a cobertura de uma área média de 10 cm de diâmetro, o substrato de papel foi deslocado 2 vezes, em relação ao seu centro, de 5 cm/cada. Somente após ter toda a área desejada revestida com a dispersão SB/CNC, o papel foi seco a 60°C por 4 min. em estufa de circulação de ar (Quimis, modelo Q314M223).

5.6.3.1 Microscopia ótica

As amostras dos papéis revestidos por SBSp foram observadas em um microscópio ótico MTM1A, da BEL Equipamentos. O aumento foi fixado em 500x observando a uniformidade do revestimento aplicado sobre o substrato de papel.

5.6.3.2 Determinação da gramatura

Para determinação da gramatura do revestimento polimérico aplicado no papel, o substrato, armazenado em temperatura ambiente com $(52 \pm 3) \%$ de umidade por 24h, foi previamente pesado em balança analítica e identificado (P_i). Após a aspersão por SBSp, o papel revestido foi levado para estufa à 60°C por 4,5 min. para secagem do polímero e deixado em temperatura ambiente por 24 h para reestabelecer a condição de umidade do armazenamento, para ser pesado novamente (P_f). A gramatura (G), dada em g/m^2 , foi calculada de acordo com a equação 3, levando em consideração P_i , P_f e a área do papel aspergido (A_p).

$$G = \frac{P_f - P_i}{A_p}$$

(eq. 3)

5.6.3.3 Determinação do COBB

A capacidade de absorção de água do revestimento polimérico foi determinada de acordo com a norma ABNT NBR NM-ISSO 535-2014. As amostras de papel revestido foram cortadas em quadrados de (12,5 x 12,5) cm e a área revestida colocada em contato com água por 120 seg., utilizando um anel de contenção de 10 cm de diâmetro. O excesso de água, logo após a exposição da face revestida, foi retirado com papel toalha. O ganho de massa das amostras foi monitorado por balança analítica e o COBB, calculado a partir da equação 2.

$$C = (M_2 - M_1) \times 100$$

(eq. 2)

Onde: C = capacidade de absorção de água em (g/m²),

M_f = massa final da amostra; M_i = massa inicial da amostra.

5.6.4 Caracterizações dos revestimentos sobre substrato de vidro e papel cartão por SBSp

5.6.4.1 Espessura dos revestimentos

A análise da rugosidade de superfície foi detecta com o auxílio de um perfilometro óptico (CCI MP, Taylor Hobson, Inglaterra) utilizando lente com ampliação de 50x e velocidade de escaneamento de 1x no modo xy. Realizou-se cinco medidas para cada corpo-de-prova (n=20), sendo uma na área central e as demais de acordo com a movimentação da lente 2 mm para a direita, esquerda, para baixo e para cima. A rugosidade final dos revestimentos foi obtida através da média dos cinco pontos de cada corpo-de-prova em µm. Na preparação dos corpos-de- prova os revestimentos foram aplicados com metade de cada corpo foi coberto por fita adesiva, de forma a manter metade com revestimento e metade sem revestimento para precisão da leitura.

5.6.4.2 Molhabilidade por ângulo de contato

O teste de molhabilidade foi realizado a temperatura 28°C e umidade ambiente de 52%. Os revestimentos foram postos sobre substrato de vidro e papel foram analisados pelo método da gota séssil, usando software Image J em goniômetro HTM Reetz GmbH (modelo DSAHT-12, KRÜSS), conforme norma D 7334 – 08. As medidas foram realizadas após o gotejamento

de 2 μ L de água deionizada na superfície da amostra com auxílio da micropipeta fixada a 3 mm em temperatura ambiente. As medidas foram realizadas triplicata para cada amostra.

5.6.4.3 Preparação das amostras para determinação do teor de prata no revestimento

a) Substrato de vidro

Os revestimentos nas condições de aspersão padronizadas para substrato de vidro foram preparados sobre placas de acrílico com 1,2 mm de espessura nas dimensões de (26x76) mm. Depois, as regiões das placas de acrílico revestidas uniformemente com SB/CNC, SB/CNC/AgNPs, SB/CNC/AgNPs1x e SB/CNC/AgNPs2x foram cortadas com o auxílio de uma serra Starrett BS 1280 com tamanhos variando entre 3 e 2 cm de comprimento e largura, tendo suas respectivas áreas determinadas. Aproximadamente 2 g desses pedaços com revestimento uniforme de cada amostra foram inseridos em cada cadinho de porcelana, totalizando 3 cadinhos por amostra. Depois foram picados em tamanhos menores com cerca de 1 cm para facilitar sua queima em bico de Bunsen, abafando o cadinho com sua tampa sempre que necessário para não permitir a ignição do material polimérico. O material resultante foi calcinado em mufla a 400 °C por 6 h, visto que a temperatura de decomposição dos componentes da formulação está na faixa de 360°C (LEE et al., 2002; HOLDEN et al., 1996). As cinzas de cada amostra foram dissolvidas em 10 mL de ácido nítrico a 65 % (v/v), medidos por meio de proveta. A solução resultante dos 3 (três) cadinhos de cada amostra foi unificada em um único recipiente de vidro para posterior análise por ICP-OES (**subitem 5.6.4.5**).

Como branco analítico uma amostra da placa de acrílico sem revestimento foi cortada, queimada e calcinada nas mesmas condições supramencionadas, as cinzas foram dissolvidas em ácido nítrico e armazenadas nas mesmas condições das amostras de revestimentos para posterior análise por ICP-OES (**subitem 5.6.4.5**). Antes da análise, o branco analítico e as amostras foram diluídos em água deionizada numa proporção de 1:20 e filtrados em papel filtro marca Unifil com espessura de 0.2 mm e porosidade de 2 μ m.

b) Substrato de papel

Os revestimentos nas condições de aspersão padronizadas adotados para as amostras de papel revestidos nas condições de Ferreira *et al.* (P-SB/CNC, P-SB/CNC/AgNPs, P-SB/CNC/AgNPs1x e P-SB/CNC/AgNPs2x) e ótima (P-SB/CNC-o, P-SB/CNC/AgNPs-o, P-SB/CNC/AgNPs1x-o e P-SB/CNC/AgNPs2x-o). No caso, as amostras foram cortadas com tesoura nas dimensões aproximadas de (1,3 x 3,8) cm e foram inseridas em cadinhos individuais, mantendo fixa a mesma área de revestimento equivalente aos 2 g de pedaços de

placa de acrílico utilizados anteriormente. O procedimento também foi realizado em triplicata para cada amostra e seguiu as mesmas condições de queima em bico de bunsen, calcinação, solubilização das cinzas em ácido nítrico, diluição em água deionizada e filtração. O branco analítico foi uma amostra de papel cartão, conforme recebida.

5.6.4.4 Preparação das amostras para determinação da migração específica da prata

O ensaio de migração específica foi realizado conforme as diretrizes da Resolução RDC n. 51/2010 (que corresponde ao Regulamento Técnico MERCOSUL GMC 32/10) e Resolução Nº 88 de 2016 da ANVISA para materiais celulósicos e obedecendo ao limite do Regulamento Técnico MERCOSUL GMC 56/92) estabelecido em 50 mg/kg ou 8 mg/dm².

Segmentos dos revestimentos sobre substrato de vidro e de papel foram cortados com o auxílio de cortador de vidro e tesoura, respectivamente, em dimensões variando entre (2 x2) cm e (3x3) cm. Esses segmentos de revestimentos numa proporção de aproximadamente 600 cm²/L foram adicionados em frascos reagentes vidro tampa azul marca vidro Labor. Estes revestimentos foram totalmente submersos e mantidos em contato em contato direto com aproximadamente 16 mL de simulante aquoso ácido, solução de ácido acético em água destilada a 3 % (v/v), medidos volumetricamente com auxílio de proveta. Esse ensaio foi mantido a 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.

As amostras foram mantidas em recipientes fechados com tampa vedada com o-ring e rosca, deixadas em repouso pelo período de 10 dias a 40 °C em estufa de circulação de ar Quimis, modelo Q314M223. Elas foram preparadas em triplicata e os extratos obtidos, unificados em recipiente de vidro e secos em estufa de circulação de ar a 60 °C até a completa evaporação do simulante. Em seguida, o recipiente foi enxaguado múltiplas vezes com ácido nítrico até atingir o volume de 10 mL (ISMET et al., 2015). Antes da análise, o branco analítico e as amostras foram diluídos em água deionizada numa proporção de 1:20 (devido o equipamento não utilizar o ácido puro na obtenção da leitura), filtrada em papel filtro marca Unifil com espessura 0,2 mm e 2 micras de porosidade para maior eficiência na filtragem e encaminhado para análise por ICP-OES (**subitem 5.6.4.5**).

O branco analítico foi uma amostra do vidro limpo e do papel cartão sem revestimento, preparadas seguindo o mesmo procedimento analítico dos revestimentos para constatar eventual traço de prata nos solventes, reagentes e substratos utilizados no ensaio.

a) Cálculo da migração específica

O cálculo da migração específica foi obtido utilizando a Equação 5. O cálculo da massa da substância em mg no extrato foi multiplicando o resultado do ICP (mg/L) pelo volume total do ácido nítrico (L) utilizado após evaporação total do simulante (**subitem 5.6.4.3.a**), multiplicado pelo fator de diluição (20x). Esse valor dividido pela área total de contato da amostra com simulante (**subitem 5.6.4.3.a**) em dm², seguido da multiplicação do resultado pela relação 6 dm²/kg (Resolução no. 88 de 2016 da ANVISA e Resolução N° 51 de 2010 da ANVISA) fornecerá o valor da migração específica.

$$ME = \frac{m \cdot S}{A \cdot M} \quad (\text{eq.5})$$

Onde: ME: migração específica de substância ou elemento por quilograma de alimento, expresso em mg/kg; m: massa de substância ou elemento no extrato de migração, kg; A: área total de contato da amostra com simulante, expresso em dm²; (S/M): relação da área de contato do revestimento polimérico (S) pela massa de alimento (M), expresso em dm²/kg, utilizando 6 dm²/kg (Resolução no. 88 de 2016 da ANVISA e Resolução N° 51 de 2010 da ANVISA).

5.6.4.5 Determinação do teor de prata por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

A determinação do teor de prata foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), utilizando o aparelho modelo ICP OES Optima 7000 DV (Perkin Elmer, EUA[®]) com configuração axial. O sistema de introdução de amostra utilizou nebulizador de fluxo cruzado e câmara de nebulização Scott (Optima 7000 DV ICP-OES Specifications). Os parâmetros instrumentais e as linhas analíticas utilizaram 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. Cada determinação foi realizada em triplicata, a partir do extrato em ácido nítrico preparado conforme (**subitens 5.6.4.3 e 5.6.4.4**).

5.6.4.6 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo acoplada à espectrometria de energia dispersiva de Raios-X (MEV-FEG/EDS)

Micrografias e mapeamento de prata da superfície dos revestimentos foram obtidos por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo acoplada à espectrometria de energia dispersiva de Raios-X, usando o MIRA 3 TESCAM OXFORD INSTRUMENTS-ULTIM-MAX em modo dinâmico de elétrons secundários a 20 KeV com o objetivo de verificar os diferentes tipos de superfícies. Antes da análise, os diferentes tipos de revestimentos sobre substratos de vidro (SB/CNC, SB/CNC/AgNPs, SB/CNC/AgNPs1x e SB/CNC/AgNPs2x) e papel na condição ótima (SB/CNC-o, SB/CNC/AgNPs-o, SB/CNC/AgNPs1x-o e SB/CNC/AgNPs2x-o) foram cortados em dimensões aproximadas de (2x2) cm com o auxílio de um cortador de vidro ou tesoura, respectivamente. Além dessas amostras também a morfologia das AgNPs pura foi observada. As AgNPs pura foram diluídas na proporção 1:10 (AgNPs:água destilada, v/v), em seguida houve o gotejamento no substrato de vidro quatro vezes, seguido de secagem realizada em estufa de circulação de ar a 60 °C por 4 minutos, reproduzindo as condições de secagem do revestimento polimérico. O CNC foi preparado de forma similar às AgNPs na proporção 1:10 (CNC:água, m/v).

No caso dos revestimentos aplicados sobre substrato de vidro e papel submetidos ao ensaio de reuso (**subitem 5.6.4.8**), a análise da superfície das amostras antes e após teste de reuso foi realizada no MEV-EDS da marca Tescan, modelo VEGA LMS, a 20 KeV com o objetivo de verificar a dispersão e lixiviação das nanopartículas de prata antes e após as lavagens com água deionizada do teste de reuso.

Por fim, todas as amostras supracitadas foram aderidas ao *stub* (porta amostra) por meio de fita de carbono duplas face e revestidas com ouro em *Sputter Coater* de plasma de argônio modelo EMITECH K550X. As amostras do substrato papel na condição ótima seguirão o mesmo método de preparação, apenas sendo diferenciado o objeto de corte das amostras para tesoura.

5.6.4.7 Determinação da formação de biofilme por absorbância

Esse ensaio foi realizado para corpos de prova na forma de discos de inox de 8 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, revestidos apenas em uma das faces, utilizando as condições do SBSp para substratos de vidro e de papel. Os corpos-de-prova foram colocados imersos em placas de 24 poços 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 (CLSI M-07). As

placas foram incubadas a 37°C por 24 horas. As espécies bacterianas testadas foram *Staphylococcus aureus* ATCC e *Escherichia coli* ATCC. Concluído o período de incubação, os corpos de prova foram imersos em solução salina estéril a 0,9% por 30 segundos até a remoção do excesso de células planctônicas sobre a superfície. Para remoção do biofilme, 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 sonificador por 2 minutos. A solução contendo o conteúdo celular do biofilme desorganizado ou desagregado foi quantificada por absorbância as quais foram analisadas em aparelho Espectrofotômetro UV-VIS digital microprocessado, modelo M51, marca Bel Photonics. A partir da leitura espectrofotométrica foi determinada a viabilidade microbiana para cada microrganismo, que foi calculada através da porcentagem de inibição do crescimento microbiano, em diferentes substâncias testadas, para cada microrganismo.

5.6.4.8 Teste de reuso: avaliação da lixiviação

Esse ensaio foi realizado em triplicata para os revestimentos preparados sobre lâminas de vidro e também foi realizado revestimentos preparados na condição ótima do substrato de papel, seguindo a mesma metodologia. Os revestimentos aplicados sobre lâmina de vidro foram cortados nas dimensões de (2x2) cm² com o auxílio de cortador de vidro. O mesmo procedimento também foi adotado para os papéis revestidos na condição ótima com o auxílio de uma tesoura. Cada amostra foi então depositada individualmente no fundo de béckeres com diâmetro aproximado de 43 mm e totalmente submersos com a face revestida voltada para cima e em contato direto com 10 mL de água deionizada, resultando na relação da área de contato do revestimento pela massa de fluido de 4 dm²/Kg. Os béckeres foram vedados com filme plástico e mantidos em repouso por 2 horas em temperatura ambiente. Em seguida os corpos de prova foram retirados para secagem em condições ambiente por 15 minutos. Esse procedimento foi repetido por 4 vezes, imergindo os mesmos corpos de prova sempre nas mesmas condições em água deionizada pura, totalizando 8 horas de imersão e 40 mL de água deionizada ao final do experimento, conforme as diretrizes gerais da metodologia descrita por Wei et al. (2017). Após esses múltiplos enxágues, os revestimentos foram inspecionados visualmente e caracterizados com relação à integridade morfológica da superfície e lixiviação das AgNPs por microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectrometria de energia dispersiva de Raios-X (MEV/EDS) (**subitem 5.6.4.6**).

A avaliação da ação antimicrobiana dos revestimentos na superfície de vidro após reuso foi verificada pelo ensaio de absorbância, seguindo a metodologia descrita no (**subitem 5.6.4.7**).

Todas as amostras revestidas e secas foram analisadas. Apenas a amostra com AgNPs aspergida sobre a superfície do revestimento parcialmente seco que exibir maior ação antimicrobiana nas lâminas de vidro, ou na condição ótima do papel comparativamente ao revestimento com as AgNPs incorporadas diretamente na dispersão polimérica serão caracterizadas.

5.6.5 Caracterizações específicas dos revestimentos sobre substrato de papel cartão

5.6.5.1 Determinação do COBB

A capacidade de absorção de água do revestimento polimérico avaliada por COOB foi realizada conforme descrito no (**subitem 5.6.3.1**). A amostra do papel P-SB/CNC foi verificada nas condições: P-SB/CNC-o, P-SB/CNC/AgNPs-o, P-SB/CNC/AgNPs1x-o e P-SB/CNC/AgNPs2x-o.

A avaliação da ação antimicrobiana dos revestimentos na superfície de vidro após reuso foi verificada pelo ensaio de absorvância, seguindo a mesma metodologia descrita no (**subitem 5.6.4.7**). Apenas a amostra com AgNPs aspergida sobre a superfície do revestimento parcialmente seco que exibir maior ação antimicrobiana nas lâminas de vidro, ou na condição ótima do papel comparativamente ao revestimento com as AgNPs incorporadas diretamente na dispersão polimérica serão caracterizadas.

5.6.5.2 Taxa de transmissão de vapor de água (WVTR)

O experimento seguiu a norma ASTM E 96-00 (ASTM, 2000) e GATTO et al. (2019) para os revestimentos de papel P-SB/CNC, P-SB/CNC-o, P-SB/CNC/AgNPs, P-SB/CNC/AgNPs-o, P-SB/CNC/AgNPs1x, P-SB/CNC/AgNPs1x-o, P-SB/CNC/AgNPs2x e P-SB/CNC/AgNPs2x-o e foi realizado em triplicata. As amostras em forma de disco foram fixadas no topo das células de permeabilidade, sendo com 3 (três) contendo pentóxido de fósforo (P_2O_5) e outras 2 (duas) vazias, mantidas como branco. As células foram acondicionadas em dessecador com umidade relativa de $(50 \pm 5)\%$, mantida por solução salina saturada (cloreto de sódio) em estufa a temperatura constante de $(45 \pm 2)^\circ\text{C}$.

O ganho de massa do sistema (célula e amostra) foi determinado em intervalos de tempo regulares, durante 168 horas. A taxa de transmissão de vapor de água (WVTR) ($\text{gH}_2\text{O} / \text{m}^2 \text{ h}$) foi calculada conforme equação 6, onde G (g) é o peso ganho pelo sistema, A (m^2) é a área exposta à transmissão de vapor e t (h) é o número de horas que a amostra passou na câmara.

$$WVTR = \frac{G}{A \cdot t}$$

(eq.6)

5.6.6 Caracterização específica dos revestimentos sobre substrato de vidro: microscopia de força atômica (AFM)

A topografia dos revestimentos SB/CNC, SB/CNC/AgNPs, SB/CNC/AgNPs1x, SB/CNC/AgNPs2x aplicados sobre substratos de vidro e os respectivos brancos dos revestimentos SB/CNC/AgNPs1x e SB/CNC/AgNPs2x utilizou o microscópio de força atômica SPM 9600 da Shimadzu com o intuito de verificar a diferença de rugosidade no revestimento em função da incorporação das nanopartículas de prata na superfície e/ou condições de aspersão. Os brancos dos revestimentos SB/CNC/AgNPs1x, SB/CNC/AgNPs2x denominados SB/CNC1x e SB/CNC2x, foram preparados aspergindo o extrato de orégano sem a incorporação do nitrato de prata, porém submetido as mesmas condições da síntese das AgNPs e mesmas condições de aspersão. Os revestimentos foram cortados em quadrados 2 cm² com o auxílio de cortador de vidro, sendo seccionado a partir da região central. As imagens foram obtidas no modo dinâmico utilizando uma taxa de varredura de 1Hz com ponta de Si de raio de curvatura inferior a 10 nm. Os revestimentos no substrato de papel não foram analisados, devido a irregularidade da superfície.

5.6.7 Potencial Zeta

A análise da carga superficial das partículas dos extratos foi realizada em equipamento ZETASIZER NANO, MALVERN com especificações para análise do potencial Zeta. O extrato e os revestimentos com e sem AgNPs foram diluídos numa proporção de 1:10 e uma alíquota de aproximadamente 1 ml foi colocada na célula de análise do Zeta, as medições foram realizadas a 25 °C, em triplicata.

6. RESULTADOS

Todos os resultados foram tratados pelo programa Statistica versão 7.0, todos os testes realizados nas amostras foram obtidos em triplicata.

6.1 Caracterizações do extrato de orégano e das AgNPs

Os espectros de FTIR das AgNPs e do extrato puro está representado na (Figura 20). As modificações químicas são observadas através das bandas características da estrutura AgNPs na região entre $1600-802\text{ cm}^{-1}$ são apresentadas interações químicas típicas do Ag^+ presentes nos fitoquímicos do extrato. Além disso, embora o extrato atue como agente redutor, os fitoquímicos tendem a mudança estrutural alterando sua intensidade nos componentes (SHILPA et al., 2023). As bandas similares observadas entre 3300 cm^{-1} correspondem a vibração do alongamento das ligações N-H (TAGAD et al., 2017) e dos grupos hidroxilas (O-H) presentes em compostos fenólicos (AHMED et al., 2016). A banda presente em 2115 cm^{-1} é atribuída aos compostos fotoquímicos característicos do extrato de orégano. O Alcino é encontrado em 2121 cm^{-1} é presente em algumas plantas (AHMED et al. 2016). O alongamento vibracional das ligações C-C e C-O é encontrado em 1151 cm^{-1} corresponde a ácidos orgânicos presentes no extrato do orégano (COELHO et al. 2020).

