



## CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MICROBIOLÓGICA DE FILMES DE PEBD COM NANOPARTÍCULAS PARA APLICAÇÃO COMO EMBALAGENS PARA ALIMENTOS

*F. da C. Puti<sup>1</sup>, A.A. Becaro<sup>1</sup>, D.S. Corrêa<sup>3</sup>, M.D. Ferreira<sup>3</sup>*

(1) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luís, km 235, 13565-905, São Carlos, SP, nandacupu@hotmail.com, alibecaro@hotmail.com

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, daniel.correa@embrapa.br, marcos.david@embrapa.br

**Resumo:** Filmes poliméricos com nanopartículas metálicas têm sido utilizados em embalagens alimentícias, apresentando propriedades que contribuem para a manutenção da qualidade dos produtos finais. Objetiva-se nesse trabalho caracterizar filmes poliméricos contendo nanopartículas de prata na aplicação em embalagens para produtos hortifrúti. Para tanto, filmes de polietileno de baixa densidade com nanopartículas de prata fornecido por uma empresa comercial, na forma de sacos para embalagem, serão caracterizados, em termos de propriedades térmicas, química e antimicrobiana. Os filmes com nanopartículas de prata caracterizados estão sendo investigados na aplicação como embalagem de hortifrúti.

**Palavras-chave:** nanopartículas de prata, pós-colheita, atividade antimicrobiana, propriedades térmicas.

### **CHARACTERIZATION OF PHYSICO-CHEMICAL AND ANTI-MICROBIAL PROPERTIES OF LDPE FILMS WITH NANOPARTICLES FOR APPLICATIONS IN FOOD PACKAGING**

**Abstract:** Polymer films with metal nanoparticles have been used in food packaging, showing properties that contribute to the maintenance of quality of final products. Objective in this work is to characterize polymer films containing silver nanoparticles in packaging applications for fruits and vegetables products. For this purpose, films of low density polyethylene with silver nanoparticles provided by a commercial company, in the form of packaging bags, will be characterized in terms of thermal, chemical and antimicrobial properties. The films with silver nanoparticles characterized are being investigated in the application as packaging for fruits and vegetables packaging.

**Keywords:** silver nanoparticles, postharvest, antimicrobial activity, thermal properties.

## 1. Introdução

A Nanotecnologia está relacionada à aplicação de partículas ou interfaces com ao menos uma dimensão na escala de 1 a 100 nm (ARNAUD e STAMFORD, 2010). Incorporar nanopartículas metálicas em filmes poliméricos tem potencializado as funcionalidades de embalagens, contribuindo com o surgimento de novas e melhores propriedades do material compósito, em comparação aos materiais isolados (SCHIMID, 1992; TANAKA et al., 1996; DURÁN et al., 2010). As embalagens antimicrobianas têm o intuito de reduzir ou retardar o crescimento microbiano presente, principalmente, na superfície dos alimentos embalados, onde ocorrem as principais reações de deterioração (DURÁN et al.; 2010) além das propriedades essenciais como armazenar, proteger e conter informações sobre o produto nela acondicionado.

As nanopartículas de prata, quando aplicadas em um polímero, incrementam as propriedades das embalagens com sua ação antimicrobianas, importante atributo para a preservação de alimentos (AOUADA, 2009; AUGUSTIN, et al., 2009). Acredita-se que a aplicação das nanopartículas de prata na embalagem atue como eficaz coadjuvante na conservação pós-colheita de frutas e hortaliças, devido à sua atividade antimicrobiana e as demais propriedades, tais como estabilidade térmica e atividade antimicrobiana investigadas neste trabalho. Neste contexto, objetiva-se caracterizar filmes poliméricos contendo nanopartículas de prata em termos de suas propriedades térmicas, espectroscópicas e o efeito antimicrobiano, visando aplicação em embalagens de produtos hortifrúti.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Material Utilizado

Filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) aditivados com nanopartículas de prata (PEBD/NPAg), em concentração comercial, foram fornecidos por uma empresa nacional especializada em forma de sacos para

embalagem, com dimensões de 20 x 35 cm. Sacos de PEBD puro (PEBD), com as mesmas dimensões, também foram fornecidos para comparação.

## 2.2. Caracterização dos Filmes

### 2.2.1. Análises Termogravimétricas (TGA)

Amostras de  $10 \text{ mg} \pm 0,20 \text{ mg}$  foram analisadas utilizando TA Instruments (TGA500) atmosfera oxidativa de  $60 \text{ mL min}^{-1}$ , razão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  e intervalo de temperatura de  $10^\circ\text{C}$  a  $800^\circ$ .

