

Capítulo 9

Aplicação da nanotecnologia em embalagens de alimentos

Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo

Roselayne Ferro Furtado

Morsyleide de Freitas Rosa

Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Introdução

Todos os sistemas biológicos têm seu primeiro nível de organização na nanoescala. O conceito de nanotecnologia foi introduzido por Richard Feynman em 1959, num encontro promovido pela American Physical Society (KHADEMHOSEINI; LANGER, 2006), sendo considerado um campo multidisciplinar da ciência, com grande potencial de aplicação tecnológica.

A nanotecnologia pode ser definida como a aplicação do conhecimento científico em trabalhos associados à nanoescala (1 nm a 100 nm), para se entender, criar, caracterizar e manipular estruturas e sistemas que apresentem novas propriedades derivadas de suas nanoestruturas (ROCO, 2003).

As técnicas empregadas na nanotecnologia permitem imitar a natureza tanto na montagem de moléculas (*bottom-up*) para formar novos compostos químicos ou nanoestruturas, quanto na desmontagem de produtos macro ou microscópicos (*top-down*) até o nível nanométrico (ROCO, 2003).

Na área de embalagens de alimentos, existe uma vasta gama de aplicações da nanotecnologia. Entre essas aplicações, muitas favorecem, diretamente, a estabilidade dos alimentos acondicionados, como as que envolvem sistemas de embalagens ativas. Outras aplicações têm efeitos indiretos, uma vez que melhoram o desempenho dos materiais (especialmente as propriedades mecânicas e de barreira), aumentando o grau de proteção conferido pelo sistema de embalagem. É o caso das aplicações que envolvem materiais de reforço nanométricos, especialmente indicados para melhorar o desempenho físico-mecânico de filmes biodegradáveis e/ou comestíveis, contribuindo para a utilização de materiais de embalagem ambientalmente corretos.

A seguir, são relatadas as principais aplicações da nanotecnologia em embalagens de alimentos. Muitos materiais serão apresentados segundo suas funções e aplicações principais. No entanto, vale ressaltar que alguns desses materiais têm aplicações que podem se sobrepor, como no caso de enzimas imobilizadas que podem agir como compostos antimicrobianos, absorvedores de O₂ (oxigênio) e/ou biossensores.

Nanopartículas como materiais de reforço

Um compósito é um material derivado da combinação de dois ou mais componentes, havendo sempre um componente matricial (contínuo) e uma carga (descontínua), que pode ter função estrutural, para se obter propriedades específicas desejadas, geralmente distintas das propriedades de cada um dos componentes individuais.

No caso do componente estrutural, que age como reforço, aumentando a resistência do material, a matriz transfere a solicitação mecânica (tensão) para o componente estrutural através da interface matriz/carga de reforço. O desenvolvimento de compósitos tem possibilitado novas aplicações para vários polímeros, melhorando não apenas suas propriedades, mas também a relação custo/benefício dos materiais (SORRENTINO et al., 2007).

Muitos compósitos apresentam baixa interação/adesão na interface entre seus componentes, o que compromete seu desempenho. No entanto, esses problemas de interação são reduzidos com o aumento da afinidade matriz/reforço e/ou com o aumento da relação área superficial/volume do material de reforço (LUDUEÑA et al., 2007).

O uso de materiais de reforço – com pelo menos uma dimensão na escala nanométrica (nanopartículas) – produz os nanocompósitos (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). Como as nanopartículas dispõem de alta área superficial específica, a dispersão uniforme numa matriz resulta em grande área interfacial entre ambos os componentes, alterando a mobilidade molecular e as propriedades térmicas e mecânicas do material.

As nanopartículas apresentam-se sob várias formas (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000):

Esféricas – Com três dimensões na escala nanométrica.

Bastões (nanotubos e nanofibras) – Estruturas alongadas, com duas dimensões na nanoescala e uma terceira, que pode ter mais de 100 nm.

Lamelas (placas) – É o caso das nanoargilas, que têm apenas a espessura na dimensão nanométrica.

Materiais de reforço com alta razão de aspecto, ou seja, alta relação entre a maior e a menor dimensão, são especialmente eficientes, por causa de sua alta área superficial específica (DALMAS et al., 2007).

Além dos efeitos das nanopartículas por si só, a interface que circunda cada nanopartícula afeta também as propriedades do material, já que é uma região de possibilidade de contato e adesão com a matriz (QIAO; BRINSON, 2009). Para um mesmo teor de nanopartículas, uma redução nas dimensões de cada partícula aumenta seu número e sua área superficial específica, favorecendo assim o efeito de reforço (JORDAN et al., 2005).

Materiais à base de nanoargilas

As nanoargilas

As nanoargilas têm sido a classe de nanomateriais mais estudada, graças à sua alta disponibilidade, baixo custo, bom desempenho e boa processabilidade. O conceito de nanocompósitos, entre polímeros e argilas (silicatos lamelares), foi introduzido no final da década de 1980, quando a Toyota lançou carros com autopeças formadas por nanocompósitos (COLLISTER, 2002). Após cerca de 1 década, iniciaram-se as publicações sobre o uso de nanocompósitos polímeros/argilas para embalagens de alimentos (RAY et al., 2006).

Geralmente, as argilas usadas em nanocompósitos consistem de placas bidimensionais, com baixíssima espessura (frequentemente 1 nm) e vários micrômetros de comprimento. Atualmente, as nanoargilas são as nanopartículas mais usadas na área de embalagem de alimentos, respondendo por cerca de 70% do mercado (OBSERVATORY NANO, 2009).

A argila mais estudada é a montmorilonita (MMT), cuja fórmula química geral é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$. Essa argila pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas camadas de tetraedros de sílica, “recheadas” com uma folha central com octaedros de alumina. As camadas são unidas, entre si, por átomos de oxigênio comuns a duas camadas vizinhas (PAIVA et al., 2008).

