



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

FILME ATIVO DE POLI(CLORETO DE VINILA)/PRATA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO COMO EMBALAGEM ATIVA ANTIMICROBIANA

Lilian R. Braga*, Ellen T. Rangel, Fabrício Machado

Universidade de Brasília – UnB, Brasília – DF, lilianrodribraga@gmail.com

Resumo: Os filmes antimicrobianos baseados em poli(cloreto de vinila) (PVC) mediados com prata (1, 2, 4 e 8 %) foram avaliados como embalagens ativas empregando o método *casting*. A estrutura dos filmes ativos foi caracterizada através de MEV, FRX-EDX, DRX, FTIR e TG. Os espectros de FTIR confirmaram a interação PVC-Ag devido a presença de novas bandas em 1745 cm^{-1} e 1165 cm^{-1} , bandas essas ausentes no PVC controle. Os espectros de FRX-EDX confirmaram a presença dos íons prata em todos os filmes. Os resultados de TG e MEV mostraram que o aumento da concentração da prata proporcionou uma maior estabilidade térmica e presença de poros nos filmes ativos, respectivamente. A atividade antimicrobiana foi avaliada pelo método de difusão em disco para *Bacillus subtilis*, *Fusarium solani* e *Apergillus niger*, o qual comprovou a eficiência dos filmes ativos.

Palavras-chave: embalagem ativa, antimicrobiana, PVC, prata, alimento.

Active film of poly(vinyl chloride)/silver: synthesis, characterization and evaluation as antimicrobial active packaging

Abstract: The antimicrobial films based on poly(vinyl chloride) (PVC) mediated silver (1, 2, 4 and 8 wt%) were evaluated as antimicrobial active packaging using the *casting* method. The structure of the active films was characterized by SEM, EDX-XRF, XRD, FTIR and TG. FTIR spectra confirmed the PVC-Ag interaction due to the presence of new bands at 1745 cm^{-1} and 1165 cm^{-1} bands, which are absent in the PVC control. The FRX-EDX spectrum confirmed the presence of silver ions in all the films. TG and SEM results showed that the increased concentration of silver provided an improved thermal stability and presence of pores in the active films, respectively. Antimicrobial activity was evaluated by disk diffusion method for *Bacillus subtilis*, *Fusarium solani* and *Apergillus niger*, which proved the efficiency of the films active.

Keywords: active packaging, antimicrobial, PVC, silver, food.

Introdução

A indústria de embalagem nos últimos anos vem apresentando um crescimento e desenvolvimento tecnológico contínuo quanto aos tipos de materiais utilizados para acondicionar os produtos e os tipos de sistemas de embalagens para prolongar e conservar os alimentos. Novos conceitos de embalagens estão sendo introduzidos no mercado com o objetivo de proporcionar aos consumidores produtos com maior qualidade, frescor e segurança. Entre essas novas tendências estão as “embalagens ativas”, que são embalagens planejadas que influenciam ativamente o produto e possuem agentes aditivos que interagem com produto de forma desejável, tendo como propósito aumentar a vida útil do alimento, preservar as propriedades sensoriais (aparência, aroma, consistência, textura e flavor), elevar a segurança, além de manter a qualidade e integridade do produto embalado [1-3].

A fim de minimizar a degradação dos alimentos nos diversos setores produtivos vêm

dedicando grande atenção às embalagens ativas antimicrobianas [4,5]. Porém um dos principais requisitos para este filme ativo é o intenso contato com alimento, o que restringe o número de compostos que podem ser usados para a fabricação desses filmes, já que o contato direto não pode causar nenhuma contaminação ou deixar resíduos de compostos que sejam prejudiciais a saúde humana ou que modifiquem as propriedades dos alimentos. Vários compostos naturais ou sintéticos têm sido incorporados/imobilizados em diferentes materiais, como plásticos, fibras têxteis e papel. Dentre os agentes antimicrobianos os de maior potencial parecem ser os sais de prata por ser um antimicrobiano efetivo a uma ampla faixa de bactérias, fungos e leveduras e que comumente são usados em embalagens alimentícias em diversos países, como por exemplo, no Japão. Destaca-se que a prata metálica é considerada segura e relativamente inerte e que pode destruir microrganismos por meio da alteração de seus metabolismos, e por causa disso, é muito usada na indústria farmacêutica e no tratamento de água [3,6]. Além dos agentes antimicrobianos usados na confecção dos filmes ativos outro fator importante que pode afetar a efetividade da embalagem ativa é o tipo de polímero empregado. Na literatura, diferentes polímeros, como por exemplo: poli (etileno-co-álcool vinílico) (EVOH), polietileno de baixa densidade (PEBD), poli(cloreto de vinila) (PVC) e entres outros vêm sendo explorados [7,8].