### 2.3. Avaliação da atividade antimicrobiana dos filmes

Para avaliar a atividade antimicrobiana dos filmes, foram utilizados testes *in vitro* com base na norma JIS Z 2801:2000 “Antimicrobial products – Test for antimicrobial activity and efficacy” (JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD, 2000). Utilizou-se cepas de bactéria Gram-negativa Escherichia coli (ATCC 8739). O teste consiste no contato dos filmes PEBD-NPAg e PEBD (controle) com inóculo de *E.coli* a  $6.10^5 \text{ UFC mL}^{-1}$  por 24 h, como descrito pela norma para quantificar a redução e/ou inibição do crescimento bacteriano.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Caracterização dos Filmes

#### 3.1.1. Análise Termogravimétrica

O processo de decomposição térmica dos dois filmes ocorreu em uma única etapa de perda de massa, assim como ocorreu com os compósitos de PEBD estudados por Deng *et al.*, (2014) (Figura 1). Pode-se observar que os filmes analisados apresentam estabilidade térmica semelhantes, com temperatura de início extrapolado de degradação ( $T_{\text{onset}}$ ) de  $348 \text{ }^\circ\text{C}$  para PE e  $356 \text{ }^\circ\text{C}$  para NP. O ligeiro aumento nos valores da  $T_{\text{onset}}$  para NP evidencia o aumento no número de cristalitos nos filmes, retardando o início da degradação (fusão) do filme (MUNARO, 2007). A massa residual obtida após o tratamento térmico, mensurado a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  nos dois filmes, foi em torno de  $0,99 \%$  para PE e  $0,57 \%$  para PEBD+NPAg. A menor porcentagem residual para os filmes contendo NPAg deve-se, provavelmente, a degradação total da porção orgânica da amostra que inclui o  $\text{SiO}_2$  detectado pela análise de EDS, não presente na amostra de PEBD puro.

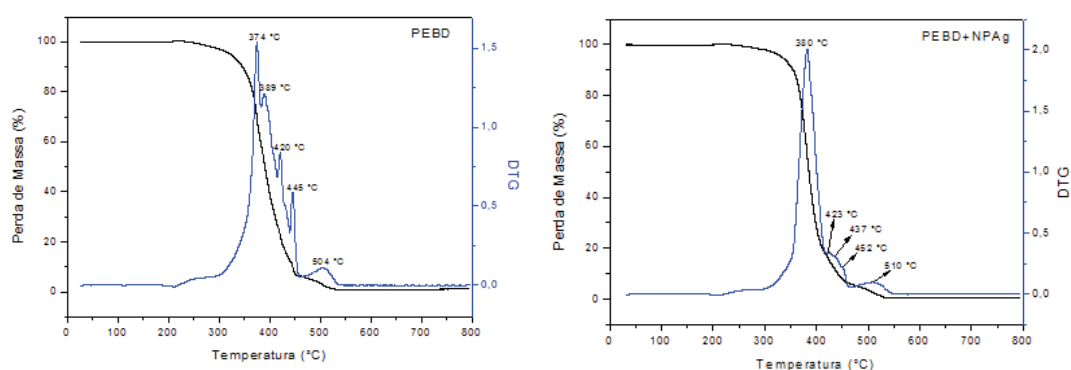


Figura 1. Análise termogravimétrica nos filmes convencionais (PEBD) e filmes com nanopartículas de prata (PEBD-NPAg) em atmosfera oxidativa.

A temperatura de degradação em 50 % de perda de massa foi de  $390 \text{ }^\circ\text{C}$  para PEBD e  $384 \text{ }^\circ\text{C}$  para PEBD+NPAg, respectivamente (Tabela 1). Observa-se que a adição de masterbatches contendo NPAg, na concentração comercial presente no filme estudados, diminuiu a estabilidade térmica, provavelmente devido a maior carga orgânica que compõe esse filme. Os valores encontrados para PEBD estão próximos ao encontrado por (BASFAR e ALI, 2011) ( $T_{50\%} 409^\circ\text{C}$ ).

Tabela 1. Dados da análise termogravimétrica de filmes de PEBD e de PEBD-NPAg em atmosfera oxidativa.

