

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO,
INOVAÇÃO E EXTENSÃO - PROPIEX
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ZAIRA NICOLE SILVA GUIDO

**SÍNTESE DE SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA COM
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS COMO ATIVO
ANTIMICROBIANO PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS
DE ALIMENTOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Matheus Vinicius Gregory Zimmermann
Coorientador: Prof. Dr. Elídio Angioletto

**CRICIÚMA
2023**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

G948s Guido, Zaira Nicole Silva.

Síntese de sílica gel funcionalizada com nanopartículas metálicas como ativo antimicrobiano para aplicação em embalagens de alimentos / Zaira Nicole Silva Guido. - 2023.

141 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2023.

Orientação: Matheus Vinicius Gregory Zimmermann.
Coorientação: Elídio Angioletto.

1. Alimentos - Embalagens. 2. Acondicionamento e conservação de alimentos. 3. Segurança alimentar. 4. Sílica gel. 5. Agentes antiinfecciosos. 6. Casca de arroz. 7. Nanopartículas metálicas. Título.

CDD 23. ed. 620.192

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

ZAIRA NICOLE SILVA GUIDO

O USO DE SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS COMO ANTIMICROBIANO EM EMBALAGENS ATIVAS.

Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre(a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 28 de julho de 2023.

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente



SABRINA ARCARO

Data: 01/08/2023 10:49:40-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Sabrina Arcaro

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Documento assinado digitalmente



ADRIANO MICHAEL BERNARDIN

Data: 06/11/2023 10:24:43-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Documento assinado digitalmente



DERVAL DOS SANTOS ROSA

Data: 05/11/2023 22:54:29-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa

Universidade Federal do ABC - UFABC

DEDICATÓRIA

Dedico à minha mãe, Rhubia Ob Silva e ao Dr. Marcus Vinicius Braum por serem meus maiores incentivadores.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, a Orunmilá e aos meus mentores espirituais que estiveram comigo durante todo o caminho a me guiar com sabedoria.

Aos meus pais, especialmente a minha mãe, minha inspiração de força e determinação para escrever, aos meus avós, Francisco e Ângela, aos meus irmãos Ruan e Enzo e aos meus tios Ramirez e Dr. Rhonnel e Dra. Ranile por acreditarem em mim e por terem apoio na minha trajetória

Aos meu marido e companheiro de todos os dias Marcus pela paciência, por me incentivar, me cobrar e acreditar diariamente na minha capacidade de melhorar cada ponto deste trabalho.

Aos meus orientadores, professor Dr. Matheus Vinícius Gregory Zimmermann e professor Dr. Elídio pela paciência, confiança, apoio, orientação e conhecimento compartilhados no desenvolvimento teste trabalho.

A colega Natália Possolli por estar sempre disponível para ajudar nas etapas do desenvolvimento deste trabalho, a Prof. Dra. Sabrina Arcaro por fornecer Fluido Simulado Biológico para a execução deste trabalho.

A FAPES (Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina) e a UNESC (Universidade do Extremo sul de Santa Catarina) pela bolsa de estudos concedida.

Ao programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UNESC.

A Oryzasil Sílicas Naturais pelo material fornecido, a Oryzasil Research and Development, ao SENAI IST-Criciúma e a BIOROSAM por me apoiarem.

Ao Laboratório de Materiais Antimicrobianos (LADEBIMA), ao laboratório de Valoração de Resíduos (LabValora), ao Laboratório de Cerâmica Técnica (CerTec), ao Parque Científico e Tecnológico (IPARQUE), ao Instituto de Pesquisas Ambientais Tecnológicas (IPAT), ao Instituto de Alimentos (IALI) da UNESC e ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC pelas análises.

Aos membros da Banca avaliadora que aceitaram o meu convite e por dedicarem um tempo na leitura e por toda contribuição na melhoria deste trabalho.

Aos demais professores e colaboradores do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM que sempre foram acessíveis.

E a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

“- every person must work for his own improvement, and at the same time he must share a general responsibility for all humanity”.

Marie Curie

RESUMO

Como resultado da atividade orizícola intensiva, cerca de 500.000 toneladas de casca de arroz são dispostas anualmente em grandes depósitos a céu aberto na região da fronteira oeste do Rio Grande do Sul, maior produtor nacional, resultando na emissão de poluentes atmosféricos e na contaminação do solo e dos recursos hídricos. Por outro lado, para minimizar o desperdício e as perdas na cadeia de consumo dos alimentos, o aprimoramento e desenvolvimento de técnicas de preservação a partir do conceito de embalagens ativas e inteligentes, capazes de prolongar o tempo de vida útil dos produtos. Combinando os conceitos acima citados, o presente trabalho trata da obtenção de sílica gel a partir do silicato obtido da casca de arroz, uma matéria-prima circular e sustentável, e sua modificação com nanopartículas de Cu, Ag e ZnO para uso em almofadas absorventes para embalagens ativas destinada a produtos cárneos. A partir de um experimento fatorial completo com ponto central, onde pH, módulo do silicato e concentração de SiO₂ foram variados a dois níveis, foram obtidas sílicas com variadas áreas superficiais (250-750 m²/g) e volume de poros (0,4-1,0 cm³/g). A sílica de maior porosidade (1,0 cm³/g) foi sintetizada a partir de uma solução inicial contendo silicato com módulo de 2,0 e concentração de SiO₂ de 20 g/L, por acidificação até pH 6. O produto obtido apresentou a maior absorção de água e fluido corporal biológico (190%), e foi escolhido como matriz para a obtenção de sílicas funcionalizada com nanopartículas metálicas a partir dos métodos de redução química (Cu, Ag), precipitação (ZnO) e revestimento superficial com camada de alumino-silicato parcialmente modificada com íons Ag, Cu e Zn. A incorporação de nanopartículas de ZnO à matriz de sílica teve contribuição significativa para o aumento da capacidade de absorção de líquidos do compósito. Ensaio microbiológicos mostraram que apenas as amostras de sílica funcionalizada contendo Ag demonstraram propriedade antibacteriana contra *Pseudomonas aeruginosa*, indicando uma concentração inibitória mínima no intervalo de 15 a 21 µg/mL. Um protótipo de embalagem ativa para carne fresca foi desenvolvido, contendo sachê absorvente antimicrobiano a base de sílica funcionalizada com prata e zinco. As embalagens contendo absorvente funcionalizado com Ag mostraram-se mais efetivas na inibição do crescimento de *P. aeruginosa* em 24h, enquanto os absorventes contendo nanopartículas de ZnO proporcionaram redução no crescimento microbiano nas primeiras 72 horas de contato.

Palavras-chave: Antimicrobiano; alimentos; casca de arroz; embalagens ativas; nanopartículas; cobre; zinco; prata; sílica gel.

ABSTRACT

As a result of intensive rice farming activity, around 500,000 tons of rice husk are disposed of annually in large open-air deposits in the western border region of Rio Grande do Sul, the largest national producer, resulting in the emission of atmospheric pollutants and soil contamination. and water resources. On the other hand, to minimize waste and losses in the food consumption chain, the improvement and development of preservation techniques based on the concept of active and intelligent packaging, capable of extending the useful life of products. Combining the concepts mentioned above, the present work deals with obtaining silica gel from silicate obtained from rice husks, a circular and sustainable raw material, and its modification with Cu, Ag and ZnO nanoparticles for use in absorbent pads for active packaging intended for meat products. From a complete factorial experiment with a central point, where pH, silicate modulus and SiO₂ concentration were varied at two levels, silicas with varied surface areas (250-750 m²/g) and pore volume (0.4 -1.0 cm³/g). The silica with the highest porosity (1.0 cm³/g) was synthesized from an initial solution containing silicate with a modulus of 2.0 and a SiO₂ concentration of 20 g/L, by acidification to pH 6. The product obtained presented the greater absorption of water and biological body fluid (190%), and was chosen as a matrix to obtain silica functionalized with metallic nanoparticles using the methods of chemical reduction (Cu, Ag), precipitation (ZnO) and surface coating with a layer of aluminosilicate partially modified with Ag, Cu and Zn ions. The incorporation of ZnO nanoparticles into the silica matrix made a significant contribution to increasing the liquid absorption capacity of the composite. Microbiological assays showed that only Ag-containing functionalized silica samples demonstrated antibacterial properties against *Pseudomonas aeruginosa*, indicating a minimum inhibitory concentration in the range of 15 to 21 µg/mL. An active packaging prototype for fresh meat was developed, containing an antimicrobial absorbent sachet based on silica functionalized with silver and zinc. Packaging containing an absorbent functionalized with Ag proved to be more effective in inhibiting the growth of *P. aeruginosa* within 24 hours, while absorbents containing ZnO nanoparticles provided a reduction in microbial growth in the first 72 hours of contact.

Keywords: Antimicrobial; foods; rice husk; active packaging; nanoparticles; copper; zinc; silver; silica gel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Mecanismo de ação das nanopartículas de prata nas bactériasFonte: Adaptado de Yin et. al. 2020.	36
Figura 2: Mecanismo de controle homeostático do zinco e do cobre.....	38
Figura 3: Fluxograma representando o processo de produção do silicato de sódio e da sílica precipitada a partir da CCA, tendo como subprodutos carvão ativo e sulfato de sódio.	49
Figura 4: Mecanismos das reações de hidrólise (a) e condensação (b) envolvidas no processo sol-gel via catálise ácida.....	51
Figura 5: Mecanismos das reações de hidrólise ($X = H$) e condensação ($X = Si\equiv$) envolvidas no processo sol-gel via catálise básica.	51
Figura 6: Representação esquemática da polimerização, crescimento e agregação de partículas de sílica. Em pH alcalino ocorre o crescimento das partículas no sol. Em meio ácido ou na presença de eletrólitos ocorre a agregação das partículas em redes tridimensionais para a formação do gel.....	53
Figura 7: Regimes de armazenamento de umidade em materiais porosos, sendo (A) monocamada de moléculas de água adsorvidas, (B) multicamada adsorvida, (C) condensação capilar interna, (D) água livre nos poros e (E) regime supersaturado.	57
Figura 8: Fluxograma das principais etapas do desenvolvimento da metodologia.....	63
Figura 9: Estratégias de funcionalização da sílica gel com nanopartículas metálicas decorando/ancoradas a sílica e íons metálicos substituindo parcialmente a camada de aluminossilicato.	67
Figura 10: Estação de análise de área superficial e distribuição de tamanho de poros da marca Microtrac, modelo BELSORP-mini II com estação de pré tratamento durante o ensaio (a) e após o término da análise (b).	71
Figura 11: Fotografia do Microscópio Eletrônico de Transmissão da marca JEOL, modelo JEM-1011 (a) e grides de cobre revestidos com filme de carbono Formvar® previamente preparados (b).	73
Figura 12: Esquema da metodologia da análise de difusão em ágar	75
Figura 13: Etapas da produção e disposição do sachê na placa de Petri, sendo (a) e (b) representam as etapas da produção da do sachê. O protótipo da embalagem ativa para carnes com sachês recheados de sílica gel, é indicado na imagem (c), envolvidas em filme PVC (e) bem como a vista lateral da embalagem (d).....	76
Figura 14: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K para as sílicas gel sintetizadas a pH = 6 – 8 (a) e pH = 4 (b).	80

Figura 15: Efeitos das variações no módulo do silicato (a), pH final da reação (b) e concentração de SiO ₂ (c) na área superficial BET da sílica gel.....	82
Figura 16: Efeitos das variações no módulo do silicato (a), pH final da reação (b) e concentração de SiO ₂ (c) no diâmetro médio de poros da sílica gel.	82
Figura 17: Efeitos das variações no módulo do silicato (a), pH final da reação (b) e concentração de SiO ₂ (c) no volume total de poros da sílica gel.	83
Figura 18: Efeitos das variações no módulo do silicato (a), pH final da reação (b) e concentração de SiO ₂ (c) na constante BET da sílica gel.	84
Figura 19: Influência do volume total de poros (a), área superficial (b) e diâmetro médio de poros (c) na capacidade de absorção de água pelas diferentes amostras de sílica gel produzidas.....	86
Figura 20: Influência do volume total de poros (a), área superficial (b) e diâmetro médio de poros (c) na capacidade de absorção de fluido corporal biológico (FSB) pelas diferentes amostras de sílica gel produzidas.	87
Figura 21: Imagens fotográficas do processo final de síntese das sílicas funcionalizadas.	88
Figura 22: Efeito do teor de nanopartículas de ZnO sobre a capacidade de absorção de água da sílica funcionalizada. A capacidade de absorção da sílica gel identificada como PC, usada como matriz para a síntese das sílicas funcionalizada com nanopartículas de ZnO, é indicada como referência na linha tracejada em vermelho.	91
Figura 23: Imagens de microscopia óptica com aumento de 100 vezes obtidas para sílicas funcionalizadas contendo nanopartículas de Cu–10% (a), Ag–1% (b) e ZnO–10% (c), sílicas revestidas com camada de aluminossilicato com íons de Cu–3% (d), Ag–5% (e) e Zn–3% (f) e sílica não modificada (g).	93
Figura 24: Micrografias MET obtidas para sílicas funcionalizadas com nanopartículas de cobre (a, b), prata (c, d) e óxido de zinco (e, f), com aumento de 150 mil (a, c, e) e 400 mil vezes (b, d, f). Algumas nanopartículas identificadas são indicadas por setas nas figuras de maior aumento.....	94
Figura 25: Micrografias MET obtidas para sílica funcionalizada com revestimento com camada de aluminossilicato parcialmente substituída com cobre (a, b), prata (c, d) e zinco (e, f), com aumento de 150 mil vezes (a, c, e) e 400 mil vezes (b, d, f). As nanopartículas identificadas são indicadas por setas nas figuras de maior aumento.	95
Figura 26: Imagens fotográficas reportando o resultado do teste de difusão em ágar para a sílica gel não modificada (controle B).	99

- Figura 27: Imagens fotográficas reportando os resultados da análise de difusão em ágar das sílicas funcionalizadas com teores nominais de 64 ppm (a) e 100.000 ppm (b) de nanopartículas decoradas/ancoradas com cobre, e com 31.000 ppm (c) de cobre em camada de revestimento superficial com aluminossilicato. 101
- Figura 28: Imagens fotográficas reportando os resultados da análise de difusão em ágar das sílicas funcionalizada com teores nominais de 800 ppm (a) e 100.000 ppm (b) de nanopartículas decorada/ancorada com ZnO, e com 31.000 ppm (c) de zinco em camada de revestimento superficial com aluminossilicato. 103
- Figura 29-Imagens fotográficas reportando os resultados da análise de difusão em ágar das sílicas funcionalizada com teores nominais de 108 ppm (a) e 10.000 ppm (b) de nanopartículas decoradas/revestidas com Ag, e com 53.000 ppm (c) de prata em camada de revestimento superficial com aluminossilicato. 105
- Figura 30: Imagens fotográficas do teste de macrodiluição em caldo TSB para avaliação da concentração inibitória mínima (CIM) da sílica funcionalizada ZnO-SiO₂ em bactérias *Pseudomonas aeruginosa*. A concentração nominal de ZnO na sílica funcionalizada, presente na forma de nanopartículas de ZnO sintetizada de modo a decorar/ancorar na sílica com até 15 nm de diâmetro, foi de 100.000 ppm. Nos tubos são indicadas as quantidades de sílica funcionalizada adicionadas a 3 mL de calda TSB..... 108
- Figura 32: Imagens fotográficas reportando o tempo de 24 (a), 72 (c) e 96 (e) horas de conservação da carne fresca, acondicionada a 3 ± 2 °C em embalagens ativa contendo sachês recheados com sílicas funcionalizada Ag-Sílica (5.000 ppm Ag, nominal) e a contagem de colônia de *P. aeruginosa* em 0,1 mL. 112
- Figura 33: Imagens fotográficas reportando o tempo de 24 (a), 72 (c) e 96 (e) horas de conservação da carne fresca, acondicionada a 3 ± 2 °C em embalagens ativa contendo sachês recheados com sílicas funcionalizada com ZnO-Sílica (50.000 ppm ZnO, nominal) e a contagem de colônias de *P. aeruginosas* em 0,1 mL. 113
- Figura 34: Imagens fotográficas reportando o tempo de 24 (a), 72 (c) e 96 (e) horas de conservação da carne fresca, acondicionada a 3 ± 2 °C em embalagens ativa contendo sachês recheados com sílicas funcionalizada sachês recheados com sílica não modificada (B) e a contagem de colônias de *P. aeruginosa* em 0,1 mL..... 114
- Figura 35-Imagens fotográficas reportando o tempo de 24 (a), 72 (c) e 96 (e) horas de conservação da carne fresca, acondicionada a 3 ± 2 °C em embalagens sem sachê (B0) a contagem de colônias de *P. aeruginosas* em 0,1 mL nos respectivos tempos mencionados (b,d,f) 115

- Figura 36: Contagem de colônias de *P. aeruginosa* (UFC/mL) em função do tempo de conservação (h) da carne fresca, acondicionada a 3 ± 2 °C em embalagens ativa contendo sachês recheados com sílica decorada com prata - Ag-Sílica (5.000 ppm Ag, nominal), ZnO-Sílica (50.000 ppm ZnO, nominal), sachês recheados com sílica não modificada (B) e embalagens sem sachê (B0). 116
- Figura 37: Registros fotográficos das amostras de carnes armazenadas por 96 h na presença de nanopartículas de Ag-SiO₂ onde não foi observada aparente formação de sinais de deterioração na visão superior fechada com identificação da placa de Petri(a), aberta (b), pedaço de carne lateral (c) e com a parte da carne em contato com o sachê (d). 117
- Figura 38: Registro fotográficos da formação de limo superficial, indicativo de deterioração na carne armazenada na presença de sílica sem agente funcionalizante por 96 h na visão superior com a placa de Petri fechada (a), aberta (b), (d) e (e), dos pedaços de carnes (c) e (f) e da parte da carne em que ocorreu contato da sílica com a carne e não apresentou formação de deteriorante (f). 117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Matriz de experimento fatorial completo de 2 níveis e 3 fatores de entrada (módulo do silicato, concentração de SiO ₂ e pH final) para a avaliação do efeito dos parâmetros de síntese sobre as características morfológicas da sílica gel.....	66
Tabela 2: Composição química do silicato de sódio produzido a partir da cinza da casca de arroz.....	78
Tabela 3: Características das sílicas gel obtidas a partir do silicato da casca de arroz sob diferentes condições de síntese, imediatamente após a análise e após estabilização.....	81
Tabela 4- Características morfológicas e propriedades físicas das sílicas funcionalizadas com metais, contendo nanopartículas de Cu, Ag e ZnO e sílicas revestidos com aluminossilicato modificada com íons de prata, cobre e zinco. Os teores de antimicrobiano indicados são nominais... 90	
Tabela 5- Teores nominais e efetivos de metal na sílica gel (matriz não modificada) e nas amostras de sílica funcionalizadas contendo nanopartículas produzidas pelo método redução química para o Cu e Ag e pelo método de precipitação do ZnO (SAFAVINIA et. al., 2021).	97
Tabela 6: Resultados dos testes de migração específica de Cu, Ag e Zn para amostras de sílicas funcionalizadas a partir de decoração pelo método de redução química para o Cu e Ag e pelo método de precipitação do ZnO (SAFAVINIA et. al., 2021) submetidas a 8 dias de extração em água a temperatura ambiente.....	98
Tabela 7- Faixa de concentrações testadas para a determinação da CIM da sílica funcionalizada Ag-SiO ₂ em bactérias do gênero <i>Pseudomonas aeruginosa</i> . As linhas salientadas em cinza correspondem ao intervalo de concentrações de prata em caldo de TSB, no qual a solução sobrenadante muda sua aparência de turva (concentrações mais baixas) para límpida (concentrações mais altas).....	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Aa – Atividade de água
AgNPs – Nanopartículas de prata
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATCC – American Type Culture Collection
BET – Barrett-Emmett-Teller
BJH – Barrett-Joyner-Halenda
BPF – Boas Práticas de Fabricação
CA – Casca de arroz
CBET – Constante BET
CCA – Cinza da casca de arroz
CerTec – Laboratório de Tecnologia Cerâmica
CIM – Concentração Inibitória Mínima
CuNPs – Nanopartículas de cobre
DIRTE – Diretriz Técnica
DNA – Ácido desoxirribonucleico
DOE – Planejamento de experimentos
dp – Diâmetro de poros no pico da distribuição
DTA – Doenças Transmitidas por Águas e Alimentos
DTP – Distribuição de tamanho de poros
Eh – Potencial de oxirredução
EPA – U.S. Environmental Protection Agency
EROs – Espécies reativas de oxigênio
FAO – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura
FBS – Fluído biológico simulado
FEPAN – Fundação Estadual de Proteção Ambiental
FDIS – Final Draft International Standard
IALI – Laboratório do Instituto de Alimentos
ICP-OES – Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente
IN – Instrução Normativa
IPAT – Instituto de Pesquisas Ambientais Tecnológicas
IRGA – Instituto Rio Grandense do Arroz
ISO – International Organization for Standardization
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
LME – Limite de migração específica
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
Mr – Módulo ou relação molar do silicato

P – Pressão na qual ocorre a adsorção para um dado ϕ
P0 – Pressão de vapor saturado
PC – Ponto central
PCZ – Ponto de carga zero
ppm – Partes por milhão
PVC – Policloreto de vinila
QR code – código de barras bidimensional
RDC – Resolução da Diretoria Colegiada
SBET – Superfície específica BET
SMEWW – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
SN2 – Mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular
TNT – Tecido não-tecido
TSB – Caldo triptona soja
UFC – Unidades formadoras de colônia
UR – Umidade relativa
VCP – Volume cumulativo de poros
vdW – van der Waals
Vp – Volume total de poros
Wcap – Teor de umidade capilar
Wcrit – Teor de umidade crítico
Wr – Módulo ou relação ponderal do silicato
Wsat – Teor de umidade na saturação total
ZnO-NPs – Nanopartículas de óxido de zinco
 α – Polarizabilidade
 ΔG – Variação de energia livre de Gibbs
 ϕ – Energia potencial de interação entre adsorvato e adsorvente
 ϕD – Componente de dispersão da energia de interação adsorvato-adsorvente
 ϕE – Componente específica da energia de interação adsorvato-adsorvente

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	25
2 OBJETIVOS.....	28
2.1 OBJETIVO GERAL	28
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	29
3.1 O CENÁRIO DAS PERDAS E DESPERDÍCIO DE ALIMENTOS	29
3.1.1 Perdas e Desperdício no setor Cárneos	30
3.2 EMBALAGENS ATIVAS.....	31
3.2.1 Controle de umidade em embalagens.....	32
3.2.2 Embalagens com ativos antimicrobianos	33
3.6.2.1 Mecanismos de ação das nanopartículas.....	35
3.3 SEGURANÇA ALIMENTAR DE PRODUTOS CARNEOS	38
3.3.1 Fatores intrínsecos e extrínsecos que afetam a qualidade microbiológica da carne.....	39
3.3.2 Microbiologia da carne.....	41
3.7.2.1 Bactérias Gram-positivas	42
3.7.2.1 Bactérias Gram-negativas	43
3.4.1 Panorama da produção de arroz no Brasil e no mundo	44
3.4.2 Aplicações da CCA.....	45
3.5 PRODUÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO A PARTIR DA CA	46
3.5.1 Silicatos solúveis	46
3.5.2 Estrutura e propriedades dos silicatos	46
3.5.3 Produção de silicato de sódio a partir da areia	47
3.5.4 Produção do silicato de sódio a partir da CCA	48
3.5.5 Caracterização dos silicatos solúveis	49
3.6 PROCESSO SOL-GEL.....	49
3.6.1 Reações de hidrólise e condensação de materiais à base de sílica	50
3.6.2 Transição Sol-Gel.....	52
3.6.3 Envelhecimento do gel	54
3.6.4 Secagem do gel.....	54
3.7 SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	55
3.7.1 Aplicação na conservação de alimentos	55
3.7.2 Métodos para funcionalização de sílica gel com íons e nanopartículas metálicas	55
3.8 REGIMES DE ARMAZENAMENTO DE UMIDADE.....	57
3.8.1 Regime higroscópico: adsorção.....	58

3.8.2	Potenciais de interação adsorvato-adsorvente.....	59
3.8.3	Efeitos da morfologia do adsorvente	60
3.8.4	Regime super-higroscópico capilar.....	60
3.8.5	Regime super-higroscópico saturado.....	60
3.8.6	Adsorção de umidade x absorção de líquidos em sílicas gel ...	60
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	62
4.1	MATERIAIS	62
4.2	MÉTODOS	63
4.2.1	Caracterização do silicato de sódio da casca de arroz	64
4.2.2	Síntese da sílica gel.....	65
4.2.3	Síntese da sílica gel funcionalizada: sílica decorada/ancorada com nanopartículas metálicas (Ag-Sílica, Cu-Sílica e ZnO-Sílica) e revestidas parcialmente por íons de Ag Cu, Zn)	66
4.2.4.1	Avaliação da área superficial e morfologia de poros	71
4.2.4.2	Avaliação da capacidade de absorção e retenção de líquidos....	72
4.2.4.3	Avaliação morfológica por Microscopia Eletrônica de Transmissão e Microscopia Óptica	72
4.2.4.4	Determinação do teor de Ag, Cu, e ZnO nas amostras de sílica	73
4.2.4.5	Determinação da migração específica de prata, cobre e zinco ..	74
4.2.4.6	Testes Microbiológicos	74
4.2.4.6.1	<i>Teste de difusão em ágar.....</i>	75
4.2.4.6.2	<i>Determinação da Concentração Inibitória Mínima.....</i>	75
4.2.5	Desenvolvimento de embalagem ativa para carnes <i>in natura</i>.	76
4.2.5.1	Avaliação da efetividade da embalagem ativa para carnes <i>in natura</i>	76
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA GEL.....	77
5.1.1	Caracterização do silicato de sódio oriundo da casca de arroz	77
5.1.2	Avaliação das características morfológicas por adsorção de N₂	79
5.1.3	Avaliação da capacidade de absorção de líquidos	85
5.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS SÍLICAS FUNCIONALIZADA	88
5.2.1	Avaliação das características morfológicas por adsorção de N₂ e da capacidade de absorção de líquidos.....	89
5.2.2	Avaliação das características morfológicas por imagens.....	92
5.2.2.1	Microscopia óptica	92
5.2.2.2	Microscopia de Eletrônica de Transmissão (MET).....	93
5.2.3	Determinação dos teores de Ag, Cu e Zn nas amostras de sílica funcionalizada	96

5.2.3 Determinação da migração específica de Ag, Cu e Zn.....	98
5.3 TESTES MICROBIOLÓGICOS	99
5.3.1 Difusão em ágar.....	99
5.3.2 Avaliação da concentração inibitória mínima.....	106
5.4 AVALIAÇÃO DAS SÍLICAS FUNCIONALIZADA EM EMBALAGEM ATIVA PARA CARNES <i>IN NATURA</i>.....	111
6 CONCLUSÃO.....	120
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	121
REFERÊNCIAS.....	122

1 INTRODUÇÃO

Atualmente o Brasil vem produzindo, em média, 11 milhões de toneladas de arroz ao ano, sendo que 20% desta produção está concentrada em uma mesma região no extremo sul do país, totalizando cerca de 2500 km² de área plantada (CONAB, 2022; IBGE, 2021). Como resultado dessa atividade agrícola intensiva, cerca de 500.000 toneladas de casca de arroz são dispostas anualmente em grandes depósitos a céu aberto na região, resultando na emissão de poluentes atmosféricos, como gases do efeito estufa (CO₂, CH₄) e cinzas decorrentes da combustão espontânea, bem como na geração de chorume que contamina o solo e os recursos hídricos locais (FEPAM, 2011).

A fim de minimizar os impactos provocados pelo acúmulo desse resíduo agrícola, algumas indústrias e usinas sediadas na região têm utilizado a casca de arroz como material de combustão para a geração de energia térmica e elétrica. Contudo, o elevado teor de dióxido de silício (~90% SiO₂) presente nas cinzas geradas no processo (ARRESTO et al., 2002) sugere que esse resíduo pode ser reinserido na cadeia produtiva no setor de nanotecnologia, gerando produtos sustentáveis e de alto valor agregado (LORENZETT et al., 2012), consistindo em um claro exemplo de economia circular.

A produção de silicato de sódio a partir das cinzas da casca de arroz (CCA) é uma das alternativas promissoras, porque pode ser convertido em sílica amorfa sintética nas suas diversas formas, como a sílica gel, muito utilizada como dessecante no controle de umidade dos alimentos frescos e dos medicamentos, bem como na produção de bio e nanossensores para a detecção de patógenos (IDUMAH et al., 2019). Ao contrário dos dessecantes tradicionais utilizados em almofadas absorventes (“food pads”) na indústria alimentícia, como a sílica gel obtida a partir da areia e a polpa fofa de celulose (“fluff pulp”), cujos processos de fabricação caracterizam-se pela alta demanda energética, espera-se que a sílica gel obtida a partir da CCA apresente pegada de carbono muito mais baixa, ou mesmo negativa, de acordo com estudos de avaliação de ciclo de vida (ACV) recentemente publicados (GARBELOTTO, 2022; BUITRAGO-TELLO et al., 2022).

O uso da sílica gel para o controle de umidade nos alimentos é importante para minimizar as reações de deterioração e perda de produtos alimentícios por proliferação de microrganismos deteriorantes e causadores de doenças transmitida por alimentos (DTA) (YILDIRIM et al., 2018). O fato deste dessecante ser atóxico e amorfo (SCHALLER et.

al., 2020) permitiu pesquisas voltadas a área de embalagens ativas e inteligentes (WILSON et al., 2018; MURMU & MISHRA, 2018) como uma alternativa para prolongar o tempo de vida útil, mantendo suas características sensoriais de aparência, aroma, consistência, textura e sabor (REBELLO, 2009; BRAGA E SILVA, 2017).

A ação da sílica gel no controle de umidade aplicado a embalagens ativas pode acontecer a partir da adsorção da umidade relativa do ar e/ou da absorção dos fluídos exsudados pelo alimento (BRODY, 2001). O efeito das características morfológicas da sílica (área superficial, volume e distribuição de tamanho de poros) sobre a capacidade de adsorção da umidade atmosférica já foi extensivamente abordado na literatura (ZHENG et al., 2014; BU et al., 2013). Entretanto, ainda se faz necessário aprofundar as pesquisas com relação ao impacto de tais características, bem como da presença de nanopartículas metálicas dopantes, sobre a capacidade do material de absorver e reter água condensada e fluidos biológicos, haja vista que nenhum trabalho foi encontrado sobre o tema até o momento.

Vermeiren e colaboradores (1999), definem as embalagens ativas como aquelas capazes de modificar as condições do ambiente no qual o alimento está inserido a fim de prolongar a sua vida útil e manter as propriedades sensoriais e de segurança. Antonioli (2015), ressalta que já foram desenvolvidos sachês de propilenoglicol, poli(álcool vinílico), sílica gel, terra diatomácea, argila, para promover a absorção de umidade do meio.

Ao que se refere a atividade antimicrobiana, o uso de nanomaterias, principalmente na forma de nanopartículas e óxidos metálicos, como o óxido de magnésio, óxido de cobre, óxido de zinco, seleneto de cádmio/telureto, dióxido de titânio e prata vêm crescendo nos últimos anos (CAPELEZZO et. al., 2018; RAZURA-CARMONA et. al., 2023; KASHIWAQUI et. al., 2023). A grande vantagem na utilização dos agentes antimicrobianos em embalagens ativas é permitir a redução no teor de conservantes do alimento para atender um nicho de mercado específico que busca alimentos minimamente processados e com teores mínimos de aditivos em sua composição (BRAGA E PERES, 2010).

Ainda pouco explorada no Brasil a indústria de nanotecnologia voltada para as embalagens ativas e inteligentes já é uma realidade em países da Europa desde 2020, quando aprovado pelo Parlamento o “selo verde”, utilizado para priorizar o investimento sustentável que tem como meta o a implementação do conceito de economia circular, incluindo a gestão de resíduos (NASCIMENTO et. al., 2021).

Destaca-se que, a região sul do país é a principal responsável pela produção nacional de arroz sendo que a casca compõe 20% do peso do grão. De acordo com a DIRETRIZ TÉCNICA Nº 002/2011 – DIRTE, publicado pela FEPAN (Fundação Estadual de Proteção Ambiental) esse subproduto é caracterizado como fontes de poluição e contaminação. Segundo um estudo realizado por Ferreira (2005), a casca do arroz apresenta um teor de cinzas de aproximadamente 11%, sendo que estas cinzas contêm em torno de 80-90% de dióxido de silício (SiO_2), 5% de óxido de potássio (K_2O), 4% de óxido fosfórico (P_2O_5) e 1-2% de óxido de cálcio (CaO) e quantidades menores de ferro (Fe), magnésio (Mg) e sódio (Na) além de composto orgânicos.