Neste arsenal surge o interesse em sintetizar um filme ativo antimicrobiano baseado em PVC incorporado com prata visando aperfeiçoar as características físicas, químicas, térmicas e avaliar a atividade antimicrobiana para aumentar o tempo de vida de prateleira e garantir segurança ao alimento embalado.

Experimental

Síntese dos filmes ativos PVC/prata

Os filmes foram baseados em PVC mediados com prata pelo método *casting* [9]. 0.5 g of PVC foi dissolvido lentamente e sob agitação constante em 20 mL de tetrahydrofurano (THF) contendo 200 µL de plastificante industrial (óleo de soja epoxidado). Em seguida foi adicionado lentamente à mistura uma solução de nitrato de prata (1, 2, 4 e 8 %). Após a obtenção de cada síntese a mistura foi removida do béquer e foi invertida em uma placa de vidro (40 x 20 cm) e mantido à 25 °C no interior da capela até completa evaporação do solvente e a formação do filme ativo antimicrobiano. Após, os mesmos foram imersos em solução de citrato de trissódico (1 mM) por 10 minuto e obtidos PVC_{Ag1%}, PVC_{Ag2%}, PVC_{Ag4%} e PVC_{Ag8%}. Em paralelo foi preparado o filme controle (PVC).

Caracterização dos filmes ativos

Os filmes ativos antimicrobianos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrofotômetro de fluorescência de raio-X com energia dispersiva (FRX/EDX), espectrofotômetro de infravermelho (FTIR), difratometria de raio-X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA) no intuito de avaliar as propriedades físicas, químicas e térmicas.

Atividade antimicrobiana dos filmes ativos

A atividade antimicrobiana dos filmes ativos foi avaliada pelo método de difusão em disco [10]. Os dados foram expressos com diâmetro da zona de inibição do crescimento (mm) em triplicata para a bactéria *Bacillus subtilis* ATCC 19659 e os fungos patogênicos, *Aspergillus niger* ATCC 10535 and *Fusarium solani* ATCC 36031 obtidos do Instituto Nacional de controle de qualidade em Saúde - Fundação Osvaldo Cruz.

Resultados e Discussão

Fig. 1 ilustra a morfologia da superfície dos filmes ativos antimicrobianos com 10.000 vezes de aumento. PVC (Fig. 1a) apresenta uma superfície homogênea e lisa. Comportamento similar verificado para $\text{PVC}_{\text{Ag}1\%}$ e $\text{PVC}_{\text{Ag}2\%}$, respectivamente, Fig. 1b e 1c. Já $\text{PVC}_{\text{Ag}4\%}$ e $\text{PVC}_{\text{Ag}8\%}$ observa-se que o aumento da concentração da prata conduziu à formação de poros interconectados e de tamanho irregulares (Fig. 1d) e poros com rachaduras (Fig. 1e) na superfície dos filmes, respectivamente.