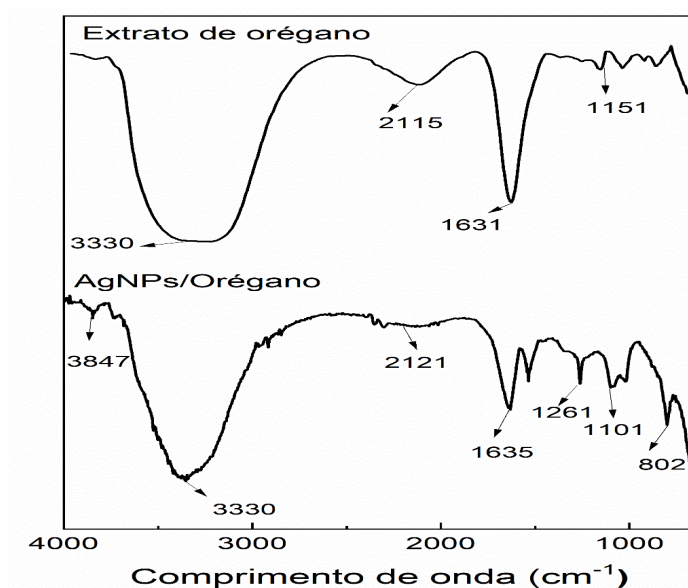


Figura 20: Espectro de FTIR das AgNPs e do extrato de orégano.

O pico semelhante percebido em 1630 cm^{-1} indica a intensidade do alongamento das ligações carbonila das amidas (C=O) (ZHAN et al. 2020; AHMED et al. 2016; TAGAD et al. 2017).

A Tabela 3 consta a concentração inibitória mínima (CIM) das AgNPs contra as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Os resultados não diferiram entre as bactérias gram-positivas e gram-negativas. A maior espessura da camada peptídica na bactéria gram-positiva não influenciou na inibição (MELO, 2015). O estudo realizado por Shilpa et al., 2023 relata que a atividade antibacteriana das AgNPs é dependente da concentração e maiores quantidades de AgNPs exibem maior ação antibacteriana.

Nesse caso, outros fatores como morfologia, cargas superficiais ou composição do extrato podem ter influenciado na atividade biocida das AgNPs (SANTANA et al., 2015; PINTO, 2013).

Tabela 3: Concentração inibitória mínima das AgNPs frente a *E. coli* e *S. aureus*.

Cepas	<i>E.coli</i>	<i>S.aureus</i>
AgNPs/Orégano	27,80 µg Ag/ml	27,80 µg Ag/ml

A curva de distribuição do tamanho de partículas das AgNPs sintetizadas está apresentada na Figura 22. O diâmetro médio foi igual a 65,52 nm distribuição das partículas igual a 0,398, confirmando dimensões nanométricas e uma distribuição de tamanho de partículas relativamente estreita. A polidispersividade aparece com frequência nos compostos fitoquímicos (SHILPA et al., 2023). Várias sínteses foram realizadas com o mesmo lote do orégano até a reprodutibilidade ser confirmada.

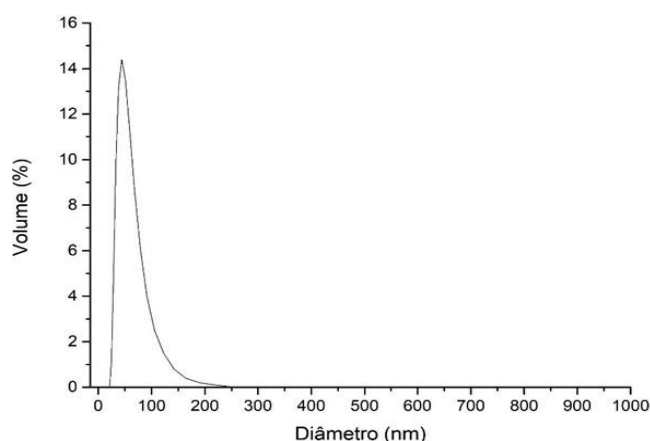


Figura 21: Curva da distribuição do diâmetro das partículas de prata (AgNPs) produzidas via síntese verde. Fonte: Autora

6.2 Caracterizações dos revestimentos sobre substrato vidro

6.2.1 Espessura dos revestimentos

A Tabela 4 apresenta a média das espessuras obtidas por perfilometria. O SB/CNC/AgNPs obteve maior espessura devido a sua maior viscosidade de 0,03 Pa.s, já a viscosidade do SB/CNC foi de 0,010 Pa.s, este efeito pode ser atribuído à maior viscosidade, além da associação dos íons da prata às hidroxilas livres dos CNC presentes na dispersão polimérica antes da aspersão (RAMAN et al., 2021). A maior adesão entre as nanopartículas presentes na massa polimérica antes da aspersão promove aumento na viscosidade e maior ancoramento dos íons de prata na superfície como foi observado. A literatura relata que quanto maior a concentração de sólidos da dispersão polimérica maior espessura é o revestimento (LATHE et al., 2009). As amostras preparadas com adição da AgNPs na superfície obtiveram menores espessuras indicando possível arraste do revestimento polimérico devido a sua secagem parcial e a tendência fluida das AgNPs deve ter contribuído com esse efeito de perda de adesão das nanopartículas ao substrato. Por último, como esperado, a perda de espessura do revestimento foi mais intensa na amostra SB/CNC/AgNPs2x devido as duas aspersões do AgNPs resultando em maior perda de adesão.

Tabela 4: Espessura dos revestimentos depositados sobre substrato de vidro retiradas da leitura do equipamento.

Espessura dos revestimentos em μm	
Amostra	Média
SB/CNC	$0,195 \pm 0,10$
SB/CNC/AgNPs1x	$0,181 \pm 0,03$
SB/CNC/AgNPs2x	$0,160 \pm 0,17$
SB/CNC/AgNPs	$2,137 \pm 0,32$

6.2.2 Molhabilidade por ângulo de contato

A Figura 22 apresenta os ângulos de contato das formulações de testes obtidas pelo método de gota séssil nas amostras de revestimentos no substrato vidro. A matriz polimérica SB/CNC é hidrofóbica apresenta baixa energia de superfície dificultando a molhabilidade (RYNTZ, 1994; WU et al., 2019). É percebido que ambas as amostras SB/CNC/AgNPs1x e SB/CNC/AgNPs2x apresentaram superfícies de caráter mais hidrofílico em relação à SB/CNC percebida pela redução do ângulo de contato, resultado inferior a 90° com a adição da AgNPs na superfície. As AgNPs apresentam característica hidrofílica, já observada em estudos anteriores (BERNI et al., 2018; FERREIRA et al., 2018). O SB/CNC/AgNPs1x apresenta ângulo de 76° equivale a 18% de perda em relação ao SB/CNC. Já o SB/CNC/AgNPs2x expõe ângulo igual a 65° evidencia redução de mais intensa na hidrofobicidade da matriz polimérica de 29 %. Apenas o SB/CNC/AgNPs aumentou a hidrofobicidade com a adição das AgNPs devido ao aumento da viscosidade. A adição das nanopartículas de prata altera as propriedades da matriz polimérica (NIMRODH et al., 2011) e revela melhor reticulação (MOURA et al., 2012). O caráter hidrofóbico é obtido pela interação intermolecular dos íons de prata Ag^+ com os grupos hidrofílicos $-\text{OH}$ e SO_4^- presentes nos CNC (GOIS et al., 2019; WU et al., 2019), reduzindo grupos hidroxila ativos dificultando a ligação com a água, melhorando assim a hidrofobicidade do revestimento. Esse resultado corrobora com os resultados de espessura já apresentados (Tabela 8).

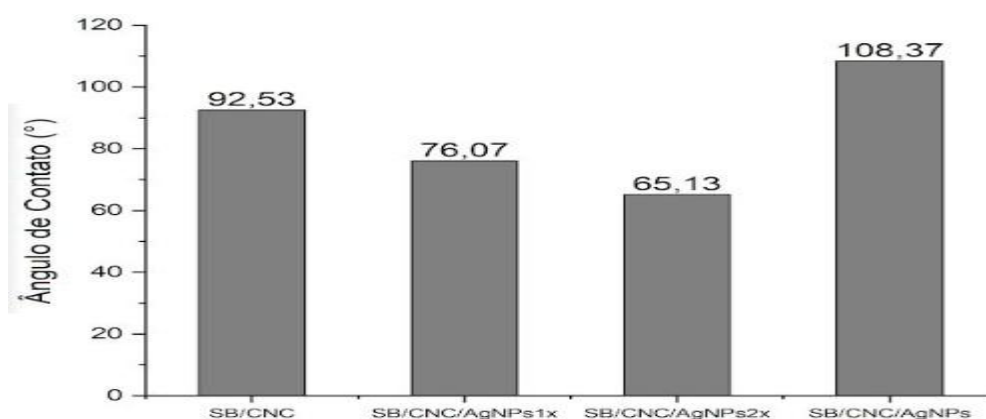


Figura 22: Resultado da análise do ângulo de contato dos revestimentos depositados sobre lâminas de vidro.

6.2.3 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo acoplada a espectrometria de energia dispersiva de Raios-X (MEV-FEG/EDS)

A Figura 23 apresenta a morfologia das partículas da prata verde e dos cristais de celulose puros e também a superfície dos revestimentos produzidos. Além disso, a imagem do EDS é apresentada na Figura 23. As nanopartículas de prata estão identificadas pelos pontos brancos Figura 23 e mapeadas na Figura 24 é possível observar boa dispersão das nanopartículas de prata. Apenas o SB/CNC/AgNPs2x Figura 23c apresenta irregularidades na superfície acompanhada de aglomerações das nanopartículas). A boa dispersão das partículas metálicas contribui para que a ação antimicrobiana do material seja efetiva e isotrópica (SARWAR et al., 2018). Na Figura 23b boa dispersão das partículas é observada. No entanto é notado na Figura 23c que duas aspersões de AgNPs sobre a superfície leva à adesão preferencial das nanopartículas nas mesmas áreas anteriormente aspergidas, levando a uma deposição não uniforme das nanopartículas na superfície apresentando irregularidades típicas da deformação do revestimento parcialmente seco (Figura 23c).

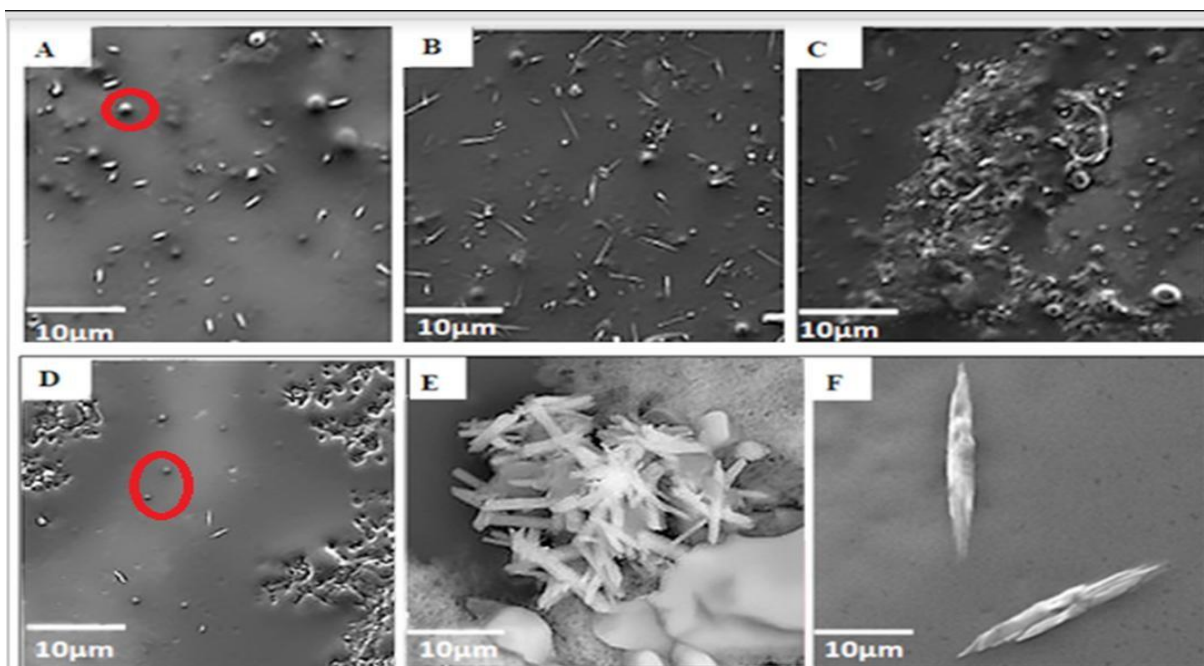


Figura 23: Morfologia dos revestimentos aplicados por SBSp, a) SB/CNC/AgNPs, b) SB/CNC/AgNPs1x, c) SB/CNC/AgNPs2x, d) SB/CNC, e) AgNPs e f) CNC. O círculo vermelho destaca partículas esféricas do polímero precipitadas durante a aspersão da emulsão polimérica.

No revestimento SB/CNC Figura 23d, o círculo vermelho identifica a presença do polímero coberto com AgNPs detectada com o auxílio do EDS durante a análise, as quais

apresentam coloração mais escura. A existência de partículas esféricas pode ser ocasionada devido à instabilidade e precipitação das nanopartículas do SB durante o processo de aspersão. Essas partículas esféricas e com coloração semelhante ao revestimento polimérico estão presentes em todos os revestimentos, apresentada circulada em vermelho também na amostra SB/CNC/AgNPs e, provavelmente, correspondem às micropartículas de polímero precipitadas (Figura 23a).

Na Figura 23e é possível observar uma morfologia alongada no formato de bastonetes diferente das tradicionais AgNPs esféricas, comumente encontradas encontrada na literatura (SARWAR et al., 2018; ZHANG et al., 2016). O formato alongado pode ter contribuído inclusive na alta atividade antimicrobiana (Tabela 3) dessas nanopartículas. Observando a morfologia do revestimento com única aspersão das AgNPs na superfície do revestimento SB/CNC parcialmente seco (Figura 23b) e o revestimento com aspersão única das AgNPs na dispersão do nanocompósito polimérico (Figura 23a), pode-se observar que as partículas esféricas também estão maiores em relação ao tamanho obtido pela análise de DLS (Figura 21).

Outra constatação está relacionada ao tamanho micrométrico do comprimento dos CNC, indicando que houve aglomeração das nanopartículas. Na Figura 23f, o tamanho do aglomerado de CNC no formato de agulhas é mais acentuado que nos revestimentos poliméricos (Figuras 23a-d). A dimensão micrométrica do comprimento dos CNC e das AgNPs pode ser relacionada a sua instabilidade durante o processo de aspersão e/ou secagem do revestimento, podendo ser observada em todos os revestimentos poliméricos, independente da sua incorporação na dispersão polimérica, ou aspersão isolada (Figuras 23a-c).

A distribuição homogênea da prata e diferenças na intensidade do branco entre as imagens de EDS sugerem diferenças de recobrimento das AgNPs pelo polímero durante o processo de aspersão e secagem do revestimento por SBSp apresentada na Figura 24. Aparentemente, a aspersão por SBSp acaba por expor as nanopartículas na superfície do revestimento, mesmo quando aspergidas em conjunto com a matriz polimérica. No estudo realizado por Sarwar et al foi revelado por imagens de MEV que a incorporação dos constituintes e em algumas situações contendo dispersão do material ocorre a não incorporação total das nanopartículas (CNC/AgNPs) (SARWAR et al., 2018).

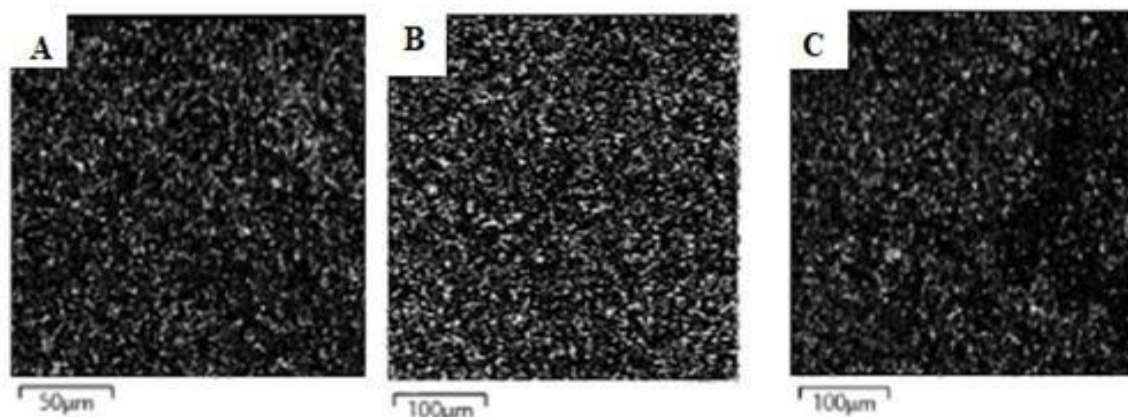


Figura 24: Imagens de EDS referente ao mapeamento de prata nos revestimentos: a-SB/CNC/AgNPs, b-SB/CNC/AgNPs1x e c-SB/CNC/AgNPs2x. A prata está identificada pelos pontos brancos em cada revestimento.

6.2.4 Análise de inibição da formação de biofilme por absorbância

A Tabela 5 apresenta os padrões de inibição do crescimento microbiano contra as cepas *S. aureus* e *E. coli*, realizado por ensaio de absorbância. As amostras SB/CNC/AgNPs e SB/CNC/AgNPs1x apresentaram potencial inibidor contra a formação do biofilme para ambas as bactérias, apresenta-se mais intenso contra a *E. coli* (Gram-negativo) devido essa bactéria ter a parede celular menos espessa que a *S. aureus* (Gram-positivo), permitindo maior penetração dos íons na membrana (DAKAL et al., 2016; GUZMAN et al., 2012).

Há indícios que as hidroxilas livres da parede celular, composta por peptideoglicanos e ácidos teicóicos ajam como sequestrador de íons metálicos, favorecendo o ancoramento dos íons da prata (PRYSHCHEPA et al., 2021).

Os resultados apresentados na Tabela 5 indicam também que a ação antimicrobiana das AgNPs não foi prejudicada pela atração eletrostática entre as AgNPs (positiva) e os CNC (negativos) na emulsão polimérica (SB/CNC/AgNPs) e a possível repulsão eletrostática entre a membrana plasmática das bactérias Gram-negativas e os grupos sulfatos carregados negativamente na superfície dos CNC, relacionada à extração com ácido sulfúrico (GRISHKEWICH et al., 2017). A aspersão das AgNPs junto a dispersão polimérica (Figura 23b), apresenta o maior teor de prata e a natureza hidrofóbica (BAHRAMI et al., 2020) (Figura 22) do revestimento SB/CNC/AgNPs contribuíram para esse desempenho.

Tabela 5: Resultados do ensaio de inibição da formação de biofilme por absorbância.

Amostra	<i>E. coli</i>		<i>S. Aureus</i>	
	Antes	Após	Antes	Após
SB/CNC	0%	0%	0%	0%
SB/CNC-1x-AgNPs	88%	77%	63%	51%
SB/CNC-2x-AgNPs	78%	67%	36%	25%
SB/CNC/AgNPs	92%	81%	50%	40%

O SB/CNC/AgNPs2x, obteve inibição inferior às demais amostras. Esse comportamento pode ser atribuído à aglomeração das nanopartículas na superfície do revestimento, conforme evidenciado por MEV-FEG/EDS (Figura 23c).

Independentemente, foi comprovado a eficácia da incorporação das AgNPs na superfície do revestimento SB/CNC por SBSp e sua atividade antimicrobiana, em relação ao revestimento com as AgNPs incorporadas na dispersão polimérica, visto que nem toda as AgNPs contidas no volume aspergido aderem à superfície do revestimento. Esses resultados indicam que múltiplas aspersões e/ou maior teor de AgNPs não significam maior ação bactericida, pois depende da dispersão ou acessibilidade das AgNPs no revestimento.

6.2.5 Teste de reuso: avaliação da lixiviação

6.2.5.1 Análise por MEV/EDS

A Figura 25 apresenta as imagens do mapeamento da prata (pontos na cor branca) de MEV/EDS características de cada revestimento em substrato de vidro antes e após teste de reuso com aumento de 500 vezes. As micrografias da morfologia da superfície do revestimento antes e após o teste de reuso apresentaram contaminação superficial com material particulado inorgânico e esse ensaio será repetido oportunamente.

De qualquer forma, as imagens da Figura 25 mostram como já evidenciadas por MEV/FEG/EDS apresentadas na (Figura 23) que a prata está uniformemente distribuída em toda a superfície do revestimento. A presença de prata na amostra SB/CNC/AgNPs é menos acentuada na superfície do revestimento mesmo antes do ensaio de reuso observada em (Figura 23a), exibindo claramente a diferença de acessibilidade das nanopartículas. Os pontos brancos

maiores na amostra com duas aspersões de AgNPs confirmam a natureza aglomerada das nanopartículas nesse revestimento.

O teste de reuso promoveu uma leve redução da prata sobre a superfície, observada pela redução do contraste/intensidade dos pontos brancos nas imagens. Essa redução foi mais acentuada para a amostra com as AgNPs misturadas com a dispersão polimérica (Figuras 25c e 25f). A diferença do contraste/intensidade dos pontos brancos antes e após ensaio de reuso indica que a aspersão e a secagem da dispersão polimérica sobre o substrato de vidro favorecem o afloramento de parte das nanopartículas na superfície do revestimento MEV/FEG/EDS, conforme pode ser visualizada na Figura 25.