Neste sentido, afim de minimizar os impactos provocados pelo acúmulo desse resíduo algumas indústrias utilizam a casca de arroz como material de combustão. Contudo o percentual de SiO_2 presente neste subproduto permite que seja explorada a possibilidade de utiliza-lo como matéria prima de fonte sustentável para a produção de sílica precipitada, por exemplo, isso porque o uso de materiais ecológicos vem ganhando espaço em grandes empresas do setor calçadistas e pneumático que buscam reduzir o uso de produtos com alta pegada de carbono (LORENZETT et. al., 2012)

Portando levando em consideração a necessidade de inovações no setor de embalagens ativas no país, o presente estudo propõe o desenvolvimento de um sachê recheado com sílica gel a base de casca de arroz funcionalizada com nanopartículas e óxidos metálicos, em diferentes proporções, com objetivo de promover o aumento de vida útil de produtos cárneos com alto teor de umidade a partir de uma matéria prima de fonte sustentável.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar uma sílica gel absorvente com propriedade antimicrobiana, obtida a partir do silicato da casca de arroz, para aplicação em embalagens ativas destinadas a produtos cárneos *in natura*.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o efeito das condições de síntese nas características morfológicas da sílica gel através do planejamento fatorial;
- Avaliar o efeito das características morfológicas das diferentes sílicas produzidas sobre a capacidade de absorção de líquidos;
- Avaliar diferentes métodos de funcionalização da sílica com nanopartículas de cobre (Cu), prata (Ag) e óxido de zinco (ZnO) e avaliar a relação da morfologia das amostras produzidas e suas propriedades antimicrobianas;
- Realizar testes de migração específica para avaliar a adequação das sílicas funcionalizada com metais em relação à legislação vigente.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 O CENÁRIO DAS PERDAS E DESPERDÍCIO DE ALIMENTOS

Em 2020, a população mundial atingiu 8 bilhões de habitantes, registrando a menor taxa de crescimento populacional desde 1950, com um aumento de menos de 1%. As projeções para 2050 indicam um aumento para cerca de 9,7 bilhões de habitantes devido ao alto nível de fertilidade e ao aumento na expectativa de vida, que subiu cerca de 9 anos entre 1990 e 2019, chegando a 72,8 anos, com estimativas de atingir 77,2 anos até 2050 (UM DESA, 2022).

Em 2022 estima-se que tenham sido produzidos quase 10 bilhões de toneladas de alimentos e somente em 2020 o Brasil foi responsável pela produção de 35 milhões de toneladas de alimentos (FAO, 2023). Apesar disto os dados também mostram que mais de 750 milhões de pessoas passaram fome em todo o mundo no ano de 2022 e no Brasil, entre 2020 e 2022, aproximadamente 10% da população, equivalente a 21,1 milhões de habitantes, enfrentaram alguma situação de insegurança alimentar grave (FAO et. al., 2023).

Informações divulgadas pela FAO (2019) sobre o cenário atual estimam que 14% dos alimentos sejam perdidos ou desperdiçados e parecem trazer esperanças quando comparado a 2011, que era de 30%. Contudo, é preciso considerar que nos dados mais recentes (FAO, 2019) não foram considerados os desperdícios do setor varejista, o que inclui os alimentos descartados em casa e nos serviços de alimentação. Isso porque o desperdício está associado aos padrões do mercado varejista, como aspectos sensoriais e físicos dos alimentos, volume excessivo de compras ou produção industrial enquanto as perdas são atribuídas a fatores como manuseio e transporte inadequados, que provocam danos físicos, químicos e/ou bioquímicos (BURNS, 2019; PEÑUELA et al., 2010; SILVA, 2021).

Segundo a Associação Brasileira de Supermercados (ABRAS), em 2021, o Brasil apresentou uma taxa de desperdício de 1,8%, uma perda econômica estimada em 11 bilhões de reais, o país também foi destaque no Índice de Desperdício Alimentar do Relatório 2021 do Programa Mundial de Alimentos (PNUA) (FORBES et. al., 2021) como um dos líderes em desperdício de alimentos na América Latina a partir dos resultados do realizado por Porpino e colaboradores (2018) que estimou em 128,8 Kg de alimentos desperdiçados por ano por família no Brasil.

3.1.1 Perdas e Desperdício no setor Cárneos

Nos alimentos de origem animal, como as carnes, que constituem a principal fonte de proteína e vitaminas do complexo B da alimentação humana (VAHMANI et. al., 2020). A produção do setor vem crescendo a cada ano, e em 2022 atingiu a marca de 75,8 milhões de toneladas, aumento de 1,7% em relação a 2021, a expansão foi impulsionada principalmente pelo aumento da disponibilidade de gado de corte no país e alta nas exportações, que mundialmente aumentaram em 4,8% (FAO, 2023).

Tamanho volume de produção requer mais atenção aos procedimentos de garantia de segurança e qualidade como Boas Práticas de Fabricação e Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle para evitar os desperdícios, especialmente os provocados por microrganismos, que tendem a reduzir o tempo de vida útil dos alimentos (ANTIC et. al. 2022). Além de aprimoramento das etapas de transporte, armazenamento e conscientização de consumo (LIPINSKI, 2020; HODGES et. al. 2010).

Embora a literatura não apresente dados atuais sobre a perda e desperdícios do setor carne o estudo publicado por Flanagan e colaboradores (2019), revela que 4% das carnes são perdidas ou desperdiçadas em sua maioria durante a produção e consumo. As pesquisas também relevam que existe uma relação entre a produção e ou consumo e o desenvolvimento de cada região, onde regiões mais desenvolvidas, como América do Norte, parte da Ásia e Europa, as principais perdas ocorrem no varejo e consumo devido ao alto consumo de carne, enquanto áreas menos desenvolvidas, as perdas são distribuídas ao longo da cadeia de abastecimento, impulsionadas pela infraestrutura deficiente resultando em perdas significativas na produção primária (LIPINSKI, 2020; HODGES et. al. 2010). Assim a solução para esse desafio global requer abordagens adaptadas às diferentes circunstâncias ao longo da cadeia alimenta para cada região.

No Brasil o governo adotou medidas como o Programa Nacional de Alimentação Escolar (PNAE), bancos de alimentos, restaurantes populares e movimentos internacionais, como o "SaveFood Brasil" e o "Slow Food," que atuam com o mesmo objetivo. A iniciativa #SemDesperdício, liderada pela ONG WWF-Brasil em parceria com a Embrapa e a FAO, também foi uma ação para conscientizar os consumidores sobre o desperdício de alimentos e promover mudanças nos hábitos alimentares (Henz; Porpino, 27).

A ONU também propôs 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) na Agenda 2030 para serem aplicados globalmente. O ODS 12, meta 12.3, visa reduzir pela metade o desperdício alimentar per capita global, incluindo no varejo e consumo, e reduzir as perdas ao longo das cadeias de produção e abastecimento (FAO, 2015), visando garantir direitos humanos e promover o desenvolvimento sustentável em várias dimensões (ONU, 2015).

Além disso a necessidade de reduzir as perdas e desperdícios de alimentos, em especial a do setor cárneo é essencial na preservação dos recursos naturais, como água, e energia utilizados na criação e processamento das carnes (MOULT et. al. 2018), elevando ainda mais a importância da redução de perdas e desperdícios, haja vista que a carne é desempenha um papel crucial na transformação dos sistemas agroalimentares, contribuindo para a segurança alimentar e dietas saudáveis (FAO, 2023).

Portando o uso de alternativas tecnológicas para conservação das carnes como embalagens ativas, inteligentes e melhores condições de transporte baseadas na sustentabilidade são essenciais para aumentar o tempo de vida útil e minimizar as perdas e desperdício do setor cárneo (CENCI-GOGA et. al. 2020).

3.2 EMBALAGENS ATIVAS

A demanda da população por alimentos frescos tende a consolidar uma nova maneira de cultivar, armazenar e transportar os alimentos. Para minimizar o desperdício e as perdas substanciais da cadeia de consumo, as embalagens deverão exercer funções além de conter, armazenar, proteger e comunicar; será necessário aprimorar e desenvolver técnicas de preservação dos alimentos a partir do conceito de embalagens ativas e inteligentes capazes de prolongar o tempo de vida útil dos alimentos, garantir transparência e segurança ao consumidor, mantendo suas características sensoriais de aparência, aroma, consistência, textura e sabor (SAATH; FACHINELLO, 2018; RABELLO, 2009; BRAGA E SILVA, 2017).

Rótulos, adesivos e etiquetas que mudam de cor com o amadurecimento dos frutos ou com a oxidação e rancificação de gorduras de produtos de origem animal são exemplos de “embalagens inteligentes”. Esta forma de comunicação é voltada principalmente aos consumidores mais exigentes com relação aos parâmetros de qualidade. Os mecanismos de detecção deste tipo de dispositivos ocorrem através de

sensores, projetados para reconhecer um agente específico e quantificá-lo, indicadores de congelamento e descongelamento ou portadores de dados, como os *QR CODE*, que fazem um rastreamento do produto, trará informações de origem, forma de processamento, tipo de cultivar, entre outras, dependendo de cada tipo de produto (TEIXEIRA; FERREIRA; STRINGHETA, 2021).

As embalagens ativas por sua vez possuem ativos que interagem com o alimento e minimizam as reações de degradação, podendo consistir de sistemas absorvedores ou emissores. Como exemplo, os absorvedores de oxigênio (O_2), que ao reagir com o ferro, presente na carne, ao reagir com o O_2 do meio forma óxido de ferro, composto atóxico e estável que inibe o desenvolvimento de microrganismos aeróbicos, ou ainda, os absorvedores de etanol, usados para diminuir a concentração de etileno, hormônio de amadurecimento produzido por frutas chamadas de climatéricas que mesmo após a colheita continuam amadurecendo e tendem a estragar mais facilmente (BRAGA E SILVA, 2017).

As embalagens ativas com sistemas emissores contam com a tecnologia de liberação de agentes ativos (antioxidante, antimicrobiano, conservante) por adição de aditivos voláteis ou não voláteis no interior da embalagem e adição direta de substâncias ativas na embalagem por incorporação, imobilização, revestimento ou filmes multicamadas (BRAGA E SILVA, 2017).

Como o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis para manga (YADAV et. al. 2023), filmes antimicrobianos produzidos a partir de alimentos desidratados ou sobras do processamento de frutas, vegetais e hortaliças (MANZOOR et. al. 2023), estes se destacam porque podem substituir embalagens plásticas, que são produzidas a partir de compostos petrolado recurso finito e muito poluente ao meio ambiente (FROJAN et. al. 2023), ou ainda o uso de nanoemulsão de cera de carnaúba, para aplicação em frutos que pode prolongar o tempo de vida útil de 10 a 15 dias em relação aos métodos convencionais de conservação (DE OLIVEIRA FILHO et. al. 2021).

3.2.1 Controle de umidade em embalagens

Os alimentos podem se tornar mais suscetíveis à deterioração microbiana quando na presença de elevada atividade de água e teor de umidade. Estes são, portanto, fatores críticos que podem reduzir a validade dos alimentos, afetando a sua aparência, textura e segurança (LABUZA E HYMAN, 1998).

O controle de umidade em embalagens de alimentos pode ser realizado através de três estratégias básicas: prevenção (embalagem com propriedades de barreira), redução (introdução de atmosfera modificada com gases secos ou vácuo) e remoção de umidade (uso de absorvente ou dessecante). Esta última estratégia é a única que pode ser considerada ativa, sendo as demais consideradas passivas (YILDIRIM et al., 2017).

Os removedores de umidade podem ser projetados para atuar no controle da umidade relativa (UR), através da adsorção de vapores no espaço livre da embalagem (dessecantes), ou agir na remoção dos líquidos exsudados pelo alimento (absorventes) (BRODY et al. 2001). Os absorventes de líquidos são empregados em diferentes conceitos de embalagens (atmosfera modificada, vácuo, etc.), usualmente na forma de almofadas (*pads*), folhas ou cobertores colocados debaixo de produtos frescos (especialmente cortados) com alta atividade de água, como peixes, carnes, aves, frutas e vegetais (VERMEIREN et al., 1999, YILDIRIM et al., 2017). São comumente usados como materiais absorventes o poliestireno expandido e perfurado, a polpa fofa de celulose, os polímeros superabsorventes, sílica e silicatos (YILDIRIM et al., 2017).

3.2.2 Embalagens com ativos antimicrobianos

Os ativos antimicrobianos podem ser de origem natural ou sintética, reproduzindo a estrutura de um composto natural ou mineral, através de sais insolúveis, óxidos e íons metálicos. Nas embalagens com atividade antimicrobiana esses agentes geralmente estão acoplados a alguma matriz polimérica ou ao próprio alimento e variam seu mecanismo de ação a partir do tipo de incorporação. (FERREIRA, M. P. F; FERREIRA, L. S. P, 2012).

As substâncias incorporadas na embalagem ou ao alimento atuam de forma a reduzir a taxa de crescimento da população microbiana, fase de reprodução (fase “lag”), dos microrganismos ou inativa-los. Essas substâncias ativas podem estar em contato direto com o alimento ou apenas na atmosfera das embalagens e ser liberada aos poucos para controlar a multiplicação dos microrganismos patogênicos e/ou deteriorantes. Para o estudo do desenvolvimento das embalagens ativas com antimicrobianos é necessário levar em consideração o tipo de produto em questão (pães, peixes, carnes, frutas, hortaliças, embutidos) e suas características, disponibilidade de água para as reações, tipo de microrganismo predominante, temperatura de armazenamento, tipo de

embalagem, mecanismo de ação e toxicidade do produto ao alimento (FERREIRA, M.P.F., ALCANTARA et al., 2012).

No caso das carnes frescas destacam-se as bactérias Gram-negativas, *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Flavobacterium*, que crescem na superfície ou os Gram-positivos (*Lactobacillus*) que predominam no seu interior, esses são os microrganismos que podem causar deterioração a este tipo de alimento (ALCANTARA et al., 2012).

A presença de *Pseudomonas sp.* em produtos cárneos é proveniente do ambiente animal e podem provocar alterações sensoriais e físico químicas, como a limosidade superficial e a rancificação das carnes frescas, sendo sua ação favorecida pela alta atividade de água (ALCANTARA et al., 2012).

O interesse no emprego de nanopartículas (tamanho entre 1 e 100 nm) com atividade antimicrobiana em embalagens ativas vem crescendo nos últimos anos, com o objetivo de prolongar a vida de prateleira de alguns alimentos (AYHAN, 2013). Devido à elevada reatividade superficial, os agentes antimicrobianos nanométricos são mais efetivos na inativação de microrganismos do que seus homólogos micros- ou macrométricos. Normalmente essas nanopartículas antimicrobianas são incorporadas em uma matriz polimérica (RADUSIN et al., 2016).

As nanopartículas metálicas (platina, ouro, prata e cobre), óxidos metálicos (óxido de zinco, óxido de magnésio e dióxido de titânio) e nano-argilas organicamente modificadas estão entre as mais comumente usadas ou testadas em alimentos.

A ação antimicrobiana da prata é conhecida desde a antiguidade, havendo atualmente muitos estudos com nanopartículas de prata incorporadas em materiais de embalagens de alimentos (PANEA et al., 2014; AZLIM-HASIM et al., 2016; LI et al., 2017).

O óxido de zinco também tem sido utilizado como agente antimicrobiano adicionado a filmes plásticos ativos para a embalagem de carne fresca de aves, mostrando atividade inibitória contra *S. aureus* e *S. typhimurium* (AKBAR e ANAL, 2014).

Além disso, Conte e colaboradores (2013) observaram que nanopartículas de cobre foram ativas contra *Pseudomonas spp.* quando incorporadas em PLA, usado para embalagem de queijo *fiordilatte*.

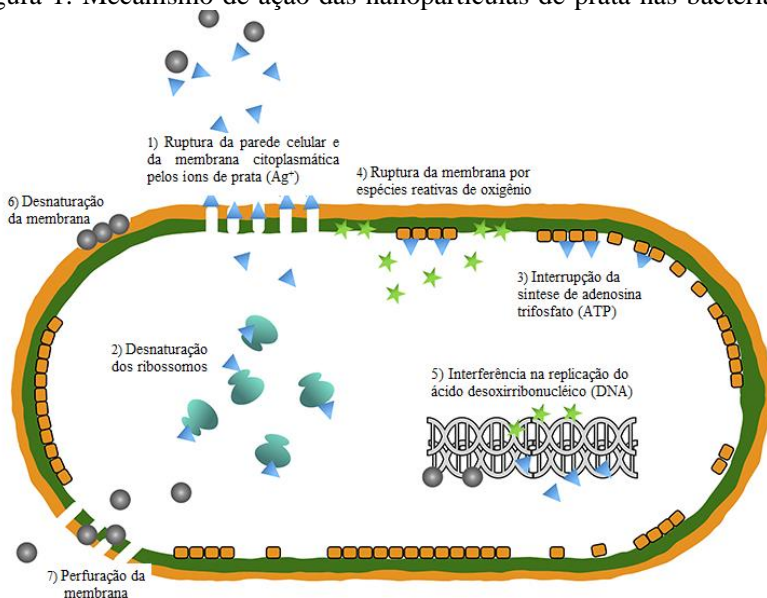
Estes são alguns exemplos do grande potencial do uso de nanopartículas para a preservação da qualidade dos alimentos, desde que o agente antimicrobiano seja apropriadamente selecionado de acordo com o alimento visado.

3.6.2.1 Mecanismos de ação das nanopartículas

As diferentes formas de ação antimicrobiana são baseadas nas características físico-químicas, como a composição química e a estrutura em termos de forma e tamanho, além dos métodos (revestimento ou decorção) e condições de sínteses, como temperatura, pH, concentração de íons metálicos e tempo de reação, desempenham funções importantes e determinantes no mecanismo de ação e combatem os microrganismos (SHOBHA et al. 2014 ; JAWORSKI et al. 2018; MIKHAILOV E MIKHAILOVA, 2019).

O mecanismo da ação antimicrobiana das nanopartículas de prata (AgNPs) envolve a liberação de íons de prata e sua interação com grupos tiol (sulfidril) em enzimas e proteínas. Os íons de prata danificam o envelope celular e o conteúdo das bactérias, aumentando o tamanho das células e provocando anomalias estruturais na membrana citoplasmática, no conteúdo citoplasmático e nas camadas celulares externas. Além disso, os íons de prata interagem com os ácidos nucleicos, inibindo a divisão celular (JUNG et al., 2008). O mecanismo detalhado pode ser observado por etapas na Figura 1.

Figura 1: Mecanismo de ação das nanopartículas de prata nas bactérias



Fonte: Adaptado de Yin et. al. 2020.

Mecanismo da ação antimicrobiana das nanopartículas de prata (AgNPs) detalhado em etapas na Figura 1. (1) A partir do contato das AgNPs com as bactérias, os íons de prata (Ag^+) são liberados pelas nanopartículas de prata se aderem à superfície da bactéria e provocam a ruptura da parede celular e da membrana citoplasmática. Em seguida (2) os íons de prata provocam a desnaturação dos ribossomos inibindo a síntese proteica e (3) a produção de adenosina trifosfato (ATP) é interrompida porque os íons de prata desativam a enzima respiratória na membrana citoplasmática. Logo após, (4) ocorre a ruptura da membrana por espécies reativas de oxigênio, onde espécies reativas de oxigênio (ROS) produzidas pela cadeia de transporte de elétrons quebrada podem causar ruptura da membrana. Em seguida (5) as espécies de prata e oxigênio reativo ligam-se ao ácido desoxirribonucléico e impedem sua replicação e multiplicação celular causando interferência na replicação do ácido desoxirribonucléico (DNA) e (6) a partir do acúmulo das AgNPs nas cavidades da parede celular provocam a desnaturação da membrana. Consequentemente com a perfuração da membrana as nanopartículas de

prata movem-se diretamente através da membrana citoplasmática, que permite a liberação das organelas da célula (7) (YIN et. al. 2020).

Em nanopartículas de CuNP um estudo baseado em uma matriz de biossensores bacterianos responsivos ao estresse, LI e colaboradores (2012) investigaram os efeitos toxicológicos e a fonte de toxicidade de nanopartículas de cobre (CuNPs). Os resultados indicam que, além provocar o estresse oxidativo em *E. coli*, as CuNPs também induzem danos à membrana celular, às proteínas e ao DNA, levando à inibição do crescimento celular. O Cu(I) é rapidamente liberado das CuNPs e oxidado a Cu(II), levando à geração de peróxido de hidrogênio, ao qual são atribuídos os efeitos toxicológicos observados.

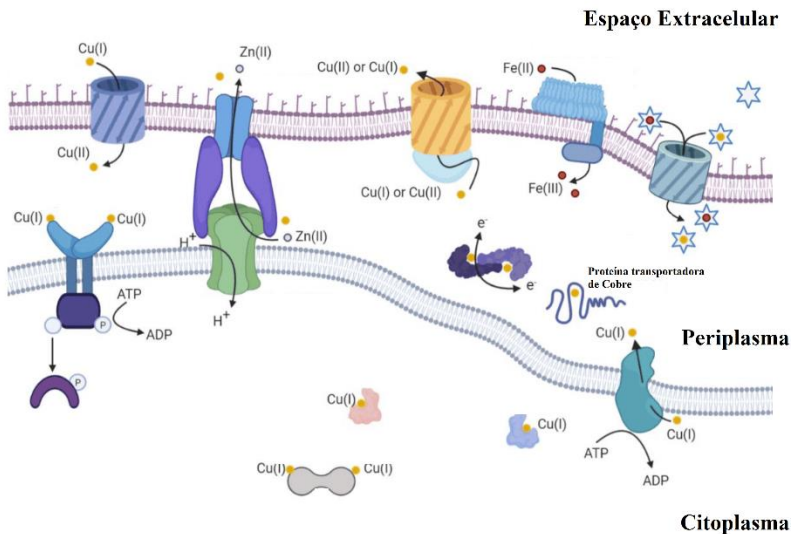
O mecanismo de ação antimicrobiano das nanopartículas de ZnO (ZnO-NPs), ainda é um pouco desconhecido, predomina a hipótese de que espécies reativas de oxigênio (EROs), com destaque para os íons superóxido e os radicais hidroxila ou hidroperoxila, sejam espontaneamente produzidas pelas ZnO-NPs, levando as bactérias à morte pelo aumento do estresse oxidativo intracelular. Outra teoria é de que as nanopartículas de ZnO possam causar danos à membrana celular e ao DNA dos microrganismos pela interação direta ou eletrostática com as superfícies celulares (SAFAVINIA et al., 2021; TIWARI et al., 2018; XIE et al., 2011).

Para as CuNPs e ZnO-NPs estudos publicados recentemente (; ANDREI et. al. 2020; SÁNCHEZ-LÓPEZ ET. AL 2020; DUCRET et. al. 2021; HOFMANN et. al. 2021; DUCRET et. al. 2023) sustentam a existência de uma teoria de um mecanismo regulatório desses minerais no organismo das bactérias, também conhecido como mecanismo de homeostase (Figura 2), que controla a absorção e liberação desses metais mantendo-os em concentrações adequadas (DUCRET et. al. 2023), que acontece confirmadas em pesquisas genéticas (PEDERICK et. al. 2015; DUCRET et. al. 2021). Essa descoberta pode ser uma dinâmica evolutiva das bactérias, para sobreviverem a ação de antibióticos (IRIE et. al. 2017; THI et. al. 2020).

A Figura 2 apresenta o mecanismo homeostático do Cu e do Zn em *Pseudomonas* de forma simplificada e adaptada de Hofmann e colaboradores (2021). Note que neste caso (Fig 2), o mecanismo regulatório expulsa o excesso de zinco e absorve o cobre. A homeostase ocorre no periplasma, por proteínas ribossômicas reguladoras específicas para cada metal, permitindo que somente o necessário entre no citoplasma da célula, enquanto o excesso é expelido por uma bomba de efluxo,

impedindo a ação tóxica dos íons metálicos que poderiam levar a apoptose celular (DUCRET et. al. 2021).

Figura 2: Mecanismo de controle homeostático do zinco e do cobre.



Fonte: Adaptado de Hoffman et. al. 2021.

3.3 SEGURANÇA ALIMENTAR DE PRODUTOS CARNEOS

A carne de açougue pode ser definida como massas musculares maturadas e demais tecidos que as acompanham (vísceras, gorduras, ossos), provenientes de animais abatidos sob inspeção veterinária, podendo ser in natura ou processada. (BRASIL, 2020)

Segundo a FAO, 2021 O Brasil é o segundo maior produtor de carne do mundo. Com 42,31 milhões de cabeças de gado de corte abatidas em 2022, nos últimos dez anos o país foi considerado o maior produtor de carne bovina do mundo, com o aumento de 1,7 milhão de toneladas dentro do período (USDA, 2022; FAOSTAT, 2022; BEEFREPORT, 2023).

3.3.1 Fatores intrínsecos e extrínsecos que afetam a qualidade microbiológica da carne

A qualidade da carne é definida com base nas suas características físicas, químicas e biológicas que são afetadas por parâmetros intrínsecos e extrínsecos ao qual é submetida durante o manejo, abate e processamento do músculo (JAY, 2005).

Apesar de ser considerada um alimento comercialmente estéril a carne pode sofrer contaminações de origem endógenas, ou seja, proveniente do próprio animal, ou exógena como microrganismos do ar, do solo, da água, dos equipamentos e dos manipulados que realizam as operações pré e pós abate permitindo que bactérias, fungos e leveduras se instalem nos tecidos (BANDEIRA, 2004).

A carne é considerada um alimento perecível por ser constituída de aproximadamente 70% de água. Essa disponibilidade de umidade no meio tende a acelerar a velocidade das reações químicas e bioquímicas de degradação, assim por consequência de sua alta atividade de água ($A_w > 0,99$), o desenvolvimento de bactérias neste ambiente é mais favorável do que fungos e leveduras que se desenvolvem melhor em atividades de água mais próxima a 0,8. Portanto à medida que a disponibilidade de água do meio diminui, por exsudação natural do tecido ou por algum método de conservação como por exemplo, a salga, o crescimento deles é favorecido, por este motivo alimentos podem ser acrescidos de conservantes naturais ou sintéticos (BANDEIRA, 2004; FRANCO E LANDGRAF, 2005; MACHADO et.al., 2020).

A medida de pH das carnes é um fator importante para limitar o crescimento dos microrganismos que podem se desenvolver em determinado meio. Em geral eles possuem uma faixa de desenvolvimento e uma temperatura ótima, onde se multiplicam mais rapidamente (FRANCO E LANDGRAF, 2005).

Assim os alimentos classificados como de baixa acidez ($\text{pH} > 4,5$), como as carnes in natura, que possui pH entre 5,5 e 6,2 são mais suscetíveis ao ataque de bactérias, enquanto alimentos com pH compreendido entre 4,5 e 4,0 são classificados como alimentos ácidos que favorecem as leveduras e bolores e algumas espécies de bactérias (láticas) e os alimentos muito ácidos ($\text{pH} < 4,0$) ficam restritos somente as leveduras e bolores (FRANCO E LANDGRAF, 2005).

O outro fator intrínseco que interfere nos microrganismos presentes nos alimentos é o potencial de oxidação/redução (Eh), este pode ser descritor como a medida da tendência do grau de oxidação de um

substrato, ou seja, de ganhar ou perder elétrons (FRANCO E LANDGRAF, 2005; MACHADO et.al., 2020)

Logo, entende-se que compostos com maior facilidade de perder elétrons (oxidar) apresentarão maiores valores de Eh, pois são influenciado por espécies aeróbicas, como bactérias deteriorantes e patogênicas (*Pseudomonas*, *Moraxella*, *Acinetobacter*, *Flavobacterium*), bolores e leveduras. Por outro lado, a capacidade de ganhar elétrons (reduzir) permite o desenvolvimento microbiológico de espécies anaeróbicas enquanto que as bactérias anaeróbias facultativas podem reduzir ou oxidar dependendo do meio em que estão, este grupo é o caso das *Enterobacteriaceae*. Assim considera-se que as carnes in natura possuem potencial de óxido redução de -200mV e, portanto, são mais suscetíveis ao ataque de microrganismos aeróbicos (FRANCO E LANDGRAF, 2005).

Dentre os fatores extrínsecos que afetam o desenvolvimento microbiano das carnes frescas destacam-se a as condições de armazenamento de: temperatura, umidade relativa e composição de gases do ambiente podem aumentar ou diminuir o tempo de vida útil das carnes (JAY, 2005).

De acordo com a temperatura de crescimento dos microrganismos eles podem ser classificados em psicrófilos representado pela *Listeria monocytogenes* que se desenvolve em temperatura de armazenamento de 0 °C a 20 °C, com temperatura ótima de 10 °C a 15 °C, principais responsáveis pela deterioração de produtos refrigerados tal como carnes, ovos, pescados e vegetais.

Elas possuem faixa de crescimento compreendida entre 0 °C a 7 °C e sua temperatura ótima varia conforme o tempo em que as colônias demoraram para se formarem, esse período oscila entre 6 a 10 dias para os psicrófilos, presentes em alguns gêneros da família das *Enterobacteriaceae*, e em até 5 dias para os psicrófilos, como as *Pseudomonas fragi* e as *Aeromonas hydrophyla*.

Os mesófilos são seres que crescem em temperaturas entre 20 °C e 45 °C, com desenvolvimento ótimo em 30 °C e 40 °C, para as carnes frescas, a IN 60/2019 estabelece contagem máxima no 10⁶ UFC e os termófilos capazes de se multiplicarem em temperaturas superiores a 45 °C, com preferência de replicação na faixa de 55 °C e 65 °C, que incluem bactérias dos gêneros *Micrococcus*, *Bacillus*, , *Clostridium*, *Lactobacillus*, e *Enterococcus*, por exemplo (BRASIL, 2019; DOYLE E BURCHMAN, 2013; PINTO et.al., 2018).

As condições de umidade relativa do meio em que os alimentos estão expostos possuem relação direta com a atividade de água (Aa) do alimento e podem ser expressas pela multiplicação da Aa por 100 (CHRISTIAN, 1963). Partindo deste pressuposto entende-se que o controle da umidade relativa é importante para impedir a perda de água aos alimentos com alta atividade de água e evitar a absorção de umidade aos com menor atividade, como carnes maturada e frutas secas (EVANGELISTA, 2005).

O controle da composição gasosa do ambiente tem como finalidade controlar a disponibilidade de oxigênio usando outros gases como dióxido de carbono (CO₂) e nitrogênio para controlar desenvolvimento de microrganismos, aumentar a vida útil dos produtos, diminuindo o desperdício e minimizar os custos com embalagens poluentes ao meio ambiente (ROSSAINT et al., 2015; SOUSA-GALLAGHER E MAHAJAN, 2013).

Estudos revelam que a proporção de 80:20 (O₂:CO₂) é mantida em embalagens cárneas para conservar as características de cor avermelhada e minimizar o crescimento de bactérias deteriorantes (ANTONINI E BRUNORI, 1971; DJENANE E RONCALÉS, 2018).

Hutchings (2023), relata que quando essas estratégias são associadas a outros métodos como a diminuição da temperatura (HO et al., 2016) e presença de sachês absorventes (GAONA-FORERO et al., 2018) que são capazes de controlar a umidade e a condensação provocada pela permeabilidade de água da maioria dos filmes utilizados neste tipo de embalagem (BOVI et al., 2016; RODOV et al., 2010).

3.3.2 Microbiologia da carne

Em consonância aos fatores intrínsecos e extrínsecos que foram apresentados anteriormente, destaca-se que as carnes são alimentos com alta atividade de água, baixa acidez e potencial de óxido redução positivo. Essas características somadas a necessidade de manter a carne sob temperaturas de refrigeração, sem modificações na atmosfera do ambiente, ou seja, com presença de oxigênio em condições normais, elas são afetadas preferencialmente por bactérias psicrófilas, com temperatura ótima de multiplicação de 15 °C, aeróbicas (dependentes de oxigênio para se multiplicarem) e anaeróbicas facultativas, capazes de se desenvolverem mesmo na ausência de oxigênio, dependendo as condições de armazenamento as quais ela é submetida.

As principais bactérias presentes nas carnes que podem provocar alterações sensoriais e microbiológicas das carnes são as famílias gram-positivas *Enterococcus*, *Lactobacillus*, *Staphylococcus* e *Listeria*, e as gram-negativas *Pseudomonas*, *Enterobacteriaceae* (*Salmonella*, *Escherichia*, *Serratia*, *Enterobacter*, *Hafnia*), *Aeromonas*, *Moroxela* (*Acinetobacter*), *Flavobacterium* e *Brochothrix* (JAY, 2005; BLICKSTAD E MOLIN, 1983)

3.7.2.1 Bactérias Gram-positivas

Bactérias Ácido Lácticas – As principais bactérias Ácido Lácticas que participam da microbiota da carne fresca são os *Enterococcus* e os *Lactobacillus*. Esses microrganismos são bacilos não esporulados, que fermentam carboidrato e produzem ácido láctico como principal produto final. Em condições anaeróbias, como em carnes refrigerada a vácuo, o desenvolvimento de *Lactobacillus* é mais acelerado do que o das *Pseudomonas* (HOLLEY E GILL, 2005) e em conjunto com algumas espécies de espécies de *Enterococcus faecium* e *E. Faecalis* são responsáveis por provocar o esverdeamento decorrente da produção de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (FELIPE, 2008; BJÖRKROTH ET AL., 1998; FRANCO E LANDGROF, 2005).