O empilhamento das placas é regido por forças eletrostáticas. Esse tipo de argila se caracteriza por uma moderada carga negativa superficial (capacidade de troca de cátions), importante para definir o espaçamento das camadas (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). A MMT é

um excelente material de reforço, graças à sua alta área superficial e alta razão de aspecto, que varia de 50 a 1000 (UYAMA et al., 2003).

Compósitos poliméricos com argilas

Em compósitos convencionais (microcompósitos), o polímero e as camadas de argila geralmente permanecem imiscíveis, Figura 1a, o que resulta em aglomeração da argila e propriedades mecânicas pobres (ALEXANDRE et al., 2009; LUDUEÑA et al., 2007). Além disso, as interações entre polímeros e nanoargilas produzem dois tipos de nanocompósitos:

Intercalados – Resultam da penetração de cadeias poliméricas entre as camadas de argila, resultando numa estrutura multicamada ordenada e uniforme, com camadas de polímero alternadas com camadas de argila a distâncias de poucos nanômetros, Figura 1b, (WEISS et al., 2006).

Esfoliados – Caracterizados por uma dispersão aleatória da argila na matriz polimérica, Figura 1c, (LUDUEÑA et al., 2007). Geralmente, apresentam melhores propriedades que os intercalados, por causa da ótima interação argila/polímero e melhor dispersão da argila (ADAME; BEALL, 2009; ALEXANDRE et al., 2009; OSMAN et al., 2005).

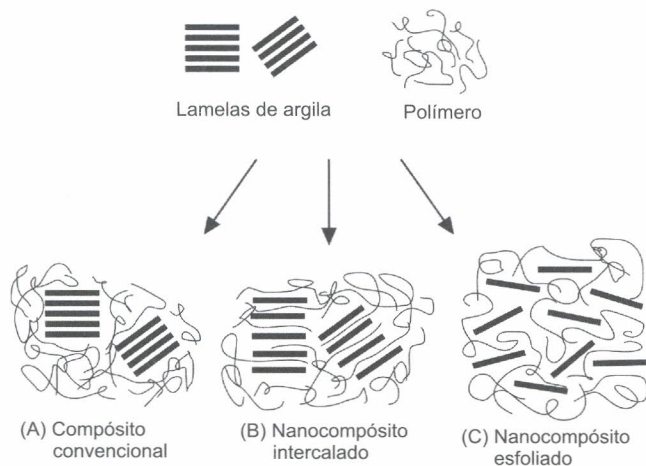


Figura 1. Tipos de compósitos derivados da interação argila/polímero.

Fonte: Alexandre e Dubois (2000).

Funcionalização de nanoargilas

A alta polaridade da superfície da maioria das argilas compromete sua dispersão homogênea em polímeros orgânicos de baixa polaridade (como as poliolefinas), o que tem sido contornado com técnicas de organofilização usadas para produzir argilas funcionalizadas com compostos orgânicos (KIM et al., 2003b).

Uma organofilização adequada melhora a compatibilidade das argilas com polímeros orgânicos, sendo importante para garantir uma boa esfoliação e dispersão nas matrizes poliméricas. Com isso, o processo aumenta o espaçamento entre camadas, facilitando a intercalação das cadeias poliméricas (PAIVA et al., 2008).

Organomontmorilonitas (oMMT) têm sido produzidas, pela troca de cátions inorgânicos de MMT com cátions amônio (OSMAN et al., 2003; PAUL et al., 2003), o que melhora a distribuição das camadas na matriz polimérica e reduz a absorção de água pelos nanocompósitos (PICARD et al., 2007).

Para organofilização de argilas, os compostos mais usados são os sais quaternários de amônio de cadeias longas. O tipo de sal a ser usado na modificação é definido em função da polaridade do polímero ao qual a argila será aplicada, uma vez que ele afeta a polaridade e, conseqüentemente, a afinidade da argila por diferentes matrizes poliméricas (PAIVA et al., 2008).

Também podem-se usar surfactantes para melhorar a dispersibilidade da argila. Osman et al. (2005) usaram copolímeros anfífilicos de polietileno, para melhorar a dispersão de oMMT numa matriz de polietileno. O aumento do espaçamento entre as camadas de argila, pelos surfactantes, variou em função do número de unidades polares na molécula do copolímero.

Efeitos das nanoargilas

Como as argilas constituem uma boa barreira a gases e umidade, sua presença em compósitos poliméricos resulta em excelentes propriedades de barreira a gases (ADAME; BEALL, 2009; BHARADWAJ et al., 2002; MIRZADEH; KOKABI, 2007). As teorias mais conhecidas para explicar a melhoria das propriedades de barreira de polímeros,

pela adição de argilas, são baseadas num modelo proposto por Nielsen (1967), que se baseia no caminho tortuoso em torno das placas de argila (Figura 2), forçando os permeantes a percorrer um caminho mais longo para se difundir através do material.

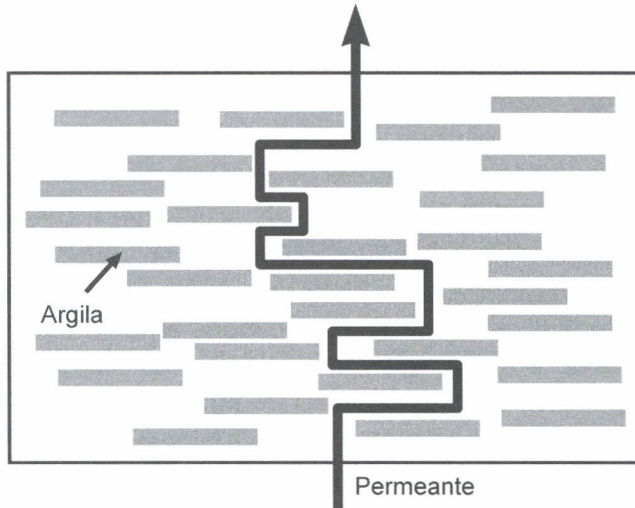


Figura 2. Caminho tortuoso de um gás permeante num nanocompósito polímero/argila.