Filmes	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)	Δm	r (%) a 700°C
PEBD	350	390	99,27	0,99
PEBD+NPAg	358	384	99,45	0,57

### 3.2. Avaliação da atividade antimicrobiana dos filmes

Os filmes aditivados com NPAg apresentou redução microbiana de 90,92% contra *E. coli* (Tabela 2). A literatura indica que o efeito antimicrobiano das nanopartículas de prata é mais eficiente nas bactérias Gram-negativas, como a *E. coli*, devido a estabilidade em meio coloidal, modulando o perfil de fosfotirosinas presente nas proteínas bacterianas, interferindo no crescimento das bactérias (KIM et al., 2007; SINGH et al., 2008).

Tabela 2. Avaliação antimicrobiana dos filmes contendo NPAg.

	Inóculo Inicial (UFC mL <sup>-1</sup> )	Concentração após 24h de contato (UFC mL <sup>-1</sup> ) <i>Escherichia coli</i>	Redução (%)
PEBD	9,30 x10 <sup>4</sup>	9,30 x10 <sup>4</sup>	0
PEBD + NPAg	9,30 x10 <sup>4</sup>	8,83 x10 <sup>3</sup>	90,92

## 4. Conclusões

Conclui-se que os filmes aditivados com nanopartículas de prata apresentaram estabilidade térmica semelhante aos filmes convencionais. O ensaio microbiológico indicou que o filmes estudados possuem atividade antimicrobiana contra *E. coli*. Estes dados são indicativos que os filmes com NPAg podem tem potencial de serem utilizados como embalagens de alimentos, porém requer outros estudos para comprovar sua eficácia. O uso de embalagem com nanopartículas de prata é considerado promissor no aumento da conservação de frutas e hortaliças, agregando valor comercial ao produto e diminuindo perdas pós-colheita, devido ao incremento em suas propriedades.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESP, FINEP, CAPES, a Embrapa Instrumentação.

## Referências

- AOUADA, M. R. M. Aplicação de Nanopartículas em Filmes Utilizados em Embalagens para Alimentos. Tese, Universidade Federal de São Carlos, 2009.
- ARNAUD, T. M. S.; STAMFORD, T. C. M. In: Biotecnologia aplicada à agricultura. Figueiredo, M. V. B. et al. Ed.; Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica; Recife, PE: Instituto Agronomico de Pernambuco (IPA), 2010; 761p.
- AUGUSTIN, M. A.; SANGUANSRI, P. Advances in Food and Nutrition Research. 2009, 58, 183-213.
- BASFAR, A.; ALI, Z. Physico-chemical properties of low density polyethylene and ethylene vinyl acetate composites cross-linked by ionizing radiation. Radiation Physics and Chemistry, v. 80, n. 2, p. 257-263, 2011. ISSN 0969-806X.
- DENG, C.; ZHAO, J.; DENG, C. L.; LV, Q.; CHEN, L.; WANG, Y. Z. Effect of two types of iron MMTs on the flame retardation of LDPE composite. Polymer Degradation and Stability, v. 103, p. 1-10, 2014. ISSN 0141-3910.
- DURÁN, N.; MARCATO, P. D.; CONTI, R. D.; ALVES, O. L.; COSTA, F. T. M.; BROCCHI, M. Potential Use of Silver Nanoparticles on Pathogenic Bacteria, their Toxicity and Possible Mechanisms of Action. J. Braz. Chem. Soc. 2010, 21, 949-959.
- JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. JIS Z 2801: Antimicrobial products – test for antimicrobial activity and efficacy. Tokio, 2000. 11p.
- MUNARO, M. Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico. 2007. 66 f. Tese Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- KIM, J. S.; KUK, E.; YU, K. N.; KIM, J.; PARK, S. J.; LEE, H. J.; KIM, S. H.; PARK, Y. K.; PARK, Y. H.; HWANG, C. Y.; KIM, Y. K.; LEE, Y. S.; JEONG, D. H.; CHO, M. H. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine 3 (2007) 95–101
- SCHIMID, G. Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state. Chemical Review. 1992, 92, 1709-1727.

SINGH, M.; SINGH, S.; PRASAD, S.; GAMBHIR, I. S. Nanotechnology in medicine and antibacterial effect of Silver nanoparticles. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* Vol. 3, No.3, September 2008, p. 115 – 122.

TANAKA, T., TAKENAKA, S.; FUNABIKI, T.; YOSHIDA, S. *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*. 1996, v. 92, n. 11, 1975-1979.