Staphylococcus spp. – As bactérias do gênero *Staphylococcus* são mesófilas com desenvolvimento em temperatura compreendida entre 7 °C e 48 °C (GERMANO E GERMANO, 2008). Heilmann e colaboradores (2019) ressalta que elas podem ser consideradas somente deteriorantes, quando apresentam coagulase negativa ou patogênicas e quando apresentam coagulase positiva. É aconselhável que a presença de *S.aureus* em carnes curadas seja monitorada tanto por se tratar de uma bactéria enterotóxica que apresenta capacidade de se desenvolvimento em concentrações de cloreto de sódio de até 15%, sendo que a produção de tóxica acontece em até 10%, como por terem capacidade de se multiplicar em alimentos com baixa atividade de água (JAY,2005).

Listeria monocytogenes – É um importe patógeno não formador de esporos presente no solo, água, vegetais e animais. Este microrganismo é resistente ao congelamento e descongelamento e se desenvolve em ampla faixa de temperatura que varia de 2,5 °C a 44 °C, são anaeróbios facultativos e sua medida de controle medidas de Boas Práticas de Fabricação (BPF) (FRANCO E LANDGRAF, 2005).

3.7.2.1 Bactérias Gram-negativas

Pseudomonas – É a principal bactéria causadora de deterioração nas carnes frescas, considerada patogênica (CARVALHO, 2022). Possui espécies psicrófilas (faixa de desenvolvimento microbiológico entre 10 e 20 °C) com atividade lipolítica e proteolítica e alta capacidade de se adaptar e dominar a superfície das carnes armazenadas em aerobiose, fato que pode ser justificado pela diversidade genética deste microrganismo. No mesmo sentido entende-se que a formação de biofilmes também pode estar relacionada a variação e a capacidade de adaptação e conseqüentemente de deterioração dos tecidos cárneos, portanto se desenvolvem com mais facilidade do que as *Aeromonas*, por exemplo. (WICKRAMASINGHE et al., 2020, 2021; RIPOLLES-AVILA et al., 2019). Nas carnes também são responsáveis por provocarem a limosidade superficial e rancificação dos ácidos graxos liberado odor desagradável (JAY, 2005).

Enterobactereaceae – São bactérias anaeróbias facultativas, que consegue se reproduzir mesmo na ausência de oxigênio, e alguns gêneros são psicrófilas. Nas carnes os principais patógenos que as representam são *Salmonella* e *Escherichia*, com limites de contaminação previsto para a maioria dos alimentos segundo a RDC 331/019, e *Serratia*, *Enterobacter* e *Hafnia* mais recorrentes em carnes armazenadas sob condições de anaerobiose que se desenvolvem em altas temperaturas de armazenamento e embalagens danificas (RAMOS-VIVA, 2020).

Moraxella – A representante desta família é a *Acinetobacter* que apesar de sua incapacidade de produzir lipases, sulfeto de hidrogênio e trimetilamina e por consequência ser considerada um agente de menor importância no processo de deterioração das carnes uma pesquisa relatou a predominância deste microrganismo, juntamente com as *Pseudomonas*, em produtos estocados a temperatura de refrigeração (4°C) (RAWAT,2005; CARVALHO, 2022).

Brochothrix – *B.thermosphacta* está presente na superfície da carne juntamente com as *Pseudomonas* produzem compostos de acetona-diacetil e ácidos graxos de cadeia curta que impactam nas características de odor, ainda na superfície elas consomem glicose e oxigênio, uma vez que a glicose se esgota é utilizado aminoácidos, que levam ao aumento do limo e alterações de pH. A importância de controlar as alterações e os microrganismos presentes nos alimentos é de suma importância para evitar que surtos de Doenças Transmitidas por Águas e Alimentos (DTA) ocorram. Dados divulgados pelo Ministério da Saúde

revelam que em 2021 1559 casos de surtos foram registrados, sendo que 30% eram de *E.Coli* (BRASIL, 2022).

3.4 A PRODUÇÃO DE ARROZ E OS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

3.4.1 Panorama da produção de arroz no Brasil e no mundo

Segundo a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO, 2023), o arroz foi a terceira “commodity” alimentícia mais produzida no mundo em 2021, chegando a 787,3 milhões de toneladas do produto em casca. A maior parcela dessa produção está concentrada na Ásia (89,9%), seguida pelas américas (4,8%) e África (4,7%). O Brasil, que foi o décimo maior produtor mundial do grão (o único entre os doze primeiros fora da Ásia), colheu 11,66 milhões de toneladas em 2021. No Brasil o principal produtor é estado do Rio Grande do Sul, cerca de 65% de toda produção nacional na safra 2021/22. E somente a região da Fronteira Oeste do estado, composta por 6 cidades, concentrou quase 20% da produção brasileira do grão em apenas 2850 km² de área plantada nessa safra (IRGA, 2022).

Um dos principais subprodutos agroindustriais da atividade orizícola, a casca de arroz corresponde a cerca de 22% do peso bruto do grão (PERAZZOLLO et al., 2017). Portanto, como resultado da atividade intensiva na região, cerca de 500 mil toneladas de CA são geradas anualmente na Fronteira Oeste do Rio Grande do Sul (IRGA, 2022).

Parte da casca de arroz (CA) gerada tem sido utilizada como biomassa em usinas termelétricas da região. Em estudo de um ano realizado em uma delas, foi observada uma geração de 0,64 GWh de energia por tonelada de CA (PERAZZOLLO et al., 2017). Porém, apesar do grande potencial energético, as iniciativas para a utilização desse recurso ainda são poucas, de forma que a maior parte da casca gerada acaba sendo disposta em grandes depósitos a céu aberto na região, os chamados casqueiros, resultando na emissão de poluentes atmosféricos, como gases do efeito estufa (CO₂, CH₄), bem como na geração de chorume que contamina o solo e os recursos hídricos locais. Além disso, as cinzas (CCA) geradas pela combustão da casca para a geração de energia também representam risco ambiental e à saúde, requerendo medidas de controle de disposição (FEPAM, 2011).

Considerando este cenário em 2019 a empresa Oryzasil Sílicas Naturais, se instalou no município de Itaquí, na Fronteira Oeste, para

reinsere a casca de arroz, subproduto da indústria de alimentos, no ciclo da economia circular, a partir da produção de sílica precipitada. A planta possui capacidade de produzir até 25 mil ton/ano de sílica precipitada, consumindo cerca de 150 mil ton/ano de casca.

Em 2019, o mercado global de sílica precipitada foi avaliado em US\$ 2,11 bilhões, com uma taxa de crescimento anual estimada de 7,9% devido à crescente demanda das indústrias de borracha (67%), higiene bucal (10%), nutrição e saúde (8%). O mercado da sílica é influenciado pela dinâmica da indústria automobilística, haja vista que a maior aplicação de sílica precipitada é na indústria de pneus, que consumiu mais de 1 milhão de toneladas do produto em 2018. Esta tendência positiva deve-se, principalmente, às regulamentações governamentais de apoio aos pneus verdes, os quais incorporam sílica precipitada como carga de reforço principal, proporcionando a redução de até 7% no consumo de combustível (GARBELOTTO, 2020).

Alternativamente a produção de sílica gel não tem um tamanho de mercado comparável ao da sílica precipitada, mas em geral o valor agregado dos produtos é maior, sendo muito utilizada como dessecante no controle de umidade dos alimentos frescos e dos medicamentos, bem como na produção de bio e nanosensores para a detecção de patógenos (IDUMAH et al., 2019). Portanto, a produção de sílica gel a partir da CCA pode ser uma alternativa promissora para ajudar a mitigar o problema do passivo ambiental e acelerar o desenvolvimento da região.

3.4.2 Aplicações da CCA

A cinza da casca de arroz já encontra aplicações na agricultura, como estabilizante de solo, e industriais (ainda que bastante restrita), na produção de materiais de baixo valor agregado, como vidros, isolantes térmicos, tijolos prensados, refratários e cimento Portland (DELLA et al., 2006). No entanto, o fato da CCA conter cerca de 90-95% SiO₂ (ARMESTO et al., 2002; DELLA et al., 2006), indica que o material tem potencial para ser utilizado como matéria prima sustentável e de baixo custo para a produção de materiais de mais alto valor agregado, como o tetracloroeto de silício, usado na produção de silicões, fibras ópticas, células fotovoltaicas e componentes eletrônicos (SEO et al., 2001), o silício de grau solar, principal componente na fabricação de painéis solares (AMICK, 1982), bem como o carbetto de silício (KRISNARAO,

1993) e nitreto de silício (RAHMAN e RILEY, 1989), materiais cerâmicos avançados de alta dureza e resistência térmica.

Outra alternativa, capaz de dar destinação a um grande volume de casca com a transformação em produtos de alto valor agregado, é a produção de silicato de sódio a partir da CCA, que pode ser convertido em sílica sintética amorfa gel e precipitada (FOLETTTO et al., 2005).

3.5 PRODUÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO A PARTIR DA CA

3.5.1 Silicatos solúveis

Para a produção da sílica utiliza-se os silicatos solúveis, sistemas contendo variadas proporções de sílica e um óxido de metal alcalino (Li_2O , Na_2O ou K_2O) ou íon de amônio quaternário, sendo os silicatos de sódio e potássio os mais produzidos comercialmente. Estes silicatos são geralmente identificados pela relação ponderal (módulo ponderal, W_r) ou relação molar (módulo molar, M_r) entre a sílica e o óxido de metal alcalino ($\text{SiO}_2/M_2\text{O}$), podendo ser encontrados no mercado silicatos solúveis de variadas relações molares (WELDES e LANGE, 1969).

Os silicatos de sódio solúveis estão disponíveis comercialmente em diversas formas, como soluções aquosas, pós amorfos e cristalinos (anidros e hidratados), e blocos vítreos, e são tradicionalmente classificados como ortossilicato (Na_4SiO_4 , $M_r = 0,5$), pirossilicato ($\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, $M_r = 0,67$), metassilicato (Na_2SiO_3 , $M_r = 1,0$), dissilicato ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $M_r = 2,0$) e tetrassilicato ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$, $M_r = 4,0$), sendo que os silicatos cuja composição não é estequiométrica são considerados misturas destes. São cristalinos os silicatos que apresentam relação molar igual ou inferior a 1,0 (WELDES e LANGE, 1969; LIMA FILHO, 2009).

3.5.2 Estrutura e propriedades dos silicatos

Assim como em todas as formas sólidas de sílica, a estrutura dos silicatos cristalinos e amorfos consiste de tetraedros de SiO_4 , nos quais o átomo de silício ocupa a posição central e coordena 4 átomos de oxigênio nos vértices do tetraedro. O arranjo dos tetraedros SiO_4 na estrutura amorfa é aleatório, formando cadeias estruturais pela conexão desses através dos átomos de oxigênio, com os cátions ocupando os buracos de rede. A solubilidade do silicato é afetada pelo tamanho e carga desses

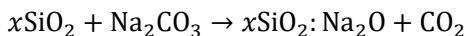
cátions, uma vez que os íons grandes e de maior valência são mais efetivamente retidos nesses interstícios (WELDES e LANGE, 1969).

As soluções de silicato contêm quantidades variáveis de espécies iônicas monoméricas, diméricas e poliméricas em equilíbrio dinâmico, sendo que a distribuição dessas espécies depende do tipo de silicato, relação molar e concentração da solução.

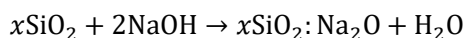
Quando Mr é alterado (pela adição de álcali, por exemplo), a taxa na qual o equilíbrio é restabelecido depende da concentração e temperatura na qual a alteração se processa. As soluções de silicatos com $Mr \leq 1,0$ contêm principalmente espécies monoméricas, enquanto que as soluções de maior relação molar contêm micelas de íons monoméricos, diméricos e poliméricos em diferentes proporções, de forma que a massa molar média das cadeias aumenta com a relação molar do silicato. É importante notar que o aumento abrupto na viscosidade do silicato com a concentração, observado em concentrações mais altas, é atribuído à maior aproximação das cadeias, e não ao aumento na massa molar (NAUMAN e DEBYE, 1951; NAUMAN e DEBYE, 1961; BRADY et al., 1953; WELDES e LANGE, 1969).

3.5.3 Produção de silicato de sódio a partir da areia

Os silicatos alcalinos solúveis começaram a ser produzidos em escala comercial logo após o início da produção do cimento Portland, na década de 1830. O processo convencional é o mais difundido na Europa Ocidental, representando cerca de 80% de todo o silicato produzido, e consiste na fusão de proporções precisas de sílica de areia pura com carbonato de sódio em fornos a óleo ou gás a 1300-1500 °C, sob pressão atmosférica, para a obtenção de silicatos Wr 3,3, segundo a reação:



Em seguida, o silicato vítreo é triturado e dissolvido em água, sob temperatura e pressão elevadas, para produzir uma solução de silicato de sódio a 37%, a qual é subsequentemente filtrada (FAWER et al., 1999). Menos comum na Europa, porém mais difundida no Brasil, a rota hidrotérmica consiste dissolver a areia em solução de hidróxido de sódio através do aquecimento em autoclave a alta temperatura e pressão, segundo a reação:



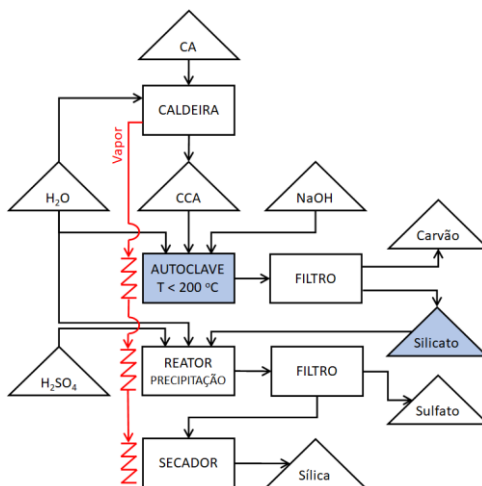
Após a reação, a solução de silicato a 48% de sólidos é filtrada. O método consome menos energia, no entanto é limitado a obtenção de silicatos com W_r 2,6 ou inferiores (WELDES e LANGE, 1969; FAWER et al., 1999; LIMA FILHO, 2009).

3.5.4 Produção do silicato de sódio a partir da CCA

A cinza (branca) da casca de arroz pode conter cerca de 95% de SiO_2 e quantidades variadas de K_2O , MgO , P_2O_5 , CaO , Na_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e MnO , a depender do cultivar, das características do solo em que é feito o plantio, das condições climáticas e dos fertilizantes utilizados. Além disso, a sílica na CCA pode ser predominantemente amorfa ou apresentar teores variados de sílica cristalina (quartzo, cristobalita e tridimita), a depender das condições de combustão da casca (DELLA et al., 2005; DELLA et al., 2006).

O processo utilizado para a produção do silicato de sódio a partir da CCA também consiste de uma rota hidrotérmica, porém utilizando condições muito mais brandas de reação e aproveitando a energia térmica gerada pela queima da casca, conforme representado na Figura 1 (GARBELOTTO, 2020).

Figura 3: Fluxograma representando o processo de produção do silicato de sódio e da sílica precipitada a partir da CCA, tendo como subprodutos carvão ativo e sulfato de sódio.



Fonte: Adaptado de GARBELOTTO (2020).

3.5.5 Caracterização dos silicatos solúveis

As normas ISO 1690:1976 e 1692:1976, revalidadas em 2018, tratam da determinação do teor de sílica (método gravimétrico por insolubilização) e alcalinidade total (método titulométrico) de silicatos de sódio e potássio. Entretanto, pois os silicatos solúveis podem ser completamente identificados por quaisquer duas propriedades escolhidas dentre o módulo ponderal, teor de álcali, teor de sílica, viscosidade e densidade, o que pode ser bastante útil industrialmente, pois o método descrito na norma ISO 1690 é bastante demorado (WELDES e LANGE7, 1969).

3.6 PROCESSO SOL-GEL

Segundo a IUPAC (2007), o processo sol-gel é dito aquele em que, a partir de uma solução contendo o(s) precursor(es) líquido(s) moleculares, ocorre a formação de uma rede sólida através da mudança progressiva para um sol, para um gel e (em geral) para uma rede seca.

Logo, o processo permite a obtenção de materiais sólidos por gelificação, ao invés de envolver a precipitação ou cristalização, por exemplo. Por definição, um sol consiste em uma suspensão estável de partículas coloidais (com dimensão entre 1nm e 1 μ m em pelo menos em uma direção) em um meio líquido, podendo a fase dispersa ser constituída por partículas sólidas densas ou de estrutura polimérica, enquanto que um gel consiste em uma estrutura de rede tridimensional porosa e contínua, não fluida, que envolve e suporta uma fase líquida. A formação desta rede coloidal pode ser irreversível, quando ocorrer através de ligações covalentes entre as partículas do sol, ou reversível, quando processos de agregação física estiverem presentes, como ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, cristalização, complexação, etc. (KAKIHANA, 1996; IUPAC, 2007; LEVY E ZAYAT, 2015).

3.6.1 Reações de hidrólise e condensação de materiais à base de sílica

No processo sol-gel para a preparação de materiais à base de sílica, os precursores mais comumente utilizados são os silicatos solúveis (de sódio ou potássio) e os alcóxidos, $\text{Si}(\text{OR})_4$. Basicamente, o processo consiste na hidrólise dessas substâncias para a formação do ácido silícico, $\text{Si}(\text{OH})_4$, que em seguida transforma-se em compostos de siloxano ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) através de reações de condensação (LEVY E ZAYAT, 2015).

Para a produção industrial de sílicas gel usadas como dessecantes, normalmente se utiliza soluções aquosas de silicato de sódio com proporção $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 10:3, por ser economicamente mais vantajoso (menos ácido é necessário para a neutralização). A composição de tais soluções é complexa, contendo silicatos monoméricos e oligoméricos de diferentes espécies, a depender do pH, temperatura e concentração. Entretanto, a espécie monomolecular $\text{Si}(\text{OH})_4$ é predominante a $\text{pH} < 7$ (VANSANT et al., 1995).

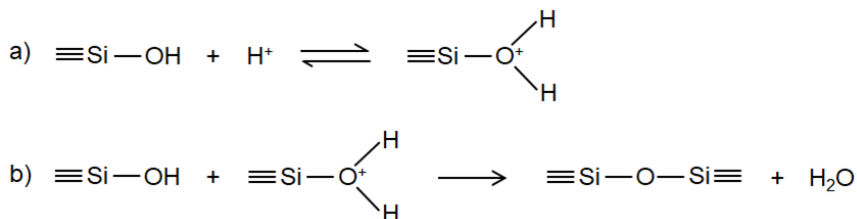
O ponto de carga zero (PCZ) das espécies contendo grupos silanóis ($\text{Si}-\text{OH}$), ou seja, o pH no qual a carga dessas espécies é nula, varia entre pH 1,5 e 4,5 e diminui com o grau de condensação das mesmas. Assim, as espécies silícicas estarão carregadas negativamente ou positivamente quando estiverem acima ou abaixo do PCZ, respectivamente.

As reações de hidrólise e condensação ocorrem por diferentes mecanismos sob condições ácidas ($\text{pH} < \text{PCZ}$) e básicas ($\text{pH} > \text{PCZ}$), os

quais estão bem documentados na literatura (VANSANT et al., 1995; LEVY E ZAYAT, 2015).

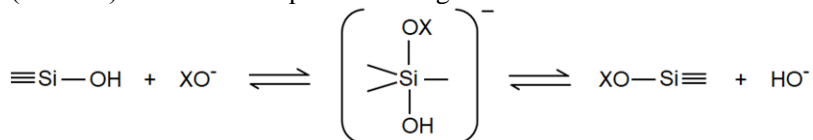
A pH abaixo do PCZ a primeira etapa envolve a protonação do átomo de oxigênio de um grupo $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ ou $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ e a formação de um bom grupo de saída (água). Além disso, o átomo de silício central torna-se mais eletrofílico devido à drenagem eletrônica sofrida, ficando mais suscetível ao ataque pela água (hidrólise) ou grupos silanóis (condensação). O mecanismo reacional é representado na Figura 4.

Figura 4: Mecanismos das reações de hidrólise (a) e condensação (b) envolvidas no processo sol-gel via catálise ácida.



Quando o pH estiver acima do PCZ a reação ocorre via um mecanismo do tipo $\text{S}_{\text{N}}2$, através do ataque nucleofílico de uma hidroxila (hidrólise) ou um íon $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ (condensação) ao átomo de silício (Figura 5). A entrada do grupo nucleofílico é precedida pela desprotonação da água ou de um grupo silanol. A reação é reversível em pH fortemente alcalino.

Figura 5: Mecanismos das reações de hidrólise ($\text{X} = \text{H}$) e condensação ($\text{X} = \text{Si}\equiv$) envolvidas no processo sol-gel via catálise básica.



A estabilidade dos estados de transição e intermediários nas reações catalisadas por ácido e base é afetada pelo efeito indutivo exercido pelos substituintes ligados ao átomo de silício, pois o grupo $-\text{OH}$ exerce um efeito de drenagem eletrônica maior do que o substituinte

-OSi. No caso da catálise ácida, as taxas das reações de hidrólise e condensação aumentam com o aumento na densidade eletrônica no átomo de silício, pois o estado de transição positivamente carregado é melhor estabilizado. Porém, o contrário é válido para a catálise básica, pois um intermediário negativamente carregado é melhor estabilizado pela presença de um substituinte que tenha maior efeito removedor de elétrons, aumentando as taxas de hidrólise e condensação. Como consequência, a catálise básica leva a estruturas mais altamente condensadas (ramificadas), pois são favorecidas as reações em átomos de silício terminais (com apenas uma ligação Si-O-Si), enquanto a catálise ácida favorece as reações nos átomos de silício centrais (com duas ou três ligações Si-O-Si), resultando na formação de cadeias mais lineares (LEVY E ZAYAT, 2015).

3.6.2 Transição Sol-Gel

No início da polimerização da sílica a partir do silicato de sódio, as reações de condensação levam à rápida formação de estruturas em anéis, como o tetrâmero cíclico, que se desenvolvem a estruturas tridimensionais maiores pela contínua adição de monômero e outros polímeros cíclicos. Estas estruturas também sofrem condensação interna, tornando-se mais compactas, e as unidades esféricas que resultam desse processo são os núcleos que continuarão a se desenvolver até se tornarem partículas maiores. Na Figura 6 são representadas as etapas sucessivas desse processo, desde a polimerização do monômero até a obtenção de sóis e géis em sistema aquoso (ILER, 1979).

Devido à alta energia de superfície, a solubilidade das partículas pequenas é maior do que a das partículas grandes, de forma que as primeiras tendem a se dissolver para em seguida a sílica se depositar sobre as partículas maiores, levando ao seu crescimento (maturação de Ostwald).

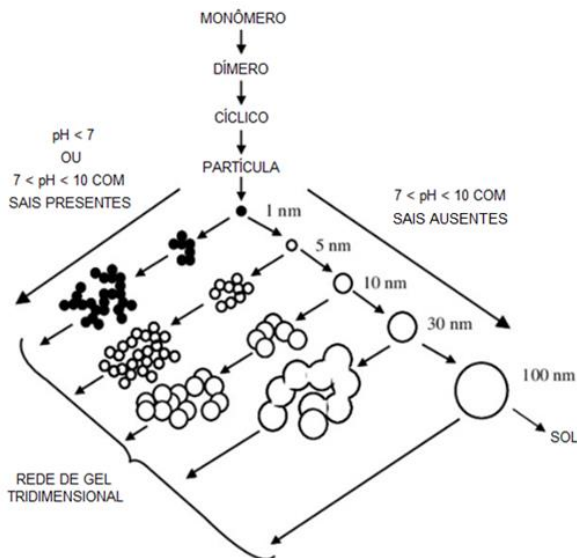
Esta solubilidade é muito pronunciada quando as partículas são menores que 3 nm em diâmetro, mas tanto a taxa de dissolução quanto a de crescimento vão depender também de outros fatores, como pH e temperatura. Por exemplo, à temperatura ambiente e pH baixo, a taxa de condensação é mais lenta e o crescimento das partículas torna-se insignificante após atingirem cerca de 4 nm.

No entanto, acima de pH 6 as taxas de dissolução e deposição são elevadas e as partículas continuam a crescer rapidamente até atingirem 5-10 nm de diâmetro, quando o crescimento se torna lento. A elevação da

temperatura possibilita que as partículas atinjam tamanhos maiores, especialmente acima de pH 7.

Em pH baixo as partículas são muito pouco carregadas em sua superfície (mais próximo do PCZ) e, devido à baixa repulsão eletrostática, podem colidir e sofrer agregação para a formação da rede de gel. Por outro lado, acima de pH 6 as partículas de sílica são negativamente carregadas e repelem-se umas às outras, sem colidir, continuando a crescer sem sofrer agregação. Entretanto, na presença de um eletrólito em uma concentração superior a 0,2 - 0,3 N (como o próprio sal gerado na neutralização), a repulsão de carga é reduzida e a agregação e gelificação ocorrem.

Figura 6: Representação esquemática da polimerização, crescimento e agregação de partículas de sílica. Em pH alcalino ocorre o crescimento das partículas no sol. Em meio ácido ou na presença de eletrólitos ocorre a agregação das partículas em redes tridimensionais para a formação do gel



Fonte: Adaptado de ILER (1979).

3.6.3 Envelhecimento do gel

O envelhecimento do gel é o fenômeno no qual a área superficial e estrutura porosa, ainda em contato com o líquido, vão sofrendo modificações com o tempo. Estas alterações são consequências da sobreposição dos processos de policondensação, sinérese e maturação de Ostwald (VANSANT et al., 1995):

- A policondensação nada mais é do que a continuação das reações de condensação entre os grupos silanóis para formar pontes de siloxano, resultando no enrijecimento e densificação da estrutura do gel;
- A sinérese consiste no encolhimento da rede de gel, com consequente expulsão do líquido de preenchimento dos poros. Este encolhimento pode ser o resultado da atuação das forças capilares do líquido sobre as paredes dos poros, assim como também pode ser causado pela condensação de grupos silanóis no interior dos poros, causando o estreitamento dos mesmos. Em hidrogéis, o equilíbrio entre as forças de atração de van der Waals e de repulsão eletrostática é o que controla o tamanho dos poros, logo a presença de eletrólitos favorece o encolhimento;
- A maturação de Ostwald consiste na dissolução das partículas pequenas e redeposição da sílica sobre as partículas maiores, como consequência da maior solubilidade das superfícies convexas em relação às côncavas. Este processo leva ao engrossamento dos “pescoços” (junções) entre as partículas e preenchimento dos microporos, resultando na diminuição da área superficial e aumento do tamanho médio dos poros.

3.6.4 Secagem do gel

A secagem é a última etapa do processo de obtenção da sílica gel, na qual ocorre a conversão do hidrogel em xerogel. O processo de secagem do gel pode ser descrito em três etapas (VANSANT et al., 1995):

- Na primeira etapa ocorrem as mudanças estruturais mais significativas, como resultado do encolhimento da estrutura do

gel por ação das forças capilares exercidas pelo líquido contido nos poros. A tensão superficial do líquido influencia na área superficial, distribuição de tamanho de poros e volume de poros do xerogel. Esta etapa prossegue até o ponto em que a rigidez estrutural é grande o suficiente para evitar o encolhimento subsequente do gel (ponto crítico), ainda que os poros permaneçam cheios de líquido;

- Na segunda etapa ocorre a evaporação do líquido dos poros sem compressão adicional da rede, uma vez que o ponto crítico foi atingido. O transporte do líquido do interior dos poros semipreenchidos até a superfície, onde pode evaporar, ocorre através de filmes que recobrem os poros. Como consequência, nesta etapa ocorre a redução das forças capilares;
- Na terceira e última etapa, ocorre a evaporação dos filmes superficiais, sem alterações estruturais.

3.7 SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

3.7.1 Aplicação na conservação de alimentos

Dentre as alternativas recentes para a conservação de alimentos frescos nas chamadas embalagens ativas, destacam-se as nanopartículas e óxidos metálicos suportados em uma matriz de sílica gel, que utilizados em almofadas absorventes (“*pads*”), conseguem associar atividade antimicrobiana com a alta capacidade de adsorção de umidade (YILDIRIM et al., 2017). O efeito antimicrobiano dessas nanopartículas metálicas pode estar associado à geração de peróxido de hidrogênio (GOGOTSI e UVAROVA, 2003), ser resultado dos danos à membrana celular e DNA (LI et al., 2013), ou ser decorrente da interação com enzimas a partir de grupos tióis (JUNG et al., 2013).

3.7.2 Métodos para funcionalização de sílica gel com íons e nanopartículas metálicas

Segundo a literatura (HAGIWARA et al., 1993; LOTFIMAN e GHORBANPOUR, 2017), as três rotas sintéticas mais comumente utilizadas para a produção de sílicas funcionalizadas com metais e óxidos metálicos são:

Rota 1 – O processo sol-gel para a obtenção da sílica e a síntese das nanopartículas ocorrem simultaneamente;

Rota 2 – As nanopartículas pré-formadas são adicionadas durante o processo sol-gel;

Rota 3 – Considera a síntese das nanopartículas ou a deposição de uma nano-camada de metal ou óxido metálico sobre uma sílica pré-formada, dando origem a matrizes decoradas ou revestidas, respectivamente.

A principal vantagem de utilizar a terceira rota é permitir o melhor controle sobre as condições de síntese da sílica-gel, e consequentemente sobre suas características morfológicas. Alguns métodos utilizando essa abordagem são descritos a seguir:

Método do sal fundido – Consiste na mistura da sílica gel com sais metálicos (AgNO_3 , ZnCl_2 , por exemplo) seguido da decomposição do sal formado, por tratamento térmico, que provocará a formação da partícula metálica ou de óxido metálico (PAYAMI et al., 2016; LOTFIMAN e GHORBANPOUR, 2017). Dentre os métodos de funcionalização pesquisados, este é o mais simples e rápido. Porém, o tratamento térmico pode afetar a estrutura da matriz de sílica e sua capacidade de absorção de água, além disso o método também emprega grandes quantidades de sal metálico.

Adsorção de sais metálicos em solução – Ocorre a partir da adsorção do sal metálico a uma sílica previamente preparada, seguida de tratamento térmico, para a decomposição do sal formado para obtenção do óxido metálico (LI et al., 2010) e apesar da simplicidade é mais demorado.

Método da precipitação – Este método é quimicamente simples, rápido, e possibilita a obtenção de nanopartículas de forma e tamanho controlados, é geralmente utilizado na síntese de sílica funcionalizada com óxido de zinco, porém inclui etapa de tratamento térmico, o que pode afetar a estrutura das NP's formadas.

Revestimento com camada de aluminossilicato –Esta técnica trata-se do método quimicamente mais complexo dentre os pesquisados, porém além de não requer tratamento térmico, tem a vantagem de possibilitar a distribuição mais uniforme do agente metálico funcionalizante na superfície da sílica e a adição de combinações de diferentes agentes

metálicos, em diferentes teores, visando potencializar e tornar mais abrangente o efeito antimicrobiano.

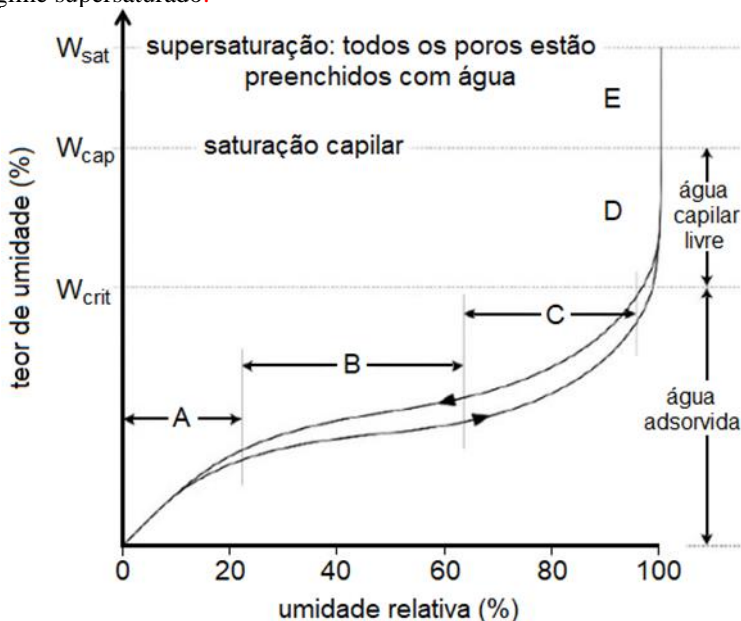
Método da redução química – Possibilita a obtenção da sílica gel funcionalizada com partículas metálicas de cobre (THANH HAI et al., 2020; PESZKE et al., 2017) e prata (PESZKE et al., 2017; DUDEK et al., 2017; DULSKI et al., 2019). O método é considerado interessante porque é rápido, não envolve etapa de tratamento térmico, e possibilita a obtenção de nanopartículas de Ag e Cu no estado metálico, com maior atividade antimicrobiana.

3.8 REGIMES DE ARMAZENAMENTO DE UMIDADE

O fenômeno de armazenamento de umidade em um sólido poroso pode ser descrito em três regimes distintos, conforme ilustrado na Figura 5. O regime da adsorção, ou higroscópico (Regiões A-C), ocorre na faixa de 0 a cerca de 95-98% de umidade relativa, sendo seguido pelo regime super-higroscópico capilar (D) e o regime super-higroscópico supersaturado (E) (STRAUBE e BURNETT, 2005; FREDRIKSSON, 2019). Os fenômenos envolvidos em cada um desses regimes serão detalhados a seguir.