Fonte: adaptado de Adame e Beall (2009).

O aumento do caminho percorrido pelo permeante é função da fração volumétrica ocupada pela argila no material e de sua razão de aspecto. Esse modelo prediz, com boa precisão, a permeabilidade de sistemas com menos de 1% de argila, mas para concentrações maiores, especialmente para polímeros amorfos, há desvios significativos dos dados experimentais em relação aos valores preditos (ADAME; BEALL, 2009).

Um modelo proposto por Beall (2000) considera a interface polímero/argila como um fator adicional para definir a permeabilidade dos nanocompósitos. Segundo esse modelo, que envolve a aplicação de um fator de correção ao modelo de Nielsen, existe uma região na interface polímero/argila que pode se estender de 50 nm a 100 nm da superfície da argila como uma interfase, que tem menor coeficiente de difusão que o polímero puro.

Além de melhorar as propriedades de barreira, as argilas têm outros efeitos que favorecem o desempenho de polímeros e tornam seu uso mais viável, como a melhoria das propriedades mecânicas (PARK et al., 2003; WEISS et al., 2006), o aumento da temperatura de transição vítrea (PETERSSON; OKSMAN, 2006a; YU et al., 2003) e da temperatura de degradação (CYRAS et al., 2008; PAUL et al., 2003; YU et al., 2003). Uma das poucas desvantagens do uso de argilas é a redução da transparência (YU et al., 2003).

Materiais à base de nanocelulose

Nanoestruturas à base de celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante e o principal constituinte estruturante das fibras vegetais, conferindo-lhes estabilidade e resistência. As nanoestruturas de celulose têm baixo custo, são ambientalmente corretas e exibem características mecânicas excepcionais, o que as torna uma das mais atraentes classes de materiais para elaboração de nanocompósitos (HELBERT et al., 1996; PODSIADLO et al., 2005).

As cadeias de celulose são sintetizadas nos organismos, formando microfibrilas (ou nanofibras), que são feixes de moléculas alongadas e estabilizadas por meio de ligações de hidrogênio (AZIZI SAMIR et al., 2005; MATTOSO et al., 2009; WANG; SAIN, 2007). As microfibrilas (Figura 3) têm diâmetros de 2 nm a 20 nm (dependendo da origem), e comprimentos geralmente micrométricos (AZIZI SAMIR et al., 2005; OKSMAN et al., 2006).

Cada microfibrila, formada por agregação de fibrilas elementares, é constituída de partes cristalinas e amorfas. As partes cristalinas – que podem ser isoladas por vários tratamentos – são os nanocristais (*whiskers*), com até 20 nm de diâmetro e centenas a milhares de nanômetros de comprimento (AZIZI SAMIR et al., 2004; DUJARDIN et al., 2003; LIMA; BORSALI, 2004), apresentando, altas razões de aspecto. Cada microfibrila pode ser considerada como um colar de nanocristais ligados entre si, por domínios amorfos (que agem como defeitos estruturais).

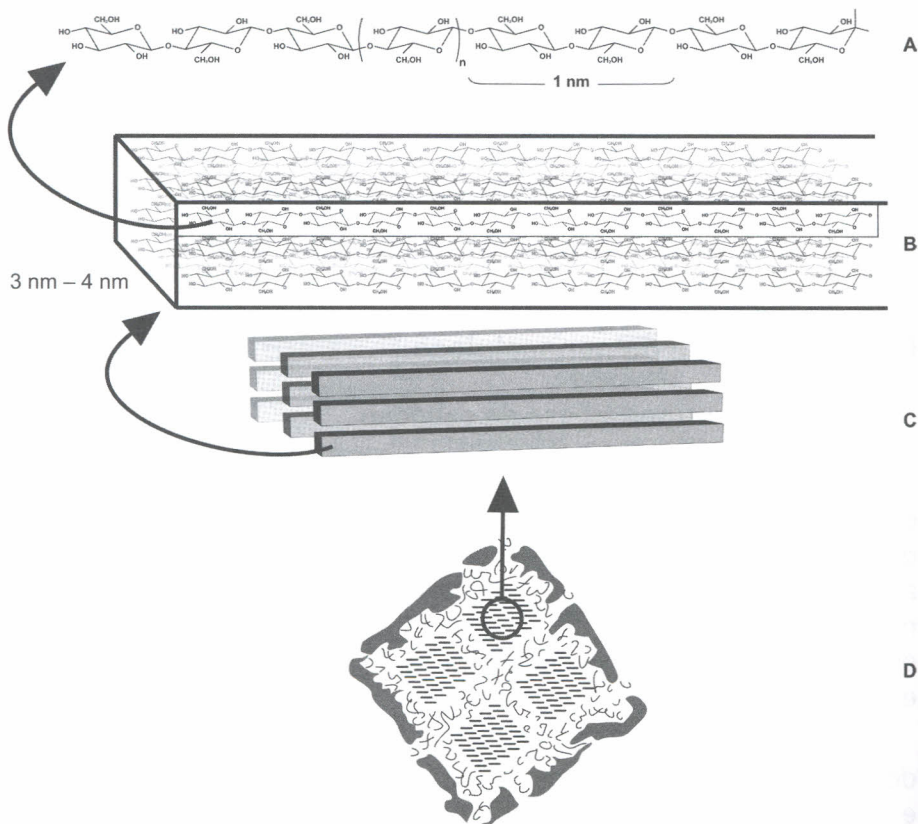


Figura 3. Estrutura interna de uma microfibrila de celulose: cadeia de celulose (A); fibrila elementar contendo feixes de cadeias de celulose (B); fibrilas elementares paralelas (C); quatro microfibrilas unidas por hemicelulose e lignina (D).