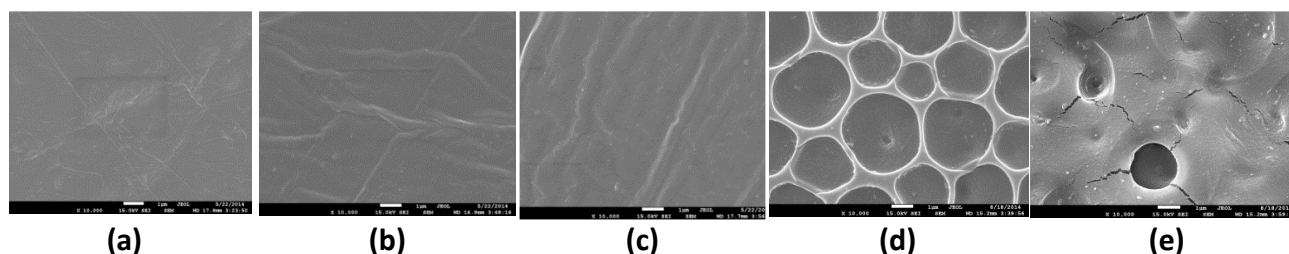


Figura 1. Fotomicrografias das superfícies dos filmes ativos com aumento de 10.000 X. (a) PVC, (b) $\text{PVC}_{\text{Ag}1\%}$, (c) $\text{PVC}_{\text{Ag}2\%}$, (d) $\text{PVC}_{\text{Ag}4\%}$ e (e) $\text{PVC}_{\text{Ag}8\%}$.

O espectro de infravermelho (Fig. 2b - 2e) revelou a presença de duas novas bandas, em 1745 cm^{-1} e 1165 cm^{-1} , possivelmente inerente à interação entre PVC e prata, bandas essas ausentes no espectro de PVC (Fig. 2a).

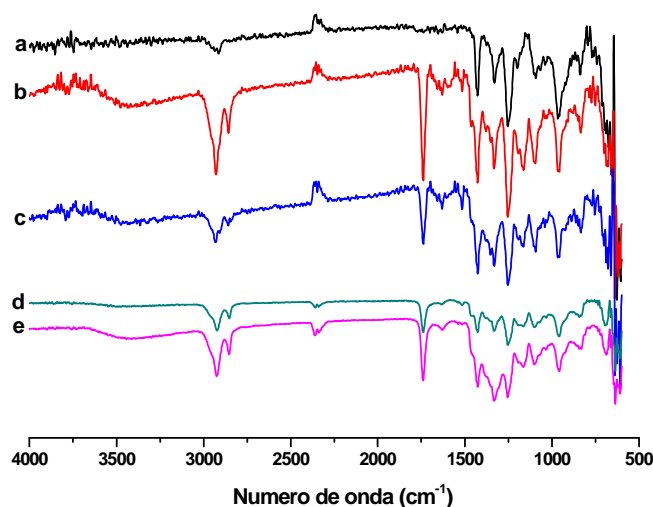
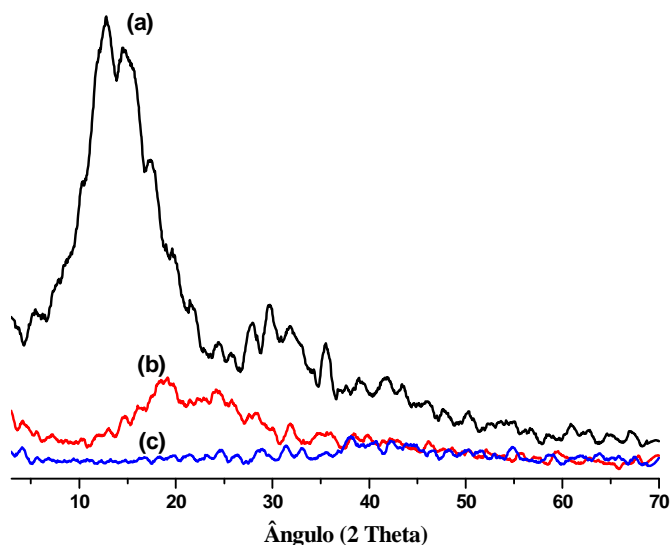


Figura 2. Espectro de infravermelho dos filmes ativos (a) PVC, (b) $\text{PVC}_{\text{Ag}1\%}$, (c) $\text{PVC}_{\text{Ag}2\%}$, (d) $\text{PVC}_{\text{Ag}4\%}$ e (e) $\text{PVC}_{\text{Ag}8\%}$.