Figura 7: Regimes de armazenamento de umidade em materiais porosos, sendo (A) monocamada de moléculas de água adsorvidas, (B) multicamada

adsorvida, (C) condensação capilar interna, (D) água livre nos poros e (E) regime supersaturado.



Fonte: Adaptado de STRAUBE E BURNETT (2005).

3.8.1 Regime higroscópico: adsorção

Conforme observado na Figura 7, o primeiro estágio do regime higroscópico (A) consiste na adsorção de vapor de água às paredes dos poros, formando uma monocamada. A adsorção prossegue com o aumento da UR, formando camadas adicionais de moléculas de água (B), embora estas últimas não estejam tão fortemente ligadas quanto as primeiras camadas. O crescimento das camadas de adsorção avança de tal forma que na região C inicia-se a interação e interligação entre estas, de forma a dar início à formação de meniscos no interior dos poros menores devido à tensão superficial da água. Com o subsequente aumento da umidade relativa, todos os microporos do material adsorvente são preenchidos com água, e o teor de umidade crítico, W_{crit} , é atingido (CARMELIET E ROELS, 2002; STRAUBE E BURNETT, 2005). No regime higroscópico, a capacidade adsorvente de um sólido poroso é o resultado da combinação de dois fatores: os potenciais de interação e a

morfologia do adsorvente, os quais serão discutidos de forma mais detalhada a seguir (YANG, 2003).

3.8.2 Potenciais de interação adsorvato-adsorvente

Termodinamicamente, o fenômeno da adsorção acontece quando a energia potencial de interação entre adsorvato e adsorvente, φ , iguale-se ao trabalho que precisa ser realizado para levar uma molécula do estado gasoso ao estado adsorvido (YANG, 2003):

$$-\varphi = -\Delta G = \int_P^{P_0} V dP = RT \ln \frac{P_0}{P} \quad \text{Equação 1}$$

onde P_0 é a pressão de vapor saturado, P é a pressão na qual ocorre a adsorção para um dado φ , e ΔG é a variação de energia livre do processo. Basicamente, a energia total de interação adsorvato-adsorvente compreende as contribuições da componente de dispersão, φ_D , e da componente específica, φ_E :

$$\varphi = \varphi_D + \varphi_E \quad \text{Equação 2}$$

A componente de dispersão envolve forças de van der Waals (vdW), enquanto que a componente específica pode envolver monopolo ou multipolos elétricos permanentes, ligações de hidrogênio, interações ácido-base, interações do tipo π , etc. As forças de dispersão são dominantes nos carvões ativados, enquanto que as interações específicas são preponderantes nos sólidos iônicos, óxidos metálicos, sílicas e zeólitas.

A polarizabilidade, α , é propriedade mais importante que determina as interações de dispersão (e a interação específica envolvendo um monopolo permanente e um dipolo induzido), de forma que para uma dada molécula de adsorvato, o seu potencial de interação com um átomo (ou carga) da superfície aumenta com a polarizabilidade desse átomo (ou carga). A polarizabilidade aumenta com a massa atômica para os elementos de uma mesma família da tabela periódica, pois uma quantidade maior de elétrons está disponível para a polarização, e diminui com o aumento da massa atômica para os elementos em uma mesma linha da tabela, uma vez que diminui o raio atômico.

3.8.3 Efeitos da morfologia do adsorvente

As interações entre uma molécula e uma superfície sólida são maiores do que aquelas entre duas moléculas, entre uma molécula e um átomo ou entre dois átomos, pois as interações se dão também com os átomos vizinhos na superfície, contribuindo aos pares de forma aditiva para a energia total de interação. Assim, o potencial de interação aumenta com a diminuição no tamanho dos poros, e será maior nos poros cilíndricos e esféricos do que nos poros em forma de fenda, porque mais átomos da superfície do adsorvente podem interagir com as moléculas de adsorvato (YANG, 2003).

3.8.4 Regime super-higroscópico capilar

O regime capilar (D) é a região de armazenamento de umidade localizada anteriormente do teor crítico de umidade, W_{crit} , onde os mesoporos começam a ser preenchidos e ocorre a transição do fluxo de vapor para o fluxo líquido dominante, até se formar uma fase líquida contínua (CARMELIET E ROELS, 2002; STRAUBE E BURNETT, 2005).

3.8.5 Regime super-higroscópico saturado

Em geral, a região super-higroscópica é dividida em duas sub-regiões: o regime capilar descrito acima e o regime supersaturado, o qual se inicia logo após o teor de umidade capilar W_{cap} ser atingido (quando cessa a absorção capilar), e avança até a saturação total de umidade (W_{sat}). Nesse regime, forças externas são responsáveis por forçar a entrada de líquido adicional nos poros maiores, por ação da gravidade, expulsão ou dissolução do ar aprisionado durante submersão por período prolongado, variações de temperatura, etc.

3.8.6 Adsorção de umidade x absorção de líquidos em sílicas gel

Devido à sua alta capacidade de adsorção de umidade (40% em massa), a sílica gel é o dessecante mais amplamente utilizado atualmente. Muitos trabalhos na literatura (LI et al., 2010; BU et al., 2013; ZHENG et al., 2014) confirmam que a capacidade de adsorção de umidade das sílicas gel aumentam com o aumento da área superficial e com a

diminuição no tamanho médio dos poros, sendo, portanto, maior para as sílicas microporosas.

Porém, quando a matriz de sílica gel foi impregnada com sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos, a capacidade de adsorção das sílicas mesoporosas foi significativamente aumentada devido ao efeito polarizante dos cátions metálicos, enquanto que as sílicas microporosas apresentaram redução importante na capacidade de adsorção devido ao bloqueio dos poros pelo sal adicionado.

Em outros estudos (SALIBA et al., 2016; ROTHER et al., 2020) foram observados aumentos na capacidade de adsorção de água com o aumento na densidade superficial de grupos silanóis, devido à formação de camadas de adsorção mais espessas e densas nas superfícies dos poros.

Portanto, sílicas gel com alta área superficial, predominantemente microporosas, com alta densidade de grupos silanóis e contendo nanopartículas de alto efeito polarizante devem proporcionar capacidade adsorvente superior na fase de vapor. Por outro lado, as sílicas de maior tamanho médio e volume total de poros tendem a apresentar maiores limites W_{cap} e W_{sat} , desempenhando melhor na absorção e retenção de líquidos.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

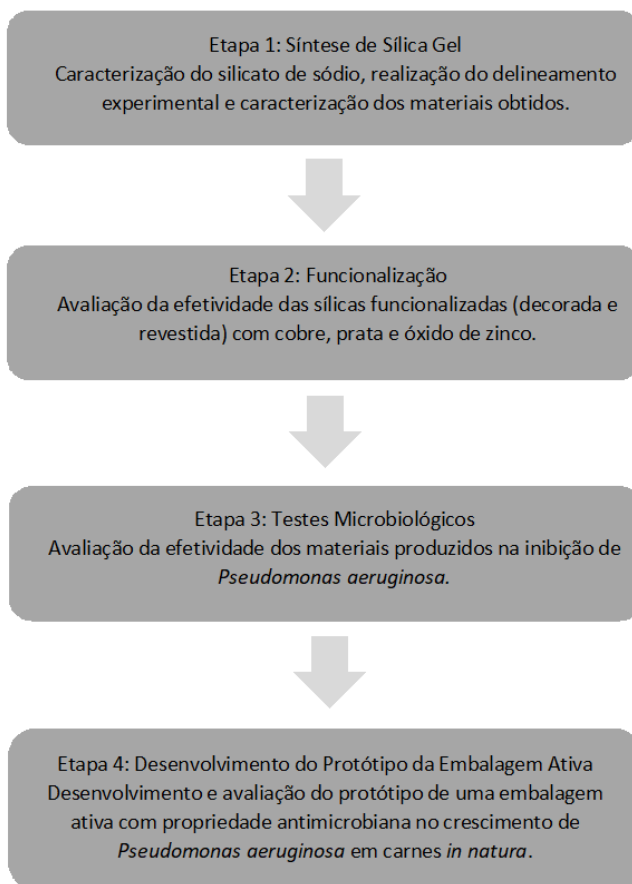
4.1 MATERIAIS

Os materiais e reagentes utilizados foram o acetato de cobre (II) H_2O P.A., fornecido pela Dinâmica Química Contemporânea; acetato de prata P.A., fornecido pela empresa Plant-Lab; acetato de zinco dihidratado P.A., fornecido pela Neon Comercial; ácido ascórbico P.A., fornecido pela Êxodo Científica; ácido nítrico 65% P.A., fornecido pela Neon Comercial; ácido sulfúrico 95-97% P.A., fornecido pela Merck KGA; ágar peptona de soja, fornecido pela empresa Himedia; ágar isolado para *Pseudomonas aueruginosa* e *Pseudomonas sp.*, fornecido pela Neogen Culture Media; álcool etílico P.A., fornecido pela Êxodo Científica; aluminato de sódio “Art Flocc S”, fornecido pela empresa Aratrop Brasil; caldo de triptona de soja TSB, fornecido pela Himedia; fluido corporal simulado, gentilmente cedido pelo Laboratório CerTec (UNESC), preparado segundo o método descrito por Kokubo e Takadama (2006) e norma ISO/FDIS 23317:2007; hidróxido de amônio P.A., fornecido pela empresa Dinâmica Química Contemporânea; hidróxido de sódio P.A., fornecido pela empresa Êxodo Científica; nitrato de cobre II Trihidratado P.A., fornecido pela empresa Neon Comercial; nitrato de prata P.A., fornecido pela empresa Neon Comercial; nitrato de zinco hexahidratado P.A., fornecido pela empresa Neon Comercial, e silicato de sódio oriundo da casca do arroz comercial, com densidade igual a $1,183 \text{ g/cm}^3$, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, fornecido pela empresa Oryzasil Sílicas Naturais Ltda.

4.2 MÉTODOS

Para a melhor compreensão da metodologia experimental adotada, é apresentado na Figura 8 um fluxograma, o qual destaca a divisão da metodologia em quatro etapas.

Figura 8: Fluxograma das principais etapas do desenvolvimento da metodologia



Fonte: do Autor

4.2.1 Caracterização do silicato de sódio da casca de arroz

O conhecimento da composição química do silicato de sódio utilizado é fundamental, tanto para o controle da reação de síntese da sílica gel quanto para a verificação da adequação da matéria prima quanto à presença e teores de contaminantes metálicos, segundo a legislação sanitária vigente.

Os teores de SiO_2 e alcalinidade foram determinados pelos métodos ISO 1690:1976 e ISO 1692:1976, respectivamente. Inicialmente, cerca de 5 mL de silicato são adicionados a um erlenmeyer de 125 mL, previamente seco e tarado, e a massa de silicato é determinada com precisão de 1 mg (m_{s1}). A amostra é avolumada a 50 mL com água destilada e a solução é titulada até pH 7.00 contra uma solução-padrão de H_2SO_4 1N, sob agitação vigorosa. A adição é interrompida, o eletrodo e as paredes são lavados com jatos água destilada, a solução é agitada por mais 2 min e o pH é medido novamente. Caso o pH volte a se elevar, torna-se a adicionar ácido e repetir o procedimento até a estabilização em pH 7,00. O volume total de ácido adicionado (V_{ac}) é por fim utilizado para calcular o teor total de Na_2O e K_2O , de acordo com a Equação 3, onde N é a concentração de ácido:

$$\%(Na_2O + K_2O) = \frac{V_{ac} \times N \times 62}{2000 \times m_{s1}} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

A seguir, cerca de 5 mL de silicato são adicionados a um erlenmeyer de 125 mL, previamente seco e tarado, e a massa de silicato é determinada com precisão de 1 mg (m_{s2}). Adiciona-se então 20 mL de água destilada e, sob agitação vigorosa, 3 mL de HCl 65%. A solução é agitada por 5 min e em seguida colocada em estufa a 105 °C até evaporar toda a água. Deixa-se resfriar e adiciona-se mais 3 mL de HCl concentrado e 10 mL de água destilada. O erlenmeyer é então colocado em banho-maria por 5 min sob agitação e, após, a solução é filtrada e sólido é lavado com água quente até que a condutividade do filtrado seja inferior a 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Em seguida, o papel filtro contendo o sólido é seco em estufa por 2 h a 105 °C, transferido para um cadinho previamente calcinado e tarado (m_{c1}), e levado à mufla para realizar o tratamento térmico a 900 °C até massa constante (m_{c2}). O teor de SiO_2 é então calculado a partir da Equação 4:

$$\%SiO_2 = \frac{m_{c2} - m_{c1}}{m_{s2}} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Os contaminantes metálicos foram quantificados por varredura de ICP-OES (Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente), utilizando um equipamento da marca Agilent Technologies, modelo 720.

4.2.2 Síntese da sílica gel

De acordo com os regimes de armazenamento de umidade em materiais porosos (CARMELIET E ROELS, 2002; STRAUBE E BURNETT, 2005), as sílicas predominantemente microporosas e de maior superfície específica têm maior capacidade de adsorção da umidade relativa, enquanto que as de maior tamanho e volume total de poros deveriam apresentar melhor desempenho na absorção e retenção de líquidos. Neste sentido, o controle sobre os aspectos nanoestruturais da sílica gel, de forma a maximizar o seu desempenho para a aplicação requerida como material sorvente, passa pela escolha adequada das condições de síntese do material (ILER, 1979).

A fim de avaliar o efeito das condições de síntese sobre as características morfológicas das sílicas gel obtidas, foi aplicado um planejamento experimental (DOE) fatorial completo de 3 fatores a 2 níveis, com ponto central (PC). Os fatores escolhidos foram o módulo do silicato (W_r), a concentração de SiO_2 e o pH final, com níveis variando conforme indicado na Tabela 1. Os fatores de controle mantidos fixos foram a concentração do ácido sulfúrico, a temperatura e o tempo de reação.

Para produção da sílica, foi utilizado um béquer de 1000 mL, no qual foram adicionadas 600 mL de uma solução de silicato de sódio previamente preparada, com o módulo e a concentração de dióxido de silício requeridos. Após estabilização da temperatura da solução de silicato no intervalo de 25 ± 2 °C, a solução de ácido sulfúrico ($1,070 \text{ g/cm}^3$) foi adicionada gota a gota, sob agitação vigorosa a uma taxa constante, de forma a atingir o pH desejado. O tempo de reação foi de 60 ± 5 min. Finalizada a adição de ácido sulfúrico, a mistura reacional foi mantida sob agitação por mais 60 min, e em seguida colocada para evaporar em estufa a 105 °C por 48 h.

O hidrogel obtido foi então fragmentado, suspenso em 100 mL de água destilada na temperatura de 40 °C. Após, foi realizado a filtração em papel filtro qualitativo e lavado em sucessivas etapas com 2,5 L de

água a 40 °C para a remoção do sulfato de sódio, após a sílica foi colocada novamente para secar a 105 °C por 24 h e armazenada em dessecador (BESBES et al., 2009; SDIRI et al., 2014; AIMJAJIT et al., 2014).

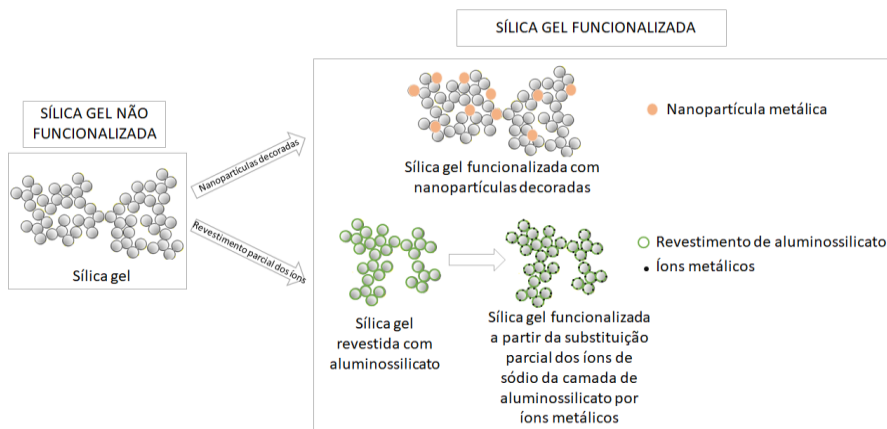
Tabela 1- Matriz de experimento fatorial completo de 2 níveis e 3 fatores de entrada (módulo do silicato, concentração de SiO₂ e pH final) para a avaliação do efeito dos parâmetros de síntese sobre as características morfológicas da sílica gel.

Amostra	Wr	[SiO ₂]	pH
	—	g/L	—
R1	2,56	30	8
R2	1,50	30	4
R3	1,50	10	4
R4	2,56	10	4
R5	1,50	10	8
R6	2,56	10	8
R7	2,56	30	4
R8	1,50	30	8
PC	2,00	20	6

4.2.3 Síntese da sílica gel funcionalizada: sílica decorada/ancorada com nanopartículas metálicas (Ag-Sílica, Cu-Sílica e ZnO-Sílica) e revestidas parcialmente por íons de Ag Cu, Zn)

Com a sílica gel previamente seca foram aplicadas duas estratégias para funcionalizar a sílica com as nanopartículas e íons metálicos conforme a demonstrado na Figura 9.

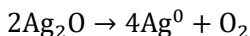
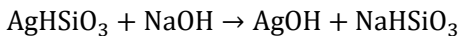
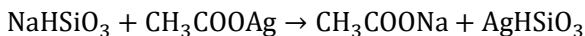
Figura 9: Estratégias de funcionalização da sílica gel com nanopartículas metálicas decorando/ancoradas a sílica e íons metálicos substituindo parcialmente a camada de aluminossilicato.



Fonte: do Autor

A primeira delas consistiu em decorar a superfície da sílica previamente preparada (com geometria aproximadamente esférica) com prata, cobre e óxido de zinco usando o método da redução química para o cobre e a prata (THANH HAI et al., 2020; PESZKE et al., 2017) e o método da precipitação para ZnO (SAFÁVINA et al. 2021). A preparação da Ag-Sílica foi conduzida segundo os métodos da redução química proposto por Peszke et al., (2017) e Dulski et al., (2019).

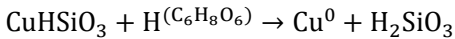
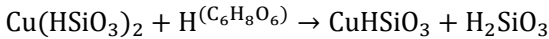
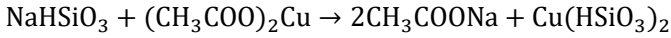
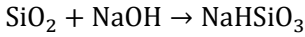
A síntese das sílicas funcionalizada com prata (Ag-Sílica), conforme apresentado na reação a seguir, a reação prossegue com a rápida conversão do sal de prata em hidróxido de prata e óxido de prata, através da reação com hidróxido de sódio sob influência da luz, e finalmente em prata metálica suportada à matriz de sílica (DULSKI et al., 2019; DULSKI et al., 2020).



Assim, foram misturadas 5 g de sílica e 50 mL de água deionizada a um balão de fundo chato de 250 mL. Sob agitação magnética constante, foram adicionados 1,1 mL de solução de NaOH 0,1 M e, na sequência, 15 mL de NH_4OH a 5 %. Logo após foram adicionados, gota a gota, 1,0 mL de solução de acetato de prata a 0,005 M e mantido em agitação por mais 30 min, sendo posteriormente a mistura neutralizada com HNO_3 concentrado. Após a filtração e lavagem em sucessivas etapas com cerca 500 mL de água destilada a 40 °C, o precipitado foi seco em estufa a 105 °C por 24 h e conservado em dessecador. Segundo o procedimento descrito acima, o teor nominal de Ag na sílica funcionalizada foi de 108 ppm. Também foi sintetizada uma sílica funcionalizada com 10.000 ppm de prata, através da adição de 10 mL de uma solução de acetato de prata 0,05 M, sem alteração nas dosagens dos demais reagentes.

A síntese das NP's de Cu-Sílica que também foi sintetizada pelo método da redução química, em procedimento adaptado dos trabalhos de Thanh Hai et al., (2020) e Peszke et al., (2017) consiste na mistura de uma solução de hidróxido de sódio à uma suspensão de sílica gel em água, resultando na formação de um sal de ácido silícico. Então, após a adição de uma solução de amônia (utilizada apenas como estabilizante), é adicionada uma solução aquosa de acetato de cobre (II) ou prata, levando à formação de uma suspensão coloidal na forma de um sal de ácido silícico com o íon metálico na superfície da sílica. Para a síntese de sílica funcionalizada com cobre (Cu-Sílica), uma solução de ácido ascórbico é adicionada logo em seguida para promover a redução química do Cu^{2+} a Cu^0 , conforme apresentado nas reações a seguir, que apresenta as reações envolvidas na síntese de nanopartículas metálicas de cobre inseridas em

uma matriz de sílica a partir do método da redução química (DULSKI et al., 2020).



Para a realização deste procedeu-se então com a adição de 5 g de sílica e 50 mL de água deionizada em um balão de fundo chato de 250 mL. Em seguida foram adicionados à suspensão, gota a gota e sob agitação magnética, 15 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH) a 5% e, após, 1,0 mL de solução de acetato de cobre (II) 0,005 M. O meio reacional foi aquecido à temperatura de 80 °C, e posteriormente foram adicionados gota a gota 1,7 mL de uma solução de ácido ascórbico 0,004 M, mantendo-a sob agitação por 12 h. Depois de filtrado e lavado em sucessivas etapas com cerca 500 mL de água destilada a 40 °C, o precipitado foi seco em estufa a 105 °C por 24 h e conservado em dessecador. Segundo o procedimento descrito acima, o teor nominal de Cu na sílica funcionalizada foi de 64 ppm. Também foi sintetizada uma sílica funcionalizada com 100.000 ppm de cobre, através da adição de 25 mL de solução de acetato de cobre (II) 0,35 M, 50 mL de hidróxido de amônio a 5% e 10 mL de solução de ácido ascórbico 1,0 M.

E a síntese da ZnO-Sílica foi realizada via método da precipitação segundo trabalho proposto por Safavinia et al. (2021), por meio da adição de 5 g de sílica e 50 mL de água deionizada em um balão de fundo chato de 250 mL. Em seguida foram adicionados à suspensão, gota a gota e sob agitação magnética constante, 10 mL de solução de nitrato de zinco 0,005 M e, na sequência, 10 mL de solução de NaOH 0,1 M. A temperatura do meio reacional foi elevada a 60 °C e mantida sob agitação durante 1 h. Após, o precipitado foi filtrado e lavado em sucessivas etapas com cerca 500 mL de água destilada a 40 °C, o material foi seco em estufa a 105 °C por 24 h e a submetido à calcinação na temperatura de 400 °C por 1 h. A amostra de ZnO-Sílica obtida foi conservada em dessecador. Segundo o procedimento descrito acima, o

teor nominal de Zn na sílica funcionalizada foi de 654 ppm e de 814 ppm para ZnO.

Também foram sintetizadas sílicas funcionalizadas com 81 ppm e 407 ppm de ZnO, para as quais foram adicionados 1,0 mL e 5,0 mL da solução de $Zn(NO_3)_2$ 0,005 M, respectivamente, mantendo a adição de 10 mL de solução de NaOH 0,1 M na sequência. Além dessas, também foi produzida uma sílica funcionalizada com 100.000 ppm de ZnO, através da adição de 10 mL de uma solução de $Zn(NO_3)_2$ 0,6826 M e solução de NaOH 1,0 M até pH 9,0.

Na segunda estratégia a matriz de sílica foi inicialmente revestida com uma camada de aluminossilicato de sódio, e posteriormente os íons de sódio foram parcialmente substituídos pelos íons de prata, cobre e zinco, por meio de precipitação, de forma a obter uma distribuição mais homogênea do agente antimicrobiano na matriz (HAGIWARA et al., 1993).

A precipitação pelo método proposto por Hagiwara e colaboradores (1993) foi realizado da mesma maneira para a obtenção das amostras contendo Cu, Ag e ZnO. O procedimento consiste em misturar 5 g de sílica moída em 15 mL de água destilada a temperatura ambiente, sob agitação, e adicionar NaOH 0,1 M lentamente até que pH estabilize em 9,5-10,0. Em seguida, 0,5769 g de aluminato de sódio foram adicionados a mistura e agitados por 4 h, a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C} \pm 5$). A mistura foi filtrada e lavada até pH 9,0. Após, a sílica filtrada (retida no papel filtro) foi misturada a 30 mL de água destilada e a mistura agitada por 10 min. Por fim, foram adicionados 9,7 mL de nitrato metálico (Cu, Ag e Zn) 0,25 M sob agitação vigorosa, mantida por 12 h a temperatura ambiente. Ao fim do processo o material obtido foi filtrado e lavado em sucessivas etapas com cerca 500 mL de água destilada a $40\text{ }^\circ\text{C}$, seco em estufa a $105\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e conservado em dessecador.

4.2.4 Caracterização das sílicas gel e das sílicas funcionalizada

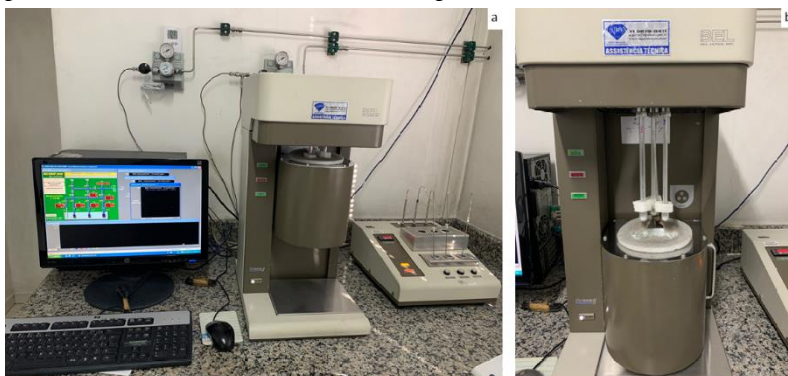
Além de ser a base para a caracterização morfológica de sólidos porosos como a sílica gel, a medição da adsorção na interface gás/sólido é fundamental para o conhecimento acerca da natureza e comportamento das superfícies desses materiais (ROUQUEROL et al., 2014). No caso dos materiais absorventes utilizados em embalagens ativas para produtos cárneos frescos, tais propriedades impactam diretamente a capacidade de absorção dos líquidos exsudados pelos alimentos, os quais contribuem para as reações de oxidação e rancificação dos mesmos (BRAGA E

SILVA, 2017). Além disso, no caso das amostras de sílica contendo nanopartículas de metais e óxidos metálicos, a atividade antimicrobiana está intimamente relacionada à concentração, tamanho, forma e distribuição das nanopartículas (RADUSIN et al., 2016), tornando também importante utilizar técnicas instrumentais complementares para acessar tais informações.

4.2.4.1 Avaliação da área superficial e morfologia de poros

As características morfológicas das sílicas gel e das sílicas funcionalizada foram determinadas a partir de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K em um analisador de área superficial e distribuição de tamanho de poros (DTP) da marca Microtrac (BELSORP-mini II) (Figura 10). A área superficial foi determinada pelo método BET (BRUNAUER et al., 1938). Para as amostras predominantemente mesoporosas (tamanho de poros entre 2 e 50 nm), as curvas de DTP e volume cumulativo de poros (VCP) foram obtidas a partir das isotermas de dessorção, utilizando o método BJH (BARRETT et al., 1951). No caso das sílicas predominantemente microporosas (poros de até 2 nm), as curvas DTP e VCP foram obtidas a partir do tratamento das isotermas de adsorção, utilizando o método MP (MIKHAIL et al., 1968). Em todos os testes as amostras foram primeiramente degaseificadas por 3 h a 300 °C sob fluxo de N₂. No caso das sílicas gel, as análises foram realizadas 24 h após cada síntese e após 80 dias, para avaliar a estabilidade morfológica dos materiais.

Figura 10: Estação de análise de área superficial e distribuição de tamanho de poros da marca Microtrac, modelo BELSORP-mini II com estação de pré tratamento durante o ensaio (a) e após o término da análise (b).



Fonte: do Autor

4.2.4.2 Avaliação da capacidade de absorção e retenção de líquidos

A avaliação da capacidade de absorver água e fluido corporal simulado (SBF) pelas amostras de sílicas e sílica-metais foi realizada a partir da metodologia proposta por Schaller e colaboradores (2020). Após secagem da sílica a 105 °C por 12 h, foi pesado (com precisão mínima de 1 mg) cerca de 1 g de amostra e adicionada a um tubo de Falcon previamente tarado. Em seguida foram adicionados 15 mL do líquido de teste e deixado em repouso por 5 h, e após a suspensão foi centrifugada a 3400 rpm por 20 min em centrífuga da marca QUIMIS, modelo Q216F22RB2. A seguir, a quantidade não absorvida de líquido foi cuidadosamente removida e o tubo foi pesado novamente. A capacidade máxima de retenção de líquido foi obtida pela diferença de peso entre a amostra centrifugada drenada e a amostra seca, e expressa em porcentagem.

4.2.4.3 Avaliação morfológica por Microscopia Eletrônica de Transmissão e Microscopia Óptica

A preparação das amostras para as análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) envolveu a desaglomeração e dispersão da sílica gel e sílica-metal por meio de aplicação de energia ultrassônica em um sonicador Sonics (Vibra-Cell) (DAL-CHERI et al., 2021).

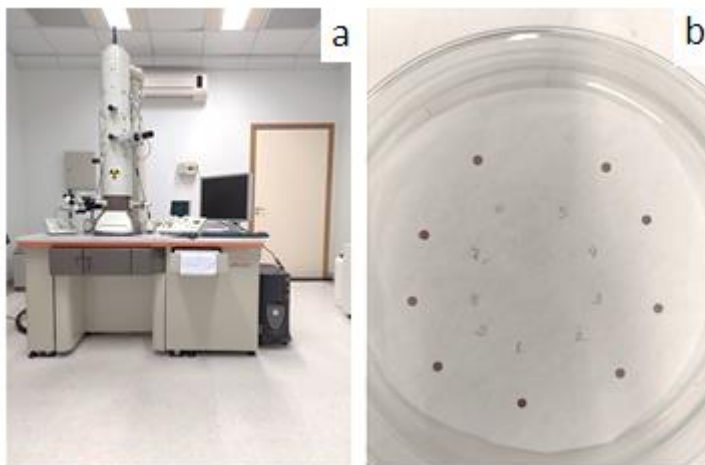
Em um béquer de 25 mL foram adicionados 1,25 g de sílica em 15 mL de etanol absoluto. A sonicação das amostras procedeu com a introdução da ponteira de titânio a uma profundidade de 19 mm e aplicação de uma potência acústica de 32 W, pulsada a 80 %, por 15 min. Utilizou-se banho de gelo ao redor do béquer contendo a suspensão, para evitar o superaquecimento da amostra.

As amostras sonicadas foram deixadas em repouso por 24 h. Após, foi coletada uma alíquota do sobrenadante da dispersão e adicionado 0,05 mL a um béquer de 5 mL contendo 0,5 mL de etanol absoluto. A suspensão foi então sonicada por 1 min em um banho ultrassônico e, logo em seguida, grades de cobre revestidas com filme de carbono Formvar® foram imersas por 1 gota de suspensão e deixadas para secar por 12 h.

Após secagem das grades, as imagens da sílica gel e das sílicas funcionalizadas com nanopartículas e íons metálicos foram obtidas a

partir de um microscópio eletrônico de transmissão JEOL (JEM-1011), operando com um potencial de aceleração de 80 kV, como na Figura 11

Figura 11: Fotografia do Microscópio Eletrônico de Transmissão da marca JEOL, modelo JEM-1011 (a) e grades de cobre revestidos com filme de carbono Formvar® previamente preparados (b).



Fonte: da Autora

A análise por microscopia óptica (MO) das sílicas foi realizada para observar a coloração dos materiais produzidos, utilizando um microscópio Olympus BX41M-LED.

4.2.4.4 Determinação do teor de Ag, Cu, e ZnO nas amostras de sílica

O conhecimento dos teores efetivos de nanopartículas de Ag, Cu e ZnO nas amostras de sílica gel é fundamental para a determinação da concentração inibitória mínima (CIM) para inibição do desenvolvimento de *P. aeruginosa*. A sílica não modificada e as sílicas decoradas com metais foram analisadas no Laboratório do Instituto de Alimentos (IALI) do Instituto de Pesquisas Ambientais Tecnológicas (IPAT) da UNESC. As amostras foram preparadas segundo o método EPA 3051A e analisadas por ICP-OES segundo os métodos SMEWW 3120 B e EPA 6010C. O método de preparação EPA 3051A consiste na digestão ácida assistida por micro-ondas, utilizando ácido nítrico (HNO_3) e ácido

clorídrico (HCl). Uma vez que este método não se destina a realizar a decomposição total da amostra, as concentrações do analito extraído podem não refletir o conteúdo total da amostra.

Os métodos SMEWW 3120 B e EPA 6010C descrevem a determinação de traços de elementos em solução aquosa. Um aerossol padrão é gerado em um nebulizador e câmara de pulverização apropriados e é injetado no plasma a temperaturas de 6000 a 8000 K.

A ionização resultante de uma alta porcentagem de átomos produz espectros de emissão iônica que são analisados usando um monocromador para examinar os comprimentos de onda de emissão. O método também lista os comprimentos de onda analíticos recomendados e os limites de detecção instrumental estimados.