Fonte: adaptado de Ramos (2003).

O método mais comum para se obter nanocristais é a hidrólise ácida, que remove as regiões amorfas e conserva as porções cristalinas. Após hidrólise, as dimensões dos nanocristais dependem das condições de processo e da fonte de fibra celulósica da qual os nanocristais foram extraídos (GARDNER et al., 2008). A celulose microcristalina (CMC), semelhante aos nanocristais, é formada por partículas de celulose hidrolisada, consistindo de nanocristais juntamente com algumas áreas amorfas (PETERSSON; OKSMAN, 2006a).

Algumas espécies de bactérias produzem celulose com diâmetros já na faixa nanométrica, mesmo sem qualquer processamento (SUN et al., 2007), o que tem feito com que a celulose bacteriana seja o material de escolha para elaboração de nanocompósitos, por várias equipes de pesquisa (BROWN; LABORIE, 2007; DAMMSTRÖM et al., 2005; KIM et al., 2009; YANO et al., 2008).

Efeitos das nanofibras de celulose

As nanoestruturas de celulose, mencionadas genericamente como nanofibras de celulose (NFC), têm grande efeito sobre o módulo de elasticidade de matrizes poliméricas (BHATNAGAR; SAIN, 2005; HELBERT et al., 1996; WU et al., 2007). Segundo Helbert et al. (1996), tal efeito se deve não apenas à geometria e à rigidez das NFCs, mas também à formação de uma rede de nanofibras na matriz polimérica, ligadas, entre si, provavelmente por ligações de hidrogênio (H).

Zimmermann et al. (2004) observaram que até 5% de NFC não surtiram efeito significativo sobre as propriedades mecânicas de compósitos de álcool polivinílico (PVA), e sugeriram que um teor mínimo de nanofibras seja provavelmente necessário para induzir interações significativas entre as nanofibras, resultando na formação de uma rede.

Também não há consenso a respeito do efeito de NFC sobre a elongação dos compósitos. Alguns estudos indicam que as nanofibras comprometem a elongação de biopolímeros (LU et al., 2005; KIM et al., 2009; TANG; LIU, 2008), enquanto outros sugerem que a elongação de alguns materiais não é afetada (IWATAKE et al., 2008) ou até mesmo melhorada pela adição de NFC (PETERSSON; OKSMAN, 2006b; ZIMMERMANN et al., 2004).

Wu et al. (2007) observaram que as dimensões das fibras de celulose determinaram seu efeito sobre a elongação de poliuretano; a elongação foi melhorada pela adição de nanofibras, e reduzida pela inserção de fibras com diâmetros na escala micrométrica. Essas diferenças – entre os resultados obtidos para elongação de materiais – provavelmente estão relacionadas a diferentes graus de interação matriz/celulose.

Materiais à base de amido têm sido estudados para agregar biodegradabilidade a sistemas compostos por polímeros derivados de petróleo, ou para serem aplicados na elaboração de materiais totalmente biodegradáveis. Entretanto, o aproveitamento do amido é limitado por sua característica quebradiça, a qual requer o uso de plastificantes que melhoram sua flexibilidade, mas comprometem as demais propriedades mecânicas e de barreira.

A adição de nanocristais de celulose a materiais à base de amido melhora suas propriedades termomecânicas e reduz a sensibilidade do material à umidade, que é outra limitação do amido, mantendo sua biodegradabilidade (LIMA; BORSALI, 2004). A absorção de água varia inversamente com a concentração de nanocristais de celulose (DUFRESNE et al., 2000; DUFRESNE; VIGNON, 1998; 2000; LU et al., 2005).

A redução da característica quebradiça do amido, pela adição de nanocristais, observada por Dufresne e Vignon (1998), parece ter relação com o efeito de transcristalização, descrito por Hulleman et al. (1996) como a orientação dos cristais de uma matriz semicristalina perpendicularmente às nanofibras de celulose.

Alguns estudos indicam que a barreira de filmes poliméricos à umidade também é melhorada com NFC (PARALIKAR et al., 2008; SANCHEZ-GARCIA et al., 2008; SVAGAN et al., 2009). Segundo Sanchez-Garcia et al. (2008), acredita-se que esse efeito decorra do aumento da tortuosidade do caminho a ser percorrido pelos permeantes, como foi mencionado, anteriormente, com referência às nanoargilas. Assim, quanto mais impermeável for a nanoestrutura, melhor será a barreira, que também é favorecida por boa dispersão na matriz e por alta razão de aspecto (LAGARON et al., 2004).

As NFCs também podem melhorar a estabilidade térmica de alguns polímeros (HELBERT et al., 1996; OKSMAN et al., 2006; PETERSSON et al., 2007), ao passo que os registros dos seus efeitos sobre a transição vítrea (T_g) de polímeros têm se mostrado controversos.

Alguns estudos indicam que a T_g tem relação direta com a concentração de NFC na matriz (ALEMDAR; SAIN, 2008; ANGLÈS; DUFRESNE 2000), enquanto outros indicam que essa relação é inconsistente (AZIZI SAMIR et al., 2004; MATHEW; DUFRESNE 2002; SANCHEZ-GARCIA et al., 2008) ou insignificante (AZIZI SAMIR et al., 2004).