No difratograma da Fig. 3a observa-se que os picos referentes ao padrão de AgNO_3 aparecem em 12.8° , 14.7° , 27.7° , 29.7° e 35.5° . Verifica-se que a cristalinidade foi mantida para o $\text{PVC}_{\text{Ag}4\%}$ (Fig. 3b) que foi evidenciado pelo deslocamento do pico em $18,8^\circ$ e $24,5^\circ$. No entanto, a cristalinidade do ($\text{PVC}_{\text{Ag}8\%}$) reduziu drasticamente chegando a desaparecer com o aumento da concentração de prata a 8% (Fig. 3c). Possivelmente, a ausência da cristalinidade para esse filme pode ser atribuída ao excesso de prata incorporada ao PVC o que pode ter dificultado a formação das ligações químicas inter e intramolecular e resultou em uma estrutura menos organizada.

Para confirmar a porcentagem de prata incorporada no PVC foi realizada análise em triplicata empregando a técnica FRX/EDX. Os filmes $\text{PVC}_{\text{Ag}1\%}$ e $\text{PVC}_{\text{Ag}2\%}$ mostraram resultados

similares, $6.7 \pm 1.1 \%$ e $7.7 \pm 2.2 \%$, respectivamente. O $\text{PVC}_{\text{Ag}4\%}$ e $\text{PVC}_{\text{Ag}8\%}$ revelaram um aumento significativo da prata incorporada aos filmes, $46.1 \pm 2.2\%$ e $77.6 \pm 9.6\%$, respectivamente.



a

Figura 3. Difratogramas (a) AgNO_3 , (b) $\text{PVC}_{\text{Ag}4\%}$ e (c) $\text{PVC}_{\text{Ag}8\%}$.

Fig. 4 mostra o perfil da curva termogravimétrica para os filmes ativos. Estas curvas representam a percentagem de perda de massa em função da temperatura e nota-se que para PVC e $\text{PVC}_{\text{Ag}1\%}$ a degradação térmica ocorreu em duas etapas, enquanto que $\text{PVC}_{\text{Ag}2\%}$, $\text{PVC}_{\text{Ag}4\%}$ e $\text{PVC}_{\text{Ag}8\%}$ ocorreu em três etapas. Destaca-se que a adição de prata acima de 2% apresentou melhor perfil de resistência à degradação térmica.

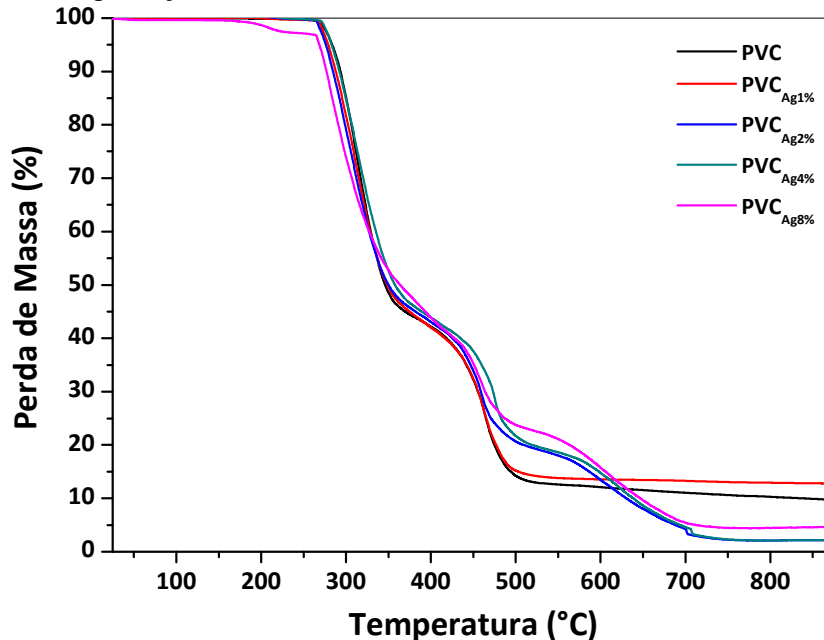


Figure 4. Análise termogravimétrica dos filmes ativos.