4.2.4.5 Determinação da migração específica de prata, cobre e zinco

Os limites de migração específica (LME) para contaminantes presentes em materiais de embalagens em contato direto com alimentos são regulados pela Resolução da Diretoria Colegiada – RDC n° 88, de 29 de junho de 2016 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Para a realização dos ensaios de extração, foram adicionados a um tubo de Falcon cerca de 2 g (com precisão de 0,1 mg) de amostra de sílica gel e das sílicas decoradas com nanopartículas (previamente seco por 24 h a 105 °C) e 15 mL de água destilada.

A suspensão foi deixada em repouso por 8 dias a temperatura ambiente (20 ± 3 °C), e em seguida filtrada em papel faixa azul – filtração lenta, para dentro de um balão volumétrico de 100 mL. O sólido retido continuou sendo lavado com água destilada até completar o volume de 100 mL. O teor de metal extraído foi então quantificado por ICP-OES através do método SMEWW 3120 B (vide item 4.2.4.4) no Laboratório IALI do IPAT/UNESC.

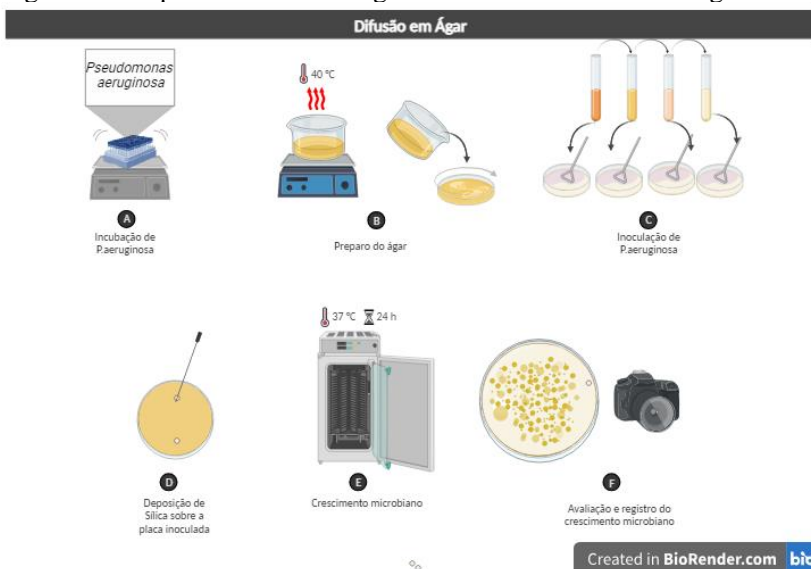
4.2.4.6 Testes Microbiológicos

Uma vez sintetizadas e caracterizadas a sílica gel e as sílicas funcionalizadas com metais e íons, as mesmas foram submetidas a testes microbiológicos de difusão em ágar e concentração inibitória mínima para avaliação da efetividade dos materiais na inibição de *Pseudomonas aeruginosa*, conforme apresentado na Figura 12.

4.2.4.6.1 Teste de difusão em ágar

A difusão em ágar foi realizada para avaliar qualitativamente o efeito antimicrobiano dos materiais funcionalizados para o microrganismo em estudo. O teste consistiu em inocular 100 μL de suspensão de *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) em diluições seriadas de 10^{-2} e 10^{-3} em placas de Petri preparadas com meio de cultura de ágar base seletivo e, sobre 2 lados opostos da placa e foi depositado aproximadamente 0,02 g de amostra em forma de poço, e incubado a 37 $^{\circ}\text{C}$ por 24 h e então avaliada a formação de halos de inibição em torno da amostra.

Figura 12: Esquema da metodologia da análise de difusão em ágar



Fonte: da Autora

4.2.4.6.2 Determinação da Concentração Inibitória Mínima

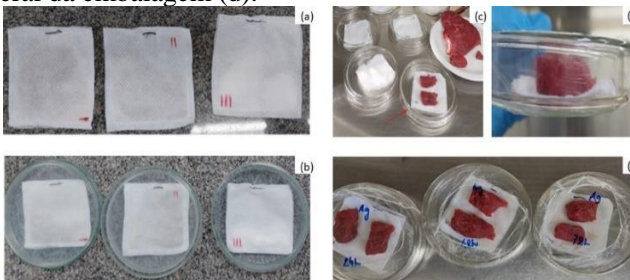
Os testes para determinação de concentração inibitória mínima foram realizados somente com os materiais que apresentaram potencial de inibição para *P. aeruginosa* no teste de difusão em ágar para determinar a concentração de material funcionalizante necessária para inibir o crescimento da bactéria. O método de macrodiluição em caldo

TSB foi testado em duplicada nas concentrações de 166,6; 96,6; 76,6; 58,3; 32,0; 26,3; 18,6; 10,6; 6,3; 3,6; 2; 1,3 e 0,6 mg/mL, inoculadas com 100 μ L de bactéria e incubadas a 37 °C por 24 h. Os resultados foram avaliados de acordo com a turbidez do líquido.

4.2.5 Desenvolvimento de embalagem ativa para carnes *in natura*

Para a confecção de cada sachê foram utilizados dois recortes de tecido não-tecido (TNT) de polipropileno medindo 7,9 cm x 5,8 cm, as quais foram costuradas a máquina em quase todo o perímetro, deixando apenas uma abertura de 1,5 cm em um dos lados para o preenchimento com o material absorvente, sendo ao final costurado à mão. Os sachês foram preenchidos com 1 g de material absorvente em proporção (1:1) de sílica funcionalizada e não funcionalizada ou somente com sílica gel, usado como uma das amostras controle. As almofadas formadas foram dispostas em placa de Petri, esterilizadas e secas a 60 °C por 72 h. A Figura 13 mostra as etapas de produção das embalagens ativas.

Figura 13: Etapas da produção e disposição do sachê na placa de Petri, sendo (a) e (b) representam as etapas da produção da do sachê. O protótipo da embalagem ativa para carnes com sachês recheados de sílica gel, é indicado na imagem (c), envolvidas em filme PVC (e) bem como a vista lateral da embalagem (d).



Fonte: da Autora

4.2.5.1 Avaliação da efetividade da embalagem ativa para carnes *in natura*

No açougue local foram adquiridos cortes cárneos tipo “patinho”, oriundos do quarto traseiro bovino, que foram cortados com faca esterilizada e flambada em superfície estéril em pedaços de 1,5 x 1,0 x

1,0 cm. Para a melhor clareza a respeito dos efeitos do potencial antimicrobiano das amostras de sílica foram confeccionadas placas com amostras controle sem presença de sílica (B0), com presença de sílica sem nanopartículas (B) e amostras contendo proporções 1:1 de sílica funcionalizada/não funcionalizada. Sobre cada placa de Petri, com sachê e sem sachê, foram colocados 2 pedaços de carne de aproximadamente 5 g cada, previamente lavados com água peptonada e mantidos por 24, 72 e 96 h sob temperatura de refrigeração de 3 ± 2 °C em contato com o sachê recheado com sílica modificada e sílica não modificada (1:1) bem como uma amostra controle sem a presença do sachê. Após este período cada pedaço de carne representou uma amostra (1 e 2) que foi imersa em 30 mL de solução salina 0,9% e agitada por 10 min a 150 rpm. O extrato obtido representou a diluição 10^{-3} e em proporções 1:9.

Em seguida 100 µL das soluções foram inoculadas em placas contendo ágar isolado para *Pseudomonas aeruginosa* e mantidas a 37 °C por 48 h. Os resultados foram expressos em unidades formadoras de colônia por unidade de volume (UFC/mL).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA GEL

A execução do planejamento experimental teve por objetivo encontrar as condições de síntese que proporcionassem o melhor balanço das características morfológicas e físico-químicas do material, de forma a maximizar a capacidade de absorção de líquidos das amostras de sílica gel.

5.1.1 Caracterização do silicato de sódio oriundo da casca de arroz

A matéria prima principal na síntese da sílica gel, o silicato de sódio, extraído de origem vegetal a partir da casca de arroz, é um reagente de grau técnico, tendo-se pouca informação acerca de sua composição, bem como possíveis oscilações conforme fornecedores e processos utilização para sua obtenção. Dado que o conhecimento da composição química deste material é fundamental para o controle da reação de síntese da sílica e para a identificação dos contaminantes presentes, o presente trabalho foi iniciado pela caracterização química detalhada da amostra recebida. Neste sentido, a Tabela 2 apresenta os resultados da composição química do silicato de sódio.

Os teores de %SiO₂ e %Na₂O foram determinados pelos métodos ISO 1690:1976 e ISO 1692:1976, respectivamente (item 4.2.1), enquanto os contaminantes foram determinados por ICP-OES, utilizando metodologia similar à descrita no item 4.2.4.4, com a diferença que neste caso o espectro de emissão foi analisado usando um policromador, que monitora simultaneamente todos os comprimentos de onda configurados usando um sistema de leitura controlado por computador (varredura de ICP-OES).

Tabela 2: Composição química do silicato de sódio produzido a partir da cinza da casca de arroz.

Composição (%)		Contaminantes (mg/L)							
SiO ₂	12,11	As	0,044	Se	<1,00	Ca	15,60	Mn	0,167
		Pb	0,259	Al	1,580	Co	0,147	Mo	0,095
		S	1,891	Ba	<1,00	Cu	0,105	Ni	0,742
Na ₂ O+K ₂ O	4,73	Fe	0,273	Be	<0,50	Cr	<1,00	Ti	0,137
		P	60,52	Bi	1,369	Sn	1,200	V	0,063
		Hg	2,040	B	0,556	Mg	1,180	Zn	1,250

Fonte: da Autora

O módulo do silicato ou relação ponderal (W_r), uma das variáveis controladas no DOE, é definido como a relação entre os percentuais em massa de SiO₂ (12,11%) e óxidos de sódio e potássio (4,73%) presentes na amostra. No presente estudo foram utilizados silicatos de três diferentes módulos: $W_r = 2,56$ (amostra original), 2,00 e 1,50, sendo os dois últimos obtidos a partir da adição de 8,55 g e 21,57 g de hidróxido de sódio a 500 g da amostra original, respectivamente.

A análise do silicato de sódio comercial destacou a contaminação de metais pesados como Mercúrio (Hg) e Chumbo (Pb).

Na literatura da CCA não é relatada a presença desses elementos, o que indica que esta contaminação pode ser proveniente dos demais reagentes utilizados na síntese, como o hidróxido de sódio utilizado que pode ter sido obtido através da eletrólise de mercúrio (DELFRATE, 2016).

Acontece que a transformação do silicato em sílica gel envolveu processos físicos, químicos e térmicos, que podem ter alterado sua composição. O chumbo, por exemplo, é anfótero e possui boa solubilidade em água a temperatura ambiente (958 mg/L a 25°C), o que pode ter permitido que fosse eliminado durante as sucessivas lavagens

realizadas no processamento. Além disso a ausência de testes de migração não permitiu avaliar a possível transferência desses elementos para o alimento.

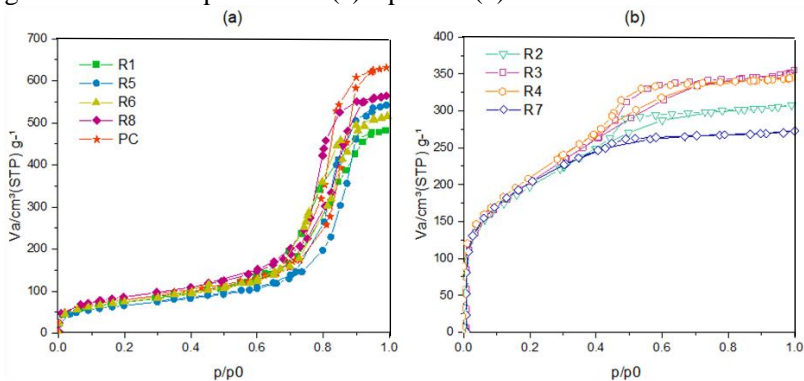
Uma solução simples e econômica para lidar com esse desafio seria estabelecer padrões de aceitação para o hidróxido de sódio. Esses padrões, definidos claramente, possibilitariam um controle mais rigoroso da qualidade durante o processamento do silicato de sódio, garantindo a conformidade com regulamentos de segurança alimentar e, assim, reduzindo os riscos à saúde pública de forma eficiente e econômica.

5.1.2 Avaliação das características morfológicas por adsorção de N₂

Além de ser amplamente utilizada para a determinação da área superficial BET e a DTP dos sólidos porosos, a medição da adsorção na interface gás/sólido também é fundamental para o conhecimento acerca da natureza e comportamento das superfícies desses materiais. As isotermas de adsorção podem apresentar diferentes formas características, podendo ser divididas em nove grupos segundo uma classificação estendida da IUPAC (1985), e fornecem importantes informações preliminares sobre a estrutura dos poros do adsorvente, permitindo a escolha do método de análise mais adequado a ser utilizado em cada caso (ROUQUEROL et al., 2014).

A Figura 14 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K das sílicas gel sintetizadas neste estudo. Segundo a classificação IUPAC, na Figura 6a fica evidente que as amostras R1, R5, R6, R8 e PC, acidificadas com pH final mais alto (6 – 8), apresentam isotermas do Tipo IV e loop de histerese H1, característicos de materiais com estrutura de poros cilíndricos com tamanho entre 2 e 50 nm (mesoporos). Já as isotermas das amostras R2, R3, R4 e R7, sintetizadas com pH = 4 e apresentadas na Figura 6b, apresentaram formato do Tipo 1, típico de sólidos predominantemente microporosos (poros ≤ 2 nm). Porém, essas isotermas também apresentaram pequenos ciclos de histerese H4, indicando a presença de mesoporos estreitos semelhantes a fendas. Logo, em função da análise acima, foi utilizado o método BJH para a obtenção das curvas de DTP e VCP para as amostras R1, R5, R6, R8 e PC, e o método MP para as amostras R2, R3, R4 e R7.

Figura 14: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K para as sílicas gel sintetizadas a pH = 6 – 8 (a) e pH = 4 (b).



Fonte: da Autora

A partir da aplicação dos métodos BET, BJH e MP em regiões específicas das isotermas de adsorção/dessorção, foram obtidos a área superficial BET (S_{BET}), Constante BET (C_{BET}), diâmetro de poros no pico da distribuição (d_p) e volume total de poros (V_p) das sílicas gel produzidas sob diferentes condições de síntese, os quais são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Características das sílicas gel obtidas a partir do silicato da casca de arroz sob diferentes condições de síntese, imediatamente após a análise e após estabilização.

Teste	24 h após a síntese				80 dias após a síntese			
	S _{BET} m ² /g	C _{BET} —	d _p nm	V _p cm ³ /g	S _{BET} m ² /g	C _{BET} —	d _p nm	V _p cm ³ /g
R1	289	93	8,1	0,746	266	99	8,1	0,744
R2	722	101	1,3	0,481	715	98	1,3	0,476
R3	742	88	1,4	0,543	751	84	1,4	0,550
R4	754	88	1,4	0,528	765	84	1,4	0,534
R5	260	112	10,6	0,868	244	107	10,6	0,841
R6	295	108	8,1	0,802	276	103	8,1	0,799
R7	750	121	1,2	0,425	740	117	1,2	0,423
R8	331	95	9,2	0,875	305	99	9,2	0,870
PC(1)	323	99	9,2	0,944	302	103	10,6	0,946
PC(2)	292	102	10,6	0,954	282	104	10,6	0,974

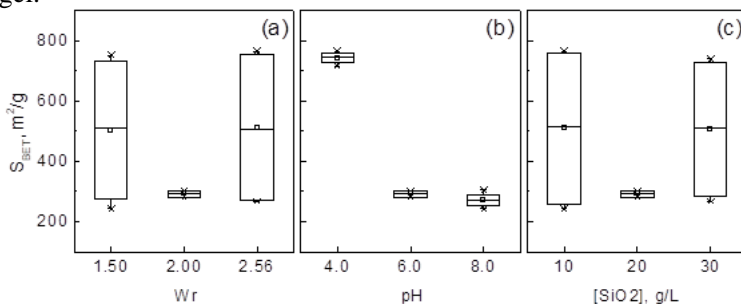
Sendo: Área superficial BET (S_{BET}), Constante BET (C_{BET}), diâmetro de poros no pico da distribuição (d_p) e volume total de poros (V_p).

Os resultados das análises de DTP confirmam a avaliação preliminar realizada a partir da classificação das isotermas, uma vez que as amostras consideradas microporosas (R2, R3, R4 e R7) apresentaram $d_p \leq 2$ nm e as amostras consideradas predominantemente mesoporosas (R1, R5, R6, R8 e PC) apresentaram d_p na faixa de 2 a 50 nm. Além disso, as amostras microporosas apresentaram área superficial de 742 ± 14 m²/g, cerca de 2.5 vezes maior, e volume de poros de $0,49 \pm 0,05$ cm³/g, em média 1,7 vezes menor do que as sílicas predominantemente mesoporosas. Observa-se também que após 80 dias as características das sílicas microporosas, em média, não sofreram alteração significativa, enquanto para as sílicas mesoporosas foi observada uma redução média de 19 m²/g na área superficial. Essa alteração pode ser resultado de um processo conhecido como maturação de Ostwald, no qual ocorre a dissolução de pequenas partículas e redeposição sobre a região de junção entre as partículas maiores (pescoços), devido à maior solubilidade das superfícies convexas (maior energia de superfície). A maior condutividade final da água de lavagem das sílicas mesoporosas (113 ± 32 μS/cm) em relação às sílicas microporosas ($6,7 \pm 1,8$ μS/cm) indica

uma muito maior quantidade remanescente de sulfato de sódio naquelas, o que também pode ter contribuído para acelerar o envelhecimento das amostras mesoporosas (VANSANT et al., 1995).

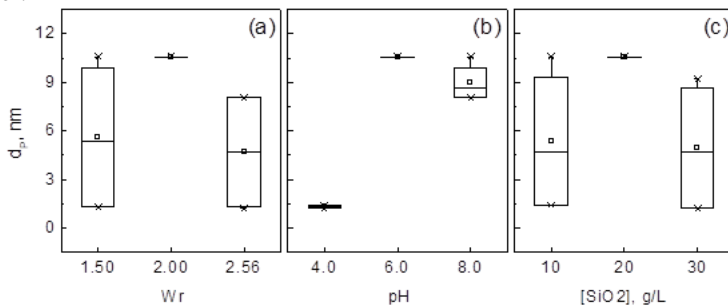
O efeito da variação nas condições de reação sobre as características morfológicas da sílica gel pode ser mais bem avaliado a partir da análise das Figuras 15 a 17, que detalham os efeitos das variações da área superficial (Figura 15), diâmetro médio de poros (Figura 16) e volume total de poros (Figura 17).

Figura 15: Efeitos das variações no módulo do silicato (a), pH final da reação (b) e concentração de SiO_2 (c) na área superficial BET da sílica gel.



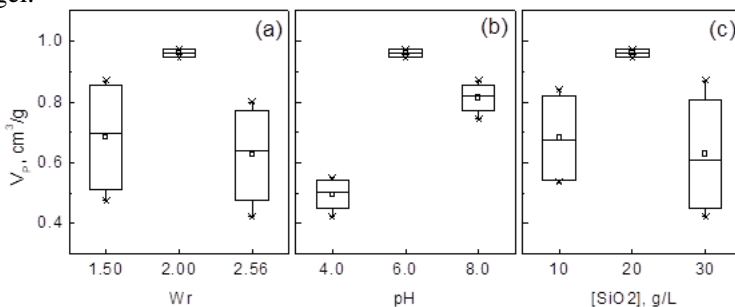
Fonte: da Autora

Figura 16: Efeitos das variações no módulo do silicato (a), pH final da reação (b) e concentração de SiO_2 (c) no diâmetro médio de poros da sílica gel.



Fonte: da Autora

Figura 17: Efeitos das variações no módulo do silicato (a), pH final da reação (b) e concentração de SiO_2 (c) no volume total de poros da sílica gel.



Fonte: da Autora

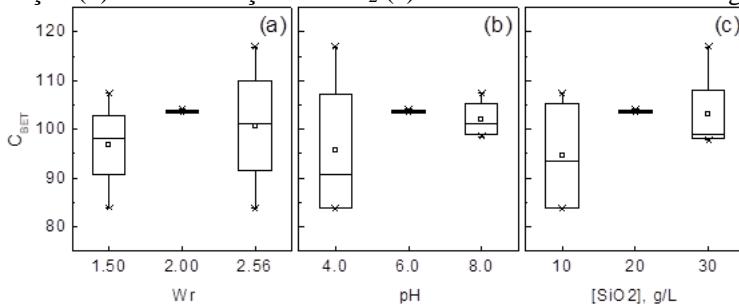
Na Figura 15 se observa que apenas o pH final da reação tem efeito significativo sobre a área superficial da sílica gel, havendo uma queda brusca em S_{BET} para $\text{pH} \geq 6$. Um comportamento similar se verifica na Figura 10 para o diâmetro médio de poros, ocorrendo um aumento repentino em d_p para $\text{pH} \geq 6$ e resultando na mudança drástica da morfologia, de um caráter microporoso para mesoporoso. Já no caso do volume total de poros, mostrado na Figura 17, o pH claramente exerce efeito principal, mas o módulo do silicato e a concentração de SiO_2 também parecem ter uma pequena contribuição sobre a característica, de forma que a sílica com maior volume de poros foi a que foi produzida com W_r e $[\text{SiO}_2]$ intermediários (PC).

Este comportamento pode ser entendido pela teoria da polimerização da sílica (ILER, 1979). No início do processo, as pequenas partículas formadas, de tamanho inferior a 5 nm, são altamente solúveis devido à sua elevada energia de superfície, e tendem a se dissolver e se redepositar sobre as partículas maiores (maturação de Ostwald), levando ao crescimento das partículas. Quando a reação é conduzida a $\text{pH} \geq 6$ a taxa de despolimerização/polimerização é alta, de forma que a partícula continua crescendo rapidamente até atingir cerca de 10 nm de diâmetro ($S_{\text{BET}} = 300 \text{ m}^2/\text{g}$). Por outro lado, quando a reação se dá em $\text{pH} 4$, o processo de maturação é muito lento, e o crescimento de partícula torna-se desprezível após a partícula atingir 4 nm ($S_{\text{BET}} = 750 \text{ m}^2/\text{g}$). Além disso, a $\text{pH} \geq 6$ a superfície está mais carregada negativamente e a repulsão entre as partículas de sílica é alta, levando a uma menor taxa de agregação e resultando na formação de agregados com ramificações mais

longas e maior volume de poros. Ao contrário, as superfícies das partículas de sílica estão pouco carregadas a pH 4, levando à alta taxa de agregação e resultando na formação de agregados mais compactos, com menor volume de poros.

O grau de hidroxilação superficial da sílica é uma característica físico-química importante para o fenômeno da adsorção, pois os grupos silanóis superficiais podem interagir com moléculas de água e outras moléculas polarizadas por ligações de hidrogênio (CHRISTY, 2014). A constante BET, obtida a partir do método BET para a determinação da área superficial, reflete a energia superficial de adsorção do material e pode ser usada como uma medida aproximada da proporção relativa de grupos siloxanos e silanóis superficiais. Assim, quanto menor o valor de C_{BET} , menor será o grau de hidroxilação superficial da sílica, e menor deveria ser a capacidade de adsorver umidade (LOWEN E BROGE, 1961). O efeito da variação nas condições de reação sobre a C_{BET} é mostrado na Figura 18. Observa-se que o módulo do silicato parece não ter afetado C_{BET} de forma significativa, mas fica bastante evidente que no pH e $[SiO_2]$ mais baixos, a sílica produzida apresentou menor grau de hidroxilação superficial.

Figura 18: Efeitos das variações no módulo do silicato (a), pH final da reação (b) e concentração de SiO_2 (c) na constante BET da sílica gel.



Fonte: da Autora

Shekarriaz et al. (2014) que avaliou as condições de síntese de sílica com alta área superficial a partir da casca de arroz pelo método sol-gel, em condições de temperatura e tempo semelhantes às utilizadas neste trabalho, mostrou que em pH=4 se obteve alta área superficial, enquanto pH mais elevado levou a uma redução desse parâmetro.

Outra pesquisa conduzida por Girgis (1972), utilizando sílicas derivadas do silicato da areia, revelou que em pH ácido (pH= 4) as sílicas apresentaram características microporosas, resultando em uma área superficial elevada, enquanto que em pH mais alcalino as sílicas apresentaram estruturas mesoporosas e área superficial mais baixas.

Esses resultados foram semelhantes aos encontrados neste trabalho, em quem sínteses em condições ácidas se obteve estrutura microporosa e áreas superficiais mais altas, ao passo que um pH alcalino as isotermas de adsorção/dessorção com características de materiais mesoporos e área superficial mais baixa

Esses resultados demonstram que o controle do pH no método sol-gel é fundamental para modificar as propriedades estruturais da sílica independente da origem do silicato, possibilitando a obtenção de materiais com características específicas que podem variar de acordo com a aplicação requerida.

5.1.3 Avaliação da capacidade de absorção de líquidos

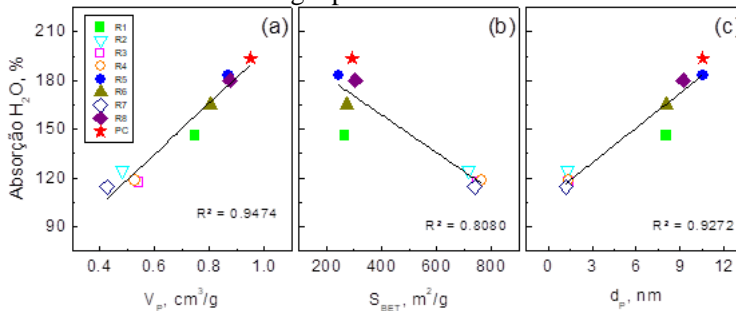
O líquido que é exsudado por um produto cárneo comercializado fresco tende a aumentar a disponibilidade de água livre para as reações de oxidação e rancificação, sendo a sua remoção imprescindível para prolongar o tempo de estocagem do alimento (BRAGA E SILVA, 2017).

Na Tabela 3 são apresentados os valores médios de absorção de água e SBF para as sílicas sintetizadas, enquanto nas Figuras 19 e 20, é possível observar a relação entre a absorção de água e SBF pelas sílicas sintetizadas foi diretamente proporcional ao tamanho médio e volume total dos poros do material, e inversamente proporcional à área superficial. Além disso, não foi observada correlação entre a capacidade de absorção dos líquidos e C_{BET} , indicando que o grau de hidroxilação superficial não afeta esta propriedade de forma significativa.

Tabela 4. Valores de Absorção de Água e SBF das sílicas sintetizadas.

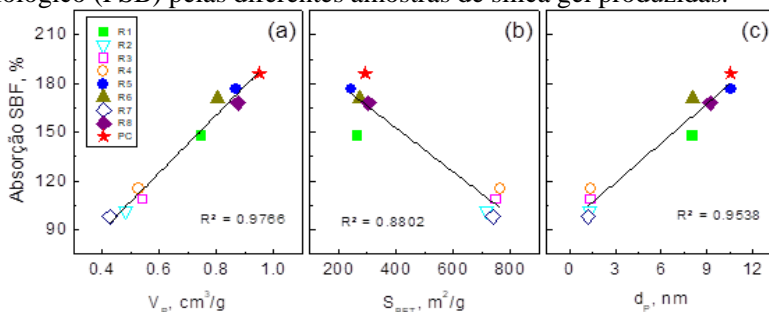
Teste	Absorção de Água	Absorção de SBF
R1	145,78	147,58
R2	124,54	101,50
R3	117,27	108,39
R4	118,32	115,15
R5	183,10	176,70
R6	164,91	170,93
R7	114,62	114,66
R8	180,20	167,94
PC(1)	190,47	169,91
PC(2)	196,79	186,25

Figura 19: Influência do volume total de poros (a), área superficial (b) e diâmetro médio de poros (c) na capacidade de absorção de água pelas diferentes amostras de sílica gel produzidas.



Fonte: da Autora

Figura 20: Influência do volume total de poros (a), área superficial (b) e diâmetro médio de poros (c) na capacidade de absorção de fluido corporal biológico (FSB) pelas diferentes amostras de sílica gel produzidas.



Fonte: da Autora

O comportamento observado é inverso ao que seria esperado para a adsorção de água na fase de vapor das sílicas gel usadas como dessecantes (BU et al., 2013; ZHENG et al., 2014), o que confirma que a capacidade de absorver líquidos está mais fortemente relacionada à presença de grandes “vazios” estruturais, sendo menos dependente da atividade superficial da sílica.

Schaller et al. (2020) realizaram um estudo replicando a metodologia empregada neste trabalho, utilizando sílica gel biogênica proveniente da palha do arroz e uma sílica comercial (Evonic - Aerosil 300) produzida a partir de areia misturadas em diferentes tipos de solo. Ambas as sílicas apresentaram características semelhantes de área superficial BET e volume de poros, com SBET de 400 e 300 m²/g e V_p de 0,6 a 0,9 e 0,56 cm³/g, respectivamente.

No entanto, a capacidade de absorção de água das sílicas investigadas neste estudo foi inferior em comparação com os resultados obtidos por Schaller et al. (2020). Enquanto as sílicas desenvolvidas neste estudo demonstraram uma capacidade máxima de absorção de água de até 196%, as sílicas estudadas por Schaller e colaboradores alcançaram um valor superior, atingindo aproximadamente 500%.

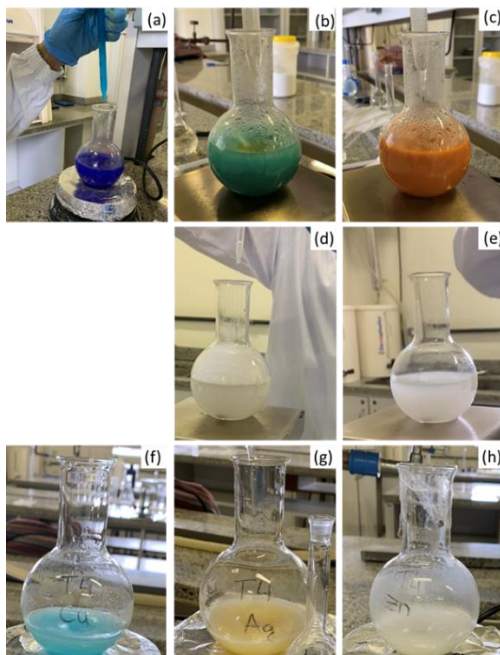
A diferença na capacidade de absorção de água entre os dois conjuntos de sílicas pode ser atribuída à possível presença de outros componentes da mistura utilizada por Schaller et al. (2020) para avaliar essa capacidade. Componentes como cloreto de cálcio e outros sais, presentes em solos e conhecidos por suas propriedades higroscópicas, podem ter desempenhado um papel significativo no aumento da

capacidade de absorção de água das sílicas avaliadas por Schaller e colaboradores em comparação com as sílicas desenvolvidas no atual estudo.

5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS SÍLCAS FUNCIONALIZADA

Devido à mais alta capacidade de absorção de água e fluido corporal biológico, a amostra de sílica gel sintetizada a Wr 2,0; $[\text{SiO}_2]$ de 2,0 g/L e pH 6,0, identificada como ponto central (PC), foi a escolhida para os testes de funcionalização pela metodologia decorada com nanopartículas e revestida parcialmente com íons metálicos para avaliação de atividade antimicrobiana em carnes *in natura* (PESZKE et al., 2017; SAFAVINIA et al. 2021). Na Figura 21 são mostradas fotos dos processos de síntese das sílicas funcionalizadas.

Figura 21: Imagens fotográficas do processo final de síntese das sílicas funcionalizadas.



Fonte: da Autora

Pela Figura 21, observa-se que as imagens fotográficas representadas por (a), (b) e (c) mostram o processo de síntese e redução das nanopartículas de cobre metálico. Com a adição de solução de ácido ascórbico a suspensão de coloração azul intensa (a) passa para esverdeada (b) e por fim vermelho-tijolo (c). Nas imagens (d) e (e) são mostradas as etapas finais de obtenção das sílicas funcionalizadas com nanopartículas de prata e ZnO, respectivamente. As fotos (f), (g) e (h) referem-se aos processos de obtenção das sílicas revestidas superficialmente com íons de cobre, prata e zinco, respectivamente, no qual destaca-se a coloração azul para o Cu, amarela para Ag e branca para ZnO.

5.2.1 Avaliação das características morfológicas por adsorção de N₂ e da capacidade de absorção de líquidos

As características morfológicas e propriedades de absorção de líquidos das sílicas funcionalizadas com diferentes quantidades (nominais) de cobre, prata e zinco, são apresentadas na Tabela 5.