Outros materiais de reforço

Os nanotubos de carbono (NTC), que podem consistir de tubos com espessura de um único átomo de carbono (nanotubos de carbono de parede simples, NTCPs) ou de vários tubos concêntricos (nanotubos de carbono de paredes múltiplas, NTCPM), têm razões de aspecto altíssimas e podem conferir excelentes propriedades mecânicas a matrizes poliméricas (ZHOU et al., 2004).

Vários estudos têm indicado os benefícios da adição de NTC sobre as propriedades mecânicas de polímeros derivados de petróleo de uso comum em embalagem de alimentos, como polipropileno (LÓPEZ MANCHADO et al., 2005) e poliamida (ZENG et al., 2006).

Nanopartículas de sílica também têm sido usadas para melhoria das propriedades mecânicas (JIA et al., 2007; TANG et al., 2008; WU et al., 2002; XIONG et al., 2008) e de barreira (VLADIMIRIOV et al., 2006) de diferentes matrizes poliméricas, além de aumentarem a resistência de matrizes de amido à umidade (TANG et al., 2008; XIONG et al., 2008). Outros nanomateriais têm sido associados à melhoria das propriedades mecânicas de polímeros, como nanocristais de amido (KRISTO; BILIADERIS, 2007), nanocristais de quitina (LU et al., 2004) e nanopartículas de quitosana (De MOURA et al., 2009).

Filmes nanocompósitos ativos

Filmes antimicrobianos

Nanopartículas têm maior relação superfície/volume quando comparadas às partículas correspondentes com maiores dimensões, o que permite aos nanomateriais antimicrobianos atingir maior número de moléculas biológicas, aumentando sua eficiência (LUO; STUTZENBERGER, 2008). Nanomateriais têm sido estudados para inibir crescimento microbiano (CIOFFI et al., 2005), destruir microrganismos (HUANG et al., 2005; KUMAR; MÜNSTEDT, 2005; LIN et al., 2005; QI et al., 2004; STOIMENOV et al., 2002) ou para servir como veículos para antibióticos (GU et al., 2003).

Os filmes nanocompósitos antimicrobianos mais comuns envolvem o uso de nanopartículas de prata (NAg), muito conhecidas por sua

alta eficiência contra ampla gama de microrganismos (LIAU et al., 1997), com alta estabilidade térmica e baixa volatilidade (KUMAR; MÜNSTEDT, 2005). Alguns mecanismos têm sido propostos para explicar as propriedades antimicrobianas das NAg (MORONES et al., 2005):

- Adesão à superfície das células.
- Degradação de lipopolissacarídeos.
- Formação de poros nas membranas, aumentando sua permeabilidade (SONDI; SALOPEK-SONDI, 2004).
- Penetração nas células bacterianas, danificando o material genético (LI et al., 2008).
- Liberação de íons Ag^+ por dissolução das NAg.

Segundo Kumar e Münstedt (2005), a atividade antimicrobiana de nanocompósitos com prata depende da liberação de íons Ag^+ , que se ligam a grupos doadores de elétrons em biomoléculas contendo enxofre (S), oxigênio (O) ou nitrogênio (N).

A redução química é o método mais usado para se preparar NAg na forma de dispersões coloidais. A redução de Ag^+ em meio aquoso produz partículas de prata coloidal, com diâmetros nanométricos (WILEY et al., 2005). Inicialmente, a redução leva à formação de átomos de prata (Ag^0) e à subsequente formação de agregados oligoméricos, que resulta na formação de NAg (KAPOOR et al., 1994).

As NAg têm-se mostrado eficientes como antimicrobianos (AYMONIER et al., 2002; SON et al., 2006; SONDI; SALOPEK-SONDI, 2004; TANKHIWALE; BAJPAI, 2009; YU et al., 2007), com efeito melhor que partículas maiores de Ag (AN et al., 2008; KVÍTEK et al., 2008). A atividade antimicrobiana de nanocompósitos de prata tem sido demonstrada em vários estudos.

Damm et al. (2007) observaram que poliamida adicionada de 2% (p/p) de NAg foi efetiva contra *Escherichia coli*, mesmo após imersa em água por 100 dias. An et al. (2008) registraram que um revestimento contendo NAg reduziu o crescimento microbiano e aumentou a vida útil de aspargos.

Além da atividade antimicrobiana, as NAg têm outros efeitos que favorecem o aumento da estabilidade de alimentos. Elas decompõem etileno, aumentando a vida de prateleira de frutas e hortaliças (LI et al.,

2009). Além disso, Mbhele et al. (2003) observaram que as NAg melhoraram as propriedades mecânicas e térmicas de uma matriz de PVA.

Dióxido de titânio (TiO_2) é também amplamente usado como material antimicrobiano fotocatalítico (FUJISHIMA et al., 2000). A fotocatalise por TiO_2 , que promove peroxidação de fosfolipídios poli-insaturados de membranas celulares microbianas (MANESS et al., 1999), tem sido usada para inativar bactérias patogênicas associadas a alimentos (KIM et al., 2003a, 2005; ROBERTSON et al., 2005). A dopagem com prata aumenta a absorvância do TiO_2 (ANPO et al.; 2001) e melhora sua atividade fotocatalítica (PAGE et al.; 2007; REDDY et al.; 2007). Cheng et al. (2006) elaboraram compósitos de cloreto de polivinila (PVC) com nanopartículas TiO_2/Ag^+ , que apresentaram boas propriedades antibacterianas.

Qi et al. (2004) observaram atividade antibacteriana de nanopartículas de quitosana. Segundo esses autores, um possível mecanismo de atividade envolve interações entre a quitosana (com cargas positivas) e as membranas celulares (cargas negativas), aumentando a permeabilidade das membranas, podendo causar ruptura e vazamento de material intracelular. Outros possíveis mecanismos foram propostos por Rabea et al. (2003): quelação de metais, inibindo atividade de enzimas. E, no caso de fungos:

- Penetração nas células.
- Ligação ao DNA.
- Inibição da síntese de RNA.