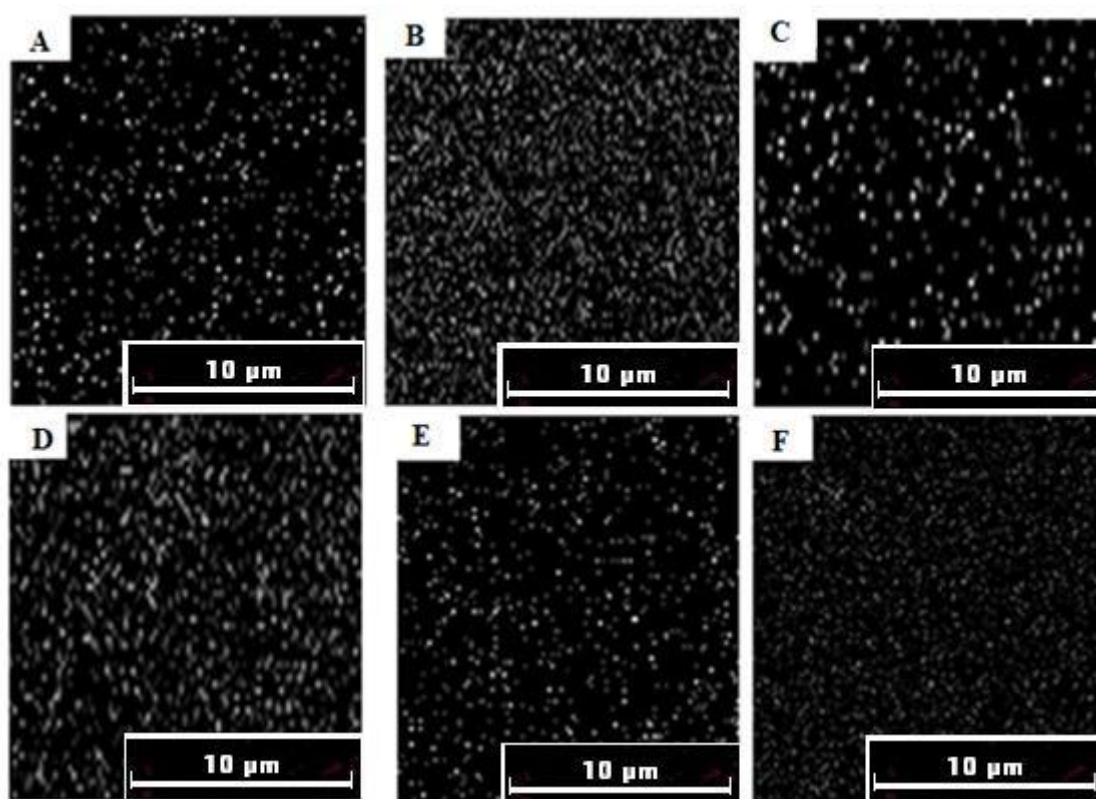


Figura 25: Imagens de MEV-EDS dos revestimentos antes e após ensaio de reuso: a) SB/CNC/AgNPs1x antes, b) SB/CNC/AgNPs1x após, c) SB/CNC/AgNPs2x antes, d) SB/CNC/AgNPs2x depois, e) SB/CNC/AgNPs antes, f) SB/CNC/AgNPs após.

Destaca-se ainda que a lixiviação da prata ocorreu de maneira uniforme, sobre a superfície apresentada em (Figuras 25a e 25d; 25b e 25e; 25c e 25f). Além disso, todas as amostras apresentaram AgNPs na superfície após ensaio de reuso indicando uma boa ancoragem e bom resultado antimicrobiano após o reuso exibindo assim que os revestimentos produzidos podem ser reutilizáveis e/ou retornáveis.

6.3 Análise de inibição da formação de biofilme por absorbância após ensaio de reuso

A Tabela 6 apresenta a inibição do crescimento microbiano contra as cepas *S. aureus* e *E. coli*. É possível perceber a boa inibição contra as duas cepas indicando que a ação antimicrobiana foi mantida com perda mínima. O uso das AgNPs revela-se promissor para aplicações reutilizáveis. A perda observada no ensaio de MEV/FEG/EDS favorece o afloramento de parte das nanopartículas na superfície do revestimento visualizada em Figura 26 mantendo assim a ação antimicrobiana.

Tabela 6: Resultados do reuso quanto a inibição da formação de biofilme por absorbância.

Amostra	<i>E. coli</i>		<i>S. Aureus</i>	
	Média	Inibição	Média	Inibição
SB/CNC	0.02 ± 0.01	0%	0.05 ± 0.02	0%
SB/CNC/AgNPs1x	0.04 ± 0.02	77%	0.06 ± 0.01	51%
SB/CNC/AgNPs2x	0.07 ± 0.01	67%	0.05 ± 0.01	25%
SB/CNC/AgNPs	0.02 ± 0.02	81%	0.04 ± 0.02	40%

6.4 Definição da condição ótima de aplicação do revestimento em substrato papel

Testes de aspersões foram realizados com a dispersão SB/CNC. O corante azul da marca Arcor foi adicionando para facilitar a visualização por microscopia ótica e delimitar o intervalo de taxas de aplicação e tempo de aplicação que resultasse num papel totalmente revestido com o polímero. Definido taxas de aplicação de 800, 1000 e 1200 $\mu\text{L}/\text{min}$ e variação do tempo entre 3,5 e 4 min, todas resultando em revestimentos uniformes, seguiu-se com a determinação da gramatura e do COBB comparativamente às amostras de papel laminado: P-SB/CNC-L e P-SB/CNC/AgNPs-L.

6.4.1 Microscopia ótica

A microscopia ótica auxiliou na observação da uniformidade do revestimento sobre o substrato, considerando as diferentes condições de aspersão por SBSp. A Figura 26 apresenta os revestimentos produzidos por SBSp utilizando taxas de 800, 1000 e 1200 $\mu\text{L}/\text{min}$ e tempos de aspersão de 3,5 e 4 min.

A taxa de 1200 $\mu\text{L}/\text{min}$ é percebida mais uniforme indicando maior homogeneidade na superfície. Este resultado revela que em concentrações elevadas o revestimento pode interferir

negativamente as propriedades finais, conforme já observado esse efeito de aglomeração das nanopartículas (YOUSAF et al., 2020). A maior taxa de aplicação da dispersão polimérica e o maior tempo aumenta o teor de sólidos incorporados ao substrato após o processo de secagem (HOSSEINGHOLIAN et al., 2023). Esse resultado corrobora com o resultado de gramatura e do COBB.

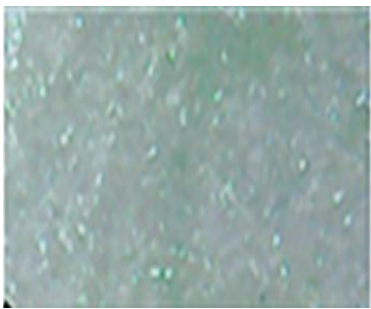
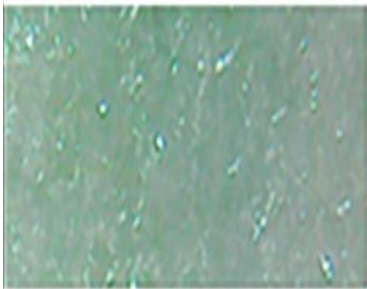

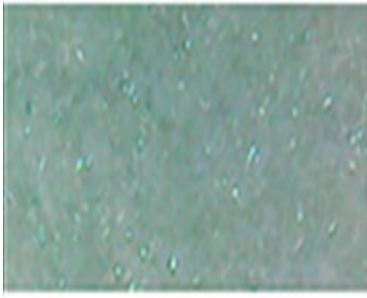
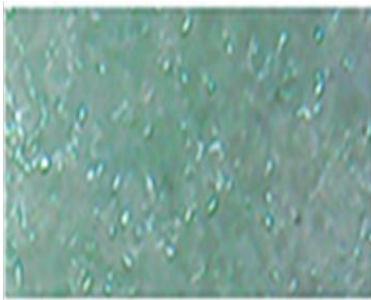
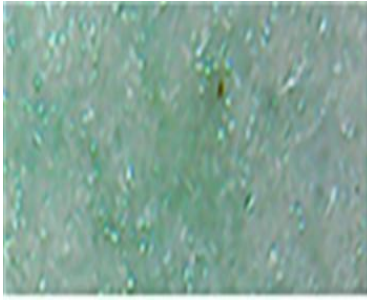
Testes realizados com SB/CNC	Tempo de aspersão: 3,5 min.	Tempo de aspersão: 4 min.
A - 800 μ L/min		
B - 1000 μ L/min		
C - 1200 μ L/min		

Figura 26: Análise de microscopia ótica do papel cartão revestido com SB/CNC com aumento de 500x, utilizando diferentes taxas e tempo de aplicação por SBSp.

6.4.2 Determinação da gramatura

A Tabela 7 apresenta os resultados da comparação de gramatura dos revestimentos SB/CNC produzidos pela laminação e SBSp a partir de diferentes condições de aspersão, também apresenta os resultados do teste da interação dos revestimentos em relação a absorção de água apresentada pela análise de COBB.

É possível perceber que a gramatura dos revestimentos aplicados pelo SBSp, exceto para as amostras P-SB-800 estão próximas ao método de laminação. Nenhuma amostra ultrapassou os resultados de gramatura dos revestimentos laminados. Porém, o limite superior para a taxa de aplicação é 1200 mL/min, visto que os valores de gramatura dos revestimentos P-SB-1200 mL/min-3.5min e P-SB-1200 mL/min-4 min ficaram próximos à gramatura do revestimento SB/CNC obtido por laminação e apresentou bom recobrimento na superfície observado na microscopia (Figura 27). A laminação é um método muito utilizado industrialmente. A gramatura é um parâmetro importante que deve ser investigado ao produzir papéis revestidos, pois, impacta diretamente nas propriedades mecânicas e de barreira do produto final. As gramaturas dos revestimentos inferiores a 20 g/m² afetam positivamente as propriedades mecânicas e negativamente as de barreira (ROMÃO et al., 2022).

Tabela 7: Resultados obtidos do ensaio de gramatura e COBB do papel cartão revestido com SB/CNC por laminação e diferentes condições de aspersão por SBSp.

Amostra	Gramatura (g/m ²)	COBB (g/m ²)
P-SB/CNC-L	14,52± 1,06	1,45 ± 0,67
P-SB/CNC/AgNPs-L	17,98 ± 1,08	1,98± 0,70
P-SB-800 mL/min-3.5min	8,93 ± 1,02	10,34 ± 0,98
P-SB-800 mL/min- 4min	9,43 ± 1,04	10,92 ± 1,14
P-SB-1000 mL/min-3.5min	11,16 ± 1,02	9,67± 1,23
P-SB-1000 mL/min-4min	11,49 ± 1,07	9,95± 1,32
P-SB-1200 mL/min-3.5min	14,04 ± 1,02	7,98± 0,70
P-SB-1200 mL/min-4min	14,68 ± 1,07	7,62 ± 0,92

Nos resultados obtidos pelo teste de absorção de água é possível observar que quanto maior a gramatura do resvestimento menor é a absorção de água devido a maior barreira protetora (RHIM et al., 2006; TYAGI et al., 2021).

A amostra P-SB-1200 mL/min- 4 min, apresentou melhor propriedade de barreira estando adpta para aplicação em embalagens de alimentos. Esse resultado revela que o SBSp é capaz de ser usado a nível industrial devido a sua simplicidade de aplicação, baixo custo e versatilidade. A adição da AgNPs na dispersão polimérica aumentou a gramatura da amostra, devido ao maior teor de sólidos contido (TYAGI et al., 2018). Esse efeito foi observado em relação a amostra P-SB/CNC-L. A gramatura muito alta pode ocasionar falhas mecânicas (CHI; WANG; CATCHMARK, 2020). Além disso, os revestimentos produzidos apresentaram, em geral, uma boa homogeneidade, exceto para o SB/CNC/AgNPs2x e gramatura promissora. O SBSp é eficiente para aplicação dos revestimentos conforme resultados expostos produzidos em laboratório, a melhor condição do papel foi: 1200 µL/min, distância 30 cm, rotação 1200 rpm, pressão 30 psi, tempo 1 min, uniformização 4 min com o coletor girando, tempo entre aplicações: 1.5 min.

6.4.3 Teste de COBB

Pode-se observar na (Tabela 6) os resultados de molhabilidade superficial investigados pelo teste de COBB realizado no papel revestido com SB/CNC por laminação e por SBSp. A amostra P-SB/CNC-L apresentou menor absorção de água, revelando assim maior impermeabilização. Este resultado corrobora ao com o ângulo de contato, revela-se assim a tendência hidrofóbica do revestimento. A amostra P-SB/CNC/AgNPs-L obteve maior absorção de água em relação a P-SB/CNC-L. Conforme estudo na literatura a prata apresenta predisposição hidrofílica na dispersão polimérica (ZHANG et al., 2016). O aumento na taxa de aplicação do nanocompósito promove maior gramatura devido ao aumento de concentração dos componentes ao substrato. Quanto maior a espessura e gramatura menor a absorção de água (FORSSELL et al., 1999). Desta forma conforme os resultados na Tabela 7 o P-SB-1200 mL/min- 4 min apresentou maior impermeabilização e gramatura próxima ao da laminação.

A condição ótima de aspersão dos revestimentos SB/CNC no papel foi definida seguindo os parâmetros: distância de aplicação ao coletor de 30 cm; rotação 180 rpm; taxa de aspersão de 1200 µL/min; e tempo de aplicação de 4 minutos obtendo melhor propriedade de barreira. A aspersão das AgNPs seguiu essas mesmas condições, exceto com relação ao tempo de aspersão que foi reduzido de 4 minutos para 1 minuto. O intervalo entre aspersões de AgNPs foi mantido em 1,5 min, ou seja, igual àquele utilizado na produção do revestimento sobre substrato de vidro. As demais condições de secagem e armazenamento estão descritas na metodologia.

6.5 Caracterizações dos revestimentos no substrato papel

6.5.1 Espessura dos revestimentos

A Tabela 8 apresenta dados obtidos da perfilometria para as condições testadas no papel por SBSp (**subitem 6.3.3**). Pode-se observar que o revestimento produzido com AgNPs na dispersão polimérica SB/CNC/AgNPs promoveu maior concentração de sólidos e consequentemente maior espessura. Esse resultado corrobora com aquele previamente observado para substrato de vidro, confirmando a hipótese da associação dos íons da prata às hidroxilas livres dos CNC presentes na dispersão polimérica antes da aspersão (RAMAN et al., 2021). A maior adesão entre as nanopartículas presentes na massa polimérica antes da aspersão promove maior número de sólidos na dispersão aumentando a viscosidade, resultando, como observado, na maior espessura (BERTAN et al., 2005).

As amostras preparadas com duas aspersões seguida da secagem parcial apresentaram menor espessura. Provalmente, devido as AgNPs estarem em dispersão aquosa e o nancompósito estar parcialmente seco ocorrendo assim um sutil arraste do material. A dispersão polimérica sem a AgNPs apresentou menor viscosidade. Essa tendência é observada em outros estudos na literatura (SOBRAL 1999; BERTAN et al., 2005).

Tabela 8: Análise da espessura dos revestimentos no substrato papel na condição de aspersão do substrato de vidro (FERREIRA *et al.*, 2018) e na condição ótima.

Amostra	Espessura (μm)	
	Ferreira et al.	Ótima
P-SB/CNC	$1,62 \pm 0,51$	$1,90 \pm 0,31$
P-SB/CNC/AgNPs1x	$1,57 \pm 0,72$	$1,78 \pm 0,61$
P-SB/CNC/AgNPs2x	$1,48 \pm 0,62$	$1,69 \pm 0,54$
P-SB/CNC/AgNPs	$1,87 \pm 0,39$	$2,27 \pm 0,67$

Por último, como esperado a perda de massa polimérica devido a redução da espessura do revestimento foi mais intensa na amostra SB/CNC/AgNPs2x. É possível observar que a condição ótima obteve valores de espessura superiores, devido a maior taxa de aspersão da dispersão polimérica, apesar desse aumento a espessura de revestimentos permanece com a tendência de revestimentos finos no geral. Esses resultados indicam boa adesão do revestimento

e boa espessura, uma vez que o papel é hidrofílico e poroso absorvendo melhor o revestimento (ASPLER, 1993).

6.5.2 Molhabilidade por ângulo de contato

Para avaliar o comportamento superficial e a hidrofobicidade dos revestimentos os ângulos de contato foram obtidos nos papéis revestidos obtidos pelo método de gota sésil apresentados na (Tabela 9 e Figura 27). De acordo com os resultados obtidos na condição ótima (1200 $\mu\text{L}/\text{min}$, 4,5 min, 30 psi, 1200 rot.) a adição da AgNPs na dispersão aumentou a hidrofobicidade. Como já mencionado a matriz polimérica de referência SB/CNC apresenta característica de polímero hidrofóbico (RYNTZ, 1994; WU et al., 2019). A adição da AgNPs na dispersão polimérica aumenta a concentração de sólidos. Essa predisposição é semelhante ao que foi relatado em estudos anteriores (BOHARA et al., 2018; FERREIRA et al, 2018). É percebido que a adição de AgNPs na superfície reduziu o ângulo de contato devido a característica hidrofílica do material e possível arraste de massa polimérica.

Tabela 9: Análise do ângulo de contato dos revestimentos no substrato papel na condição ótima.

Amostra	Ângulo de contato ($^{\circ}$)	
	Ferreira et al.	Ótima
P-SB/CNC	92,07 \pm 0,71	99,09 \pm 0,39
P-SB/CNC/AgNPs1x	76,07 \pm 0,61	88,64 \pm 0,62
P-SB/CNC/AgNPs2x	65,13 \pm 0,81	76,04 \pm 0,56
P-SB/CNC/AgNPs	108,37 \pm 0,76	124,64 \pm 0,95

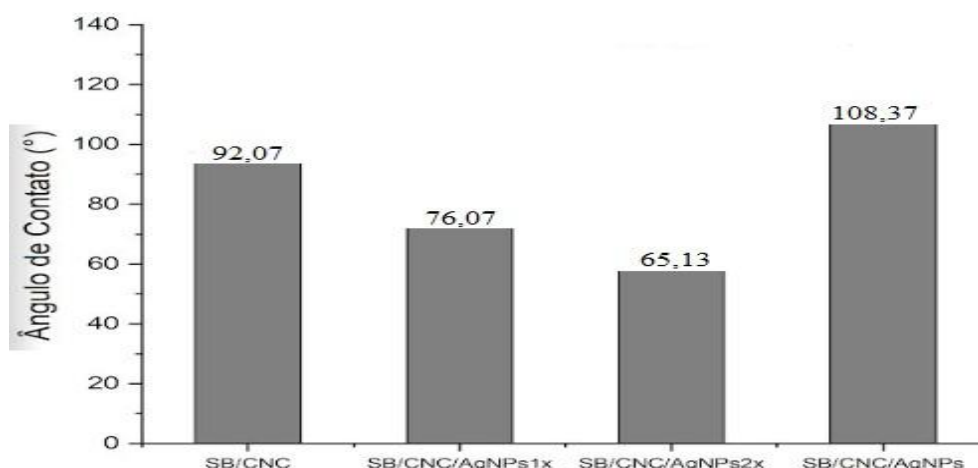


Figura 27: Resultado da análise do ângulo de contato dos revestimentos depositados sobre substrato de papel cartão na condição Ferreira et al. 2018.

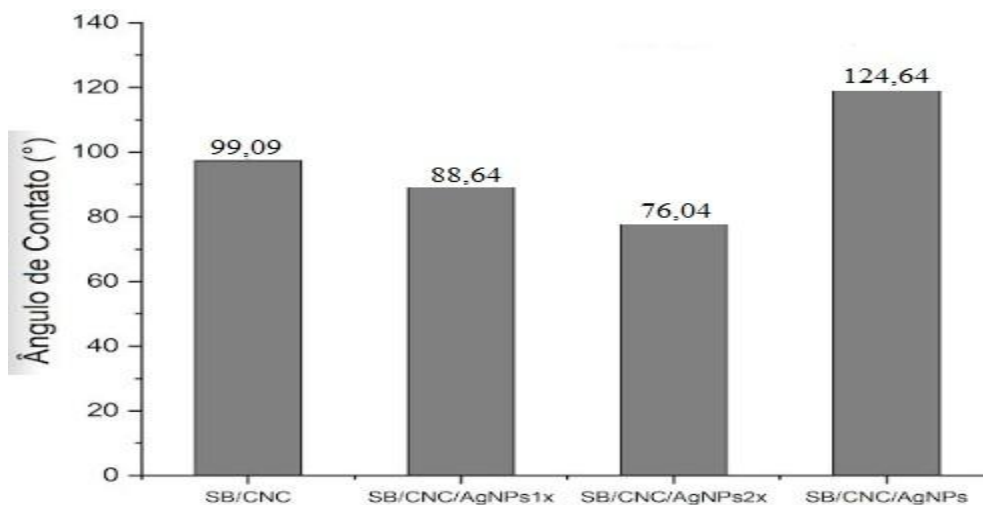


Figura 28: Resultado da análise do ângulo de contato dos revestimentos depositados sobre substrato de papel cartão na condição ótima.

Avaliando os resultados das amostras SB/CNC/AgNPs1x e SB/CNC/AgNPs2x é possível observar uma sutil redução no ângulo de contato do revestimento em ambas as condições indicando que a morfologia superficial do revestimento foi alterada. Esse resultado revela a tendência hidrofílica da AgNPs quando aspergida a superfície. O aumento do teor de prata com a segunda aspersão, reduz a hidrofobicidade do revestimento devido a exposição do ar pressurizado em conjunto a dispersão aquosa AgNPs (FERREIRA et al., 2018).

6.5.3 Taxa de transmissão de vapor de água (WVTR)

Os resultados da taxa de transmissão de vapor de água para substrato papel revestido por SBSp na condição de aspersão do substrato de vidro e na condição ótima do papel (FERREIRA et al., 2018) estão apresentados na Tabela 10. O aumento na umidade torna produtos alimentícios mais suscetíveis ao crescimento microbiano e pode levar às alterações na textura e aparência, reduzindo assim a vida útil do alimento (AHMED et al., 2022). A barreira à umidade das embalagens pode ser avaliada pela taxa de permeabilidade ao vapor d'água (JUNIOR, 2009). O desempenho dos materiais revestidos para embalagens correlaciona às propriedades de transporte de massa do material, influencia a composição, tipo e espessura do revestimento conforme contatado em estudo na literatura (ZHANG et al., 2014).