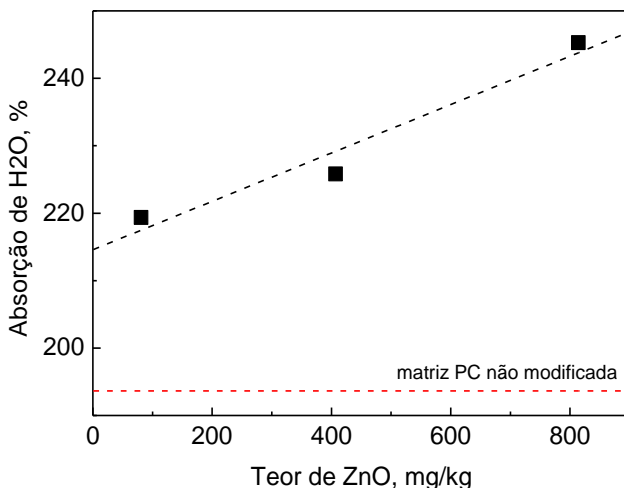
Como se pode observar através da comparação entre os dados das Tabelas 3 e 5, as modificações químicas realizadas levaram a uma redução média de 19 % na área superficial das sílicas funcionalizadas em relação à matriz PC, enquanto o volume total de poros sofreu um aumento médio de 7 % para as sílicas decoradas com nanopartículas e uma redução de até 8 % para sílicas funcionalizadas pelo método de revestimento. No caso das sílicas decoradas contendo nanopartículas, o fenômeno pode ser explicado pela digestão parcial da estrutura, decorrente do tratamento com álcalis, favorecendo o processo de maturação de Ostwald (VANSANT et al., 1995).

Já no caso das sílicas funcionalizadas pelo método de revestimento, a deposição de uma camada de aluminossilicato na superfície dos agregados pode ter resultado na obstrução de parte dos microporos, resultando na redução do volume total de poros. Em parte, o aumento observado no volume de poros das sílicas decoradas em relação à matriz PC poderia ser a causa do aumento observado nas absorções de água e SBF, porém chama a atenção que as sílicas decoradas com ZnO-Sílica apresentaram uma absorção muito maior desses fluidos. O gráfico apresentado na Figura 22 apresenta o efeito do teor de nanopartículas de ZnO sobre a capacidade de absorção de água da sílica funcionalizada.

Tabela 4- Características morfológicas e propriedades físicas das sílicas funcionalizadas com metais, contendo nanopartículas de Cu, Ag e ZnO e sílicas revestidos com aluminossilicato modificada com íons de prata, cobre e zinco. Os teores de antimicrobiano indicados são nominais.

Silica funcionalizada		Teor de agente mg/kg	Adsorção N ₂		Absorção líquidos	
Tipo	Agente funcionalizante		S _{BET} m ² /g	V _p cm ³ /g	Água %	FSB %
Decorada	Cu	64	252	1,047	209	221
		100.000	—	—	212	—
	Ag	108	259	1,045	204	209
		1.000	—	—	202	—
		10.000	249	1,058	195	—
		81	—	—	219	217
	ZnO	407	—	—	226	229
		814	245	1,011	245	244
		100.000	202	0,964	278	—
	Revestidas	Cu	31.000	221	0,884	230
Ag		52.000	240	0,962	224	225
Zn		32.000	224	0,914	237	232

Figura 22: Efeito do teor de nanopartículas de ZnO sobre a capacidade de absorção de água da sílica funcionalizada. A capacidade de absorção da sílica gel identificada como PC, usada como matriz para a síntese das sílicas funcionalizada com nanopartículas de ZnO, é indicada como referência na linha tracejada em vermelho.



Fonte: da Autora

A partir da intersecção da linha de tendência com o eixo y no gráfico da Figura 22 obtém-se um valor de absorção de água de 215%, indicando que o aumento no volume de poros poderia ser responsável por um aumento de apenas 11% na capacidade de absorção de água (a absorção da amostra PC foi de 194%), o que também estaria coerente com a tendência de absorção apresentada pelas amostras mesoporosas na Figura a. Portanto, os resultados obtidos indicam absorção excedente observada pode estar relacionada à presença das nanopartículas de ZnO introduzidas na matriz de sílica.

Segundo Li e colaboradores (2010), a capacidade de absorção de água da sílica funcionalizada também depende da polarizabilidade da partícula metálica suportada na matriz. Assim, quanto maior for a polarizabilidade do material usado para funcionalizar, mais fortes serão as forças atrativas entre a nanopartículas e a água.

5.2.2 Avaliação das características morfológicas por imagens

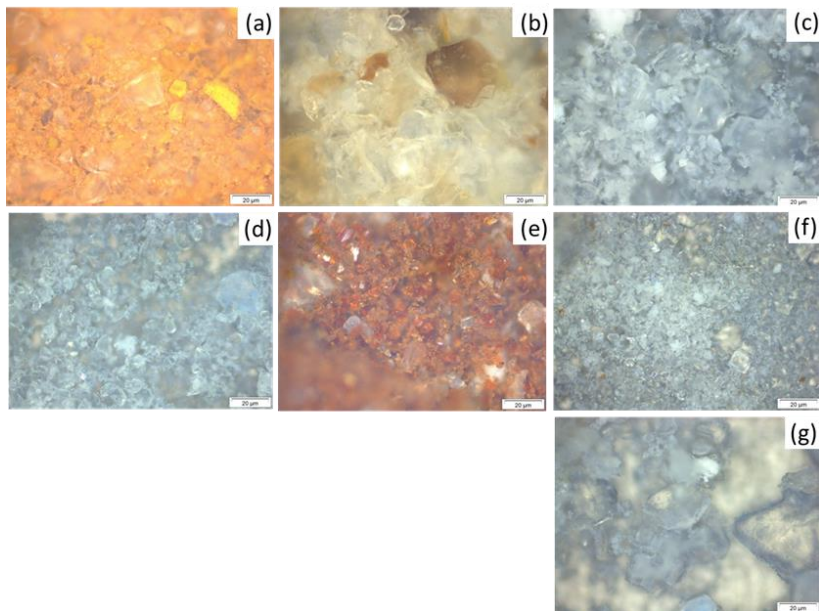
5.2.2.1 Microscopia óptica

Na Figura 23 são apresentadas imagens de microscopia óptica obtidas para sílicas funcionalizada contendo nanopartículas de Cu-10% (a), Ag-1% (b) e ZnO-10% (c), e sílicas revestidas com camada de aluminossilicato funcionalizada com íons de Cu-3% (d), Ag-5% (e) e Zn-3%(f). Observa-se que a sílica funcionalizada com nanopartículas de cobre (a) apresenta grãos com coloração avermelhada, típica do cobre em estado metálico (Cu^0), enquanto na sílica revestida Figura 21(d) os grãos aparecem na cor azulada, indicando que o cobre se encontra no estado oxidado (Cu^{+2}). No entanto, não se observou coloração nos filtrados após sucessivas etapas de lavagem com água destilada a 40 °C (item 4.2.3), o que é uma evidência da formação de aluminossilicato de cobre (II) insolúvel na superfície da sílica.

As diferenças de intensidade e tonalidade de coloração entre as imagens 23(b) e 23(e) das sílicas funcionalizadas com prata em diferentes concentrações pode ser atribuída ao fenômeno relatado por Mendis e colaboradores (2016) que através da ressonância plasmônica de superfície foi possível demonstrar que as nanopartículas de prata podem apresentar diferentes colorações em função do tamanho da nanopartícula, sendo a coloração marrom-avermelhada do material é indicativa da presença preponderante de nanopartículas com tamanho entre 15 e 22 nm.

A olho nu não se observou diferenças de coloração entre a sílica não modificada e as amostras funcionalizada com óxido de zinco em diferentes concentrações e por diferentes métodos, haja vista que o óxido de zinco também apresenta coloração branca. Nas imagens de microscopia óptica de duas dessas amostras funcionalizadas, 23(c) e 23(f), e da sílica não modificada 23(g), todos os materiais apresentaram coloração acinzentada, não trazendo evidência relevante para análise por esta técnica.

Figura 23: Imagens de microscopia óptica com aumento de 100 vezes obtidas para sílicas funcionalizadas contendo nanopartículas de Cu-10% (a), Ag-1% (b) e ZnO-10% (c), sílicas revestidas com camada de aluminossilicato com íons de Cu-3% (d), Ag-5% (e) e Zn-3% (f) e sílica não modificada (g).



Fonte: da Autora

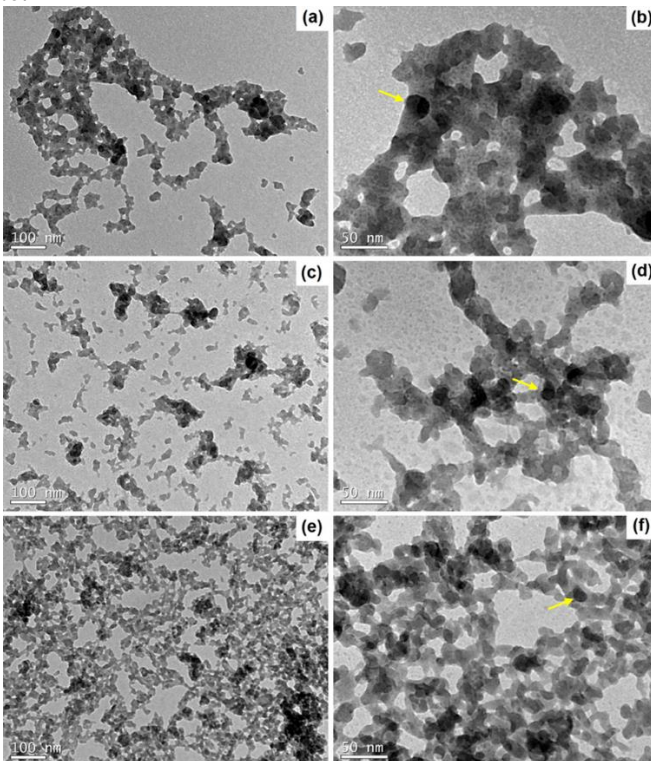
5.2.2.2 Microscopia de Eletrônica de Transmissão (MET)

A maior efetividade das nanopartículas e nanofilmes usados como agentes antimicrobianos, frente aos materiais de mesma composição em escala micrométrica, está relacionada à maior quantidade de superfície disponível para reagir com os microrganismos em geral. Uma vez que a migração desses agentes para o alimento é indesejável, normalmente se adota a estratégia de suportar as nanopartículas em uma matriz, como por exemplo a sílica (RADUSIN et al., 2016). A microscopia eletrônica de transmissão é uma ferramenta importante para avaliar o tamanho médio das nanopartículas metálicas, e o quão efetivamente as mesmas estão ancoradas, decorando, na matriz.

Na Figura 24 são apresentadas as micrografias MET obtidas para as amostras de sílica funcionalizada contendo nanopartículas de cobre (a,

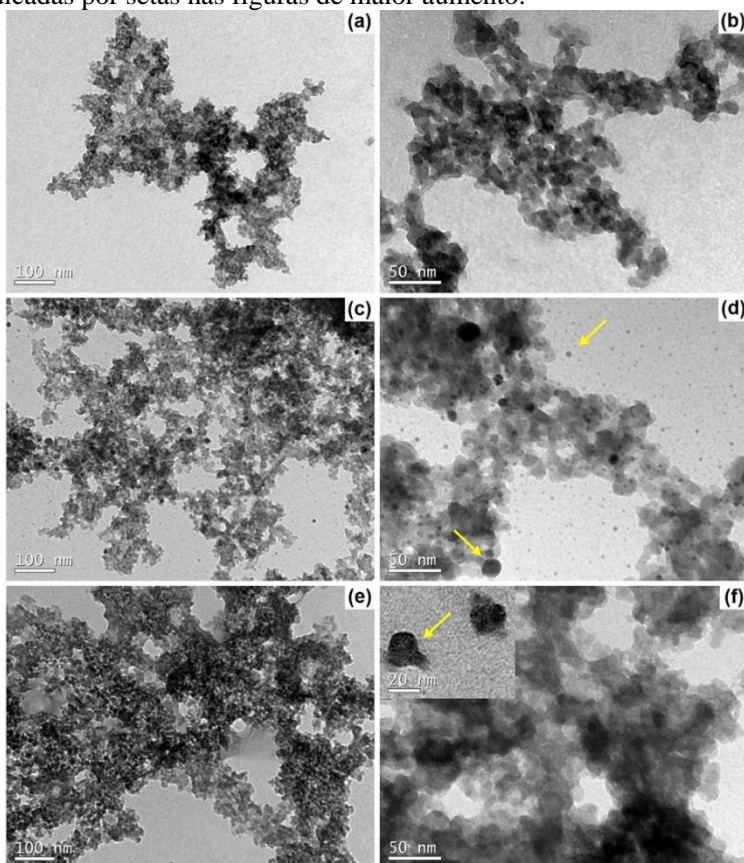
b), prata (c, d) e óxido de zinco (e, f) obtidas em diferentes aumentos. Algumas nanopartículas identificadas são indicadas por setas nas figuras de maior aumento (b, d, e). Todas as nanopartículas apresentaram formato aproximadamente esférico, sendo que de Ag e ZnO apresentaram tamanho médio de cerca de 15 nm, enquanto as de Cu apresentaram tamanho maior, de até 30 nm, mas dentro da faixa considerada de alta atividade antimicrobiana (LAI et al., 2022). Além disso, aparentemente todas as nanopartículas metálicas identificadas encontram-se ancoradas decorando a matriz, não tendo sido identificadas partículas isoladas.

Figura 24: Micrografias MET obtidas para sílicas funcionalizadas com nanopartículas de cobre (a, b), prata (c, d) e óxido de zinco (e, f), com aumento de 150 mil (a, c, e) e 400 mil vezes (b, d, f). Algumas nanopartículas identificadas são indicadas por setas nas figuras de maior aumento.



Na Figura 25 são apresentadas as imagens de MET em diferentes aumentos das amostras de sílica funcionalizada com nanopartículas e revestida com aluminossilicato, onde o sódio foi parcialmente substituído por íons de cobre (a, b), prata (c, d) e zinco (e, f).

Figura 25: Micrografias MET obtidas para sílica funcionalizada com revestimento com camada de aluminossilicato parcialmente substituída com cobre (a, b), prata (c, d) e zinco (e, f), com aumento de 150 mil vezes (a, c, e) e 400 mil vezes (b, d, f). As nanopartículas identificadas são indicadas por setas nas figuras de maior aumento.



Fonte: da Autora

As micrografias da Figura 25 mostram que, diferente do que se esperava, houve também a formação de nanopartículas, ao invés da substituição dos íons sódio na camada superficial do aluminossilicato. Isso fica particularmente evidente nas imagens da prata (25d) e zinco (25f), nas quais algumas nanopartículas identificadas são indicadas por setas. Além disso, as mesmas imagens mostram a presença de muitas nanopartículas soltas (principalmente de prata), não ancoradas à estrutura da sílica, o que poderia tornar mais fácil a migração para o alimento. Por outro lado, nas imagens da sílica funcionalizada com cobre, (a) e (b), não foi possível identificar a presença de nanopartículas do metal ou seus óxidos, o que concorda com o que ficou evidenciado a partir das imagens apresentadas nas Figuras 23(f) e 23(d), nas quais a sílica funcionalizadas a partir do revestimento aluminossilicato e substituição com íons cobre (II) manteve a coloração azulada mesmo após as sucessivas etapas de lavagem do material. Portanto, infere-se que o método de Hagiwara e colaboradores (1993) teve sucesso apenas para a funcionalização da sílica com íons cobre (II). Assim nas etapa seguinte deste trabalho, na qual foi determinada o teor de Ag, Cu e Zn e a migração específica, essas amostras que não tiveram comportamento conforme esperado não foram avaliadas.

5.2.3 Determinação dos teores de Ag, Cu e Zn nas amostras de sílica funcionalizada

As sílicas funcionalizada a partir da decoração/ancoragem de nanopartículas pelo método de redução química do cobre e da prata, bem como o de precipitação proposto Safavinia e colaboradores (2021) para o ZnO foram caracterizados quanto ao teor efetivo dos elementos Ag, Cu e Zn presentes na matriz de sílica gel e amostras de sílica funcionalizadas, através de análises de ICP-OES.

Os resultados apresentados na Tabela 5, que apresenta os teores de metais nas amostras produzidas, indicam que pode ter ocorrido perda substancial de nanopartículas durante a etapa de lavagem do material, pós-síntese. Apesar de não ter sido possível realizar as análises em duplicata a fim de avaliar o erro da determinação por ICP-OES, o filtrado das sílicas funcionalizadas que apresentaram coloração distinta da sílica (cobre e prata) apresentou leve coloração apenas no início da filtragem, não justificando tamanha perda de material. A sílica gel usada como base para a síntese das amostras de sílica funcionalizada, não apresentou quantidades detectáveis dos metais em questão.

Os teores nominais referem-se às quantidades adicionadas de cada elemento durante a síntese, em função dos volumes e concentrações das soluções precursoras, enquanto os teores efetivos referem-se às quantidades de cada elemento presente na respectiva sílica funcionalizada seca, determinadas por ICP-OES segundo os métodos SMEWW 3120 B e EPA 6010C.

Tabela 5-Teores nominais e efetivos de metal na sílica gel (matriz não modificada) e nas amostras de sílica funcionalizadas contendo nanopartículas produzidas pelo método redução química para o Cu e Ag e pelo método de precipitação do ZnO (SAFAVINIA et. al., 2021).

Material	Teor de Ag, Cu ou Zn, mg/kg		Perda por lavagem, %
	Nominal	Efetivo	
Sílica gel	—	<1,0	—
Cu-SiO ₂	100.000	51.546	48
Ag-SiO ₂	10.000	1.344	87
ZnO-SiO ₂	80.330	16.461	80

Fonte: da Autora

Pesquisadores (SUSANNA et al. 2015) que sintetizaram nanopartículas de ZnO ancoradas em sílica precipitada, usando precursor acetato de zinco, e encontraram rendimento da reação de 50 a 90%, evidenciando a perda de somente 10%, a depender da alcalinidade da solução. Segundo os autores, mantendo a mesma quantidade adicionada de precursor, o teor efetivo de ZnO aumentou com a quantidade de NaOH adicionado, e na ausência de hidróxido não houve crescimento de partículas de ZnO.

Segundo Dulski et al., que usou nitrato de prata como precursor, onde foi adicionada uma quantidade nominal de Ag à sílica correspondente a 9,1%, a quantidade efetiva de Ag determinada por DRX foi de 4,2%, o que indica perdas por lavagem de 54%, resultados similares ao encontrados no presente trabalho, no qual foi utilizado acetato de prata, que tem difícil dissolução e solução de coloração escura. É possível que ao pipetar alíquota de solução para adicionar ao meio reacional, possa ter ocorrido alguma decantação de acetato de prata não dissolvido. Desta forma, o baixo rendimento encontrado pode ter sido decorrente, em parte, de uma quantidade nominal de prata inferior à reportada.

5.2.3 Determinação da migração específica de Ag, Cu e Zn

As amostras de sílica funcionalizada contendo nanopartículas produzidas pelo método redução química para o Cu e Ag e pelo método de precipitação do ZnO (SAFAVINIA et. al., 2021) foram submetidas a ensaios de extração em água a temperatura ambiente por 8 dias para determinar a migração específica de prata, cobre e zinco, visando o atendimento à regulamentação da ANVISA com relação aos LMEs para contaminantes presentes em materiais de embalagens em contato direto com alimentos. Os resultados para os testes de migração específica de Cu, Ag e Zn são apresentados na Tabela 6. Os teores de metais em 100 mL de extrato foram quantificados por ICP-OES, segundo os métodos SMEWW 3120 B, e o percentual de metal extraído foi calculado com base na quantidade nominal presente na amostra de sílica funcionalizada informada na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados dos testes de migração específica de Cu, Ag e Zn para amostras de sílicas funcionalizadas a partir de decoração pelo método de redução química para o Cu e Ag e pelo método de precipitação do ZnO (SAFAVINIA et. al., 2021) submetidas a 8 dias de extração em água a temperatura ambiente.

Material	Teor de metal no extrato, mg/L			% Extraído
	Cu	Ag	Zn	
Cu-SiO ₂	12,37	—	—	0,618
Ag-SiO ₂	—	0,42	—	0,210
ZnO-SiO ₂	—	—	1,04	0,065

Considerando-se que a carne bovina exsuda cerca de 5% de líquido (GIL, 1996), e tendo em conta que as amostras de sílicas funcionalizadas avaliadas são capazes de absorver esse fluido em quantidade mínima equivalente a 200% de sua massa, então a quantidade máxima de sílica funcionalizada a utilizar em embalagens ativas seria de 25 g para cada quilograma de carne. Isso significa que para atender aos LMEs para o cobre (5 mg/kg), prata (0,05 mg/kg) e zinco (25 mg/kg) estabelecidos na RDC n° 88 de 29 de junho de 2016 da ANVISA, levando em consideração os percentuais extraídos indicados na Tabela 6, os teores máximos de Cu e Ag nas amostras de sílicas funcionalizadas deveriam

ser limitados a 3,2% e 0,1%, respectivamente, enquanto o limite para o Zn seria superior à própria quantidade de sílica utilizada (150%).

Portanto, do ponto de vista dos LMEs e dos valores de migração encontrados, deveria ser preferida a funcionalização da sílica a partir da decoração/ancoragem das nanopartículas de cobre ou óxido de zinco, caso esses materiais apresentem atividade antimicrobiana satisfatória.

No entanto, isso não significa que a aplicabilidade da sílica funcionalizada com nanopartículas de prata em embalagens ativas para carnes seja inviável, mas que também dependerá da sua atividade antimicrobiana, em termos da sua concentração inibitória mínima frente aos agentes deteriorantes do alimento.

5.3 TESTES MICROBIOLÓGICOS

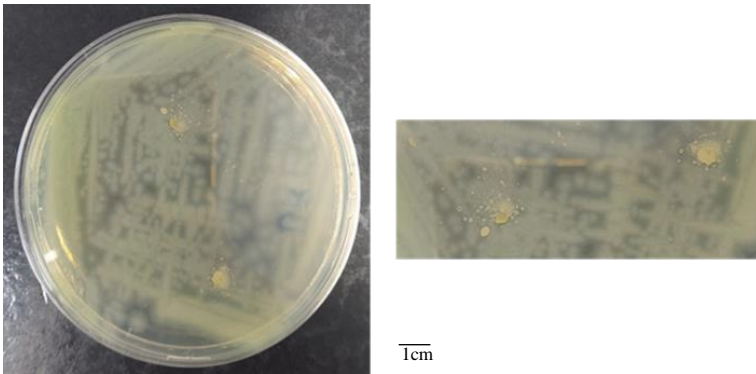
Nesta seção serão apresentados os resultados dos estudos de difusão em ágar que foram determinantes para proceder com os testes de concentração inibitória mínima (CIM) e posteriormente para a avaliação de aplicação do material desenvolvido na embalagem ativa.

5.3.1 Difusão em ágar

O teste de difusão em ágar foi realizado somente de maneira qualitativa, tanto para as amostras de sílicas funcionalizadas quanto para a sílica gel usada como matriz (amostra controle), a fim de verificar se apenas a redução da presença de umidade no meio poderia influenciar de maneira significativa no desenvolvimento da *Pseudomonas aeruginosa*.

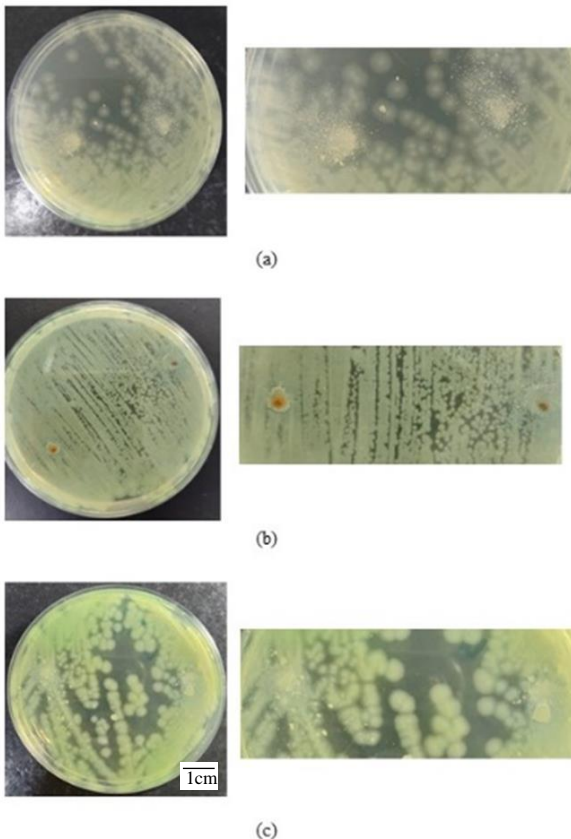
A Figura 26 mostra os resultados microbiológicos de difusão em ágar para a amostra controle (B), ou seja, onde não havia presença de nanopartículas metálicas. Os resultados demonstram que a sílica gel sem material funcionalizante não apresentou formação de halo para *P. aeruginosa*.

Figura 26: Imagens fotográficas reportando o resultado do teste de difusão em ágar para a sílica gel não modificada (controle B).



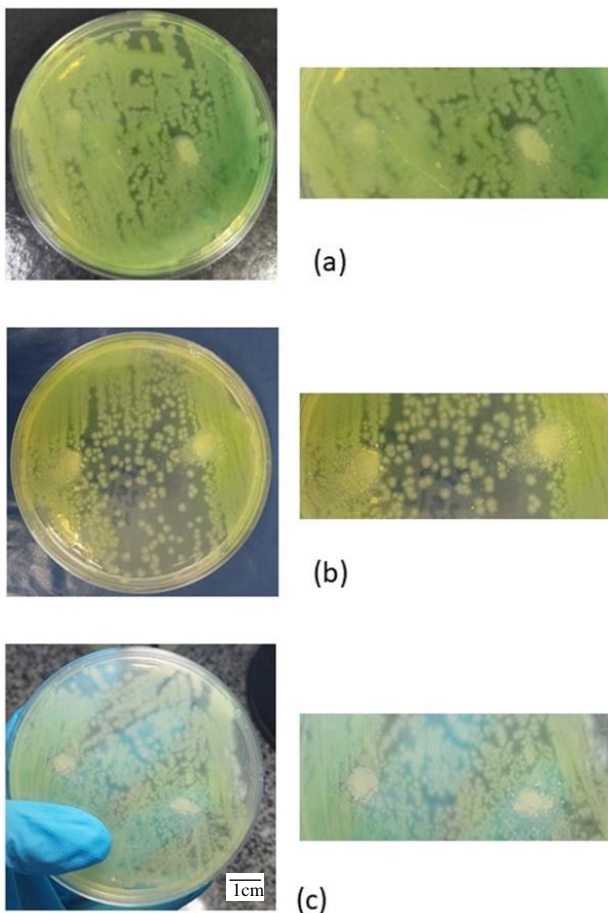
As amostras de sílica decoradas/ancoradas com cobre, pelos métodos da redução química e revestimento superficial, contendo variados teores de metal, também não apresentaram resultados promissores no que diz respeito a inibição de *P. aeruginosa*, conforme mostra a Figura 27, na qual pode ser observado que as bactérias cresceram sobre a sílica funcionalizada, não havendo a formação de halo.

Figura 27: Imagens fotográficas reportando os resultados da análise de difusão em ágar das sílicas funcionalizadas com teores nominais de 64 ppm (a) e 100.000 ppm (b) de nanopartículas decoradas/ancoradas com cobre, e com 31.000 ppm (c) de cobre em camada de revestimento superficial com aluminossilicato.



A Figura 28 apresenta os resultados dos testes de difusão em ágar para as sílicas funcionalizada com zinco, na qual se observa que tanto as sílicas revestidas com uma camada de alumino-silicato parcialmente modificado com íons Zn^{+2} , quanto as amostras de sílicas decoradas/ancoradas com nanopartículas de ZnO em variados teores, mostraram-se ineficazes na inibição de *P. aeruginosa*, não tendo sido observada a formação de halo em nenhuma das concentrações testadas.

Figura 28: Imagens fotográficas reportando os resultados da análise de difusão em ágar das sílicas funcionalizada com teores nominais de 800 ppm (a) e 100.000 ppm (b) de nanopartículas decorada/ancorada com ZnO, e com 31.000 ppm (c) de zinco em camada de revestimento superficial com aluminossilicato.



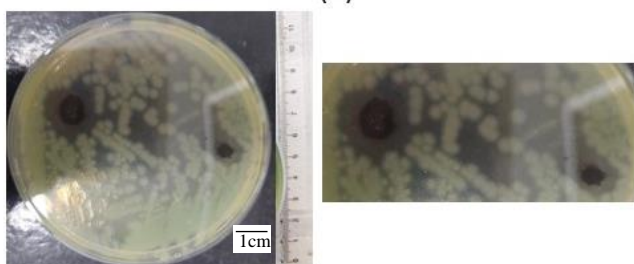
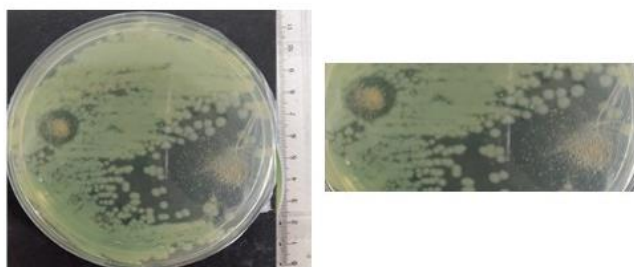
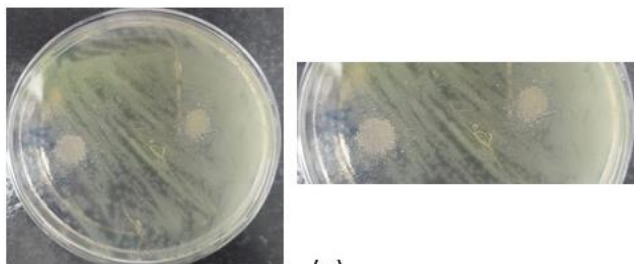
Apesar destes resultados serem divergentes dos apresentados por alguns pesquisadores (PADIL e CERNIK, 2013; ARAMED et. al., 2014; ARAB, 2018), que consideram a ação das nanopartículas metálicas complexas em decorrência de sua morfologia e apresentaram dificuldade de explicar os motivos pelos quais o cobre e o zinco apresentam atividade

antimicrobiana contra algumas bactérias gram-negativas e contra outras não eram tão efetivas, as evidências encontradas aqui são consonantes com as de estudos publicados recentemente (DUCRET et. al., 2021; HOFMANN et. al., 2021; VERIEUX et. al., 2022), os quais justificam que as *P. aeruginosas* possuem um mecanismo celular homeostático de controle intracelular de cobre e do zinco. Isso acontece porque esse patógeno oportunista possui resistência atribuída a componentes eficientes de expulsão ativa, genes de resistência aos metais e formação de biofilmes (PANG et. al., 2019). Em suma, um sistema de proteínas transportadoras atua expulsando o excesso dos metais de dentro das células para o meio extracelular (Figura 2).

Diversas estratégias que permitem a homeostase desses metais foram descritas (DUCRET et. al., 2021) e caracterizadas em *P. aeruginosa*, o que suporta a hipótese de que todos esses sistemas servem para garantir a sobrevivência da bactéria em ambientes limitados ou contaminados com Cu e Zn que possuem relação direta entre virulência e resistência a antibióticos, indicando que os diferentes sistemas envolvidos na resistência a esses metais não são redundantes, mas seguem um plano estratégico preciso, garantindo uma rápida adaptação da célula às variações nas concentrações desses metais.

A Figura 29 apresenta as imagens fotográficas reportando os resultados dos testes de difusão em ágar das sílicas funcionalizada com teores nominais de 108 ppm (a) e 10.000 ppm (b) de nanopartículas decoradas/revestidas com Ag, e com 53.000 ppm (c) de prata em camada de revestimento superficial com aluminossilicato, onde é possível observar que a sílica contendo menor teor de prata (a) não foi efetiva na formação de halo de inibição. Entretanto, para concentrações maiores de prata na sílica, (b) e (c), a formação de halo para *P. aeruginosa* ficou bem evidenciada.

Figura 29-Imagens fotográficas reportando os resultados da análise de difusão em ágar das sílicas funcionalizada com teores nominais de 108 ppm (a) e 10.000 ppm (b) de nanopartículas decoradas/revestidas com Ag, e com 53.000 ppm (c) de prata em camada de revestimento superficial com aluminossilicato.



Fonte: da Autora

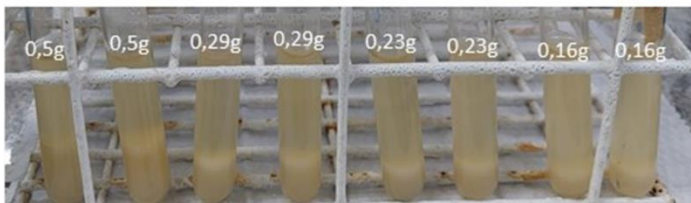
As AgNP's apresentaram halo de inibição em diferentes concentrações nos dois métodos de síntese desenvolvidos, que pode se justificar pelo fato dos íons de prata liberados a partir da superfície das

nanopartículas interajam com a superfície externa das células, formada por fosfolípidos, lipopolissacarídeos e proteínas, de modo que ao se aderirem a estas proteínas e outros nutrientes presentes como enzimas através dos grupos funcionais, como tiol (sulfidril), danificam o envelope celular e o conteúdo das bactérias, aumentando o tamanho das células causando danos estruturais na membrana citoplasmática e no conteúdo citoplasmático, bem como nas camadas celulares externas. Há ainda a possibilidade de os íons de prata interajam com os ácidos nucleicos e inibirem a divisão celular (JUNG et al., 2008; TORTORA; FUNKE; CASE, 2005), conforme apresentado na Figura 1.