A atividade antimicrobiana foi avaliada *in vitro* e mostrou ação inibitória para *Bacillus subtilis*, *Fusarium solani* e *Apergillus niger* para $\text{PVC}_{\text{Ag}1\%}$ e $\text{PVC}_{\text{Ag}2\%}$ (Fig. 5). A zona de inibição para $\text{PVC}_{\text{Ag}1\%}$ mostrou melhor atividade para *Fusarium solani* com a média do diâmetro de halo ($13.5 \pm 0.3 \text{ mm}$) e $\text{PVC}_{\text{Ag}2\%}$ para *Bacillus subtilis* ($15.3 \pm 0.7 \text{ mm}$). Como era esperado, o PVC

(filme controle) não revelou nenhuma atividade inibidora para os microrganismos estudados. O mesmo comportamento foi observado para PVC_{Ag4%} e PVC_{Ag8%}, possivelmente o excesso de prata pode ter provocado a saturação do filme e dificultou a difusão da prata.

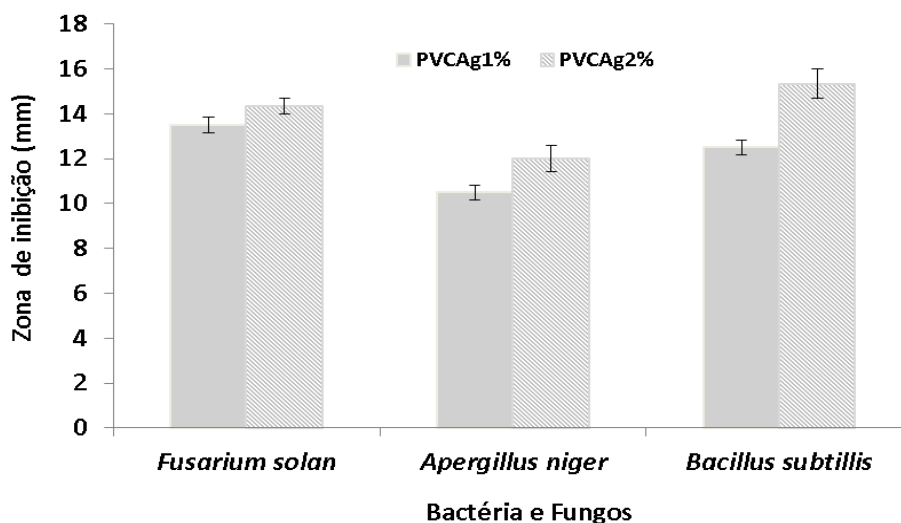


Figura 5. Atividade antimicrobiana dos filmes ativos.

Conclusões

O método mostrou adequado para obtenção da síntese dos filmes antimicrobianos, uma vez que as propriedades dos filmes foram afetadas pelo aumento da concentração da prata incorporada no PVC, pois conduziu na formação de poros de tamanhos irregulares e rachaduras na superfície dos filmes e aumentou a estabilidade térmica. Logo, os filmes com baixa concentração da prata, PVC_{Ag1%} e PVC_{Ag2%} mostraram ação inibitória para os microrganismos avaliados. Dessa forma, esses filmes ativos propostos indicam uma promissora embalagem ativa para alimentos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Project # 150876/2014-9) pela bolsa concedida, IQ-UnB do projeto FINEP-CTINFRA/2006, Braskem S.A. e o Instituto Nacional de controle de qualidade em Saúde (INCQS) - Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ).

Referências Bibliográficas

1. P.A.G. Cormack; A.Z. Elorza *J. Chromatogr. B.* 2004, 804, 173.
2. B. Sellergren. *Molecularly Imprinted Polymers. Man-made mimics of antibodies and their applications in analytical chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2001.
3. L. Ye; K. Mosbach *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* 2001, 41, 107.
4. G. Wulff; S. Schauhoff *J. Org. Chem.* 1991, 56, 395.
5. M. J. Whitcombe; E. N. Vulfson *Adv. Mater.* 2001, 13, 467.
6. J. Haginaka; C. Kagawa *J. Chromatogr. A.* 2002, 948, 77.
7. B. Ekberg; K. Mosbach *Trends Biotechnol.* 1989, 7, 92.
8. D.A. Spivak *Adv. Drug Delivery Rev.* 2005, 57, 1779.
9. M.F.A, Silveira; N.F.F Soares; R.M. Geraldine; N.J. Andrade; D.A. Botrel; M.P.J. Gonçalves *Food Control*, 2007, 18, 1063.
10. National Committee for Laboratory Standards (2003) *Performance standards for antimicrobial disk susceptibility tests*. Approved standard M2 - A8. NCCLS, Wayne.