O revestimento no papel agiu como barreira protetora ao vapor de água reduzindo a absorção de água quando comparado ao papel sem revestimento conforme observado em estudos anteriores Cho e Park (2011).

O ancoramento superficial das AgNPs nos revestimentos contribuiu em sutil aumento para a redução da taxa de transmissão ao vapor de água. Esse comportamento também foi observado por Shankar et al. (2018) e pode ser explicado pela propriedade de barreira fornecida pelo polímero em conjunto com as nanopartículas favorecida pela ação da rugosidade sendo mais intensa na aspersão na superfície.

A incorporação das AgNPs na dispersão polimérica, revelou sutil aumento na WVTR e esse efeito pode ser associado a interação entre as AgNPs e a matriz polimérica antes da aspersão do revestimento e possível instabilidade dimensional das nanopartículas, reduzindo a tortuosidade do caminho da difusão do vapor de água no nanocompósito. A diferença entre as condições de Ferreira et al. e a ótima foram semelhantes.

Tabela 10: Análise da taxa de transmissão ao vapor de água realizada no substrato papel na condição de aspersão do substrato de vidro (FERREIRA et al., 2018) e na condição ótima.

Amostras	WVTR (g/m ² h) $\pm \sigma$	
	Ferreira et al.	Ótima
P-Branco	17,11 \pm 0,1	17,11 \pm 0,1
P-SB/CNC	14,25 \pm 0,1	15,43 \pm 0,2
P-SB/CNC/AgNPs1x	13,04 \pm 0,1	14,07 \pm 0,3
P-SB/CNC/AgNPs2x	11,77 \pm 0,2	12,98 \pm 0,2
P-SB/CNC/AgNPs	15,41 \pm 0,1	15,92 \pm 0,1

6.5.4 Determinação do COBB

Os ensaios de COBB para todos os revestimentos de papel, condição de Ferreira et al (2018) e condição ótima são apresentadas na (Tabela 11).

Tabela 11: Análise do COBB no substrato papel condição de Ferreira et al (2018) e na condição ótima.

Amostra	Ferreira et al COBB (g/m ²)	Condição ótima COBB (g/ m ²)
P-Branco	10,98 \pm 0,67	10,98 \pm 0,67
P-SB/CNC	9,14 \pm 0,70	9,82 \pm 0,92
P-SB/CNC/AgNPs1x	8,32 \pm 0,58	8,84 \pm 0,48
P-SB/CNC/AgNPs2x	7,72 \pm 0,36	7,98 \pm 0,14
P-SB/CNC/AgNPs	6,10 \pm 0,58	5,27 \pm 0,23

É possível observar que na condição ótima os revestimentos apresentaram impermeabilizações próximas em relação a condição de Ferreira et al. devido a maior taxa de dispersão polimérica aspergida. Esses resultados corroboram com àqueles obtidos por perfilometria e ângulo de contato.

6.5.5 Determinação do teor de prata no revestimento

A Tabela 12 apresenta os teores de prata presente nos revestimentos em ambos os substratos. A baixa quantidade de AgNO_3 utilizada na produção da síntese e introduzida ao revestimento não fornece risco a saúde do consumidor. O teor de prata variou conforme a quantidade de vezes que a prata foi aplicada. Como esperado, o SB/CNC/AgNPs obteve maior teor de prata para ambos os substratos devido as nanopartículas ficaram ligadas a dispersão polimérica antes da aspersão contendo maior proporção da prata. O teor de prata obtido no vidro foi superior em relação ao revestimento no papel, provavelmente o acrílico que foi usado como corpo de prova conteve mais as nanopartículas aglomeradas no ensaio em relação ao papel.

Os dados toxicológicos apresentados na literatura revelam que a toxicidade das nanopartículas de prata está relacionada ao seu tamanho, partículas menores são capazes de penetrar com maior facilidade na célula.

Tabela 12: Análise do teor de prata dos revestimentos produzidos nos dois substratos.

Amostras	Resultados teor de prata (mg/cm^2)	
	Papel	Vidro
Papel Puro/Placa pura	< 0,005	< 0,005
SB/CNC	< 0,005	< 0,005
SB/CNC/AgNPs1x	0,02±0,01	0,12±0,01
SB/CNC/AgNPs2x	0,03±0,01	0,16±0,01
SB/CNC/AgNPs	0,01±0,01	0,01±0,01

6.5.6 Determinação da migração específica da prata no substrato papel

A Tabela 13 apresenta os resultados da migração específica. Todas as amostras atenderam o limite de tolerância permitido conforme RDC N 51/2010 da ANVISA e da Federal Drug Administration da FDA de 0,05 mg/kg (ppm), ou seja, 50 ppb (MACKEVICA, OLSSON e HANSEN, 2016). A SB/CNC/AgNPs apresentou menor índice de migração devido a maior

quantidade de prata ligada ao polímero antes da aspersão promovendo melhor encapsulamento. O SB/CNCs/AgNPs2x apresentou maior migração com sutil diferença ao SB/CNCs/AgNPs1x. As duas aspersões de prata ao substrato aglomeram as nanopartículas e consequentemente promovem perda de adesão aumentando a migração das nanopartículas.

Ntim e colaboradores (2015) revelam em seus estudos que a concentração de nanopartículas de prata é reduzida na presença de ácido acético 3 %, devido à oxidação das partículas em prata dissolvida, o que justifica também o baixo teor da migração.

É importante ressaltar que as nanopartículas observadas no ensaio de migração podem ter sofrido ação de ionização causada pela presença do simulante alimentar. As nanopartículas de prata liberam íons ocasionados pela oxidação, envolvendo efeitos combinados de O_2 e H^+ dissolvidos, e sob algumas condições, prossegue até dissolução total (LIU; HURT, 2010).

Todas as amostras analisadas, no presente estudo apresentaram baixo índice de migração das nanopartículas de prata dissolvida. As amostras contendo a prata na superfície apresentaram maior migração. O limite de migração específica de prata (total) estabelecido pela ANVISA permiti 50 ppb. O P-SB/CNC/AgNPs2x obteve maior índice de migração devido a maior quantidade de exposição da prata na superfície resultando em menor adesão das nanopartículas, já o P-SB/CNC/AgNPs1x apresentou sutil índice de migração. O P- SB/CNC/AgNPs obteve menor índice de migração sendo este a melhor opção de uso.

Tabela 13: Migração específica dos revestimentos no substrato papel.

Amostra	Migração específica de AgNPs (mg/kg)
P-SB/CNC	<0,005
P-SB/CNC/AgNPs1x	0,011 ± 0,01
P-SB/CNC/AgNPs2x	0,027 ± 0,01
P- SB/CNC/AgNPs	<0,005

6.5.7 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo acoplada a espectrometria de energia dispersiva de Raios-X (MEV-FEG/EDS)

A Figura 29 apresenta as morfologias do SB/CNC puro e com AgNPs aplicados no substrato papel. Os revestimentos apresentam boa adesão à superfície devido a sua hidrofiliidade (FENGEL e WEGENER 2003). É possível notar em todos os revestimentos a estrutura

assimétrica ocasionada pelo método spray. A presença de emaranhados na Figura 29a é perceptível devido à rede polimérica interligada ao CNC. O SBSp utiliza o ar pressurizado durante a aspersão ocasiona assim a tendência de microvazios na superfície (DOMINGOS et al., 2018). Na Figura 29b nota-se uma estrutura mais uniforme promovida pela maior viscosidade do nanocompósito devido a presença da AgNPs antes da aspersão ao substrato (FENGEL e WEGENER 2003). Esses resultados corroboram aos resultados da gramatura e da espessura para ambos os substratos. Na Figura 29c a aspersão da AgNPs na superfície indica arraste de massa polimérica. Em concentrações mais altas da AgNPs Figura 29d é possível observar a diminuição do polímero na superfície devido as duas aspersões das AgNPs.

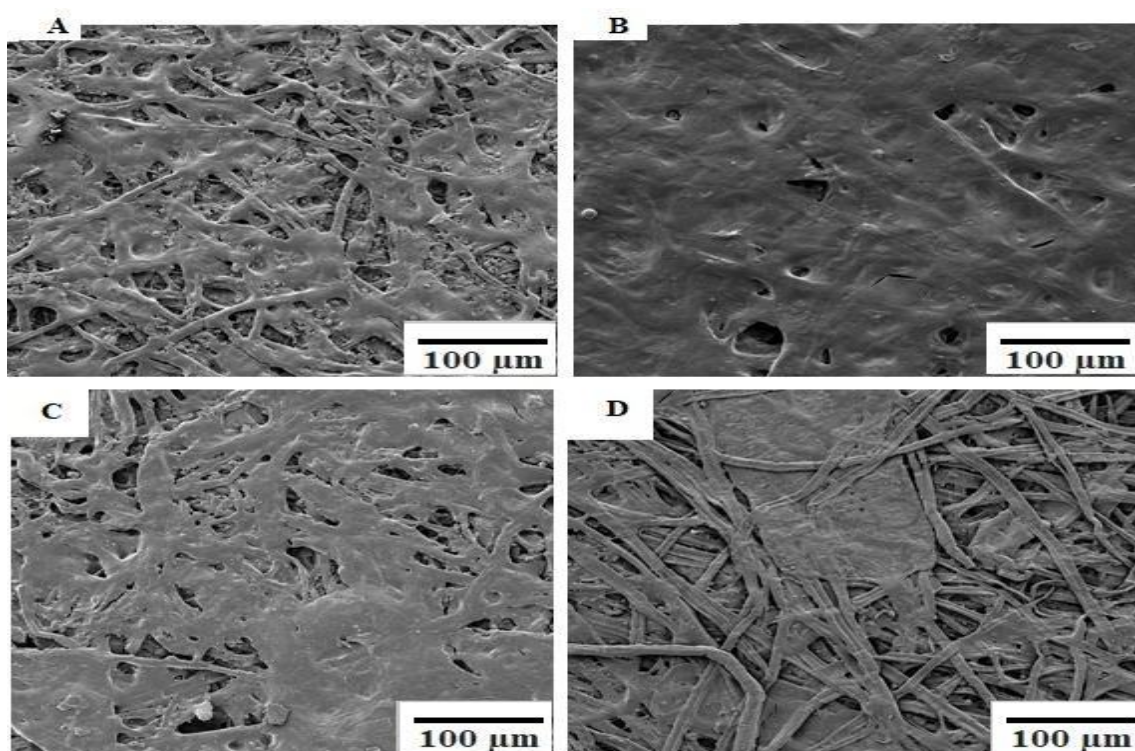


Figura 29: – Imagens da microestrutura do papel cartão revestido a) SB/CNC, b) SB/CNC/AgNPs, c) SB/CNC/AgNPs1x, d) SB/CNC/AgNPs2x.

6.5.8 Microscopia de Força Atômica (AFM)

De acordo com as imagens obtidas por AFM (Figura 30) pode-se observar que o revestimento mesmo sem a incorporação de AgNPs possuem grande rugosidade revela assim ser uma característica do processo de aspersão, corroborando com os resultados obtidos na literatura (GOIS et al., 2019). A formação de grandes “poros” presentes nas amostras c e d revela que a adição de AgNPs por SBSp aplicadas direta ao substrato tende a esta formação. Este comportamento revela que a aspersão da prata diretamente ao revestimento parcialmente

seco e também, com a pressão exercida pelo ar do sistema de SBSp, apresenta grandes realces em sua morfologia. A morfologia de picos e vales podem ser as AgNPs aspergidas, que favorece a ação antimicrobiana da nanopartícula ao revestimento. Pode-se observar que a superfície da amostra de SB/CNC apresenta algumas irregularidades superficiais livre de protuberâncias.

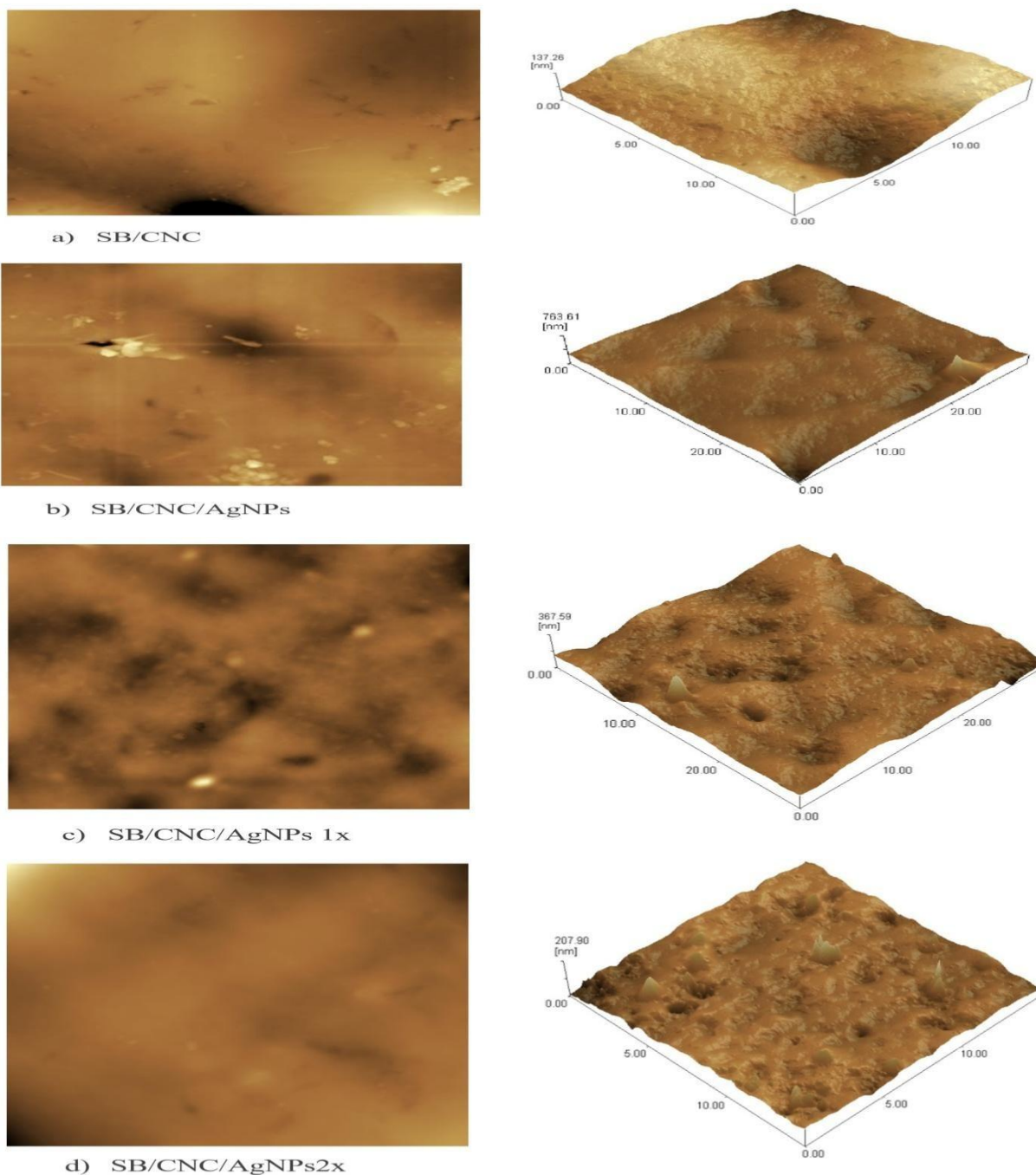


Figura 30: Imagens da área 2D e 3D por AFM da amostra: a) SB/CNC/AgNPs, b) SB/CNC, c) SB/CNC/AgNPs 1x, d) SB/CNC/AgNPs

As protuberâncias são percebidas nas amostras que contêm AgNPs, provavelmente, provocou essas depressões na superfície do revestimento. Em todos os casos, essas irregularidades apresentam-se como pontos mais claros nas imagens 2D e protuberâncias nas

imagens 3D. O SB/CNC/AgNPs2x apresenta várias depressões e muitas protuberâncias, ocasionadas pelo método de aplicação com AgNPs na superfície.

Na amostra SB/CNC/AgNPs as depressões foram menores e pode-se observar uma diminuição nas protuberâncias em relação as amostras contendo AgNPs na superfície. Analisando as demais imagens, tem-se que a quantidade de irregularidades superficiais e coloração mais escura aumenta com a aplicação da AgNPs independentemente do número de aplicação das nanopartículas. Uma vez que o teor de AgNPs também aumenta seguindo essa mesma tendência, conforme previamente constatado por MEV/EDS e ICP/OES, os pontos mais claros, correspondentes às irregularidades na superfície do revestimento.

Assim a (Figura 30b), apresenta AgNPs bem dispersa devido a mesma estar unida a dispersão polimérica antes da aspersão ao substrato. Já na amostra com a prata aspergida 2x (Figura 30d), apresenta dispersão das AgNPs não homogênea e há aglomerados mais acentuados devido as duas aspersões no substrato.

No entanto, esses pontos mais claros e/ou irregularidades superficiais apresentam-se na sua minoria, indicando que nessa amostra, a prata estaria mais exposta na superfície do revestimento e com mais aglomeração, conforme já observado por Azrina et al., 2017. É possível observar que o método com mais de uma aspersão migra mais prata ao alimento devido a possuir maior quantidade de prata livre na superfície (Tabela 13) e ter uma disposição das nanopartículas de prata intermediária em relação às de única aplicação, favorecendo assim o contato dos microrganismos com as nanopartículas.

6.5.9 Potencial Zeta

Os valores contidos na carga superficial das nanopartículas são apresentados na Tabela 14 medida por Potencial Zeta (PZ). Cargas com módulos maiores tendem a se repelir, já partículas com cargas menores em módulo, não possuem essa repulsão tão acentuada. O valor de Potencial Zeta está diretamente ligado à estabilidade das nanopartículas, visto que quanto maior o seu módulo, mais estáveis serão conforme já observados na literatura (BARBOSA, 2018; GUIMARÃES et al., 2014). A dispersão SB/CNC é comparada com e sem AgNPs é possível perceber que a prata não alterou a instabilidade coloidal do SB/CNC.

Tabela 14: Valores obtidos pelo potencial zeta das AgNPs.

Amostra	PZ (mV)
AgNPs	-19,82 ± 0,00
SB/CNC	-51,67 ± 0,21
P-SB/CNC/AgNPs	-56,23 ± 0,23

7. CONCLUSÃO

Revestimentos de poli(estireno-*co*-butadieno) (SB) com nanocristais de celulose (CNC) e nanopartículas de prata (AgNPs) biogênica foram desenvolvidos via *solution blow spraying* (SBSp) para aplicação em embalagens de alimentos. Fica claro a eficiência de aplicação nos revestimentos obtidos, assim como também da metodologia utilizada na sua produção. O orégano agiu como agente redutor eficiente nas AgNPs apresentando nanopartículas diferenciadas devido a sua estabilidade na dispersão coloidal e alta atividade antimicrobiana.

O SBSp foi eficiente no recobrimento total e uniforme dos substratos avaliados comprovado por análises de MEV e ângulo de contato. A gramatura dos revestimentos foi muito próxima para os dois métodos de aplicação estudados, o que mostra que não houve diferença significativa no gasto de material entre os métodos.

A atividade antimicrobiana dos revestimentos foi comprovada para todas as formas de aspersão, não apresentando índice toxicológico quando em contato com o alimento. As partículas de AgNPs incorporadas na dispersão polimérica aumentou a espessura do revestimento, independentemente do tipo de substrato aplicado devido ao aumento do teor de sólidos na dispersão polimérica antes da aspersão.

O SB/CNC/AgNPs2x apresentou aglomeração das nanopartículas devido a adesão preferencial das nanopartículas nas regiões já aspergidas. A lixiviação observada no teste de reuso ocorreu levemente não alterando a distribuição da prata sobre a superfície do revestimento e manteve a ação antimicrobiana eficiente. O SB/CNC/AgNPs apresenta boa opção para aplicações em embalagens multicamadas sem a necessidade de tratamento superficial para adesão, devido sua alta molhabilidade.

Assim, conforme os resultados apresentados nesta tese, o SB representa um polímero eficiente para ser utilizado como revestimentos antimicrobianos para aplicação em embalagens de alimentos. Os aspectos discutidos nesse trabalho contribuem significativamente para o desenvolvimento de revestimentos ativos produzidos a baixo custo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABITBOL, T.; RIVKIN, A.; CAO, Y.; NEVO, Y.; ABRAHAM, E.; BEN-SHALOM, T.; LAPIDOT, S.; SHOSEYOV, O. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. **Current Opinion in Biotechnology**, Elsevier Ltd, 1 jun. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8877: **Determinação teor de sólidos**. Rio de Janeiro, 2020.

ADEL, A. M.; EL-SHAFFI, A. M.; IBRAHIM, A. A.; AL-SHEMY, M. T. Chitosan/nanocrystalline cellulose biocomposites based on date palm (*Phoenix dactylifera* L.) sheath fibers. **Journal of Renewable Materials**, v. 7, n. 6, p. 567–582, 2019.

AHMADI, T. S.; WANG, Z. L.; GREEN, T. C.; HENGLEIN, A.; EL-SAYED, M. A. Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles. **Science**, v. 272, n. 5270, p. 1924–1925, 28 jun. 1996.

AHMED, J.; MULLA, M.; ARFAT, Y. A.; BHER, A.; JACOB, H.; AURAS, R. Compression molded LLDPE films loaded with bimetallic (Ag-Cu) nanoparticles and cinnamon essential oil for chicken meat packaging applications. **LWT**, v. 93, p. 329–338, 1 jul. 2018.