5.3.2 Avaliação da concentração inibitória mínima

A partir dos resultados obtidos com os testes de difusão em ágar, os ensaios de concentração inibitória mínima foram conduzidos para a amostra funcionalizada com prata pelo método de redução química, com concentração nominal de 10.000 ppm. Isso em virtude da menor quantidade de precursor de prata utilizado e da maior facilidade de reprodução do método, comparado ao de deposição da prata sobre uma camada superficial de alumino-silicato, cuja execução não resultou nas características morfológicas esperadas, pois na prática também foi observada a formação de nanopartículas ao invés do esperado revestimento. Por outro lado, apesar das amostras contendo ZnO-NPs não terem apresentado resultados promissores no teste de difusão, mesmo para a mais alta concentração nominal de ZnO experimentada (100.000 ppm), decidiu-se por também avaliar a CIM deste material, cujos resultados são mostrados na Figura 30.

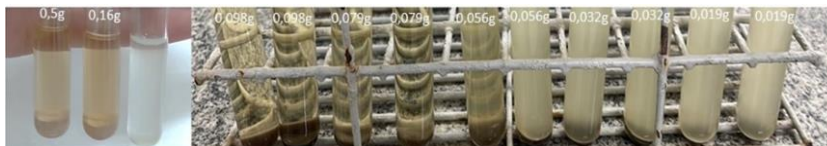
Figura 30: Imagens fotográficas do teste de macrodiluição em caldo TSB para avaliação da concentração inibitória mínima (CIM) da sílica funcionalizada ZnO-SiO₂ em bactérias *Pseudomonas aeruginosa*. A concentração nominal de ZnO na sílica funcionalizada, presente na forma de nanopartículas de ZnO sintetizada de modo a decorar/ancorar na sílica com até 15 nm de diâmetro, foi de 100.000 ppm. Nos tubos são indicadas as quantidades de sílica funcionalizada adicionadas a 3 mL de calda TSB.



A amostra funcionalizada com teor nominal de 100.000 ppm de ZnO não apresentou potencial de inibição para *P. aeruginosa* no maior teor aplicado neste trabalho, de 166,6 mg/mL. Considerando o teor efetivo de Zn presente na amostra, determinado por ICP-OES (16.461 ppm), a concentração máxima de zinco corrigida foi de 2,744 µg/mL. Em um estudo realizado por Zeelie (1998), que investigou os efeitos dos íons de zinco para inibição desta bactéria, foi identificado uma CIM de 1917 µg/mL, o que não corresponde aos valores encontrados neste trabalho, mas pode ser explicado pelo emprego de zinco na forma iônica. Por outro lado, em estudos mais recentes já está fundamentada a menor sensibilidade das bactérias gram-negativas ao zinco (DUREK et. al.,2021; SEIL E WEBSTER, 2022).

Os resultados de concentração inibitória mínima obtidos para as nanopartículas de prata ancoradas em matriz de sílica gel, produzidas pela técnica de redução química, podem ser visualizados na Figura 31. Observa-se que na medida em que o teor de sílica funcionalizada é aumentado de 0,056 g para 0,079 g (em 5 mL de caldo TSB) o líquido sobrenadante torna-se límpido, indicando a inibição do desenvolvimento da bactéria para concentrações acima desta faixa.

: Imagens fotográficas do teste de macrodiluição em caldo TSB para avaliação da concentração inibitória mínima (CIM) da sílica funcionalizada Ag-SiO₂ em bactérias do gênero *Pseudomonas aeruginosa*. A concentração nominal de Ag na sílica funcionalizada, presente na forma de nanopartículas com até 15 nm de diâmetro, foi de 10.000 ppm. Nos tubos são indicadas as quantidades de sílica funcionalizada adicionadas a 5 mL de calda TSB.



A Tabela 7, indica as concentrações de Ag-SiO₂ e AgNP's correspondentes à quantidade de sílica funcionalizada adicionado aos tubos. Conforme se observa na Figura 31 e é indicado na Tabela 7, o intervalo de CIM encontrado para *P. aeruginosa* foi de 15 a 21 µg/mL (para 0,056 a 0,079 g de sílica funcionalizada adicionado em 5 mL de caldo TSB), considerando-se o teor efetivo de prata na sílica funcionalizada Ag-SiO₂, determinado por ICP-OES. Estes valores são coerentes com os dados encontrados na literatura (1 a 15 µg/mL) para partículas de prata obtidas por diferentes rotas químicas (KORA et. al., 2011; PARK et. al., 2013; AROKIYARAJ et. al, 2017; LIAO et. al, 2019; SILVA et. al., 2020; CORIOLANO et. al, 2020).

Tabela 7-Faixa de concentrações testadas para a determinação da CIM da sílica funcionalizada Ag-SiO₂ em bactérias do gênero *Pseudomonas aeruginosa*. As linhas salientadas em cinza correspondem ao intervalo de concentrações de prata em caldo de TSB, no qual a solução sobrenadante muda sua aparência de turva (concentrações mais baixas) para límpida (concentrações mais altas).

		Ag		
		Nominal		ICP-OES
Massa, g	Ag-SiO ₂	g/mL	µg/mL	µg/mL
0,5	0,10000	100000	1079	134
0,29	0,05800	58000	626	78,0
0,23	0,04600	46000	496	61,8
0,16	0,03200	32000	345	43,0
0,096	0,01920	19200	207	25,8
0,079	0,01580	15800	170	21,2
0,056	0,01120	11200	121	15,1
0,032	0,00640	6400	69	8,60
0,019	0,00380	3800	41	5,11
0,011	0,00220	2200	24	2,96
0,006	0,00120	1200	13	1,61
0,004	0,00080	800	9	1,08
0,002	0,00040	400	4	0,54

Fonte: da Autora

5.4 AVALIAÇÃO DAS SÍLICAS FUNCIONALIZADA EM EMBALAGEM ATIVA PARA CARNES *IN NATURA*.

Para avaliar a eficácia das sílicas funcionalizada com agentes de controle do crescimento microbiano em embalagens de carne bovina in natura, os materiais foram utilizados como recheio em sachês absorventes, dispostos em placas de Petri com tampa que simulavam uma embalagem tipo bandeja. Em cada placa, dois pedaços de carne de aproximadamente 5 g cada foram dispostos sobre a almofada contendo cerca de 1 g de material absorvente. Nas Figuras 32, 33, 34 e 35 é possível observar as placas de Petri com carne fechadas, embaladas com filme PVC e mantidas sob refrigeração pelo período de 24 a 96h (a, c, e) e a contagem de colônias em 0,1mL das amostras diluídas em 30 mL de solução salina 0,9% que foram espalhadas sobre as placas contendo ágar e incubadas e por 24h a 37 °C (b, d, f) para as amostras de Ag-Sílica (5.000 ppm Ag, nominal), ZnO-Sílica (50.000 ppm ZnO, nominal), sachês recheados com sílica não modificada (B) e embalagens sem sachê (B0), respectivamente.

Figura 31: Imagens fotográficas reportando o tempo de 24 (a), 72 (c) e 96 (e) horas de conservação da carne fresca, acondicionada a 3 ± 2 °C em embalagens ativa contendo sachês recheados com sílicas funcionalizada Ag-Sílica (5.000 ppm Ag, nominal) e a contagem de colônia de *P. aeruginosa* em 0,1 mL.

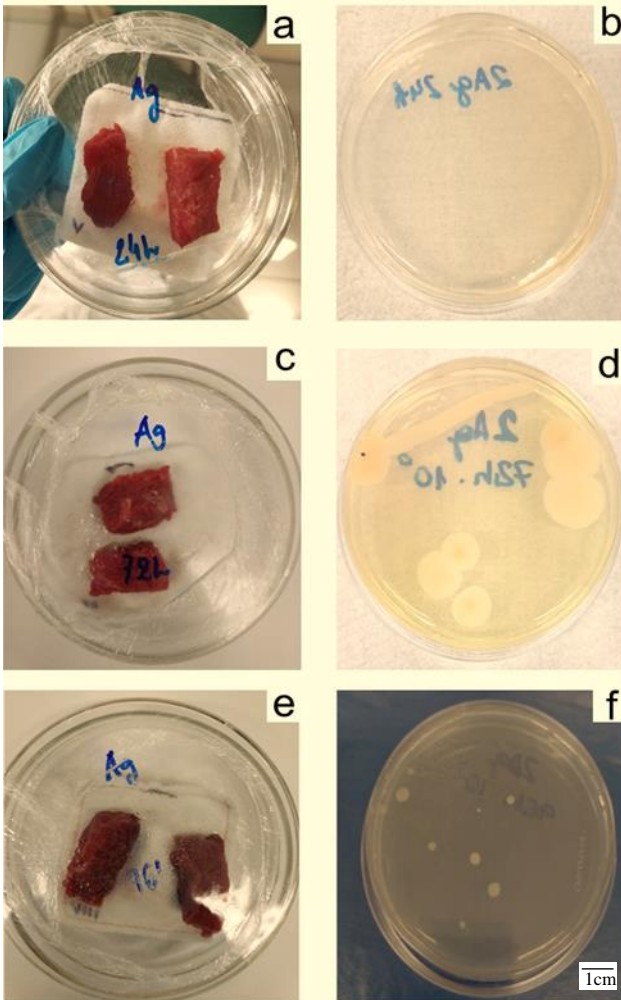


Figura 32: Imagens fotográficas reportando o tempo de 24 (a), 72 (c) e 96 (e) horas de conservação da carne fresca, acondicionada a 3 ± 2 °C em embalagens ativa contendo sachês recheados com sílica funcionalizada com ZnO-Sílica (50.000 ppm ZnO, nominal) e a contagem de colônias de *P. aeruginosas* em 0,1 mL.

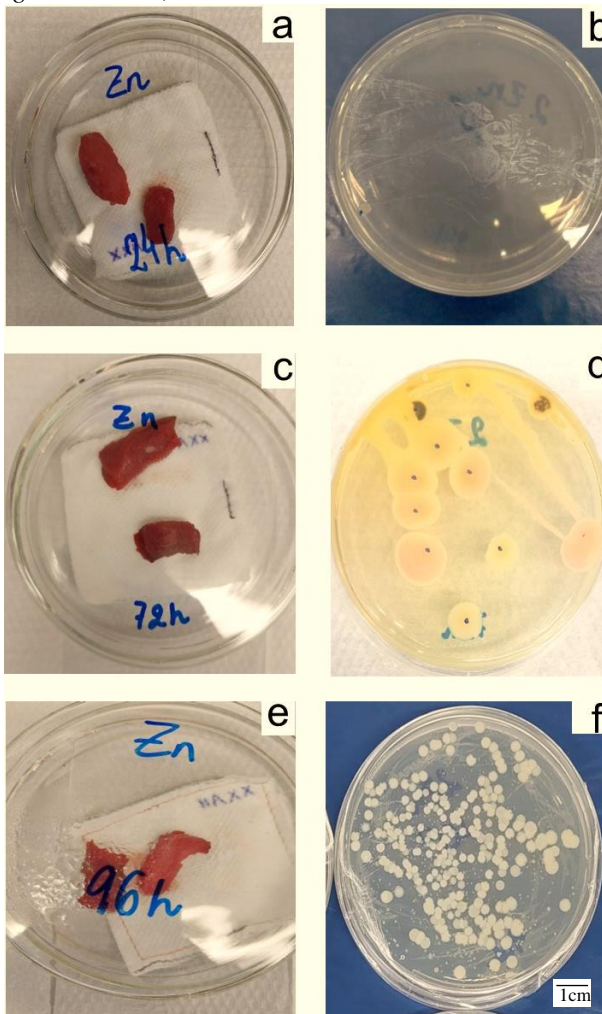


Figura 33: Imagens fotográficas reportando o tempo de 24 (a), 72 (c) e 96 (e) horas de conservação da carne fresca, acondicionada a 3 ± 2 °C em embalagens ativa contendo sachês recheados com sílicas funcionalizada sachês recheados com sílica não modificada (B) e a contagem de colônias de *P. aeruginosa* em 0,1 mL.

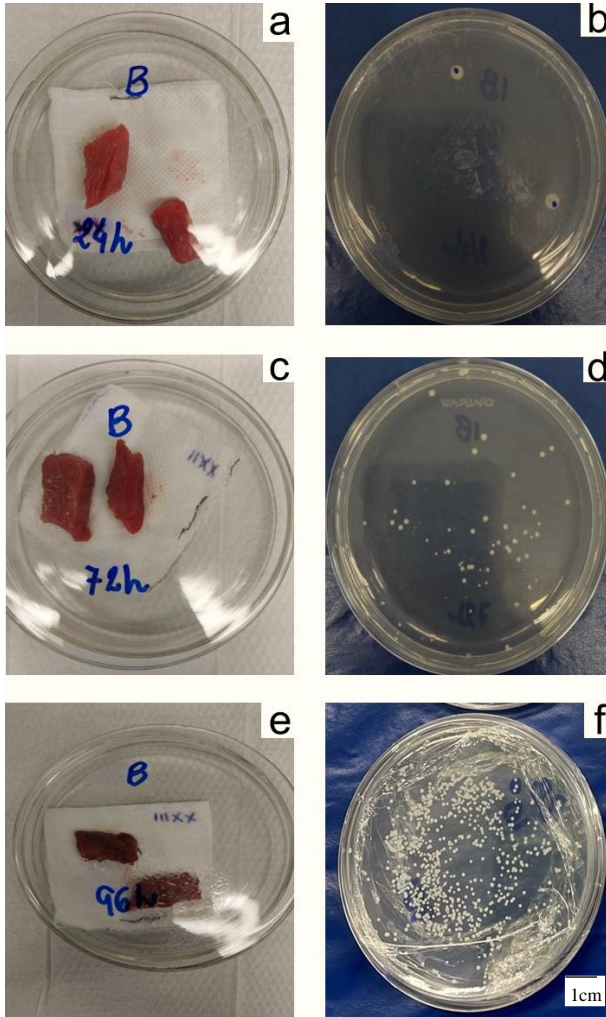
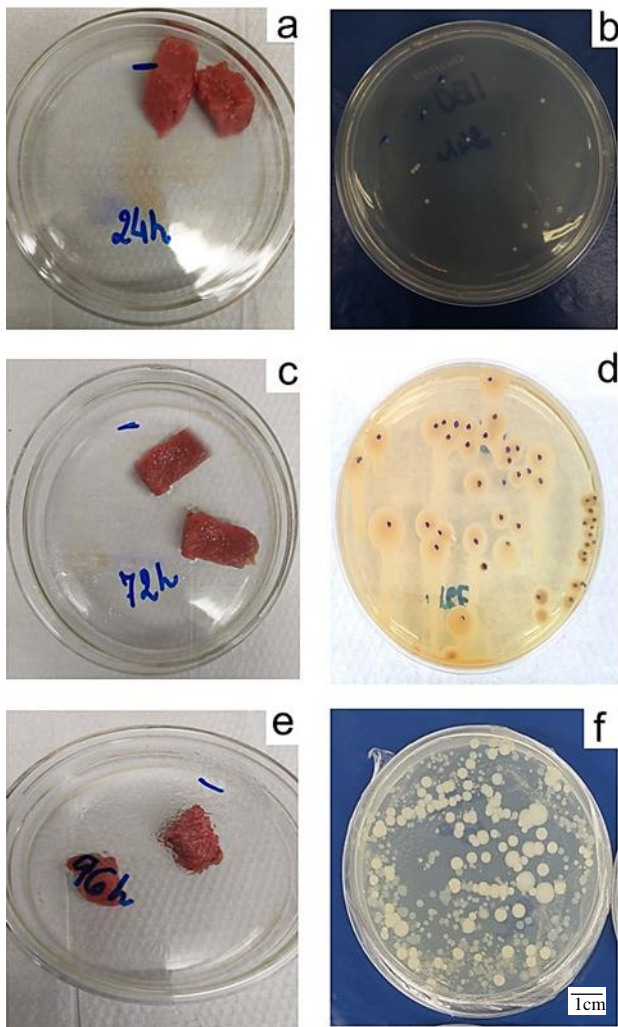


Figura 34-Imagens fotográficas reportando o tempo de 24 (a), 72 (c) e 96 (e) horas de conservação da carne fresca, acondicionada a 3 ± 2 °C em embalagens sem sachê (B0) a contagem de colônias de *P. aeruginosas* em 0,1 mL nos respectivos tempos mencionados (b,d,f)



Os resultados da contagem de *P. aeruginosa* em unidades formadoras de colônia (UFC/mL) presentes na carne *in natura* ao decorrer do armazenamento também são apresentados na Figura 30.

Figura 35: Contagem de colônias de *P. aeruginosa* (UFC/mL) em função do tempo de conservação (h) da carne fresca, acondicionada a 3 ± 2 °C em embalagens ativa contendo sachês recheados com sílicas decorada com prata - Ag-Sílica (5.000 ppm Ag, nominal), ZnO-Sílica (50.000 pm ZnO, nominal), sachês recheados com sílica não modificada (B) e embalagens sem sachê (B0).

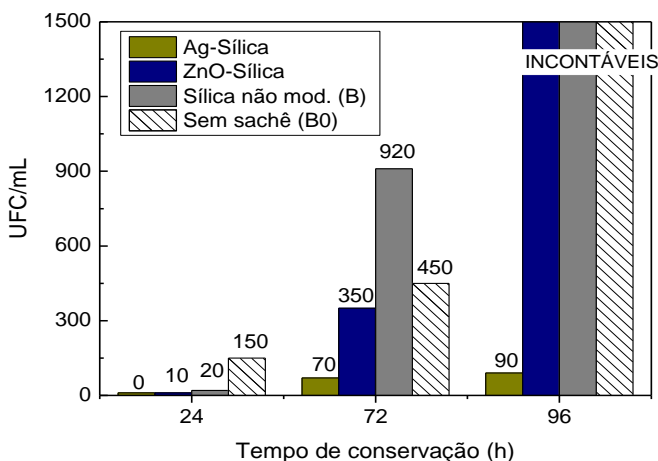
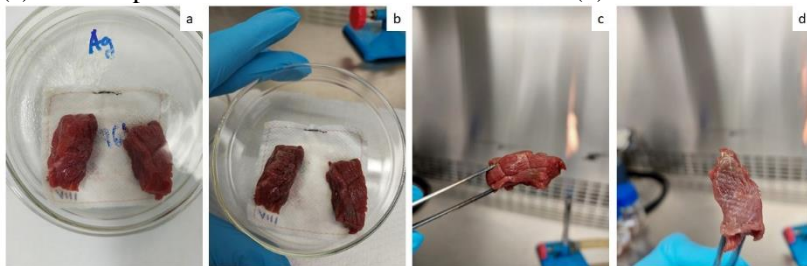
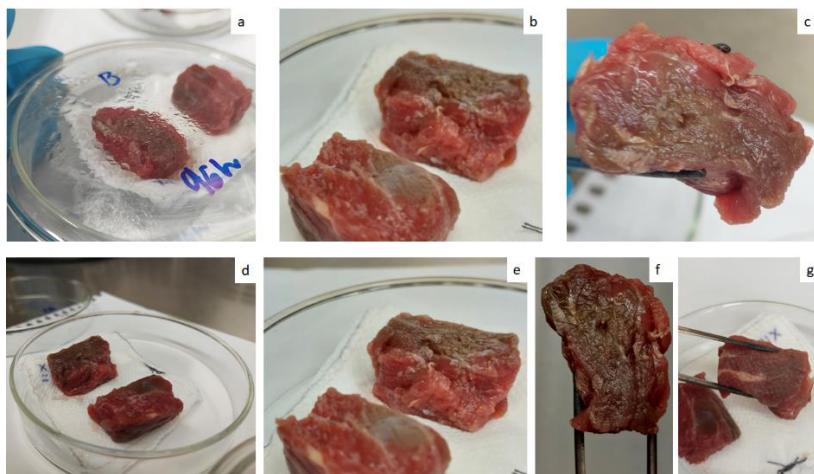


Figura 36: Registros fotográficos das amostras de carnes armazenadas por 96 h na presença de nanopartículas de Ag-SiO₂ onde não foi observada aparente formação de sinais de deterioração na visão superior fechada com identificação da placa de Petri(a), aberta (b), pedaço de carne lateral (c) e com a parte da carne em contato com o sachê (d).



Fonte: da Autora

Figura 37: Registro fotográficos da formação de limo superficial, indicativo de deterioração na carne armazenada na presença de sílica sem agente funcionalizante por 96 h na visão superior com a placa de Petri fechada (a), aberta (b), (d) e (e), dos pedaços de carnes (c) e (f) e da parte da carne em que ocorreu contato da sílica com a carne e não apresentou formação de deteriorante (f).



Fonte: da Autora

A partir da Figura 34, é possível observar que as amostras de sílicas funcionalizada a partir da decoração com nanopartículas de prata possuem maior capacidade de inibir o crescimento de *P. aeruginosa* em comparação às demais amostras avaliadas, em todos os tempos avaliados neste estudo, o que era um resultado esperado tendo em vista que os efeitos das AgNP's são comparados ao de antibióticos na inibição deste patógeno (PORMOHAMMAD E TURNER, 2020; MUDDASIR et. al., 2022).

Em seguida aparece a amostra ZnO-Sílica, que apesar de não ter apresentado atividade nos testes de difusão, foi mais efetivo (até 72 h de conservação) do que as amostras de sílica não modificada (B) e sem sachê (B0), para as quais não houve diferença importante na contagem microbiológica, levando a crer que para o controle do crescimento deste patógeno em carnes frescas somente a adsorção de exsudado não é suficiente.

Ao comparar os resultados apresentados na contagem microbiológica da Figura 34 com os resultados visuais observados nos registros fotográficos das sílicas funcionalizadas a partir da decoração das nanopartículas de Ag-Sílica (5.000 ppm Ag, nominal) (Figura 35) e com a sílica não funcionalizada (B) (Figura 36) confirma-se a evidência de que a ação das nanopartículas de prata no controle do desenvolvimento microbiano de *Pseudomonas aeruginosa* aumenta do tempo de vida útil das carnes *in natura*.

O uso de nanopartículas de prata no controle de *Pseudomonas aeruginosa* é descrito como necessário porque se apresenta como bactéria super-resistente a antibióticos e considerada um problema de saúde pública em alguns países (SEIL E WEBSTER, 2022; DUCRET et. al., 2021). Além disso, AgNP's são consideradas eficientes tanto para a inibição de bactérias gram-positivas como gram-negativas (MORONES et. al., 2005; GOMMA et. al. 2017), com potencial de aplicação em áreas da medicina (MOHAMMED et. al., 2022) e indústria alimentícia (RASHIDI E DURANI, 2011), por exemplo

Por outro lado, a Figura 36(f) mostra que a parte da carne em contato com a sílica não funcionalizada também não apresentou formação de limo superficial, situação atribuída a diminuição da disponibilidade de água para o desenvolvimento de microrganismos, contudo, observa-se que na Figura 36 (a), (b), (c), (d) e (e) a parte superior do pedaço de carne foi comprometido por deterioração microbiológica e confirmação da

proliferação de microrganismos foi realizada pela contagem de colônias apresentada na Figura 34.

Isso significava que usar a sílica gel não funcionalizada como uma única estratégia isolada no controle do desenvolvimento de *Pseudomonas aeruginosa* em amostras de carne *in natura* não foi suficiente, mas sabendo do potencial de absorção da sílica e da necessidade de disponibilidade de água para o desenvolvimento microbiológico, não anula a possibilidade de que quando combinadas a outras estratégias de controle microbiológico (MERLO et. al., 2019;; CHEN et. al., 2021; PERUMAL et. al., 2021 AL-TAYYAR et. al., 2021; YAASHIKAA et. al., 2023) já amplamente utilizadas na indústria de embalagens cárneas como atmosfera modificada com CO₂ (KOLBECK et. al., 2019; LUONG et. al., 2020; HOLL et. al., 2020), vácuo (CORDEIRO et. al., 2019; SANTOS et. al., 2021), por exemplo, pode ser uma alternativa viável na busca por materiais sustentáveis para reduzir a pegada de carbono das embalagens cárneas, que são majoritariamente com produtos derivados do petróleo (PRAIANO et. al., 2020; NCUBE et. al., 2020; RITCHIE E ROSER, 2023) .

Os resultados obtidos na contagem de colônias nas amostras de carnes com presença de óxido de zinco também podem ser atribuídos a maior capacidade de absorção de umidade deste material com relação aos demais (Tabela 4), uma vez que o crescimento das bactérias *Pseudomonas* é fortemente influenciada pela disponibilidade de água no meio (ALCANTARA, 2012). Assim ao comparar as amostras de óxido de zinco com a sílica matriz (PC) em relação ao volume de poros, fator mais relevante na capacidade de absorção de água, foi observado que a presença do óxido de zinco não afetou o volume de poros, entretanto apresentou um aumento de 46% na absorção de umidade, levando a acreditar que este fenômeno possa estar associado ao efeito da polarizabilidade exercido pelas partículas deste óxido metálico, uma vez que quanto maior for a polarizabilidade do material funcionalizante, mais fortes serão as forças atrativas entre a nanopartícula e a água, o que levanta a hipótese de que um material produzido a partir da incorporação de óxido de zinco, para diminuir a disponibilidade de água, e de prata metálica visando a inibição do crescimento microbiano, poderia ser ainda mais eficiente no controle de *Pseudomonas* em carnes *in natura*, obtendo ainda como vantagem a diminuição do custo do produto e maior facilidade na adequação do material com a legislação, visto que o LME, estabelecidos na RDC n° 88 de 29 de junho de 2016 da ANVISA, para o zinco (25 mg/kg) é 500 vezes superior ao da prata (0,05 mg/kg).

Levando a crer que a incorporação de ZnO-SiO₂ pode ser considerada uma alternativa promissora no controle microbiano, quando associada a outras formas de controle microbiológico, como a prata, ou a outras estratégias de inibição, por exemplo, o uso de atmosfera modificada (HUTCHINGS, 2023), para obter sucesso conforme relatado por outros autores (PADIL E CERNIK, 2013; ARAMED et. al., 2014; ARAB, 2018).

6 CONCLUSÃO

Este trabalho demonstrou a viabilidade na obtenção de sílicas gel funcionalizada com nanopartículas metálicas para o uso em almofadas absorventes para embalagens ativas, utilizando o silicato extraído da casca de arroz, uma matéria-prima circular, proveniente de fonte renovável e de mais baixa pegada de carbono do que os materiais tradicionais atualmente utilizados para este fim, para produzir a sílica gel.

A escolha dos parâmetros de síntese e níveis a manipular (DOE) permitiram a obtenção de sílicas gel com variadas áreas superficiais (250 – 750 m²/g) e volume de poros (0.4 – 1.0 cm³/g). Os ensaios de absorção de água e fluido corporal biológico indicam que a capacidade de absorção destes líquidos é influenciada principalmente pelo tamanho e volume de poros da sílica (diretamente proporcional), sem contribuição aparente da atividade superficial, comportamento inverso ao que se poderia esperar para o fenômeno da adsorção de água no estado de vapor.

Nanopartículas de metais e óxidos metálicos foram incorporadas com sucesso à matriz de sílica gel. As nanopartículas de Ag e ZnO apresentaram tamanhos de até 15 nm, enquanto que as de Cu apresentaram tamanho maior, de até 30 nm, dentro da faixa considerada com atividade antimicrobiana. A presença das nanopartículas na sílica parece ter contribuído, de forma bastante efetiva e proporcionalmente ao seu teor, para a absorção de água e fluido corporal biológico. Já a estratégia de revestir a sílica com uma nanocamada de aluminossilicato e substituir parte dos íons de sódio por íons metálicos com atividade antimicrobiana não foi bem-sucedida, haja vista que ocorreu a formação de nanopartículas não ancoradas à estrutura da sílica.

As amostras de sílica decoradas com prata demonstraram propriedade antimicrobiana contra *Pseudomonas aeruginosa* e concentração inibitória mínima no intervalo de 15 a 21 µg/mL.

As sílicas funcionalizadas a partir da decoração com ZnO apresentam maior capacidade de absorção de água.

Um protótipo de embalagem ativa para carne fresca foi desenvolvido, contendo sachês absorventes antimicrobianos a base de sílica funcionalizada com nanopartículas de prata e óxido de zinco. As embalagens contendo absorvente com Ag-Sílica mostraram-se mais efetivas na inibição do crescimento de *P. aeruginosa*, porém os absorventes contendo nanopartículas de ZnO também proporcionaram redução no crescimento microbiano, sobretudo nas primeiras horas de contato.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados alcançados com esta pesquisa, sugere-se os seguintes temas para trabalhos futuros:

- Síntese e avaliação do efeito sinérgico de sílicas funcionalizadas com nanopartículas mistas de prata e óxido de zinco.
- Avaliação da seletividade antimicrobiana de nanopartículas de cobre, prata e óxido de zinco para os diferentes tipos microrganismos deteriorantes e patogênicos.
- Aperfeiçoamento da metodologia de funcionalização pela substituição dos íons do aluminossilicato.
- Modificação da sílica na fase de gel para simplificar o processo e melhorar a fixação das nanopartículas à matriz de sílica.
- Modificação de sílica precipitada para o uso como material absorvente em alimentos.
- Uso de sílica funcionalizada com nanopartículas em filmes antimicrobianos.
- Avaliação da sílica gel combinada a outras estratégias de controle microbiológico.

REFERÊNCIAS

ABEER MOHAMMED, A. B. et al. The potential activity of biosynthesized silver nanoparticles of *Pseudomonas aeruginosa* as an antibacterial agent against multidrug-resistant isolates from intensive care unit and anticancer agent. **Environmental Sciences Europe**, v. 34, n. 1, p. 1-15, 2022.

AIMJAJIT, W.; CHAIWIWATWORAKUL, P.; CHUANGCHOTE, S. Synthesis of Silica Gel and Development of Coating Method for Applications in a Regenerative Air Dehumidifier. **Applied Mechanics and Materials**, v. 839, p.70–74, 2016.

AKBAR, A.; ANAL, A. K. Zinc oxide nanoparticles loaded active packaging, a challenge study against *Salmonella typhimurium* and *Staphylococcus aureus* in ready-to-eat poultry meat. **Food control**, v. 38, p. 88-95, 2014.

ALCANTARA M.; MORAIS, I. C. L.; SOUZA C. M. O.C. C. Principais Microrganismos envolvidos na deterioração das características sensoriais de derivados cárneos. **Revista Brasileira de Higiene e Sanidade Animal**, v. 6, n. 1, p. 1-20, 2012.

ALEMÁN, J. V. et al. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). **Pure and Applied Chemistry**, v. 79, n. 10, p. 1801-1829, 2007.

AL-TAYYAR, N. A. et. al. Edible coatings and antimicrobial nanoemulsions for enhancing shelf life and reducing foodborne pathogens of fruits and vegetables: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 26, p. e00215, 2020.

AMICK, J. A. Purification of rice hulls as a source of solar grade silicon for solar cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 129, n. 4, p. 864, 1982.

ANDREI, A. et al. Cu homeostasis in bacteria: the ins and outs. **Membranes**, v. 10, n. 9, p. 242, 2020.

ANTIC, D. et al. Beef abattoir interventions in a risk-based meat safety assurance system. **Meat Science**, v. 182, p. 108622, 2021.

ANTONINI, E.; BRUNORI, M. Hemoglobin and myoglobin in their reactions with ligands. **Frontiers of biology**, v. 21, n. p. 27-31, 1971.

ANTONIOLLI, L. R. In: I Congresso Brasileiro de Processamento Mínimo e Pós-colheita de Frutas, Flores e Hortaliças, 2015, Aracaju, SE. **Avanços em embalagens ativas e inteligentes**.2015.

ARAB, F. E. **Avaliação da atividade antimicrobiana de nanopartículas de óxido de zinco, óxido de cobre e prata em bactérias Gram-positivas e Gram-negativas**, 2018. 95f. Dissertação de Mestrado em Biotecnologia – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – Programa de Pós graduação em Biotecnologia – Universidade Federal de São Carlos – São Carlos, São Paulo, 2018.

ARMESTO, L. et. al. Combustion behaviour of rice husk in a bubbling fluidized bed. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, n. 3, p. 171-179, 2002.

AROKIYARAJ, S. et. al Green synthesis of silver nanoparticles using Rheum palmatum root extract and their antibacterial activity against Staphylococcus aureus and Pseudomonas aeruginosa. **Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology**, v. 45, n. 2, p. 372-379, 2017.

ÅSBERG, M., et. al. Influence of post treatment on microstructure, porosity and mechanical properties of additive manufactured H13 tool steel. **Materials Science and Engineering**, v. 742, p. 584-589, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS EXPORTADORAS DE CARNE. **Perfil da Pecuária no Brasil**. São Paulo: Beef Report, 2023.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SUPERMERCADOS (ABRAS). 21 Avaliação de perdas no varejo brasileiro de supermercados, 2021. Disponível em: < <https://static.abras.com.br/pdf/perdas2021.pdf> Acesso em 1 de novembro

AYHAN, Z. Potential application of nanomaterials in food packaging and interactions of nanomaterials with food. **Silvestre, C., Cimmino, S, p.**

253-280, 2013.

AZLIN-HASIM, S.; et. al. A.The potential use of a layer-by-layer strategy to develop LDPE antimicrobial films coated with silver nanoparticles for packaging applications. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 461, p. 239-248, 2016.