Nanotubos de carbono (NTC) têm sido apresentados, também, como portadoras de propriedades antibacterianas. Kang et al. (2007) demonstraram que o contato direto com agregados de NTC pode destruir *E. coli*, possivelmente, por causa da sua penetração pelas membranas celulares, causando danos irreversíveis. Entretanto, há estudos que indicam que algumas formas de NTC são também citotóxicas para células humanas, pelo menos quando em contato com a pele (MONTEIRO-RIVIERE et al., 2005; SHVEDOVA et al., 2003) e com os pulmões (WARHEIT et al., 2004).

Por causa da possibilidade de migração, o risco de ingestão de partículas incorporadas a sistemas de embalagem de alimentos deve

ser considerado. Assim, é de extrema importância que se conheçam os eventuais danos à saúde, decorrentes da ingestão de NTC.

Filmes inativadores de oxigênio

A incorporação de inativadores de O_2 em sistemas de embalagem de alimentos é útil para reduzir as taxas de diversas alterações dependentes de O_2 , favorecendo assim a estabilidade de vários tipos de alimentos. A atividade fotocatalítica do TiO_2 – sob exposição à radiação UV – tem sido particularmente estudada. Xiao-e et al. (2004) desenvolveram filmes nanocompósitos inativadores de O_2 por incorporação de nanopartículas de TiO_2 a vários polímeros. Um dos inconvenientes de tal sistema seria a necessidade de exposição à luz UV.

Sistemas de imobilização de moléculas biológicas

As enzimas são amplamente usadas na indústria de alimentos. Em alguns casos, seu uso é limitado pelas condições de processamento e/ou pela presença de inibidores enzimáticos. No entanto, quando imobilizadas, as enzimas podem apresentar boa estabilidade a pH e temperatura, e resistência a proteases e compostos desnaturantes, além de proporcionar um ambiente adequado para liberação controlada (KANDIMALLA et al., 2006; LOPEZ-RUBIO et al., 2006).

Nas últimas décadas, a imobilização de enzimas tem sido considerada, também, para aplicações em sistemas de embalagem (APPENDINI; HOTCHKISS, 1997; SOARES; HOTCHKISS, 1998). A incorporação de enzimas, como lactase ou colesterol redutase no material de embalagem, pode aumentar o valor do produto e atender as necessidades de consumidores com problemas de saúde associados à deficiência de determinadas enzimas (FERNÁNDEZ et al., 2008).

Enzimas e outras moléculas biológicas podem ser imobilizadas por diferentes métodos:

- Oclusão (aprisionamento).
- Encapsulamento (confinamento em pequenas esferas).
- Adsorção física (interações do tipo iônica, polar e ligação de hidrogênio).

- Ligação covalente cruzada e covalente, empregando-se diferentes compostos químicos nos procedimentos de imobilização (Figura 4).

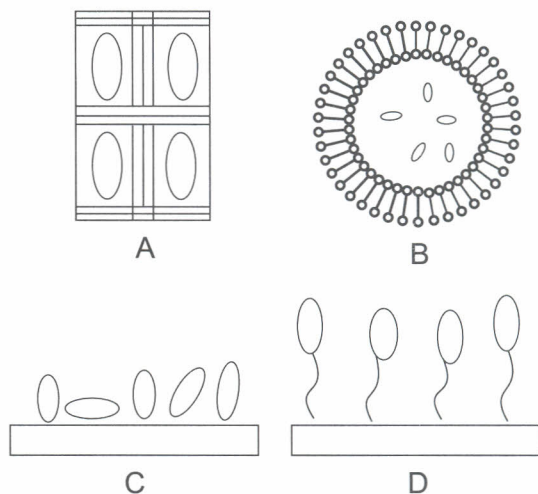


Figura 4. Métodos de imobilização de material biológico: por oclusão (A); por encapsulamento (B); por adsorção física (C); por ligação covalente (D).

Nota: o símbolo (O) representa o material biológico.

Sistemas de imobilização de moléculas biológicas, em escala nanométrica, podem apresentar melhor desempenho quando comparados aos sistemas em maior escala, graças à maior área superficial de contato disponível (FERNÁNDEZ et al., 2008). Suportes inorgânicos, como nanoargilas, apresentam alta capacidade de adsorção de proteínas (GOPINATH; SUGUNAN, 2007; SINEGANI et al., 2005) e seu uso possibilita aplicações que envolvem a adsorção de enzimas a polímeros incorporados de nanoargilas (RHIM; NG, 2007). Nanopartículas de SiO_2 foram modificadas por Qhobosheane et al. (2001), para imobilizar glutamato desidrogenase e lactato desidrogenase, que apresentaram excelente atividade enzimática.

Diferentes técnicas podem ser usadas na produção de filmes ultrafinos ou nanofibras para imobilização enzimática. A seguir, são relatadas três técnicas:

- Técnica de automontagem.
- Técnica de Langmuir Blodgett (ou filmes LB).
- Técnica de *electrospinning*.

Técnica de automontagem – Possibilita a imobilização de proteínas sobre uma superfície, sem o contato direto, reduzindo assim as possibilidades de desnaturação das proteínas adsorvidas (KATZ et al., 1994; PATERNO et al., 2001). Basicamente, o método consiste da imersão de um substrato sólido, quimicamente modificado, numa solução contendo moléculas bifuncionais, como tióis e organossilanos.

Esses compostos podem ser imobilizados por meio da formação de ligação química covalente com o substrato. Como as moléculas desses materiais são bifuncionalizadas, a extremidade que não se liga ao substrato funciona como sítio para uma nova monocamada específica desejada. A repetição sistemática desses processos leva à formação de um filme multicamadas.