AHMED, M. W.; HAQUE, M. A.; MOHIBBULLAH, M.; KHAN, M. S. I.; ISLAM, M. A.; MONDAL, M. H. T.; AHMED, R. A review on active packaging for quality and safety of foods: Current trends, applications, prospects and challenges. **Food Packaging and Shelf Life**, Elsevier Ltd, 1 set. 2022.

AHMED, S. F.; MOFIJUR, M.; RAFA, N.; CHOWDHURY, A. T.; CHOWDHURY, S.; NAHRIN, M.; ISLAM, A. B. M. S.; ONG, H. C. Green approaches in synthesising nanomaterials for environmental nanobioremediation: Technological advancements, applications, benefits and challenges. **Environmental Research**, v. 204, 1 mar. 2022.

AHMED, S.; SAIFULLAH; AHMAD, M.; SWAMI, B. L.; IKRAM, S. Green synthesis of silver nanoparticles using *Azadirachta indica* aqueous leaf extract. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 9, n. 1, p. 1–7, jan. 2016.

AHVENAINEN, R. **Novel food packaging techniques**. Elsevier, 2003.

ALBERNAZ, V. L. Síntese verde de nanopartículas de prata com extrato aquoso de folhas de *Brosimum gaudichaudii*, caracterização físico-química, morfológica e suas aplicações no desenvolvimento de um nanobiossensor eletroquímico. **Universidade de Brasília**. Brasília – DF, 2014.

ALBUQUERQUE, V. DE A. Desenvolvimento e avaliação antimicrobiana de revestimentos para madeira plástica a base de PMDS com nanopartículas de prata e de óxido de zinco utilizando Solution Blow Spraying (SBSp). João Pessoa - PB: **Universidade Federal da Paraíba**, 2017.

ALMEIDA, V. L. DE; SILVA, C. G.; SILVA, A. F.; CAMPANA, P. R. V.; FOUBERT, K.; LOPES, J. C. D.; PIETERS, L. Aspidosperma species: A review of their chemistry and biological activities. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 231, p. 125–140, 1 mar. 2019.

ALLOUI, H.; KHWALDIA, K.; SLAMA, M. BEN; HAMDI, M. Effect of glycerol and coating weight on functional properties of biopolymer-coated paper. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 2, p. 1063–1072, 15 ago. 2011.

AL-TAYYAR, N. A.; YOUSSEF, A. M.; AL-HINDI, R. Antimicrobial food packaging based on sustainable Bio-based materials for reducing foodborne Pathogens: A review. **Food Chemistry**, Elsevier Ltd, 25 abr. 2020.

AMORIM, G. E. P. Desenvolvimento e polibutileno adipato de cravo da índia universidade federal rural de pernambuco unidade acadêmica de serra talhada geisse elike pereira amorim e caracterização do filme antimicrobiano adipato-co-tereftalato (pbat) com índia para utilização em embalagem. Serra Talhada – PE: **Universidade Federal Rural De Pernambuco**: 2019

AN, J.; ZHANG, M.; WANG, S.; TANG, J. Physical, chemical and microbiological changes in stored green asparagus spears as affected by coating of silver nanoparticles-PVP. **LWT**, v. 41, n. 6, p. 1100–1107, 2008.

ANEKTHIRAKUN, P.; IMYIM, A. Separation of silver ions and silver nanoparticles by silica based-solid phase extraction prior to ICP-OES determination. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 470–475, 1 mar. 2019.

ANIRUDHAN, T. S.; DEEPA, J. R.; BINUSREEJAYAN. Synthesis and characterization of multi-carboxyl-functionalized nanocellulose/nanobentonite composite for the adsorption of uranium (VI) from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium profiles. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 390–400, 1 ago. 2015.

ANTHIERENS, T.; BILLIET, L.; DEVLIEGHERE, F.; PREZ, F. DU. Poly(butylene adipate) functionalized with quaternary phosphonium groups as potential antimicrobial packaging material. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 15, p. 81–85, jul. 2012.

ANUKIRUTHIKA, T.; SETHUPATHY, P.; WILSON, A.; KASHAMPUR, K.; MOSES, J. A.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Multilayer packaging: Advances in preparation techniques and

emerging food applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 19, n. 3, p. 1156–1186, 1 maio 2020.

AOAC. Official methods of analysis. 16. ed. **Arlington: Association of Official Analytical Chemists**, 1997.

APPENDINI, P.; HOTCHKISS, J. H. Review of antimicrobial food packaging. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**. 2002.

AQUINO, R. E. DE. Variação nas concentrações de compostos fenólicos e nas taxas de herbivoria em *Aspidosperma pyrifolium* Mart. Em áreas antropizadas de caatinga. **Journal of Environmental Analysis and Progress**, v. 2, n. 1, p. 61-71, 2017

ARAÚJO, A. M. S.; TORRES, S. B.; NOGUEIRA, N. W.; FREITAS, R. M. O. DE; CARVALHO, S. M. C. Characterization morphometric and germination of *Macroptilium martii* Benth. seeds (Fabaceae). **Revista Caatinga**, v. 27, n. 3, p. 124–131, 2014.

ARAÚJO, D. P. DE; NOGUEIRA, P. C. N.; SANTOS, A. D. C.; COSTA, R. DE O.; LUCENA, J. D. DE; JATAÍ GADELHA-FILHO, C. V.; LIMA, F. A. V.; NEVES, K. R. T.; LEAL, L. K. A. M.; SILVEIRA, E. R.; VIANA, G. S. B. *Aspidosperma pyrifolium* Mart: neuroprotective, antioxidant and anti-inflammatory effects in a Parkinson's disease model in rats. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 70, n. 6, p. 787–796, 1 jun. 2018.

ARVANITOYANNIS, I. S.; KOTSANOPOULOS, K. V. Migration Phenomenon in Food Packaging. Food-Package Interactions, Mechanisms, Types of Migrants, Testing and Relative Legislation-A Review. **Food and Bioprocess Technology**, jan. 2014.

ASADINEZHAD, A.; NOVÁK, I.; LEHOCKÝ, M.; BÍLEK, F.; VESEL, A.; JUNKAR, I.; SÁHA, P.; POPELKA, A. Polysaccharides coatings on medical-grade PVC: A probe into surface characteristics and the extent of bacterial adhesion. **Molecules**, v. 15, n. 2, p. 1007–1027, fev. 2010.

ASALETHA, R.; KUMARAN, M. G.; THOMAS, S. Thermoplastic elastomers from blends of polystyrene and natural rubber: morphology and mechanical properties. **European Polymer Journal**, v. 35, p. 253–271, 1999.

ASLAM, M.; KALYAR, M. A.; RAZA, Z. A. Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, John Wiley and Sons Inc, 1 dez. 2018.

ATTA, O. M.; MANAN, S.; SHAHZAD, A.; UL-ISLAM, M.; ULLAH, M. W.; YANG, G. Biobased materials for active food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 125, 1 abr. 2022.

AZARBANI, F.; SHIRAVAND, S. Green synthesis of silver nanoparticles by *Ferulago macrocarpa* flowers extract and their antibacterial, antifungal and toxic effects. **Green Chemistry Letters and Reviews**, Taylor and Francis Ltd., 2 jan. 2020.

AZRINA, Z. A.; BEG, M. D. H.; ROSLI, M. Y.; RAMLI, R.; JUNADI, N.; ALAM, A. K. M. M. Spherical nanocrystalline cellulose (NCC) from oil palm empty fruit bunch pulp via ultrasound assisted hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 162, n. 17, p. 115–120, 2017.

BABAEI-GHAZVINI, A.; ACHARYA, B.; KORBER, D. R. Multilayer photonic films based on interlocked chiral-nematic cellulose nanocrystals in starch/chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 275, 1 jan. 2022.

BARBOSA, Valcilaine Teixeira et al. Síntese biogênica de nanopartículas de prata usando própolis vermelha de Alagoas. 2018.

BABBIT, R. O. **The Vanderbilt Rubber Handbook**. RT Vanderbilt Company. Inc., Norwalk, 1978.

BAGHERZADE, G.; TAVAKOLI, M. M.; NAMAEL, M. H. Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous extract of saffron (*Crocus sativus* L.) wastages and its antibacterial activity against six bacteria. **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**, v. 7, n. 3, p. 227–233, 1 mar. 2017.

BAHRAMI, A.; DELSHADI, R.; JAFARI, S. M. Active delivery of antimicrobial nanoparticles into microbial cells through surface functionalization strategies. **Trends in Food Science and Technology**, Elsevier Ltd, , 1 maio 2020.

BAIG, N.; KAMMAKAKAM, I.; FALATH, W.; KAMMAKAKAM, I. Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. **Materials Advances**, Royal Society of Chemistry, , 21 mar. 2021.

BALASHANMUGAM, P.; BALAKUMARAN, M. D.; MURUGAN, R.; DHANAPAL, K.; KALAICHELVAN, P. T. Phytogenic synthesis of silver nanoparticles, optimization and evaluation of in vitro antifungal activity against human and plant pathogens. **Microbiological Research**, v. 192, p. 52–64, 1 nov. 2016.

BARBASH, V. A.; YASCHENKO, O. V.; SHNIRUK, O. M. Preparation and Properties of Nanocellulose from Organosolv Straw Pulp. **Nanoscale Research Letters**, v. 12, n. 1, 1 dez. 2017.

BARBIROLI, A.; BONOMI, F.; CAPRETTI, G.; IAMETTI, S.; MANZONI, M.; PIERGIOVANNI, L.; ROLLINI, M. Antimicrobial activity of lysozyme and lactoferrin incorporated in cellulose-based food packaging. **Food Control**, v. 26, n. 2, p. 387–392, ago. 2012.

BARROS, L. P. R. C. Obtenção de nanocelulose por hidrólise ácida e enzimática de fibras de algodão de resíduo de tecido tingido com corante índigo. Natal-RN: **Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, 2017.

BASF S.A. **Informações Técnicas Styrofan BD 660**. Jan 2004.

BATTISTI, R. Desenvolvimento de folha celulósica com revestimento biodegradável e ações antimicrobiana e antioxidante para uso como embalagem ativa em carne bovina fresca. Florianópolis – SC: **Universidade Federal de Santa Catarina**, 2016.

BERNARDO, L. W. DE C. Biossíntese (Green Synthesis): caracterização e ação antimicrobiana do extrato e das nanopartículas de prata (AgNPs) da semente, flor e folha de *Syzygium cumini*: estudo in vitro: ação antibiofilme e citotóxica da folha de *S. cumini* e sua AgNP. Araraquara – SP: **Universidade Estadual Paulista (UNESP)**, 2020.

BERNI NETO, E. A.; RIBEIRO, C.; ZUCOLOTO, V. **Síntese de Nanopartículas de Prata para Aplicação na Sanitização de Embalagens**. São Carlos - SP. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris/subst/0099.htm>>.

BERTAN, L. C.; TANADA-PALMU, P. S.; SIANI, A. C.; GROSSO, C. R. F. Effect of fatty acids and “Brazilian elemi” on composite films based on gelatin. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 1, p. 73–82, 2005.

BEYENE, H. D.; WERKNEH, A. A.; BEZABH, H. K.; AMBAYE, T. G. Synthesis paradigm and applications of silver nanoparticles (AgNPs), a review. **Sustainable Materials and Technologies**, Elsevier B.V., 1 set. 2017.

BEZERRA, A. V. A. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE BIOCIDA DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM FILMES DE POLIESTIRENO**. Florianópolis - SC: **Universidade Federal de Santa Catarina**, 2015.

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, maio 2010.

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.

BOHARA, R. A.; PAWAR, S. H. Innovative Developments in Bacterial Detection with Magnetic Nanoparticles. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 176, n. 4, p. 1044–1058, 24 jun. 2015.

BOTELHO, M. P. J.; NASCIMENTO, F. B.; PARMAGNANI, A. A.; BOTELHO, M. V. J.; GONINI JÚNIOR, A. Verificação da capacidade antibacteriana e antifúngica de nanopartículas de prata incorporadas a gessos odontológicos. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 4, p. 19371–19380, 2020.

BOU-MITRI, C.; ABDESSATER, M.; ZGHEIB, H.; AKIKI, Z. Food packaging design and consumer perception of the product quality, safety, healthiness and preference. **Nutrition and Food Science**, v. 51, n. 1, p. 71–86, 25 jan. 2021.

BRAGA, A. C. C.; SILVA, A. E.; PELAIS, A. C. A.; BICHARA, C. M. G.; POMPEU, D. R. Atividade antioxidante e quantificação de compostos bioativos dos frutos de abricó (*Mammea americana*). **Alimentos e Nutrição**, v. 21, n. 1, p. 31–36, 2010.

BRANDES, R.; TRINDADE, E. C. A.; VANIN, D. F.; VARGAS, V. M. M.; CARMINATTI, C. A.; AL-QURESHI, H. A.; RECOUVREUX, D. O. S. Spherical Bacterial Cellulose/TiO₂ Nanocomposite with Potential Application in Contaminants Removal from Wastewater by Photocatalysis. **Fibers and Polymers**, v. 19, n. 9, p. 1861–1868, 1 set. 2018.

BRANDT, D.; PARK, B.; HOANG, M.; JACOB, H. T. Argyria secondary to ingestion of homemade silver solution. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 53, n. 2 SUPPL., ago. 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. Portaria n. 177 de 04 de março de 1999. Aprova o regulamento técnico sobre disposições gerais para embalagens e equipamentos celulósicos em contato com alimentos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 08 março, 1999. Seção 1, p.1-27.

BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 91, de 11 de maio de 2001 ementa não oficial: Aprova o Regulamento Técnico -Critérios Gerais e Classificação de Materiais para Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos constante do Anexo desta Resolução. Publicação: D.O.U. -**Diário Oficial da União**; Poder Executivo, de 15 de maio de 2001

BRATOVCIC, A.; ODOBASIC, A.; CATIC, S.; SESTAN, I. Application of polymer nanocomposite materials in food packaging. **Croatian Journal of Food Science and Technology**, v. 7, n. 2, p. 86–94, 28 dez. 2015.

BREMNER, J. M. Nitrogen-Total. Em: SPARKS, D.L. (Ed.). Methods of soil analysis: Part 3 Chemical Methods. Madison: SSSA. p. 1085–1121, 1996.

BROBBEY, K. J.; ALAKOMI, H.-L.; SAARINEN, J. J.; YANG, B.; TOIVAKKA, M. Efficacy Of Natural Plant Extracts In Antimicrobial Packaging Systems. **Journal of Applied Packaging Research**, v. 60, p. 60–71, 2017.

BUGATTI, V.; VISCUSI, G.; NADDEO, C.; GORRASI, G. Nanocomposites based on PCL and halloysite nanotubes filled with lysozyme: Effect of draw ratio on the physical properties and release analysis. **Nanomaterials**, v. 7, n. 8, 4 ago. 2017.

BURROWS, L. **Food-packaging system reduces health risks and saves food**. Disponível em: <<https://seas.harvard.edu/news/2022/06food-packing-system-reduces-health-and-saves-food>>. Acesso em: 15 abr. 2024.

CABAÑAS-ROMERO, L. V.; VALLS, C.; VALENZUELA, S. V.; RONCERO, M. B.; PASTOR, F. I. J.; DIAZ, P.; MARTÍNEZ, J. Bacterial Cellulose–Chitosan Paper with Antimicrobial and Antioxidant Activities. **Biomacromolecules**, v. 21, n. 4, p. 1568–1577, 13 abr. 2020.

CAMMARELLE, A.; VISCECCHIA, R.; BIMBO, F. Intention to purchase active and intelligent packaging to reduce household food waste: Evidence from italian consumers. **Sustainability (Switzerland)**, v. 13, n. 8, 2 abr. 2021.

CARNEIRO, J. È. DOS S.; GERALDINE, R. M.; SILVEIRA, M. F. A.; TORRES, M. C. L.; CARRIM, A. J. I.; SOUZA, A. R. M. ATIVIDADE ANTIMICROBIANA E PROPRIEDADES FÍSICAS DE FILMES BIODEGRADÁVEIS INCORPORADOS COM CAFEÍNA E ÁCIDO ACÉTICO. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 8, p. 60252–60262, 2020.

CARNEIRO M. Q. A., T.; SILVA, L. A. da; GUENTHER, M. A poluição por plásticos e a educação ambiental como ferramenta de sensibilização. **Revbea**, São Paulo, V. 16, No 6: 285-300, 2021.

CASTELLO, A. C. D.; PEREIRA, A. S. S.; SIMÕES, A. O.; KOCH, I. **Aspidosperma in Flora do Brasil 2020 em construção**. Disponível em: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/reflora/floradobrasil/FB15551>>. Acesso em: 19 jun. 2020.

CHAGAS, J. S.; ALMEIDA, J. N. S.; PEREIRA, A. C. L.; SILVA, N. F. I.; RAIMUNDO, R. A.; MEDEIROS, E. S.; LIMA, B. A. S. G.; GALVÃO, L. S.; SANTOS, A. S. F.; SILVA, F. I. Evaluation of the kinetics of low intensity ultrasound-assisted sulfuric acid hydrolysis to obtain cellulose nanocrystals (CNCs) from microcrystalline cellulose (MCC). **Cellulose**, v. 30, n. 18, p. 11455–11472, 1 dez. 2023.

CHANG, J. H. Comparative analysis of properties of PVA composites with various nanofillers: Pristine clay, organoclay, and functionalized graphene. **Nanomaterials**, v. 9, n. 3, 1 mar. 2019.

CHING, Y. C.; RAHMAN, A.; CHING, K. Y.; SUKIMAN, N. L.; CHUAH, C. H. Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol-Based Composite Reinforced with Nanocellulose and Nanosilica. **Bioresources**, v. 10, n° 2, pp. 3364-3377, 2015.

CHENG, L.; ZHANG, K.; MELO, M. A. S.; WEIR, M. D.; ZHOU, X.; XU, H. H. K. Anti-biofilm dentin primer with quaternary ammonium and silver nanoparticles. **Journal of Dental Research**, v. 91, n. 6, p. 598–604, jun. 2012.

CHI, K.; WANG, H.; CATCHMARK, J. M. Sustainable starch-based barrier coatings for packaging applications. **Food Hydrocolloids**, v. 103, 1 jun. 2020.

CHIEN, C. S.; LIN, C. J.; KO, C. J.; TSENG, S. P.; SHIH, C. J. Antibacterial activity of silver nanoparticles (AgNP) confined to mesostructured silica against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 747, p. 1–7, 30 maio 2018.

CHO, M. J.; PARK, B. D. Tensile and thermal properties of nanocellulose-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 36–40, 25 jan. 2011.

CHOPRA, I. The increasing use of silver-based products as antimicrobial agents: A useful development or a cause for concern? **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, abr. 2007.

CHUNG, I. M.; PARK, I.; SEUNG-HYUN, K.; THIRUVENGADAM, M.; RAJAKUMAR, G. Plant-Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles: Their Characteristic Properties and Therapeutic Applications. **Nanoscale Research Letters**. Springer New York LLC, , 1 dez. 2016.

COELHO, C. P. D. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIESTIRENO E ARGILAS ESMECTÍICAS. São Paulo - SP: **Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**, 2008.

COELHO, M. T.; VALÉRIO, F. A.; PEDRO, S. I.; ANJOS, O. M. S. DOS. Application of FTIR-ATR to discriminate peach nectars with higher and lower sugar contents. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 23, 2020.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357/05: Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Brasília, **SEMA**. 2005.

CUSHEN, M.; KERRY, J.; MORRIS, M.; CRUZ-ROMERO, M.; CUMMINS, E. Evaluation and Simulation of Silver and Copper Nanoparticle Migration from Polyethylene Nanocomposites to Food

and an Associated Exposure Assessment. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 6, p. 1403–1411, 12 fev. 2014.

CYRAS, V. P.; SOLEDAD, C. M.; ANALÍA, V. Biocomposites based on renewable resource: Acetylated and non acetylated cellulose cardboard coated with polyhydroxybutyrate. **Polymer**, v. 50, n. 26, p. 6274–6280, 10 dez. 2009.

DAKAL, T. C.; KUMAR, A.; MAJUMDAR, R. S.; YADAV, V. Mechanistic basis of antimicrobial actions of silver nanoparticles. **Frontiers in Microbiology**, v. 7, n. NOV, 16 nov. 2016.

DAMM, C.; MÜNSTEDT, H.; RÖSCH, A. The antimicrobial efficacy of polyamide 6/silver-nano- and microcomposites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 108, n. 1, p. 61–66, 15 mar. 2008.

DARIE –NIȚĂ, R. N.; VASILE, C. Halloysite Containing Composites for Food Packaging Applications. *Em: Composites Materials for Food Packaging*. [s.l.] Wiley, 2018. p. 73–122.

DASTJERDI, Z.; CRANSTON, E. D.; DUBÉ, M. A. Synthesis of Poly(n-butyl acrylate/methyl methacrylate)/CNC Latex Nanocomposites via In Situ Emulsion Polymerization. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 11, n. 6, 1 dez. 2017.

DAUDT, R. M.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; WILLIAMS, T.; WOOD, D. F.; KÜLKAMP-GUERREIRO, I. C.; MARCZAK, L. D. F.; MCHUGH, T. H. Comparative study on properties of edible films based on pinhão (*Araucaria angustifolia*) starch and flour. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 279–287, 1 out. 2016.

DEHNAVI, A. S.; AROUJALIAN, A.; RAISI, A.; FAZEL, S. Preparation and characterization of polyethylene/silver nanocomposite films with antibacterial activity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 2, p. 1180–1190, 15 jan. 2013.

DESHWAL, G. K.; PANJAGARI, N. R.; ALAM, T. An overview of paper and paper based food packaging materials: health safety and environmental concerns. **Journal of Food Science and Technology**. Springer, , 1 out. 2019.

DESIREDY, A.; CONN, B. E.; GUO, J.; YOON, B.; BARNETT, R. N.; MONAHAN, B. M.; KIRSCHBAUM, K.; GRIFFITH, W. P.; WHETTEN, R. L.; LANDMAN, U.; BIGIONI, T. P. Ultrastable silver nanoparticles. **Nature**, v. 501, n. 7467, p. 399–402, 2013.