BANDEIRA, M. T. P. S. **Qualidade Microbiológica da carne Bovina**. Monografia (Especialização em Qualidade em Alimentos) – Universidade de Brasília, Centro de Excelência em Turismo, Brasília, p. 43. 2004.

BARRETT, E. P. et. al. The Determination Of Pore Volume And Area Distributions In Porous Substances. I. Computations From Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical.**, V.73, P.373-380, 1951.

BESBES, M. et. al. Characterization of silica gel prepared by using sol-gel process. **Physics Procedia**, v. 2, n. 3, p. 1087 – 1095, 2009.

BJORKROTH, K. J. et. al. Identification and characterization of *Leuconostoc carnosum*, associated with production and spoilage of vacuum-packaged, sliced, cooked ham. **Applied and environmental microbiology**, v. 64, n. 9, p. 3313-3319, 1998.

BLICKSTAD, E.; MOLIN, G. The microbial flora of smoked pork loin and frankfurter sausage stored in different gas atmospheres at 4 C. **Journal of Applied Bacteriology**, v. 54, n. 1, p. 45-56, 1983.

BOVI, G. G. et. al. Transpiration and moisture evolution in packaged fresh horticultural produce and the role of integrated mathematical models: A review. **Biosystems Engineering**, v. 150, p. 24-39, 2016.

BRADY EL. Chemical nature of silica carried by steam. *J Phys Chem*. v.57, p.706– 10.1953.

BRAGA, L. R. E SILVA, F. M.; Embalagens Ativas: Uma Nova Abordagem Para Embalagens Alimentícias. **Brazilian Journal Of Food Research**, V.8, P.170-186, 2017.

BRAGA, L.R.; PERES, L. **Novas tendências em embalagens para**

alimentos: revisão. Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos, v.28, n.1, p.69-84, 2010.

BRASIL, 2019 ANVISA. RESOLUÇÃO – RDC Nº 331, DE 23 DE DEZEMBRO DE 2019. 2019. Disponível em: <http://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-rdc-n-331>. Acesso em: 04 de abril de 2022.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. (2020). Decreto nº 10.468, de 18 de agosto de 2020. Diário Oficial da União. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2020/decreto/D10468.htm Acesso em: 4 julho 2023.

BRASIL. Ministério da Saúde. Vigilância epidemiológica das doenças transmitidas por alimentos no Brasil 2012 – 2021. Boletim Eletrônico Epidemiológico, Brasília, DF. 6, p. 1, 2022.

BRODY, A. L.et. al. Active packaging for food applications. **CRC press**, 2001.

BRUNAUER, S.et. al. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American chemical society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

BU, X. et. al.; Effect of pore size on the performance of composite adsorbent. **Adsorption**, v. 19, p. 929-935, 2013.

BURNS, L.V. **Efeito da distância de transporte e condições climáticas sobre os indicadores fisiológicos de bem-estar dos bovinos** 91f. Tese de doutorado. Programa de Pós-graduação em Ciência Animal Tropical, Universidade Federal do Tocantins, Araguaína, Tocantins, 2019

CAPELEZZO, A. P. et. al. Polímero biodegradável antimicrobiano através da aditivacao com compostos a base de zinco. **Química Nova**, v. 41, p. 367-374, 2018.

CARMELIET, J.; ROELS, S. Determination of the moisture capacity of porous building materials. **Journal of Thermal Envelope and Building Science**, v. 25, n. 3, p. 209 - 237, 2002.

CARVALHO, L.M.V.F, **Caracterização Da Microbiota Bacteriana de Carne Bovina Embalada a Vácuo Armazenada Em Diferentes Temperaturas**, 2022. 80f. Dissertação (Mestrado em Medicina Veterinária)–Departamento de Veterinária- Universidade Federal de Viçosa, MG, 2022.

CENCI-GOGA, B. T. et al. New trends in meat packaging. **Microbiology Research**, v. 11, n. 2, p. 56-67, 2020.

CHEN, X. et al. Effect of chitosan coating incorporated with oregano or cinnamon essential oil on the bacterial diversity and shelf life of roast duck in modified atmosphere packaging. **Food Research International**, v. 147, p. 110491, 2021.

CHRISTIAN, J.H.B. **Water activity and the growth of microorganisms. In Recent Advances in Food Science**, J.M. Leitch and D.N. Rhodes, London: Butterworths, vol. 3, 248-255, 1963.

CHRISTY, Alfred A. The nature of silanol groups on the surfaces of silica, modified silica and some silica based materials. **Advanced Materials Research**, v. 998, p. 3-10, 2014.

CORDEIRO, C. S et al. Utilization of zein-based coatings containing vegetable oils on the physicochemical characteristics of vacuum-packaged lamb meat. **Ciência Rural**, v. 49, 2019.

CORIOLANO, D. et. al. Antibacterial and antibiofilm potential of silver nanoparticles against antibiotic-sensitive and multidrug-resistant *Pseudomonas aeruginosa* strains. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 52, p. 267-278, 2021.

DAL-CHERI, B. K. A.et. al. **Characterization Of Amorphous Silica Nanoparticles For Cytotoxicity** 2021. In: 11 o Congresso Brasileiro De Metrologia . Realizado de 18 A 21 de Outubro, Rio de Janeiro, 2021.

DE OLIVEIRA FILHO, J. G. et al. Nanoemulsions as edible coatings: A potential strategy for fresh fruits and vegetables preservation. **Foods**, v. 10, n. 10, p. 2438, 2021.

DEBYE, P.; NAUMAN, Robert V. The Slow Change In Turbidity Of

Sodium Silicate Solutions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 65, n. 1, p. 5-7, 1961.

DELFRATE, A. Chlorine–alkaline electrolysis–Technology and use and economy. **Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology**, p. 41-56, 2016.

DELLA, V. P. et. al. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Química Nova**, v. 29, p. 1175-1179, 2006.

DELLA, V. P. et. al. Reciclagem de resíduos agro-industriais: Cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 2, p. 22-25, 2005.

DJENANE, D.; RONCALÉS, P. Carbon monoxide in meat and fish packaging: Advantages and limits. **Foods**, v. 7, n. 2, p. 12, 2018.

DOYLE, M. P. E BURCHMAN R. L. **Food Microbiology: Fundamentals and Frontiers**, 4 edição, Washington, DC, ASM Press, 2013.

DUCRET, V. et al. A Zur-mediated transcriptional regulation of the zinc export system in *Pseudomonas aeruginosa*. **BMC microbiology**, v. 23, n. 1, p. 6, 2023.

DUCRET, V. et. al. Global analysis of the zinc homeostasis network in *Pseudomonas aeruginosa* and its gene expression dynamics. **Frontiers in Microbiology**, v. 12, 2021.

DUDEK, K., et. al. X-ray investigations into silica/silver nanocomposite. **Powder Diffraction**, v. 32, n. S1, p. S82-S86, 2017.

DULSKI, M. et. al. An Organic–Inorganic Hybrid Nanocomposite as a Potential New Biological Agent. **Nanomaterials**, v. 10, n. 12, p. 2551, 2020.

DULSKI, M.; PESZKE, J.; WLODARCZYK, J.; SULOWICZ, S.; PIOTROWSKA-EVANGELISTA, J. **Tecnologia de alimentos**. 2 edição. São Paulo. Atheneu, 2008.

FAO, Ed. Moving forward on food loss and waste reduction. **The State of Food and Agriculture 2019**, 2019.

FAO, Global et al. Global food losses and food waste—Extent, causes and prevention. **SAVE FOOD: An initiative on food loss and waste reduction**, v. 9, p. 2011, 2011.

FAO. Meat market review—overview of global meat market developments in 2018. 2019.

FAO. **WORLD FOOD AND AGRICULTURE STATISTICAL YEARBOOK 2022**. FAO, 2022.

FAWER, M. e. al. Life cycle inventories for the production of sodium silicates. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 4, p. 207-212, 1999.

FELIPE, L. M. **ASSOCIAÇÃO DE BACTÉRIAS DA FAMÍLIA Enterobacteriaceae E Clostridium estertheticum COM A DETERIORAÇÃO “BLOWN PACK” EM CORTES CÁRNEOS EMBALADOS A VÁCUO**. 86f. Dissertação de Mestrado apresentada ao curso Medicina Veterinária da Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2008.

FEPAM. Diretriz Técnica N°. 002/2011. Gestão de resíduos caracterizados como casca de arroz e cinzas resultantes do processo de queima da casca. Porto Alegre: FEPAM, 2011. Disponível em: http://www.fepam.rs.gov.br/central/diretrizes/Diret_Tec_02_2011.pdf >. Acesso em: 2 fev. 2022.

FERNÁNDEZ, A. et. al. Reduction of the Spoilage-Related foods. Trends in Food Science; **Technology**, v. 9, n. 2, p. 47-55, 1998.

FERREIRA, C. S. **Desenvolvimento do Processo de Obtenção de Filme Polimérico a partir da Cinza da Casca de Arroz**. 75f. Dissertação de mestrado em Engenharia Química – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FERREIRA, L. S. P. F. **Desenvolvimento de Embalagens Alimentares Poliméricas com Propriedades Antimicrobianas**. 95f. Dissertação de

Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química, Universidade do Minho – Escola de Ciência. Braga, Portugal, 2012.

FERREIRA, M. P. F. **Embalagens Ativas para Alimentos: Caracterização e Propriedades**. 123f. Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.

FISCHMANN, M.S. **Avaliação da vida-de-prateleira e qualidade da carne bovina submetidas a embalagens sob diferentes atmosferas**. Dissertação de Mestrado em Ciências Veterinárias na Especialidade de Inspeção de Produtos de Origem Animal e Tecnologia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Porto Alegre, RS. p.75 2016.

FLANAGAN, K. et. al. Reducing food loss and waste. **Setting the Global Action Agenda**, 2019.

FLANAGAN, K. et. al. Reducing food loss and waste. **Setting the Global Action Agenda**, 2019.

FOLETTTO, E. L.et. al. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, p. 1055-1060, 2005.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATIONS OF THE UNITED NATIONS – FAO DATABASE. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data>. Acesso em 2 de maio 2022.

FORBES, H. et al. Food waste index report 2021. 2021.

FRANCO, B. D. G. M.; LANDGRAF, M. **Microbiologia dos alimentos**. São Paulo. Atheneu, p. 182-182, 2023.

FROJAN, J. et al. Scoring methodology for comparing the environmental performance of food packaging. **Packaging Technology and Science**, v. 36, n. 6, p. 439-463, 2023.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL. FEPAM. DIRETRIZ FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL. FEPAM. Diretriz Técnica Nº. 002/2011. Gestão de resíduos caracterizados como casca de arroz e cinzas resultantes do processo de queima da casca. Porto Alegre: FEPAM, 2011. Disponível em:

Elt://www.fepam.rs.gov.br/central/diretrizes/Diret_Tec_02_2011.pdf
Egt;. Acesso em: 2 fev. 2022.

GAONA-FORERO, A.; et. al. Modeling and simulation of an active packaging system with moisture adsorption for fresh produce. Application in 'Hass' avocado. **Food packaging and shelf life**, v. 17, p. 187-195, 2018.

GARBELOTTO, P.; **Análise De Ciclo De Vida Da Sílica Precipitada Amorfa. Rota De Produção-Biomassa Da Casca De Arroz.**, SÃO PAULO, 2022. In: 19º Congresso Brasileiro De Tecnologia Da Borracha (Abtb). Realizado em 22 E 23 de Junho, São Paulo, 2022.

GERMANO, P. M. L.; GERMANO, M. I. S. Higiene e vigilância sanitária de alimentos. In: **Higiene e vigilância sanitária de alimentos**. p. 629-629, 2001.

GOGOTSI, Y. G.; UVAROVA, I. V. Nanostructured Materials and Coatings for Biomedical and Sensor Applications. **Springer Science Business Media**, 2003.

GOMAA, E. Z. Silver nanoparticles as an antimicrobial agent: A case study on Staphylococcus aureus and Escherichia coli as models for Gram-positive and Gram-negative bacteria. **The Journal of general and applied microbiology**, v. 63, n. 1, p. 36-43, 2017.

HANNA, M. O. et. al. Role of Hafnia alvei and a Lactobacillus species in the spoilage of vacuum-packaged strip loin steaks. **Journal of food protection**, v. 42, n. 7, p. 569-571, 1979.

HEILMANN, C.; ZIEBUHR, W.; BECKER, K. Are coagulase-negative staphylococci virulent?. **Clinical Microbiology and Infection**, v. 25, n. 9, p. 1071-1080, 2019.

HIGIWARA, S. Z.; HYOGO, O. M. Silica-Gel Based Antimicrobial Compositon Having An Antimicrobial Coat Of Aluminosilicate On The Surface Of Sílica Gel. Titular: Hagiwara Research Corp.; Japan Electronic Materials Corporation, Japan. US Patent, n. 5,244,667. Depósito: feb. 28, 1991. Concessão: sep. 14, 1993

HO, Q. T.; et. al. Stochastic modelling for virtual engineering of controlled atmosphere storage of fruit. **Journal of Food Engineering**, v. 176, p. 77-87, 2016.

HODGES, J.et. al. Postharvest losses and waste in developed and less developed countries: opportunities to improve resource use. **The Journal of Agricultural Science**, v. 149, n. S1, p. 37-45, 2011.

HOFMANN, L. et. al. Advances in understanding of the copper homeostasis in *Pseudomonas aeruginosa*. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 4, p. 2050, 2021.

HÖLL, L et al. Metatranscriptomic analysis of modified atmosphere packaged poultry meat enables prediction of *Brochothrix thermosphacta* and *Carnobacterium divergens* in situ metabolism. **Archives of Microbiology**, v. 202, p. 1945-1955, 2020.

HUTCHINGS, N. et al. Development of a mathematical model to predict the growth of *Pseudomonas* spp. in, and film permeability requirements of, high oxygen modified atmosphere packaging for red meat. **Journal of Food Engineering**, v. 289, p. 110251, 2021.

IDUMAH, C. I. et. al. Recently emerging trends in polymer nanocomposites packaging materials. *Polymer-Plastics*. **Technology and Materials**, v. 58, n. 10, p. 1054-1109, 2019.

ILER, R. K. **The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica**. Wiley Interscience, 1979.

IRIE, Yasuhiko et al. The *Pseudomonas aeruginosa* PSL polysaccharide is a social but noncheatable trait in biofilms. **MBio**, v. 8, n. 3, p. 10.1128/mbio.00374-17, 2017.

Iupac Recommendations: Reporting Physiosorption Data For Gas/Solid Systems With Special Reference To The Determination Of Surface Area And Porosity; **Pure Applied Chemistry**. 1985.

JAWORSKI, S. et al. Graphene oxide-based nanocomposites decorated with silver nanoparticles as an antibacterial agent. **Nanoscale research letters**, v. 13, p. 1-17, 2018.

JAY, James M. **Microbiologia de alimentos**. 6.edição. Porto Alegre: Artmed, 2012.

JUNG, W. K et. al. Antibacterial Activity and Mechanism of Action of the Silver Ion in Staphylococcus aureus and Escherichia coli. **Applied and Environmental Microbiology**, v.74, n.7, p. 2171- 2178, 2008.

KAKIHANA, M. Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 6, p. 7 55, 1996.

KASHIWAQUI, Natália Yukari et al. Atividade antibiofilme de micropartículas de óxido de zinco sintetizadas biologicamente. **Brazilian Journal of Development**, v. 9, n. 7, p. 22782-22796, 2023.

KOKUBO, T. ; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity. **Biomaterials**, v. 27, n. 15, p. 2907-2915, 2006.

KOLBECK, S. et al. Quantitative oxygen consumption and respiratory activity of meat spoiling bacteria upon high oxygen modified atmosphere. **Frontiers in microbiology**, v. 10, p. 2398, 2019.

KORA, A. J.; ARUNACHALAM, J. Assessment of antibacterial activity of silver nanoparticles on Pseudomonas aeruginosa and its mechanism of action. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 27, p. 1209-1216, 2011.

KRISHNARAO, R. V. Effect of cobalt chloride treatment on the formation of SiC from burnt rice husks. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 12, n. 5, p. 395-401, 1993.

LABUZA, T. P.; HYMAN, C. R. Moisture migration and control in multi-domain foods. **Trends in Food Science & Technology**, v. 9, n. 2, p. 47-55, 1998.

LAI, M. J. et. al. Effect of Size and Concentration of Copper

Nanoparticles on the Antimicrobial Activity in Escherichia coli through Multiple Mechanisms. **Nanomaterials**, v. 12, n. 21, p. 3715, 2022.

LEVY, D.; ZAYAT, M. **The Sol-Gel Handbook, Synthesis, Characterization, and Applications**. 3 edição. John Wiley Sons, 2015.

LI, X. et. al. Dynamics and isotherms of water vapor sorption on mesoporous silica gels modified by different salts. **Kinetics and Catalysis**, v. 51, p. 754-761, 2010.

LI,F. et. al. Analysis of copper nanoparticles toxicity based on a stress-responsive bacterial biosensor array. **Nanoscale**, v. 5, n. 2, p. 653-662, 2013.

LIAO, S. et. al. Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles against multidrug-resistant Pseudomonas aeruginosa. **International journal of nanomedicine**, p. 1469-1487, 2019.

LIMA FILHO, O. F.. **História e uso do silicato de sódio na agricultura**. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 2009.

LIPINSKI, B. Why does animal-based food loss and waste matter?. **Animal Frontiers**, v. 10, n. 4, p. 48-52, 2020.

LORENZETT,D.B;et. al. Gestão de resíduos e a indústria de beneficiamento de arroz. **Revista Gestão Industrial**, v. 8, n. 1, 2012.

LOTFIMAN, S.; GHORBANPOUR, M.. Antimicrobial activity of ZnO/silica gel nanocomposites prepared by a simple and fast solid-state method. **Surface and Coatings Technology**, v. 310, p. 129-133, 2017.

LOWEN, W. K.; BROGE, E. C. Effects of dehydration and chemisorbed materials on the surface properties of amorphous silica. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 65, n. 1, p. 16-19, 1961.

LUONG, N. M. et al. Spoilage of fresh turkey and pork sausages: Influence of potassium lactate and modified atmosphere packaging. **Food Research International**, v. 137, p. 109501, 2020.

MACHADO, F.; RODRIGUES MACHADO, A.; FUCHS DA SILVA, J.; BARRETO MEICHTRY, L.; FERNANDA PINTO DA COSTA, P. **Características morfológicas de bactérias encontradas em carnes bovinas moídas de estabelecimentos de Itaqui/RS.** Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão, 2020. v. 5, n. 2,

MANZOOR, A. et al. Plant-derived active substances incorporated as antioxidant, antibacterial or antifungal components in coatings/films for food packaging applications. **Food Bioscience**, p. 102717, 2023.

MAZAHERI, T.; RODRÍGUEZ-JEREZ, J. J. Quantitative and compositional study of monospecies biofilms of spoilage microorganisms in the meat industry and their interaction in the development of multispecies biofilms. **Microorganisms**, v. 7, n. 12, p. 655, 2019.

MENDIS, P. et. al. Nanosilver rainbow: a rapid and facile method to tune different colours of nanosilver through the controlled synthesis of stable spherical silver nanoparticles. **RSC Adv.**, v. 6, p. 48792-48799, 2016.

MERLO, T. C. et al. Incorporation of pink pepper residue extract into chitosan film combined with a modified atmosphere packaging: Effects on the shelf life of salmon fillets. **Food research international**, v. 125, p. 108633, 2019.

MIKHAIL, R. et. al. Investigations of a complete pore structure analysis: I. Analysis of micropores. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 45-53, 1968.

MIKHAILOV, O. V.; MIKHAILOVA, E. O. Elemental silver nanoparticles: biosynthesis and bio applications. **Materials**, v. 12, n. 19, p. 3177, 2019.

MOHAMMAD, Z. H. e. al. Application of nanotechnology in different aspects of the food industry. **Discover Food**, v. 2, n. 1, p. 12, 2022.

MORONES, J. R. et. al. The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 16, n. 10, p. 2346, 2005.

MOULT, J. A. et al. Greenhouse gas emissions of food waste disposal options for UK retailers. **Food Policy**, v. 77, p. 50-58, 2018.

MUDDASSIR, M.; et. al. Antibacterial efficacy of silver nanoparticles (AgNPs) against metallo- β -lactamase and extended spectrum β -lactamase producing clinically procured isolates of *Pseudomonas aeruginosa*. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 20685, 2022.

NARDELI, J. V. et. al. Synthesis, characterization and biological activity of Cu (II) acetate for larvae of *aedes aegypti* (diptera: culicidae) and bacteria *escherichia coli*, *staphylococcus aureus*, *salmonella typhimurium* and *listeria monocytogenes*. **The Electronic Journal of Chemistry**, v. 6, n. 3, p. 122-129, 2014.

NASCIMENTO, S. S.et. al. Prospecção tecnológica sobre embalagens ativas para alimentos. **Cadernos de Prospecção**, v. 14, n. 4, p. 1310-1325, 2021.

NAUMAN, R. V.; DEBYE, P. Light-Scattering Investigations of Carefully Filtered Sodium Silicate Solutions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 55, n. 1, p. 1-9, 1951.

NCUBE, L. K. et al. Environmental impact of food packaging materials: A review of contemporary development from conventional plastics to polylactic acid based materials. **Materials**, v. 13, n. 21, p. 4994, 2020.

NGUYEN, T. T. H.; et. al. Synthesis and in vitro Antifungal Efficacy of Copper-silica Nanocomposites against Pathogenic Fungi of Rice. VNU Journal of Science: **Natural Sciences and Technology**, v. 36, n. 4, 2020.

O'BRIEN, A. **The present role and possible future of active and intelligent packaging**. 2019 38f. Tese de Doutorado. Department of Food Hygiene. University of Veterinary Medicine Budapest. Budapest, 2019.

OECD/FAO. OECD-FAO agricultural outlook 2021–2030. **OECD-FAO Agricultural Outlook**, p. 163-177, 2021.

PADIL, V. V. T.; ČERNÍK, M. Green synthesis of copper oxide nanoparticles using gum karaya as a biotemplate and their antibacterial application. **International journal of nanomedicine**, p. 889-898, 2013.

PAIANO, A. et. al. Managing sustainable practices in cruise tourism: The assessment of carbon footprint and waste of water and beverage packaging. **Tourism Management**, v. 77, p. 104016, 2020.

PANEA, B. et. al. Effect of nanocomposite packaging containing different proportions of ZnO and Ag on chicken breast meat quality. **Journal of Food Engineering**, v. 123, p. 104-112, 2014.

PANG, Z. et. al. Antibiotic resistance in *Pseudomonas aeruginosa*: mechanisms and alternative therapeutic strategies. **Biotechnology advances**, v. 37, n. 1, p. 177- 192, 2019.

PARK, H. et. al. Biofilm-inactivating activity of silver nanoparticles: a comparison with silver ions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 2, p. 614-619, 2013.

PAVI, S. et. al. Biogas production from co-digestion of organic fraction of municipal solid waste and fruit and vegetable waste. **Bioresource technology**, v.228, p. 362-367, 2017.

PAYAMI, R. et. al. Antibacterial silver-doped bioactive silica gel production using molten salt method. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 6, p. 215-221, 2016.

PEDERICK, Victoria G. et al. ZnuA and zinc homeostasis in *Pseudomonas aeruginosa*. **Scientific reports**, v. 5, n. 1, p. 13139, 2015.

PEÑUELA, M.H.R. et. al. El transporte terrestre de bovinos y sus implicaciones em el bienestar animal: revisión. **Biosalud** v. 9, n. 2, p. 67-82, 2010.

PERUMAL, A. B. et al. Use of modified atmosphere packaging combined with essential oils for prolonging post-harvest shelf life of mango (cv. Banganapalli and cv. Totapuri). **LWT**, v. 148, p. 111662, 2021.

PESZKE, J. et. al. Unique properties of silver and copper silica-based nanocomposites as antimicrobial agents. **RSC advances**, v. 7, n. 45, p. 28092- 28104, 2017.

PORMOHAMMAD, A.; TURNER, R. J. Silver antibacterial synergism

activities with eight other metal (loid)-based antimicrobials against *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *Staphylococcus aureus*. **Antibiotics**, v. 9, n. 12, p. 853, 2020.

PORPINO, G.et. al.. Intercâmbio Brasil – União Europeia sobre desperdício de alimentos. Relatório final de pesquisa. Brasília: Diálogos Setoriais União Europeia – Brasil. 2018. Disponível em: < <http://www.sectordialogues.org/publicacao> Acesso em: 6 de dezembro 2023.

Programa das Nações Unidas para o Ambiente (2021). Food Waste Index Report 2021 (Relatório do Índice de Desperdício Alimentar 2021). Nairobi.

RADUSIN, T. I. et. al. Antimicrobial nanomaterials for food packaging applications. **Food and Feed research**, v. 43, n. 2, p. 119-126, 2016.

RAHMAN , I. A.; RILEY, F. L. The control of morphology in silicon nitride powder prepared from rice husk. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 5, n. 1, p.11-22, 1989.

RASHIDI, L.; KHOSRAVI-DARANI, K. The applications of nanotechnology in food industry. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 51, n. 8, p. 723-730, 2011.

RAWAT, S. Food Spoilage: Microorganisms and their prevention. **Asian journal of plant science and Research**, v. 5, n. 4, p. 47-56, 2015.

RAZURA-CARMONA, F. F. et al. ZnO nanoparticles impregnated with *Hibiscus sabdariffa* L. extract: Characterization and antimicrobial activity. **Revista Bio Ciencias**, v. 10, 2023.

REBELLO, F. F. P. Novas tecnologias aplicadas às embalagens de alimentos. **Revista Agrogeoambiental**, 2009.

RIPOLLES-AVILA, C. et. al. Modified humidity packaging of fresh produce. **Horticultural Reviews**, v. 37, p. 281-329, 2010.

RITCHIE, H. ROSER, M. Less meat is nearly always better than sustainable meat, to reduce your carbon footprint. **Our World in Data**, 2023.

ROSSAINT, S. et. al. Effect of high- oxygen and oxygen-free modified atmosphere packaging on the spoilage process of poultry breast fillets. **Poultry science**, v. 94, n. 1, p. 96-103, 2015.

ROTHER, G. et. al. Water uptake by silica nanopores: impacts of surface hydrophilicity and pore size. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 124, n. 28, p. 15188-15194, 2020.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by Powders and Porous Solids, **Academic Press**, London. 1999.

RUSSELL, A. D. Similarities and differences in the responses of microorganisms to biocides. **Journal of antimicrobial chemotherapy**, v. 52, n. 5, p. 750-763, 2003.

SAATH, K. C. O.; FACHINELLO, A. L. Crescimento da demanda mundial de alimentos e restrições do fator terra no Brasil. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 56, p. 195-212, 2018.

SAFAVINIA L.et. al. Green Synthesis of Highly Dispersed Zinc Oxide Nanoparticles Supported on Silica Gel Matrix by Daphne oleoides Extract and their Antibacterial Activity. **Iran Journal Biotechnology**, v.1, n.19, p. 86-95, 2021.

SALIBA, S. et. al. Combined influence of pore size distribution and surface hydrophilicity on the water adsorption characteristics of micro- and mesoporous silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 226, p. 221-228, 2016.

SÁNCHEZ-LÓPEZ, E. et al. Metal-based nanoparticles as antimicrobial agents: an overview. **Nanomaterials**, v. 10, n. 2, p. 292, 2020.

SANTOS, S. K. dos et al. Effects of dietary supplementation with quebracho tannins on oxidation parameters and shelf life of lamb meat. **Food Science and Technology**, v. 42, p. e55920, 2021.

SCHALLER, J. et. al. Biogenic amorphous silica as main driver for plant available water in soils. **Scientific reports**, v. 10, n. 1, p. 2424, 2020.

SDIRI, A. et. al. Synthesis and characterization of silica gel from siliceous

sands of southern Tunisia. **Arabian Journal Of Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 486-493, 2014.

SEGET, Z. et. al. Physicochemical And Structural Features Of Heat Treated Silver-Silica Nanocomposite And Their Impact On Biological Properties. **Materials Science Engineering C**, V.103, P.1-14, 2019.

SEIL, J. T.; WEBSTER, T. J. Antimicrobial applications of nanotechnology: methods and literature. **International journal of nanomedicine**, p. 2767-2781, 2012.

SEO, E.; ANDREOLI, M.; CHIBA, R. **Processo de obtenção de tetracloreto de silício por cloração da palha de arroz**. In: VI SHMMT/XVIII ENTMH – Rio de Janeiro, 2001.

SHOBHA, G.; MOSES, V.; ANANDA, S. Biological synthesis of copper nanoparticles and its impact. **International Journal Pharmacy Science Invent**, v. 3, n. 8, p. 6-28, 2014.

SILVA, D. B. et al. Research, Society and Development. A importância da seguridade e qualidade microbiológica e parasitológica em hortaliças, **Research, Society and Development**. v. 10, n. 14, p. 10-27, 2021.

SILVA, J. R.; GONÇALVES, A. V.; PLADA, G. M.; CAMPOS, J. E. C. C.; DURVAL, E. H. **Avaliação de Pseudomonas sp. em Amostras de Carne Bovina disponível em Estabelecimentos Comerciais de Pelotas – RS**. In: XXIV Congresso de Iniciação Científica da Universidade Feral de Pelotas, 2015, Pelotas, Rio Grande do Sul. Anais eletrônicos disponível em: <https://wp.ufpel.edu.br/cic/anais/anais2015> Acesso em: 4 de abril. 2023.

SILVA, R. T. et. al. Visible light plasmon excitation of silver nanoparticles against antibiotic-resistant *Pseudomonas aeruginosa*. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**, v. 31, p. 101908, 2020.

SOUSA-GALLAGHER, M. J.; MAHAJAN, P. V. Integrative mathematical modelling for MAP design of fresh-produce: Theoretical analysis and experimental validation. **Food control**, v. 29, n. 2, p. 444-

450, 2013.

STRAUBE, J. F.; BURNETT, E. F. P. 2005. Building Science for Building Enclosure Design. **Building Science Press**, 2005.

TEIXEIRA, S. C. et. al. Desenvolvimento de embalagens inteligentes com alteração colorimétrica incorporadas com antocianinas: uma revisão crítica. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 24, 2021.

THI, M. T. T. et. al, Pseudomonas aeruginosa biofilms. **International journal of molecular sciences**, v. 21, n. 22, p. 8671, 2020.

TIWARI, V. et. al. Mechanism of anti-bacterial activity of zinc oxide nanoparticle against carbapenem-resistant Acinetobacter baumannii. **Frontiers in microbiology**, v. 9, p. 1218, 2018.

TORTORA, G. J; FUNKE, B. R; CASE, C. L. **Microbiologia**. 10.ed. Porto Alegre: Artmed, 2012.

UNITED NATIONS. DEPARTMENT OF INTERNATIONAL ECONOMIC. World Population Prospects 2022.

VAHMANI, Payam et al. Bioactivity and health effects of ruminant meat lipids. Invited Review. **Meat Science**, v. 165, p. 108114, 2020.

VANSANT, E. F. et. al. **Characterization and chemical modification of the silica surface**. Elsevier, 1995.

VERMEIREN, L.et. al. Developments in the active packaging of foods. **Trends in food science technology**, v. 10, n. 3, p. 77-86, 1999.

VILLADIEGO, A. M. D. et. al. Filmes e revestimentos comestíveis na conservação de produtos alimentícios. **Revista Ceres**, v.52, n.300, p.221-244, 2005.

VIRIEUX-PETIT, et. al. From copper tolerance to resistance in Pseudomonas aeruginosa towards patho-adaptation and hospital success. **Genes**, v. 13, n. 2, p. 301, 2022.

WELDES, H. H.; LANGE, K. R. Properties of soluble silicates Industrial. **Engineering Chemistry**, v. 61, n. 4, p. 29-44, 1969.

WICKRAMASINGHE, N. N; et. al. Characterization of the biofilm matrix composition of psychrotrophic, meat spoilage pseudomonads. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 16457, 2020.

WORLD HEALTH ORGANIZATION et al. **The state of food security and nutrition in the world 2022: Repurposing food and agricultural policies to make healthy diets more affordable**. Food & Agriculture Org., 2022.

YAASHIKAA, P. R. et al. Recent advances in edible coatings and their application in food packaging. **Food Research International**, v. 173, p. 113366, 2023.

YADAV, A. et al. Edible packaging from fruit processing waste: A comprehensive review. **Food Reviews International**, v. 39, n. 4, p. 2075-2106, 2023.

YANG, R. T. **Adsorbents: Fundamentals and Applications**, John Wiley Sons, Inc.Hoboken, New Jersey, 2003.

YIN, I. X. et al. The antibacterial mechanism of silver nanoparticles and its application in dentistry. **International journal of nanomedicine**, p. 2555-2562, 2020.

ZEELIE, J. J. Effects of copper and zinc ions on the germicidal properties of two popular pharmaceutical antiseptic agents cetylpyridinium chloride and povidone- iodine. **Analyst**, v. 123, n. 3, p. 503-507, 1998.

ZHENG, X.et. al. Performance study of composite silica gels with different pore sizes and different impregnating hygroscopic salts. **Chemical engineering science**, v.120, p. 1-9, 2014.