Rudra et al. (2006) obtiveram um nanofilme antimicrobiano multicamada, constituído por camadas negativamente carregadas de poli (L-ácido glutâmico) alternadas com camadas positivamente carregadas de lisozima, muito usada como agente antimicrobiano em alimentos. Os nanofilmes foram efetivos para inibir o crescimento de *Micrococcus luteus*.

O controle da taxa de liberação de lisozima foi feito pelo ajuste da quantidade de camadas do filme. Caseli et al. (2007) imobilizaram glicose oxidase (GOx) em filmes automontados com quitosana. A atividade enzimática foi comparável à de uma solução de GOx, confirmando a adequação da técnica, que poderia ser usada em vários sistemas envolvendo catálise por GOx, como biossensores.

Técnica de Langmuir Blodgett (ou filmes LB) – Essa técnica, que tem sido empregada na formação de filmes (BLODGETT; LANGMUIR, 1937; FERREIRA et al., 2003), consiste na imersão de substratos sólidos através da monocamada no estado condensado, de tal forma que cada imersão ou emersão proporcione a deposição de uma camada de cada lado do substrato.

Assim, um controle da espessura do filme é obtido por meio do controle das camadas transferidas. A emersão do substrato provoca a transferência preferencial pela parte polar (cabeça hidrofílica) e a imersão

pela parte apolar (cauda hidrofóbica) (NASCIMENTO, 2007). Imersões e retiradas subsequentes de um mesmo substrato permitem a deposição de multicamadas. Os filmes LB são dotados de elevada organização estrutural, em escala nanométrica, cujas propriedades dependem das condições de sua fabricação (velocidade de compressão e de transferência, pH e temperatura da subfase, força iônica, entre outras), do número de monocamadas e do tipo de material.

Os filmes podem ser obtidos de uma grande variedade de materiais (PATERNO et al., 2001):

- Ácidos graxos.
- Derivados de hidrocarbonetos aromáticos.
- Porfirinas.
- Ftalocianinas.
- Tetracianoquinodimetano-TCNQ.
- Biomoléculas (fosfolipídios, proteínas, pigmentos, lignina, etc.).
- Polímeros convencionais.
- Copolímeros.
- Cristais líquidos poliméricos.
- Polímeros condutores).

A preparação de fosfolipídeos, proteínas e polímeros condutores no meio líquido – e sua transferência para suportes sólidos – tem despertado interesse para o desenvolvimento de nanossensores (RIUL JÚNIOR. et al., 2003).

Técnica de *electrospinning* – Essa técnica é simples e rápida na produção de nanofibras de uma ampla variedade de materiais (PICCIANI et al., 2009). Tem sido usada, também, na fabricação de suportes para imobilizar enzimas. Comparada a outros suportes nanoestruturados, os nanofibrosos apresentam várias vantagens, entre elas, alta porosidade e interconectividade.

Essa técnica consiste no emprego de um campo elétrico, para formar jatos muito finos de uma solução de polímero a partir de um capilar. O jato emitido solidifica via evaporação do solvente ou congelamento, resultando numa estrutura fibrilar que permite o aprisionamento de moléculas bioativas (HUANG et al., 2003; FERNÁNDEZ et al., 2008).

A grande área específica da superfície, os múltiplos sítios para interação, a baixa limitação na transferência de massa – e a fina estrutura porosa das nanofibras produzidas por *electrospinning* – fazem delas excelente suporte enzimático (WU et al., 2005), a exemplo do demonstrado para quimiotripsina (JIA et al., 2002), glicose oxidase (REN et al., 2006) e celulase (WU et al., 2005). As enzimas podem ser imobilizadas nos suportes nanofibrosos, por ligação covalente ou encapsulamento (WANG et al., 2009).

Embalagens com nanossensores

Embalagens com sensores são classificadas como embalagens inteligentes. Um sistema inteligente pode ser definido como um sistema que “percebe” algumas propriedades do alimento acondicionado, e usa algum mecanismo para informar sobre o histórico ou o estado atual de tais propriedades, permitindo ao fabricante, comerciante ou consumidor do produto obter informações sobre a qualidade e/ou segurança do alimento.

Yam et al. (2005) definem embalagem inteligente como um sistema que incorpora funções como detectar, perceber, rastrear, registrar e comunicar. É diferente do conceito de embalagem ativa, uma vez que o sistema inteligente detecta e comunica um estado desfavorável ou alteração indesejável (por exemplo, a presença de uma espécie microbiana patogênica), enquanto o sistema ativo efetua uma ação (liberação de antimicrobianos) para proteger o produto (YAM et al., 2005).

O prazo de validade de um alimento é estimado pela indústria, com base nas condições (temperatura e umidade relativa) de distribuição e estocagem às quais espera-se que o alimento seja exposto. Entretanto, sabe-se que as condições previstas nem sempre são as reais, uma vez que os alimentos são frequentemente expostos a temperaturas abusivas.

Isso é muito preocupante, principalmente para alimentos que obrigatoriamente devem ser distribuídos e estocados sob uma cadeia de frio. Além disso, microporos ou defeitos de selagem de sistemas de embalagem podem fazer com que um produto seja exposto a níveis não esperados de umidade e O_2 , além de contaminação biológica, o

que pode resultar em alterações indesejáveis nas suas características sensoriais e riscos à saúde humana.

Nanopartículas podem ser incorporadas a materiais de embalagem, como partículas reativas. Os chamados nanossensores são capazes de responder a alterações ambientais (alterações de temperatura ou umidade em ambientes de estocagem; níveis de exposição a O_2), à presença de produtos de degradação ou à contaminação microbiana e química (BOUWMEESTER et al., 2009).