DÍEZ-PASCUAL, A. M. Antibacterial activity of nanomaterials. **Nanomaterials**. MDPI AG, 1 jun. 2018.

DINIKA, I.; VERMA, D. K.; BALIA, R.; UTAMA, G. L.; PATEL, A. R. Potential of cheese whey bioactive proteins and peptides in the development of antimicrobial edible film composite: A review of recent trends. **Trends in Food Science and Technology**. Elsevier Ltd, 1 set. 2020.

DOBRUCKA, R.; CIERPISZEWSKI, R. Active and intelligent packaging food-research and development-a review. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**, v. 64, n. 1, p. 7–15, 2014.

DOMINGOS, A. L. M.; PEREIRA, A. C. M.; NOLETTTO, A. P. R.; REIS, A. B. Caracterização de revestimento biopolimérico visando aplicação em embalagens celulósicas. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 4, n. 2, p. 0196–0201, 4 jul. 2018.

DONINELLI, J.; SILVESTRI, F.; PAROUL, N.; CZYIEWSKI, E.; LERIN, L.; ROTAVA, I.; CANSIAN, R. L.; MOSSI, A.; TONIAZZO, G.; OLIVEIRA, D. DE; TREICHEL, H. Perfil da composição química e atividades antibacteriana e antioxidante do óleo essencial do cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllata* Thunb.). [s.l: s.n.].

DREW, R.; HAGEN, T. Nanotechnologies in Food Packaging: an Exploratory Appraisal of Safety and Regulation. **Revista Ceres**, v. 57, p. 589-594, 2010.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial. **Materials Today**. Elsevier B.V., 2013.

DUFRESNE, A.; THOMAS, S.; POTHAN, L. A.; PLACKETT, D.; IOTTI, M. Preparation of Nanofibrillated Cellulose and Cellulose Whiskers. Em: **Biopolymer Nanocomposites: Processing, Properties, and Applications**, John Wiley & Sons, Inc., 2013.

DULCINEIA SILVA, T. Aspectos morfofisiológicos e moleculares do desenvolvimento in vitro de *Pfaffia glomerata* (spreng.) Pedersen influenciados pela luz. **Universidade Federal de Minas Gerais. VIÇOSA- MG**, 2019

DUMITRIU, R. P.; STOICA, I.; VASILESCU, D. S.; CAZACU, G.; VASILE, C. Alginate/Lignosulfonate Blends with Photoprotective and Antioxidant Properties for Active Packaging Applications. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 3, p. 1100–1112, 1 mar. 2018.

DURÁN, N.; ROLIM, W. R.; DURÁN, M.; FÁVARO, W. J.; SEABRA, A. B. Nanotoxicology of silver nanoparticles: Toxicity in animals and humans. **Química Nova**, v. 42, n. 2, p. 206–213, 2019.

DUTRA, T. V.; FERNANDES, M. DA S.; PERDONCINI, M. R. F. G.; ANJOS, M. M. DOS; ABREU FILHO, B. A. DE. Capacity of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* to produce biofilm on stainless steel surfaces in the presence of food residues. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 42, n. 4, 1 abr. 2018.

ELMI SHARLINA, M. S.; YAACOB, W. A.; LAZIM, A. M.; FAZRY, S.; LIM, S. J.; ABDULLAH, S.; NOORDIN, A.; KUMARAN, M. Physicochemical Properties of Starch from Dioscorea pyriformis tubers. **Food Chemistry**, v. 220, p. 225–232, 1 abr. 2017.

FARDIM, P. **Papel e Química de Superfície Parte II – Revestimento e printabilidade**. São Paulo – SP, 2002.

FENG, Q. L.; WU, J.; CHEN, G. Q.; CUI, F. Z.; KIM, T. N.; KIM, J. O. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 52, n. 4, p. 662–668, 1 dez. 2000.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Walter de Gruyter, 2003.

FERNANDES, P. R. D.; BIZERRA, A. M. C. Avaliação quantitativa de atividades antioxidantes das plantas nativas da Região do Alto Oeste Potiguar/RN. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 1, p. e48911578, 1 jan. 2020.

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 - PB: **Universidade Federal da Paraíba**, 2015.

FERREIRA, T. P. M.; MEDEIROS, E. S.; SANTOS, A. S. F. E. Revestimentos poliméricos com ação antimicrobiana. INPI **BR1020180766716**. Depósito: 20 de dezembro de 2018.

FERREIRA, T. P. M.; NEPOMUCENO, N. C.; MEDEIROS, E. L. G.; MEDEIROS, E. S.; SAMPAIO, F. C.; OLIVEIRA, J. E.; OLIVEIRA, M. P.; GALVÃO, L. S.; BULHÕES, E. O.; SANTOS, A. S. F. Antimicrobial coatings based on poly(dimethyl siloxane) and silver nanoparticles by solution blow spraying. **Progress in Organic Coatings**, v. 133, p. 19–26, 1 ago. 2019.

FIGUEIREDO, L. R. F. PROPRIEDADES ADESIVAS DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS DERIVADOS DO GLICEROL COM ADIÇÃO DE NANOWHISKERS DE CELULOSE. Natal – RN: **Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, 2017.

FIZER, M. M.; MARIYCHUK, R. T.; FIZER, O. I. Gold nanoparticles green synthesis with clove oil: spectroscopic and theoretical study. **Applied Nanoscience (Switzerland)**, v. 12, n. 3, p. 611–620, 1 mar. 2022.

FLÓREZ, M.; GUERRA-RODRÍGUEZ, E.; CAZÓN, P.; VÁZQUEZ, M. Chitosan for food packaging: Recent advances in active and intelligent films. **Food Hydrocolloids**. Elsevier B.V., 1 mar. 2022.

GAIKWAD, K. K.; SINGH, S.; AJJI, A. Moisture absorbers for food packaging applications. **Environmental Chemistry Letters**. Springer, 15 jun. 2019.

GAIKWAD, S.; INGLE, A.; GADE, A.; RAI, M.; FALANGA, A.; INCORONATO, N.; RUSSO, L.; GALDIERO, S.; GALDIERO, M. Antiviral activity of mycosynthesized silver nanoparticles against herpes simplex virus and human parainfluenza virus type 3. **International Journal of Nanomedicine**, v. 8, p. 4303–4314, 6 nov. 2013.

GALLAGHER, M. J. S.; MONTEIRO, M.; & KOPPER, G. Embalagens para bebidas. In: Filho, W. G.V. **Indústria de Bebidas: Inovação, Gestão e Produção**. São Paulo, Brasil. 2011.

GATTO, M.; OCHI, D.; YOSHIDA, C. M. P.; SILVA, C. F. DA. Study of chitosan with different degrees of acetylation as cardboard paper coating. **Carbohydrate Polymers**, v. 210, p. 56–63, 15 abr. 2019.

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

GEUEKE, B.; GROH, K.; MUNCKE, J. Food packaging in the circular economy: Overview of chemical safety aspects for commonly used materials. **Journal of Cleaner Production**. Elsevier Ltd, 20 ago. 2018.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 229–235, jan. 2011.

GIGLIO, E. DE; CAFAGNA, D.; COMETA, S.; ALLEGRETTO, A.; PEDICO, A.; GIANNOSSA, L. C.; SABBATINI, L.; MATTIOLI-BELMONTE, M.; IATTA, R. An innovative, easily fabricated, silver nanoparticle-based titanium implant coating: Development and analytical characterization. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, n. 2–3, p. 805–816, 1 jan. 2013.

GITE, V. V.; MAHULIKAR, P. P.; HUNDIWALE, D. G. Preparation and properties of polyurethane coatings based on acrylic polyols and trimer of isophorone diisocyanate. **Progress in Organic Coatings**, v. 68, n. 4, p. 307–312, ago. 2010.

GOIS, G.S., NEPOMUCENO, N.C., ALMEIDA, Y.M.B., MEDEIROS, E.S., OLIVEIRA, J.E., SANTOS, A.S.F. - *Avaliação do comportamento térmico nanowhiskers de celulose impregnado com surfactantes*. Em: **XIV Latin America Symposium on Polymers** - SLAP, Recife. 2014a.

GOIS, G. S., NEPOMUCENO, N.C., SANTOS, A.S.F., MEDEIROS, E.S., OLIVEIRA, J.E., ALMEIDA Y.M.B. *Characterization of cellulose nanowhiskers (cnw) modified with two types of*

surfactants by atomic force microscopy (afm). Em: **XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat)**, João Pessoa, 2014b.

GÓIS, G. S.; NEPOMUCENO, N. C.; FRANÇA, C. H. A.; ALMEIDA, Y. M. B.; HERNANDÉZ, E. P.; OLIVEIRA, J. E.; OLIVEIRA, M. P.; MEDEIROS, E. S.; SANTOS, A. S. F. Influence of morphology and dispersion stability of CNC modified with ethylene oxide derivatives on mechanical properties of PLA-based nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 40, p. E399–E408, 1 jan. 2019.

GONZALEZ, J. S.; LUDUEÑA, L. N.; PONCE, A.; ALVAREZ, V. A. Poly(vinyl alcohol)/cellulose nanowhiskers nanocomposite hydrogels for potential wound dressings. **Materials Science and Engineering C**, v. 34, n. 1, p. 54–61, 2014.

GOUR, A.; JAIN, N. K. Advances in green synthesis of nanoparticles. **Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology**. Taylor and Francis Ltd., 4 dez. 2019.

GREULICH, C.; DIENDORF, J.; SIMON, T.; EGgeler, G.; EPPLER, M.; KÖLLER, M. Uptake and intracellular distribution of silver nanoparticles in human mesenchymal stem cells. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 1, p. 347–354, 2011.

GRISHKEWICH, N.; MOHAMMED, N.; TANG, J.; TAM, K. C. Recent advances in the application of cellulose nanocrystals. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**. Elsevier Ltd, 1 maio 2017.

GRUMEZESCU, A.; FICAI, A. **Nanostructures for Cancer Therapy**. London: Elsevier, 2017.

GUO, L.; YUAN, W.; LU, Z.; LI, C. M. Polymer/nanosilver composite coatings for antibacterial applications. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 439, p. 69–83, 20 dez. 2013.

GUIMARÃES, Silveira, B. et al. **Síntese de nanoprta via química verde e caracterização por potencial zeta**. Journal of Biology & Pharmacy and Agricultural Management, v. 10, n. 1, 2014.

GUZMÁN, M. G.; DILLE, J.; GODET, S. Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity. **International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering**, 2009.

HAJIPOUR, M. J.; FROMM, K. M.; AKBAR ASHKARRAN, A.; JIMENEZ DE ABERASTURI, D.; LARRAMENDI, I. R. DE; ROJO, T.; SERPOOSHAN, V.; PARAK, W. J.; MAHMOUDI, M. **Antibacterial properties of nanoparticles** Trends in Biotechnology, out. 2012.

HAMMER, K. A.; CARSON, C. F.; RILEY, T. V. Antimicrobial activity of essential oils and other plant extracts. **Journal of Applied Microbiology**. 86, 985-990, 1999.

HAN, J. W.; RUIZ-GARCIA, L.; QIAN, J. P.; YANG, X. T. Food Packaging: A Comprehensive Review and Future Trends. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**. Blackwell Publishing Inc., 1 jul. 2018.

HANNON, J. C.; KERRY, J.; CRUZ-ROMERO, M.; MORRIS, M.; CUMMINS, E. Advances and challenges for the use of engineered nanoparticles in food contact materials. **Trends in Food Science and Technology**. Elsevier Ltd, 2015.

HANNON, J. C.; KERRY, J. P.; CRUZ-ROMERO, M.; AZLIN-HASIM, S.; MORRIS, M.; CUMMINS, E. Migration assessment of silver from nanosilver spray coated low density polyethylene or polyester films into milk. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 15, p. 144–150, 1 mar. 2018.

HAZER, D. B.; SAKAR, M.; DERE, Y.; ALTINKANAT, G.; IBRAHIM ZIYAL, M.; HAZER, B. Antimicrobial effect of polymer-based silver nanoparticle coated pedicle screws: Experimental research on biofilm inhibition in Rabbits. **Spine**, v. 41, n. 6, p. E323–E329, 4 mar. 2016.

HE, H.; SHEN, X.; NIE, Z. Engineering interactions between nanoparticles using polymers. **Progress in Polymer Science**. Elsevier Ltd, 1 ago. 2023.

HEIRLINGS, L.; SIRÓ, I.; DEVLIEGHERE, F.; BAVEL, E. VAN; COOL, P.; MEULENAER, B. DE; VANSANT, E. F.; DEBEVERE, J. Influence of polymer matrix and adsorption onto silica materials on the migration of α -tocopherol into 95% ethanol from active packaging. **Food Additives and Contaminants**, v. 21, n. 11, p. 1125–1136, nov. 2004.

HIGAZY, A.; HASHEM, M.; ELSHAFEI, A.; SHAKER, N.; HADY, M. A. Development of antimicrobial jute packaging using chitosan and chitosan-metal complex. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 867–874, 17 mar. 2010.

HOLDEN G.; Legge, N. R.; Quirk R. E. e Schroeder H. E. Thermoplastic Elastomers. Ed. Hanser Publishers, 2 Ed., Cincinnati. 1996.

HOLT, R. D.; FRYXELL, J. M. Theoretical reflections on the evolution of migration. *Em*: **Animal migration: a synthesis**. v. 8p. 2531–2538. 2011.

HONARVAR, Z.; HADIAN, Z.; MASHAYEKH, M. Nanocomposites in food packaging applications and their risk assessment for health. **Electronic physician**, v. 8, n. 6, p. 2531–2538, 25 jun. 2016.

HOSEINNEJAD, M.; JAFARI, S. M.; KATOZIAN, I. Inorganic and metal nanoparticles and their antimicrobial activity in food packaging applications. **Critical Reviews in Microbiology** T. aylor and Francis Ltd, 4 mar. 2018.

HUANG, G.; YAN, Y.; XU, D.; WU, J.; XU, C.; FU, L.; LIN, B. Curcumin-loaded nanoMOFs@CMFP: A biological preserving paste with antibacterial properties and long-acting, controllable release. **Food Chemistry**, v. 337, 1 fev. 2021.

HUSSAIN, M.; RAJA, N. I.; IQBAL, M.; ASLAM, S. Applications of Plant Flavonoids in the Green Synthesis of Colloidal Silver Nanoparticles and Impacts on Human Health. **Iranian Journal of Science and Technology, Transaction A: Science**. Springer International Publishing, 1 jun. 2019.

ISWARYA, S.; BHARATHI, M.; HARIRAM, N.; THEIVASANTHI, T.; GOPINATH, S. C. B. Solid polymer electrolyte and antimicrobial performance of Polyvinyl alcohol/Silver nanoparticles composite film. **Results in Chemistry**, v. 7, 1 jan. 2024.

JAHAN, Z.; NIAZI, M. B. K.; GREGERSEN, Ø. W. Mechanical, thermal and swelling properties of cellulose nanocrystals/PVA nanocomposites membranes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 57, p. 113–124, 25 jan. 2018.

JASMANI, L.; ADNAN, S. Preparation and characterization of nanocrystalline cellulose from Acacia mangium and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**, v. 161, p. 166–171, 1 abr. 2017.

JONG, A. R. DE; BOUMANS, H.; SLAGHEK, T.; VEEN, J. VAN; RIJK, R.; ZANDVOORT, M. VAN. Active and intelligent packaging for food: Is it the future? **Food Additives and Contaminants**, out. 2005.

KANATT, S. R.; CHANDER, R.; SHARMA, A. Chitosan glucose complex - A novel food preservative. **Food Chemistry**, v. 106, n. 2, p. 521–528, 15 jan. 2008.

KAPOOR, S.; LAWLESS, - D; KENNEPOHL, - P; MEISEL, 23456^ D; SERPONE, N. Reduction and Aggregation of Silver Ions in Aqueous Gelatin Solutions. **Langmuir**, v. 10, p. 3018–3022, 1994.

KARGARZADEH, H.; IOELOVICH, M.; AHMAD, I.; THOMAS, S.; DUFRESNE, A. Methods for Extraction of Nanocellulose from Various Sources. *Em*: **Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites**. Wiley, 2017. p. 1–49.

KAZEMI, S.; HOSSEINGHOLIAN, A.; GOHARI, S. D.; FEIRAH, F.; MOAMMERI, F.; MESBAHIAN, G.; MOGHADDAM, Z. S.; REN, Q. Recent advances in green synthesized

nanoparticles: from production to application. **Materials Today Sustainability**. Elsevier Ltd, 1 dez. 2023.

KECHICHIAN, V.; DITCHFIELD, C.; VEIGA-SANTOS, P.; TADINI, C. C. Natural antimicrobial ingredients incorporated in biodegradable films based on cassava starch. **LWT**, v. 43, n. 7, p. 1088–1094, 2010.

KEDZIOR, S. A.; KIRIAKOU, M.; NIINIVAARA, E.; DUBÉ, M. A.; FRASCHINI, C.; BERRY, R. M.; CRANSTON, E. D. Incorporating Cellulose Nanocrystals into the Core of Polymer Latex Particles via Polymer Grafting. **ACS Macro Letters**, v. 7, n. 8, p. 990–996, 21 ago. 2018.

KEDZIOR, S. A.; MARWAY, H. S.; CRANSTON, E. D. Tailoring Cellulose Nanocrystal and Surfactant Behavior in Miniemulsion Polymerization. **Macromolecules**, v. 50, n. 7, p. 2645–2655, 11 abr. 2017.

KELKAWI, A. H. A.; KAJANI, A. A.; BORDBAR, A. K. Green synthesis of silver nanoparticles using *Mentha pulegium* and investigation of their antibacterial, antifungal and anticancer activity. **IET Nanobiotechnology**, v. 11, n. 4, p. 370–376, 1 jun. 2017.

KHAMENEH, B.; IRANSHAHY, M.; SOHEILI, V.; FAZLY BAZZAZ, B. S. Review on plant antimicrobials: A mechanistic viewpoint. **Antimicrobial Resistance and Infection Control**. BioMed Central Ltd., 16 jul. 2019.

KHAN, M.; SHAIK, M. R.; ADIL, S. F.; KHAN, S. T.; AL-WARTHAN, A.; SIDDIQUI, M. R. H.; TAHIR, M. N.; TREMEL, W. Plant extracts as green reductants for the synthesis of silver nanoparticles: lessons from chemical synthesis. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 35, p. 11988–12010, 2018.

KLABUNDE, K. J.; RICHARDS, R. M. **Nanoscale materials in chemistry**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 30 maio 2005.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, 6 jun. 2011.

KLINGENSMITH, W.; JENKINS, F.; KLAMP, W.; FATH, M.; BARANWAL, K.; OHM, R.; RUSSELL, R.; RODGERS, B. Rubber Compounding. *Em: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley, 2000.

KODURU, J. R.; KAILASA, S. K.; BHAMORE, J. R.; KIM, K. H.; DUTTA, T.; VELLINGIRI, K. Phytochemical-assisted synthetic approaches for silver nanoparticles antimicrobial applications: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**. Elsevier B.V., 1 jun. 2018.

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

KUMAR, I.; MONDAL, M.; SAKTHIVEL, N. Green synthesis of phytogenic nanoparticles. *Em: Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*. Elsevier, 2019. p. 37–73.

KUMAR, L.; RAMAKANTH, D.; AKHILA, K.; GAIKWAD, K. K. **Edible films and coatings for food packaging applications: a review. Environmental Chemistry Letters**. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 1 fev. 2022.

KÜSTER-BOLUDA, I.; VILA, N. Can Health Perceptions, Credibility, and Physical Appearance of Low-Fat Foods Stimulate Buying Intentions? **Foods**, v. 9, n. 7, 1 jul. 2020.

LAGARON, J. M.; LOPEZ, R. A.; OCIO, M. J. **Antimicrobial Polymers**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

LAKHAN, M. N.; CHEN, R.; SHAR, A. H.; CHAND, K.; SHAH, A. H.; AHMED, M.; ALI, I.; AHMED, R.; LIU, J.; TAKAHASHI, K.; WANG, J. 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.

LARA, H. H.; AYALA-NUÑEZ, N. V.; IXTEPAN-TURRENT, L.; RODRIGUEZ-PADILLA, C. **Mode of antiviral action of silver nanoparticles against HIV-1**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.jnanobiotechnology.com/content/8/1/1>>.

LATTHE, S. S.; IMAI, H.; GANESAN, V.; RAO, A. V. Superhydrophobic silica films by sol–gel co-precursor method. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 1, p. 217–222, out. 2009.

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.

LEE, C. H.; AN, D. S.; LEE, S. C.; PARK, H. J.; LEE, D. S. A coating for use as an antimicrobial and antioxidative packaging material incorporating nisin and α -tocopherol. **Journal of Food Engineering**, v. 62, n. 4, p. 323–329, maio 2004.

LEE, S. Y.; LAI, Y. L.; HSU, T. S. Influence of polymerization conditions on monomer elution and microhardness of autopolymerized polymethyl methacrylate resin. **European journal of oral sciences**, v. 110, n. 2, p. 179–183, 2002.

LEGAN, J. D.; VOYSEY, P. A. Yeast spoilage of bakery products and ingredients. **Journal of Applied Bacteriology**, 1991.

LI, S.; SUN, J.; YAN, J.; ZHANG, S.; SHI, C.; MCCLEMENTS, D. J.; LIU, X.; LIU, F. Development of antibacterial nanoemulsions incorporating thyme oil: Layer-by-layer self-assembly of whey protein isolate and chitosan hydrochloride. **Food Chemistry**, v. 339, 1 mar. 2021.

LIM, D.; ROH, J.; EOM, H.; CHOI, JEONG-YUN; HYUN, J.; CHOI, JINHEE. Oxidative stress-related PMK-1 P38 MAPK activation as a mechanism for toxicity of silver nanoparticles to reproduction in the nematode *Caenorhabditis elegans*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 31, n. 3, p. 585–592, 25 mar. 2012.

LIMA, M. C. J. DE S.; BITENCOURT, M. A. O.; FURTADO, A. A.; TORRES-RÊGO, M.; SIQUEIRA, E. M. DA S.; OLIVEIRA, R. M.; OLIVEIRA ROCHA, H. A.; FERREIRA ROCHA, K. B.; SILVA-JÚNIOR, A. A. DA; ZUCOLOTO, S. M.; FERNANDES-PEDROSA, M. DE F. *Aspidosperma pyrifolium* has anti-inflammatory properties: An experimental study in mice with peritonitis induced by tityus serrulatus venom or carrageenan. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, n. 11, 11 nov. 2017.

LIMA, T. A. DE. Aplicação de nanopartículas de prata e titânio na melhoria das propriedades de filmes de alginato de sódio para uso em curativos. Ilha Solteira - SP: **Universidade Estadual Paulista**, 2018.

LIMOUSIN, E.; BALLARD, N.; ASUA, J. M. Synthesis of cellulose nanocrystal armored latex particles for mechanically strong nanocomposite films. **Polymer Chemistry**, v. 10, n. 14, p. 1823–1831, 2019.

LING, S.; CHEN, W.; FAN, Y.; ZHENG, K.; JIN, K.; YU, H.; BUEHLER, M. J.; KAPLAN, D. L. Biopolymer nanofibrils: Structure, modeling, preparation, and applications. **Progress in Polymer Science**. Elsevier Ltd, 1 out. 2018.

LIRA, A. K. A. DE. Aplicação de revestimento comestível à base de fécula de araruta e extrato de própolis verde em queijo de coalho. Garanhuns, PE: **Universidade Federal Rural de Pernambuco**, 2019.

LIU, G.; SONG, Y.; WANG, J.; ZHUANG, H.; MA, L.; LI, C.; LIU, Y.; ZHANG, J. Effects of nanoclay type on the physical and antimicrobial properties of PVOH-based nanocomposite films. **LWT**, v. 57, n. 2, p. 562–568, 2014.

LIU, W.; WU, Y.; WANG, C.; LI, H. C.; WANG, T.; LIAO, C. Y.; CUI, L.; ZHOU, Q. F.; YAN, B.; JIANG, G. B. Impact of silver nanoparticles on human cells: Effect of particle size. **Nanotoxicology**, v. 4, n. 3, p. 319–330, set. 2010.

LOGESWARI, P.; SILAMBARASAN, S.; ABRAHAM, J. Synthesis of silver nanoparticles using plants extract and analysis of their antimicrobial property. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 19, n. 3, p. 311–317, 1 maio 2015.

LOOSDRECHT, M. C. M. VAN; NORDE, W.; LYKLEMA, J.; ZEHNDER, A. J. B. **Hydrophobic and electrostatic parameters in bacterial adhesion Dedicated to Werner Stumm for his 65 th birthday** **Aquatic Sciences**.

LYON, T. D. B.; PATRIARCA, M.; HOWATSON, A. G.; FLEMING, P. J.; BLAIR, P. S.; FELL, G. S. Age dependence of potentially toxic elements (Sb, Cd, Pb, Ag) in human liver tissue from paediatric subjects. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 4, n. 6, p. 1034–1039, 26 nov. 2002.

MA, Y.; LIU, J.; YIN, H.; XU, X.; XIE, Y.; CHEN, D.; WANG, Z.; HUI, D.; ZHOU, Z. Remarkably Improvement in Antibacterial Activity of Carbon Nanotubes by Hybridizing with Silver Nanodots. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 18, n. 8, p. 5704–5710, 1 ago. 2018.

MACIEL, M. V. DE O. B.; ALMEIDA, A. DA R.; MACHADO, M. H.; MELO, A. P. Z. DE; ROSA, C. G. DA; FREITAS, D. Z. DE; NORONHA, C. M.; TEIXEIRA, G. L.; ARMAS, R. D. DE; BARRETO, P. L. M. *Syzygium aromaticum* L. (Clove) Essential Oil as a Reducing Agent for the Green Synthesis of Silver Nanoparticles. **Open Journal of Applied Sciences**, v. 09, n. 02, p. 45–54, 2019.

MAJID, I.; AHMAD NAYIK, G.; MOHAMMAD DAR, S.; NANDA, V. Novel food packaging technologies: Innovations and future prospective. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**. King Saud University, 1 out. 2018.

MAIA-SILVA, C. *et al.* - Guia de plantas visitadas por abelhas na Caatinga. - **Fundação Brasil Cidadão**, Fortaleza, 2012.

MANOU, L.; SPYRTOU, A.; HATZIKRANIOU, E.; KARIOTOGLOU, P. What does “Nanoscience –Nanotechnology” mean to primary school teachers? **International Journal of Science and Mathematics Education**, v. 20, n. 6, p. 1269–1290, 1 ago. 2022.

MARCHIORE, N. G.; MANSO, I. J.; KAUFMANN, K. C.; LEMES, G. F.; PIZOLLI, A. P. DE O.; DROVAL, A. A.; BRACHT, L.; GONÇALVES, O. H.; LEIMANN, F. V. Migration evaluation of silver nanoparticles from antimicrobial edible coating to sausages. **LWT**, v. 76, p. 203–208, 1 mar. 2017.

MACIEL, M. V. de O. B. *et al.* 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.

MARCOS, B.; AYMERICH, T.; GARRIGA, M.; ARNAU, J. Active packaging containing nisin and high pressure processing as post-processing listericidal treatments for convenience fermented sausages. **Food Control**, v. 30, n. 1, p. 325–330, mar. 2013.

MARIANO, M.; KISSI, N. EL; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. **John Wiley and Sons Inc.**, 15 jun. 2014.

MARQUIS, D. M.; GUILLAUME, E.; CHIVAS-JOLY, C. Properties of Nanofillers in Polymer. *Em: Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*. London, UK: IntechOpen, 2011. p. 261–284.

MATONIS, V. A. Contemporary Thermoplastic Materials. *Em: Polymer Handbook*. 1975.

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.

MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C.; ITO, E. N.; GREGORSKI, K. S.; ROBERTSON, G. H.; OFFEMAN, R. D.; WOOD, D. F.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Electrospun Nanofibers of Poly(vinyl alcohol) Reinforced with Cellulose Nanofibrils. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 2, n. 3, p. 231–242, 1 set. 2008.

MEDEIROS, E. S.; OFFEMAN, R. D.; KLAMCZYNSKI, A. P.; GLENN, G. M.; MATTOSO, L. H. C.; ORTS, W. J. Synthesis, Characterization and Nanocomposite Formation of Poly(glycerol succinate-co-maleate) with Nanocrystalline Cellulose. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 22, n. 2, p. 219–226, 2014.

MELO, G. B. DE. SÍNTESE VERDE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA USANDO EXTRATO AQUOSO DE ERVA MATE (*Ilex paraguariensis*). Campo Mourão - PR: **Universidade Tecnológica Federal Do Paraná**, 2015.

MERCEA, P. V.; LOSHER, C.; HERBURGER, M.; PIRINGER, O. G.; TOÇA, V.; CASSART, M.; DAWKINS, G.; FAUST, B. Repeated migration of additives from a polymeric article in food simulants. **Polymer Testing**, v. 85, 1 maio 2020.

METAK, A. M.; NABHANI, F.; CONNOLLY, S. N. Migração de nanopartículas engenheiradas de embalagens para produtos alimentícios. **LWT-Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 64, n. 2, pág. 781-787, 2015.

MIRMEHDI, S.; HEIN, P. R. G.; LUCA SARANTÓPOULOS, C. I. G. DE; DIAS, M. V.; TONOLI, G. H. D. Cellulose nanofibrils/nanoclay hybrid composite as a paper coating: Effects of spray time, nanoclay content and corona discharge on barrier and mechanical properties of the coated papers. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 15, p. 87–94, 1 mar. 2018.

MOHAMMADI, G.; VALIZADEH, H.; BARZEGAR-JALALI, M.; LOTFIPOUR, F.; ADIBKIA, K.; MILANI, M.; AZHDARZADEH, M.; KIAFAR, F.; NOKHODCHI, A. Development of azithromycin-PLGA nanoparticles: Physicochemical characterization and antibacterial effect against *Salmonella typhi*. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 80, n. 1, p. 34–39, out. 2010.

MOHAMMADLOU, M.; MAGHSOUDI, H.; JAFARIZADEH-MALMIRI. A review on green silver nanoparticles based on plants: Synthesis, potential applications and eco-friendly approach. **International Food Research Journal**. . v. 23, n. 2, p. 446-463. 2016.

MORAIS, D. C. M.; ABREU, D. J. M. DE; MENDES, D. DE C. S.; ALENCAR, U. R. DE; AMORIM, K. A.; DAMIANI, C. Análise de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante de casca e polpa de maçã e suas respectivas farinhas. **DESAFIOS - Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**, v. 6, n. Especial, p. 5–9, 16 jun. 2019.

MORONES, J. R.; ELECHIGUERRA, J. L.; CAMACHO, A.; HOLT, K.; KOURI, J. B.; RAMÍREZ, J. T.; YACAMAN, M. J. The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 16, n. 10, p. 2346–2353, 1 out. 2005.

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.

MOSER, C. S.; Uberti, A.; Borsoi, F. T.; LugaresI, A.; Bagatini, M. D.; Giacobbo, C. L. Caracterização de compostos bioativos e atividade antioxidante de amora-preta produzida no oeste de Santa Catarina. **Anais do 10º Salão Internacional de ensino, pesquisa e extensão SIEPE**, Universidade Federal do Pampa - Santana do Livramento. 2018.

MOUSAVI KHANEGHAH, A.; HASHEMI, S. M. B.; LIMBO, S. Antimicrobial agents and packaging systems in antimicrobial active food packaging: An overview of approaches and interactions. **Food and Bioproducts Processing**, Institution of Chemical Engineers, 1 set. 2018.

MURATA, L. T. F.; NUNES, M. C. D.; ALCÂNTARA, M. R. DA S.; PACUET, N. S. Embalagens e equipamentos em contato com alimentos - capítulo XIV. Em: **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. Brasília: [s.n.]. p. 533–566.

MURUGAN, K.; SENTHILKUMAR, B.; SENBAGAM, D.; AL-SOHAIBANI, S. Biosynthesis of silver nanoparticles using *Acacia leucophloea* extract and their antibacterial activity. **International Journal of Nanomedicine**, v. 9, n. 1, p. 2431–2438, 15 mar. 2014.

NEL, A. E.; MÄDLER, L.; VELEGOL, D.; XIA, T.; HOEK, E. M. V.; SOMASUNDARAN, P.; KLAESSIG, F.; CASTRANOVA, V.; THOMPSON, M. Understanding biophysicochemical interactions at the nano-bio interface. **Nature Materials**, jul. 2009.

NEPOMUCENO, N.C., Gois, G.S., Franca, C.H.A., Almeida, Y.M.B., Medeiros, E. S., Oliveira, J.E., Santos, A.S.F. Avaliação do efeito da adição de surfactantes nas propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósitos de PLA/NWC. Em: **13 Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol)**, Natal, 2015.

NEPOMUCENO, N. C.; SANTOS, A. S. F.; OLIVEIRA, J. E.; GLENN, G. M.; MEDEIROS, E. S. Extraction and characterization of cellulose nanowhiskers from Mandacaru (*Cereus jamacaru* DC.) spines. **Cellulose**, v. 24, n. 1, p. 119–129, 2 jan. 2017.

NEUMANN SCHOELER, M. Síntese de nanowiskers de fibra de mandioca: formação de nanocompósitos com álcool polivinílico. Medianeira – PR: **Universidade Tecnológica do Paraná**, 2016.

NG, H. M.; SIN, L. T.; TEE, T. T.; BEE, S. T.; HUI, D.; LOW, C. Y.; RAHMAT, A. R. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. **Composites Part B: Engineering**, v. 75, p. 176–200, 15 jun. 2015.

NICOLINI, L. F. **Síntese de copolímeros tribloco via polimerização anionica**. 1992

NIMRODH, A. A.; UMAPATHY, S.; SOPHIA, J.; MATHAVAN, T.; MANGALARAJ, D. On the optical and thermal properties of in situ/ex situ reduced Ag NP's/PVA composites and its role as a simple SPR-based protein sensor. **Applied Nanoscience (Switzerland)**, v. 1, n. 2, p. 87–96, 1 jul. 2011.

NORRRAHIM, M. N. F.; NURAZZI, N. M.; JENOL, M. A.; FARID, M. A. A.; JANUDIN, N.; UJANG, F. A.; YASIM-ANUAR, T. A. T.; SYED NAJMUDDIN, S. U. F.; ILYAS, R. A. Emerging

development of nanocellulose as an antimicrobial material: An overview. **Materials Advances**. Royal Society of Chemistry, 7 jun. 2021.

NTIM, S. A.; THOMAS, T. A.; BEGLEY, T. H.; NOONAN, G. O. Characterisation and potential migration of silver nanoparticles from commercially available polymeric food contact materials. **Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment**, v. 32, n. 6, p. 1003–1011, 3 jun. 2015.

OLIVEIRA, L. M. Revisão: Os principais agentes antimicrobianos utilizados em embalagens plásticas-Brazilian **J. Food Thechology**, v.7.n 2 p.161-165, 2004.

OLIVEIRA, F. A. Toxicologia experimental de alimentos. **Sulina**, 2010.

OLIVEIRA, M. J. C. DE; BONAN, R. F.; CAMPOS, S. G.; NEVES, G. DE A.; MENEZES, R. R. Calcium phosphate submicrometric fibers produced by solution blow spinning. **Materials Research**, v. 22, n. 3, 2019.

ONITSUKA, S.; HAMADA, T.; OKAMURA, H. Preparation of antimicrobial gold and silver nanoparticles from tea leaf extracts. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 173, p. 242–248, 1 jan. 2019.

OUZAS, A.; NIINIVAARA, E.; CRANSTON, E. D.; DUBÉ, M. A. In Situ Semibatch Emulsion Polymerization of 2-Ethyl Hexyl Acrylate/n-Butyl Acrylate/Methyl Methacrylate/Cellulose Nanocrystal Nanocomposites for Adhesive Applications. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 12, n. 3, 1 jun. 2018.

OZTURK, I.; CALISKAN, O.; TORNUK, F.; OZCAN, N.; YALCIN, H.; BASLAR, M.; SAGDIC, O. Antioxidant, antimicrobial, mineral, volatile, physicochemical and microbiological characteristics of traditional home-made Turkish vinegars. **LWT**, v. 63, n. 1, p. 144–151, 1 set. 2015.

PANÁČEK, A.; KVÍTEK, L.; PRUCEK, R.; KOLÁŘ, M.; VEČEŘOVÁ, R.; PIZÚROVÁ, N.; SHARMA, V. K.; NEVĚČNÁ, T.; ZBOŘIL, R. Silver colloid nanoparticles: Synthesis, characterization, and their antibacterial activity. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 33, p. 16248–16253, 24 ago. 2006.

PANAITESCU, D. M.; FRONE, A. N.; GHIUREA, M.; SPATARU, C. I.; RADOVICI, C.; IORGA, M. D. - Properties of polymer composites with cellulose nanofibrils. **Advances in Composites Materials – Ecodesign and Analysis**, 2011.

PARK, H.; PARK, S. Y.; YOON, S.; KIM, T.-Y.; YOUN, H. J. Impregnation of paper with cellulose nanofibrils and polyvinyl alcohol to enhance durability. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 35, n. 1, p. 106–114, 26 mar. 2020.

PARK, H.-M.; CHO, W.-J.; HA, C.-S. Environmentally friendly polymer hybrids Part I Mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. **Journal of Materials Science**. 38 909–915, 2003.

PAL, S., TAK, Y. K., and Song, J. M. (2007). Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Appl. Environ. Microbiol.* 27, 1712–1720. doi: 10.1128/AEM.02218-06.

PAUL, J A J; SELVI, B K; PALANISAMY, A. - Synthesis of silver nanoparticles from the leaf extract of selected plants. **Nano Science and Nano Technology: An Indian Journal**, v. 8, n. 1, p. 1–7, 2013.
PEDRAZZOLI, D.; - Understanding the Effect of Nanofillers on the Properties of Polypropylene and Glass Fiber/Polypropylene Multiscale Composites. **University of Trento**, Trento, Italy, October 2014.

PELGRIFT, R. Y.; FRIEDMAN, A. J. Nanotechnology as a therapeutic tool to combat microbial resistance. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 2013.

PEREDA, M., MARCOVICH, N. E., & ANSORENA, M. R. Nanotechnology in food packaging applications: Barrier materials, antimicrobial agents, sensors, and safety assessment. In **Handbook of ecomaterials**, 1–22, 2017

PEREIRA, A. A. et al. - Optimization of Production of Silver Nanoparticles Produced By New Synthesis and Evaluation of Its Sanitizing Action. p. 506–515, 2013.

PEREIRA, D. C. DE S.; TEIXEIRA, N. S.; ZIN, I. M.; GONÇALVES, R. A. DOS S.; MELO, N. R. DE. ACTIVE AND INTELLIGENT PACKAGING: SECURITY, LEGAL ASPECTS AND GLOBAL MARKET. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 8, p. 61766–61794, 2020.

PIELLA, J.; BASTÚS, N. G.; PUNTES, V. Size-dependent protein-nanoparticle interactions in citrate-stabilized gold nanoparticles: The emergence of the protein corona. **Bioconjugate Chemistry**, v. 28, n. 1, p. 88–97, 18 jan. 2017.

PIGGOT, T. J.; HOLDBROOK, D. A.; KHALID, S. Electroporation of the *E. coli* and *S. aureus* membranes: Molecular dynamics simulations of complex bacterial membranes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 45, p. 13381–13388, 17 nov. 2011.

PINTO, C. A. Avaliação do efeito antimicrobiano sobre *Enterococcus faecalis* e sua aderência promovido pelo cimento MTA com ou sem nanopartículas de prata. **Universidade de Taubaté**, Taubaté – SP, 2013.

PITARO, S. P. ; FIORANI, L. V. ;; JORGE, N. Potencial antioxidante dos extratos de manjeriço (*Ocimum basilicum Lamiaceae*) e orégano (*Origanum vulgare Lamiaceae*) em óleo de soja. **Rev. Bras. Pl. Med.**, Botucatu, v.14, n.4, p.686-691, 2012.

POPESCU, M. C. Structure and sorption properties of CNC reinforced PVA films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 783–790, 1 ago. 2017.

PRABHU, S.; POULOSE, E. K. Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. **International Nano Letters**, v. 2, n. 1, dez. 2012.

PRYSHCHEPA, O.; POMASTOWSKI, P.; BUSZEWSKI, B. Silver nanoparticles: Synthesis, investigation techniques, and properties. **Advances in Colloid and Interface Science** Elsevier B.V., 1 out. 2020.

PULIT, J.; BANACH, M.; KOWALSKI, Z.; -PODEJMOWANIE TRUDNYCH DECYZJI, N. Nanosilver-Making Difficult Decisions. **Ecological Chemistry And Engineering**, 18, No. 2, 2011

QUERIDO, M. M.; AGUIAR, L.; NEVES, P.; PEREIRA, C. C.; TEIXEIRA, J. P. Self-disinfecting surfaces and infection control. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces** Elsevier B.V., 1 jun. 2019.

RABEMANOLONTSOA, H.; SAKA, S. Various pretreatments of lignocellulosics. **Bioresource Technology**. Elsevier Ltd, 1 jan. 2016.

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.

RAND, B. P.; PEUMANS, P.; FORREST, S. R. Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 12, p. 7519–7526, 15 dez. 2004.

RAZA, M. A.; KANWAL, Z.; RAUF, A.; SABRI, A. N.; RIAZ, S.; NASEEM, S. Size- and shape-dependent antibacterial studies of silver nanoparticles synthesized by wet chemical routes. **Nanomaterials**, v. 6, n. 4, 15 abr. 2016.

RAI, M. K., DESHMUKH, S. D., INGLE, A. P., AND GADE, A. K. (2012). Silver nanoparticles: the powerful nanoweapon against multidrug-resistant bacteria. *J. Appl. Microbiol.* 112, 841–852. doi: 10.1111/j.1365-2672.2012.05253.

REHAN, M.; AHMED-FARID, O. A.; IBRAHIM, S. R.; HASSAN, A. A.; ABDELRAZEK, A. M.; KHAFAGA, N. I. M.; KHATTAB, T. A. Green and Sustainable Encapsulation of Guava Leaf Extracts (*Psidium guajava* L.) into Alginate/Starch Microcapsules for Multifunctional Finish over Cotton Gauze. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, 2019.

RHIM, Jong-Whan et al. Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 54, n. 16, p. 5814-5822, 2006.

RHIM, J. W.; LEE, J. H.; HONG, S. I. Water resistance and mechanical properties of biopolymer (alginate and soy protein) coated paperboards. **LWT**, v. 39, n. 7, p. 806–813, 2006.

RHIM, J. W.; PARK, H. M.; HA, C. S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**. Elsevier Ltd, 2013.

RODRIGUES, L.D.A., Hurtado, C.R., Macedo, E.F., TADA, D.B., OLIVEIRA, M.P. Influência da concentração do amido de mandioca catiônico nas propriedades coloidais e citotoxicidade de poli (acrilato de butila-co-metacrilato de metila-g-amido). Em: **15 Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPOL)**, Bento Gonçalves- RS, 2019a.

RODRIGUES, L.D.A., OLIVEIRA, M.P. Propriedades térmicas e mecânicas do poli(acrilato de nbutila-co-metacrilato de metila) obtido via polimerização em emulsão. Em: **15 Congresso Brasileiro de Polímeros - CBPOL**, Bento Gonçalves - RS, 2019b.

ROMÃO, E. M. G.; NAHRA, L. R.; OLIVEIRA, M. P.; GUERRINI, L. M. Influence of epoxy functional silane on the crosslinking process of eucalyptus wood panels using formaldehyde-free acrylate adhesives. **Journal of Adhesion**, v. 99, n. 16, p. 2261–2279, 2023.

RÖMLING, U.; GALPERIN, M. Y. Bacterial cellulose biosynthesis: Diversity of operons, subunits, products, and functions. **Trends in Microbiology**. Elsevier Ltd, , 1 set. 2015.

ROVERE, J.; CORREA, C. A.; GRASSI, V. G.; PIZZOL, M. F. D. Caracterização Morfológica do Poliestireno de Alto Impacto (HIPS). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 1, p. 12–19, 2008.

RYNTZ, R. A. adhesion to low surface free energy substrates. **Coating Progress in Organic Coatings**. 25 73-83, 1994.

SADEGHNEJAD, A.; AROUJALIAN, A.; RAISI, A.; FAZEL, S. Antibacterial nano silver coating on the surface of polyethylene films using corona discharge. **Surface and Coatings Technology**, v. 245, p. 1–8, 25 abr. 2014.

SAHU, N.; SONI, D.; CHANDRASHEKHAR, B.; SATPUTE, D. B.; SARAVANADEVI, S.; SARANGI, B. K.; PANDEY, R. A. Synthesis of silver nanoparticles using flavonoids: hesperidin, naringin and diosmin, and their antibacterial effects and cytotoxicity. **International Nano Letters**, v. 6, n. 3, p. 173–181, set. 2016.

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.

SANTANA, M. C.; LEANDRO, D.; GOMES, R.; PAULA DE SOUZA MARCONE, G. Avaliação da atividade antimicrobiana de nanopartículas de prata. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v.7, n. 1, 2015.

SANTOS, A.S.F., MEDEIROS, E.S., SILVA, Marcelo A.P., MATTOSO, L.H.C; Comparative Evaluation of Cellulose Whiskers Obtained from Cotton and MCC. Em: **12 th International Conference on Biopolymers**, Niagara Falls. Toronto, 2012a.

SANTOS, J.J.M., MELO, J.D.D., MEDEIROS, E.S., SANTOS, A.S.F., CARVALHO, L.H., COSTA, M.C.B., MATTOSO, L.H.C., PASKOCIMAS, C.A., Vitorino, M.B.C. Efeito do tempo de mistura do peróxido de dicumila nas propriedades mecânicas dos nanobiocompósitos de poli(ácido láctico)/nanowhiskers de algodão. Em: **VII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio e III Escola de Nanotecnologia**, São Carlos, 2013a.

SANTOS, J.J.M., MELO, J.D.D., MEDEIROS, E.S., SANTOS, A.S.F., CARVALHO, L.H., COSTA, M.C.B., MATTOSO, L.H.C., PASKOCIMAS, C.A., VITORINO, M.B.C. Estudo do efeito do tempo de mistura do peróxido de dicumila e dos nanowhiskers de celulose nas propriedades térmicas e mecânicas dos nanobiocompósitos de Poli(ácido láctico). Em: **12 Congresso Brasileiro de Polímeros**, Florianópolis, 2013b.

SANTOS, J. R. N. DOS; TELES, A. M.; FERREIRA, C. G.; MOUCHREK, A. N. Avaliação da atividade bactericida e antioxidante do óleo essencial e do extrato hidroalcoólico de orégano (Origanum vulgare). **Research, Society and Development**, v. 9, n. 10, p. e7829108410, 18 out. 2020.

SANTOS, S. P. D. DOS. Alcaloides indolicos de *Aspidosperma pyrifolium*: Estudo químico e dados espectroscópicos. Natal-RN: **Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, 2016.

SARFRAZ, M. H.; HAYAT, S.; SIDDIQUE, M. H.; ASLAM, B.; ASHRAF, A.; SAQALEIN, M.; KHURSHID, M.; SARFRAZ, M. F.; AFZAL, M.; MUZAMMIL, S. Chitosan based coatings and films: A perspective on antimicrobial, antioxidant, and intelligent food packaging. **Progress in Organic Coatings**. Elsevier B.V., 1 mar. 2024.

SARWAR, M. S.; NIAZI, M. B. K.; JAHAN, Z.; AHMAD, T.; HUSSAIN, A. Preparation and characterization of PVA/nanocellulose/Ag nanocomposite films for antimicrobial food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 184, p. 453–464, 15 mar. 2018.

SAU, T.K.; ANDREY, L. - Rogach. Complex-shaped Metal Nanoparticles: Bottom-Up Syntheses and Applications, First Edition. By **Wiley-VCH & Co.** Weinheim, Germany 2012.

SCHADLER, L. S.; BRINSON, L. C.; SAWYER, W. G. Polymer Nanocomposites: A Small Part of the Story. **Nanocomposite Materials**, 2007.

SCHNEIDER, G. et al. Use of Textiles Impregnated with Antimicrobials in Health Services: Integrative Review. **SciELO - Health Sciences**, São Paulo, p. 1-25, 10 ago. 2020.

SEIL, J. T.; WEBSTER, T. J. Antimicrobial applications of nanotechnology: Methods and literature. **International Journal of Nanomedicine**, 2012.

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, 22 mar. 2018.

SHANKAR, S.; RHIM, J. W. Amino acid mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial agar/silver nanoparticles composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 130, p. 353–363, 14 jun. 2015.

SHANKAR, S.; RHIM, J. Tocopherol-mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial PBAT/silver nanoparticles composite films. **LWT**, v. 72, p. 149–156, 1 out. 2016.

SHARMA, V. K.; YNGARD, R. A.; LIN, Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. **Advances in Colloid and Interface Science**, 30 jan. 2009.

SHEN Z., K. S., OH K., ABHARI A.R., LEE H.L. - Facile fabrication of hydrophobic cellulosic paper with good barrier properties via PVA/AKD dispersion coating. **Nord. Pulp Pap. Res. J.**, 2019.

SIEGRIST, M.; COUSIN, M. E.; KASTENHOLZ, H.; WIEK, A. Public acceptance of nanotechnology foods and food packaging: The influence of affect and trust. **Appetite**, v. 49, n. 2, p. 459–466, set. 2007.

SIEGRIST, M.; STAMPFLI, N.; KASTENHOLZ, H.; KELLER, C. Perceived risks and perceived benefits of different nanotechnology foods and nanotechnology food packaging. **Appetite**, v. 51, n. 2, p. 283–290, set. 2008.

SIEGRIST, M.; SÜTTERLIN, B. Importance of perceived naturalness for acceptance of food additives and cultured meat. **Appetite**, v. 113, p. 320–326, 1 jun. 2017.

SILVA, A. DE S.; LIMA, J. P. C. DE; COSTA, M. H.; OLIVEIRA, M. G. M. DE; GUIMARÃES, G. P.; FERREIRA, M. D. L.; PIRES, E. A. DE M.; REIS, M. Y. DE F. A. Nanotecnologia aplicada no enfrentamento da COVID-19 / Nanotechnology applied to combating COVID-19. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 12, p. 113420–113438, 29 dez. 2021.

SILVA, D. J.; ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de Celulose. **O Papel**. p. 36. 2009.

SILVA, L. P.; PEREIRA, T. M.; BONATTO, C. C. Frontiers and perspectives in the green synthesis of silver nanoparticles. *Em: Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*. Elsevier, 2018. p. 137–164.

SILVA, N. DA; FARIAS, R.; LUCENA, P. DE; RIBAMAR DE FARIAS LIMA, J.; DEISE, G.; LIMA, S.; KELLY, T.; CARVALHO, N.; PEREIRA DE SOUSA JÚNIOR, S.; ANTÔNIO, C.; ALVES, B. Conhecimento e Uso da Vegetação Nativa da Caatinga em uma Comunidade Rural da Paraíba, Nordeste do Brasil. **Bol. Mus. Biol. Mello leitão**, 5-37, 2014.

GUIMARÃES, B. da S.; MORAIS, J. P. S.; PEREIRA, D. I. S.; PESSOA, J. D.; FERNANDES NETO, J. T.; SILVA, R. R. F. da. Síntese de nanoprata via química verde e caracterização por potencial zeta. **BIOFARM**. 10, 1, 2014

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRI L, T.C. Spectrometric Identification of Organic Compounds, 4th ed, **John Wiley & Sons**, 1981.

SINGH, A. A.; WEI, J.; HERRERA, N.; GENG, S.; OKSMAN, K. Synergistic effect of chitin nanocrystals and orientations induced by solid-state drawing on PLA-based nanocomposite tapes. **Composites Science and Technology**, v. 162, p. 140–145, 7 jul. 2018.

SINGH, A. K.; Engineered nanoparticles: Structure, properties and mechanisms of toxicity. **Academic Press: New York**, 2015.

SINGH, G.; SINGH, S.; KUMAR, B.; GAIKWAD, K. K. Active barrier chitosan films containing gallic acid based oxygen scavenger. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 15, n. 1, p. 585–593, 1 fev. 2021.

SINGH, P.; KIM, Y. J.; ZHANG, D.; YANG, D. C. Biological Synthesis of Nanoparticles from Plants and Microorganisms. **Trends in Biotechnology**. Elsevier Ltd, 1 jul. 2016.

SIMON P.; CHAUDHRY Q.; BAKOS D. Migração de nanopartículas projetadas de embalagens de polímero para alimentos – uma visão físico-química. **J Food Nutr Res**. 47 :105–113, 2008.

SONOHARA, R.; MURAMATSU, N.; OHSHIMA, H.; KONDO, T. Difference in surface properties between *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* as revealed by electrophoretic mobility measurements. **Biophysical Chemistry**, p. 273–277, 1995.

SORESCU, A.-A.; NUȚĂ, A.; ION, R.-M.; IOANA-RALUCA, Ș.-B. Green synthesis of silver nanoparticles using plant extracts. **Proceedings of The 4th International Virtual Conference on Advanced Scientific Results**. Publishing Society, 10 jul. 2016

SOUZA, V. G. L.; FERNANDO, A. L. Nanoparticles in food packaging: Biodegradability and potential migration to food-A review. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 8, p. 63–70, 1 jun. 2016.

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.

SRIKHAO, N.; OUNKAEW, A.; SRICHIANGSA, N.; PHANTHANAWIBOON, S.; BOONMARS, T.; ARTCHAYASAWAT, A.; THEERAKULPISUT, S.; OKHAWILAI, M.; KASEMSIRI, P. Green-synthesized silver nanoparticle coating on paper for antibacterial and antiviral applications. **Polymer Bulletin**, v. 80, n. 9, p. 9651–9668, 1 set. 2023.

SUN, Q.; CAI, X.; LI, J.; ZHENG, M.; CHEN, Z.; YU, C. P. Green synthesis of silver nanoparticles using tea leaf extract and evaluation of their stability and antibacterial activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 444, p. 226–231, 5 mar. 2014.

SYAFIUDDIN, A.; SALMIATI; SALIM, M. R.; BENG HONG KUEH, A.; HADIBARATA, T.; NUR, H. A Review of Silver Nanoparticles: Research Trends, Global Consumption, Synthesis, Properties, and Future Challenges. *Journal of the Chinese Chemical Society*. **Chinese Chemical Society Taiwan**, 1 jul. 2017.

SZCZEPAŃSKA, N., KUDŁAK, B., NAMIEŚNIK, J. Recent advances in assessing xenobiotics migrating from packaging material – A review. **Analytica Chimica Acta**, 1023, 1-21, 2018.

TAGAD, C.; SEO, H. H.; TONGAONKAR, R.; YU, Y. W.; LEE, J. H.; DINGRE, M.; KULKARNI, A.; FOUAD, H.; ANSARI, S. A.; MOH, S. H. Green synthesis of silver nanoparticles using Panax ginseng root extract for the detection of Hg²⁺. **Sensors and Materials**, v. 29, n. 2, p. 205–215, 2017.

TAN, B.; THOMAS, N. L. Tortuosity model to predict the combined effects of crystallinity and nano-sized clay mineral on the water vapour barrier properties of polylactic acid. **Applied Clay Science**, v. 141, p. 46–54, 1 jun. 2017.

TAO, A.; SINSEMSUKSAKUL, P.; YANG, P. Polyhedral silver nanocrystals with distinct scattering signatures. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, n. 28, p. 4597–4601, 10 jul. 2006.

TOLESSA, T.; ZHOU, X. X.; AMDE, M.; LIU, J. F. Development of reusable magnetic chitosan microspheres adsorbent for selective extraction of trace level silver nanoparticles in environmental waters prior to ICP-MS analysis. **Talanta**, v. 169, p. 91–97, 1 jul. 2017.

TRIFOL GUZMAN, J.; SZABO, P.; DAUGAARD, A.E.; HASSAGER, O.- Hybrid Nanocellulose/Nanoclay Composites for Food Packaging Applications. **Danmarks Tekniske Universitet, Kgs. Lyngby**, Denmark, 2016.

TRIPATHI, R. M.; PUDAKE, R. N.; SHRIVASTAV, B. R.; SHRIVASTAV, A. Antibacterial activity of poly (vinyl alcohol) - Biogenic silver nanocomposite film for food packaging material. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, n. 2, 1 jun. 2018.

TSAGKARIS, A. S.; TZEGKAS, S. G.; DANEZIS, G. P. Nanomaterials in food packaging: state of the art and analysis. **Journal of Food Science and Technology**. Springer, 1 ago. 2018.

TATE, D. P. - Butadiene Polymers. Em: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, Mark; Bika-les; Overberg; Menges. (ed.): John Wiley & Sons, 2, p.537-579, 1986.

TAVARES, C. T., & SANTANA, A. L. B. D. Estudo químico da madeira de *Aspidosperma pyrifolium* Mart. (Pereiro). **XII Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão da UFPE**, Recife, Pernambuco, Brasil, 12, 2013

TYAGI, P.; HUBBE, M. A.; LUCIA, L.; PAL, L. High performance nanocellulose-based composite coatings for oil and grease resistance. **Cellulose**, v. 25, n. 6, p. 3377–3391, 1 jun. 2018.

TYAGI, P.; SALEM, K. S.; HUBBE, M. A.; PAL, L. Advances in barrier coatings and film technologies for achieving sustainable packaging of food products – A review. **Trends in Food Science and Technology**. Elsevier Ltd, 1 set. 2021.

UNIÃO EUROPEIA. Regulamento N° 10/2011, 14 de janeiro de 2011. Relativo aos materiais e objectos de matéria plástica destinados a entrar em contacto com os alimentos. **Jornal Oficial da União Europeia**, L. 12/1, 2011.

VANDERFLEET, O. M.; REID, M. S.; BRAS, J.; HEUX, L.; GODOY-VARGAS, J.; PANGA, M. K. R.; CRANSTON, E. D. Insight into thermal stability of cellulose nanocrystals from new hydrolysis methods with acid blends. **Cellulose**, v. 26, n. 1, p. 507–528, 15 jan. 2019.

VARTIAINEN, J.; SHEN, Y.; KALJUNEN, T.; MALM, T.; VAHA-NISSI, M.; PUTKONEN, M.; HARLIN, A.- Bio-based multilayer barrier films by extrusion, dispersion coating and atomic layer deposition. **Applied Polymer Science**, v. 133, 2016.

VASILE, C. *et al.* Comparative analysis of the composition and active property evaluation of certain essential oils to assess their potential applications in active food packaging. **Materials**, v. 10, n. 1, 2017.

VATANSEVER, A.; DOGAN, H.; INAN, T.; SEZER, S.; SIRKECIOGLU, A. Properties of nanomontmorillonite and cellulose nanocrystal reinforced poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate) nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 55, n. 12, p. 2922–2928, 1 dez. 2015.

VENKATARAMAN, S.; LEE, A. L. Z.; TAN, J. P. K.; NG, Y. C.; LIN, A. L. Y.; YONG, J. Y. K.; YI, G.; ZHANG, Y.; LIM, I. J.; PHAN, T. T.; YANG, Y. Y. Functional cationic derivatives of starch as antimicrobial agents. **Polymer Chemistry**, v. 10, n. 3, p. 412–423, 21 jan. 2019.

WANG, J.; HAN, X.; ZHANG, C.; LIU, K.; DUAN, G. Source of Nanocellulose and Its Application in Nanocomposite Packaging Material: A Review. **Nanomaterials**, MDPI, 1 set. 2022.

WANG, YIDI; WEN, Y.; XIAO, P.; SUN, J.; CHEN, M.; GU, C.; KONG, Y.; GU, A.; ZHANG, J.; WANG, YUBANG. Di-n-butyl phthalate promotes lipid accumulation via the miR200c-5p-ABCA1 pathway in THP-1 macrophages. **Environmental Pollution**, v. 264, 1 set. 2020.

WEI, D.; DING, Y.; WANG, T.; YANG, J.; GUAN, Y.; ZHENG, A. Preparation of nonleaching antimicrobial polypropylene wax and its application in polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 4, 20 jan. 2017.

WILSON, C. T.; HARTE, J.; ALMENAR, E. Effects of sachet presence on consumer product perception and active packaging acceptability - A study of fresh-cut cantaloupe. **LWT**, v. 92, p. 531–539, 1 jun. 2018.

WINDLER L, HEIGHT M, NOWACK B. Comparative evaluation of antimicrobials for textile applications. **Environ Int** 53:62–73, 2013.

WU, P.; GAO, Y.; LU, Y.; ZHANG, H.; CAI, C. High specific detection and near-infrared photothermal therapy of lung cancer cells with high SERS active aptamer-silver-gold shell-core nanostructures. **Analyst**, v. 138, n. 21, p. 6501–6510, 7 nov. 2013.

WU, T.; KUMMER, N.; FRANCE, K. J. DE; CAMPIONI, S.; ZENG, Z.; SIQUEIRA, G.; DONG, J.; NYSTRÖM, G. Nanocellulose-lysozyme colloidal gels via electrostatic complexation. **Carbohydrate Polymers**, v. 251, 1 jan. 2021.

WULANDARI, W. T.; ROCHLIADI, A.; ARCANA, I. M. Nanocellulose prepared by acid hydrolysis of isolated cellulose from sugarcane bagasse. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. Institute of Physics Publishing, 5 fev. 2016

XIANG, D. XI; CHEN, Q.; PANG, L.; ZHENG, C. LONG. Inhibitory effects of silver nanoparticles on H1N1 influenza A virus in vitro. **Journal of Virological Methods**, v. 178, n. 1–2, p. 137–142, dez. 2011.

XU, L.; SHAO, A.; ZHAO, Y.; WANG, Z.; ZHANG, C.; SUN, Y.; DENG, J.; CHOU, L. L. Neurotoxicity of Silver Nanoparticles in Rat Brain After Intragastric Exposure. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, n. 6, p. 4215–4223, 1 jun. 2015.

YANG, Q.; FUKUZUMI, H.; SAITO, T.; ISOGAI, A.; ZHANG, L. Transparent cellulose films with high gas barrier properties fabricated from aqueous alkali/urea solutions. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 7, p. 2766–2771, 11 jul. 2011.

YANG, W.; OWCZAREK, J. S.; FORTUNATI, E.; KOZANECKI, M.; MAZZAGLIA, A.; BALESTRA, G. M.; KENNY, J. M.; TORRE, L.; PUGLIA, D. Antioxidant and antibacterial lignin nanoparticles in polyvinyl alcohol/chitosan films for active packaging. **Industrial Crops and Products**, v. 94, p. 800–811, 30 dez. 2016.

YOU, J.; ZHU, L.; WANG, Z.; ZONG, L.; LI, M.; WU, X.; LI, C. Liquid exfoliated chitin nanofibrils for re-dispersibility and hybridization of two-dimensional nanomaterials. **Chemical Engineering Journal**, v. 344, p. 498–505, 15 jul. 2018.

YOUSAF, H.; MEHMOOD, A.; AHMAD, K. S.; RAFFI, M. Green synthesis of silver nanoparticles and their applications as an alternative antibacterial and antioxidant agents. **Materials Science and Engineering C**, v. 112, 1 jul. 2020.

YOUSSEF, A. M.; ABDEL-AZIZ, M. S.; EL-SAYED, S. M. Chitosan nanocomposite films based on Ag-NP and Au-NP biosynthesis by *Bacillus Subtilis* as packaging materials. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 69, p. 185–191, 2014.

YOUSSEF, A. M.; EL-SAYED, S. M. Bionanocomposites materials for food packaging applications: Concepts and future outlook. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier Ltd, 1 ago. 2018.

YU, S.; ZHOU, X.; LIU, J. Separation and determination of silver nanoparticles. *Em*: **Silver Nanoparticles in the Environment**. Springer Berlin Heidelberg, 2015. p. 9–42.

ZHAN, F.; YAN, X.; SHENG, F.; LI, B. Facile in situ synthesis of silver nanoparticles on tannic acid/zein electrospun membranes and their antibacterial, catalytic and antioxidant activities. **Food Chemistry**, v. 330, 15 nov. 2020.

ZHANG, H.; YIN, L.; ZHENG, Y.; SHEN, J. Rheological, textural, and enzymatic hydrolysis properties of chickpea starch from a Chinese cultivar. **Food Hydrocolloids**, v. 54, p. 23–29, 1 mar. 2016.

ZHANG, X. F.; LIU, Z. G.; SHEN, W.; GURUNATHAN, S. Silver nanoparticles: Synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches. **International Journal of Molecular Sciences**, MDPI AG, 13 set. 2016.

ZHANG, Y. Y.; XU, Q. B.; FU, F. Y.; LIU, X. D. **Durable antimicrobial cotton textiles modified with inorganic nanoparticles** *Cellulose* Springer Netherlands, , 1 out. 2016.

ZUCOLOTTO, V. **Nanotoxicology**. New York, NY: Springer New York, 2014.