Quando integrados a uma embalagem, os nanossensores podem detectar a presença de determinados compostos químicos, patógenos ou toxinas, sendo assim úteis para definir o estado (em tempo real) de segurança e qualidade de um alimento, sem a necessidade de se estabelecerem datas de validade imprecisas (LIAO et al., 2005).

Os nanossensores têm várias vantagens sobre os métodos convencionais de detecção como cromatografia líquida de alto desempenho, que são caros e demorados, acarretando (NACHAY, 2007):

- Maior rapidez de detecção.
- Maior simplicidade e custo/efetividade.
- Menor requerimento de energia.
- Fácil reciclagem.

Um exemplo de aplicação de nanossensores é a detecção de O_2 , para garantir a ausência de O_2 em sistemas de embalagem a vácuo ou sob atmosfera de nitrogênio. Lee et al. (2005) desenvolveram um indicador colorimétrico de O_2 ativado por luz UV, que usa nanopartículas de TiO_2 para fotossensibilizar a redução de azul de metileno pela trietanolamina num meio polimérico. Uma vez exposto à radiação UV, o sensor sofre descoloração, e permanece incolor até que seja exposto a O_2 , quando então a coloração azul é recuperada.

A taxa de recuperação de cor é proporcional ao nível de exposição ao O_2 . Mills e Hazafy (2009) usaram um sistema semelhante, em que SnO_2 nanocristalino foi usado como fotossensibilizante num indicador colorimétrico que consiste de um doador de elétrons (glicerol), um indicador de oxirredução (azul de metileno) e uma matriz polimérica (hidroxietyl celulose).

A exposição à luz UVB promoveu fotorredução (descoloração) do indicador pelas nanopartículas de SnO_2 . A cor do filme variou segundo o grau de exposição ao O_2 , passando de incolor, quando não exposto, ao azul, quando exposto.

Outro exemplo é a detecção de gases produzidos por deterioração de alimentos. Com base em estudos aplicados sobre propriedades de superfícies, têm sido desenvolvidos vários tipos de sensores de gases capazes de traduzir interações químicas entre partículas num sinal.

Nos Estados Unidos, a Kraft Foods, em parceria com pesquisadores da Rutgers University, de New Jersey, vem desenvolvendo uma língua eletrônica a ser incorporada a embalagens de alimentos, que consiste num arranjo de nanossensores extremamente sensíveis a gases liberados por microrganismos deterioradores, produzindo alteração de cor, que indica a ocorrência de deterioração (JOSEPH; MORRISON, 2006).

Arshak et al. (2007) desenvolveram sensores contendo fuligem (negro de fumo ou negro de carbono) numa matriz de polianilina, que se mostraram úteis para detectar e identificar diferentes espécies de patógenos por meio de uma resposta-padrão para cada microrganismo.

Polímeros condutores (ou polímeros conjugados eletroativos) têm sido bastante estudados no desenvolvimento de nanossensores em decorrência de suas propriedades elétricas, eletrônicas, magnéticas e óticas, relacionadas a cadeias de elétrons π conjugados (AHUJA et al., 2007; RETAMA, 2005; WIZIACK et al., 2007).

Um tipo de nanossensor – que tem ganhado destaque nos últimos anos – são os biossensores, dispositivos constituídos de moléculas biológicas na superfície sensora. Várias vantagens são proporcionadas por eles:

- Elevada sensibilidade e seletividade.
- Simples preparo da amostra (praticidade).
- Rapidez nas análises.
- Gasto mínimo de reagentes.

Essas vantagens agilizam os resultados e reduzem os custos financeiros.

Os biossensores são considerados nanossensores, quando dotados de moléculas biológicas com diâmetros menores que 100 nm, a exemplo de anticorpos (diâmetro de cerca de 10 nm) e DNA (diâmetro de cerca de 2 nm) e/ou quando se empregam técnicas de nanodeposição, como as citadas anteriormente.

Biossensores de diferentes tipos e finalidades estão em desenvolvimento. Enfatizando a área de alimentos, biossensores podem ser aplicados para detectar contaminação biológica, contaminação química (SEZGINTURK et al., 2005), monitoramento de amadurecimento e qualidade de frutas. Jawaheer et al. (2003) desenvolveram biossensores enzimáticos, para monitorar o estado fisiológico e a qualidade de frutos.

Os biossensores foram baseados em oxidases e sensíveis à detecção de β -D-glicose, D-glicose total, sacarose e ácido ascórbico. Considerando o processo de maturação de frutos que incluem mudanças em acidez, adstringência e sólidos solúveis totais – diretamente relacionados com quantidade de ácido orgânico, açúcares e voláteis presentes nos tecidos (RHODES, 1970). Esses componentes podem ser usados como indicadores de maturação, estágio de amadurecimento e/ou qualidade de frutos.

Entre a diversidade de moléculas biológicas, enzimas, anticorpos e DNA têm sido os mais frequentemente imobilizados em suportes para compor sistemas de embalagem inteligente e biossensores. Nanopartículas de ouro e de látex podem ser conjugadas a biomoléculas, para elaboração de diferentes dispositivos de detecção de espécies de interesse.

Nanopartículas de ouro podem ser conjugadas a anticorpo e peroxidase e, em presença do antígeno, a peroxidase catalisa a oxidação do substrato em sinal óptico proporcional à quantidade do antígeno. Em trabalho de Jia et al. (2009), a aplicação desse método resultou na detecção de 5 pcg L⁻¹ de proteína (antígeno) em menos de 2 horas. Sensores do tipo sentinela, baseados em ensaio de imunoesferas de fase sólida e princípio de anticorpo-sanduíche, estão em desenvolvimento para detectar microrganismos como *Salmonella* sp., *E. coli* 0157:H7, *Listeria monocytogenes*.

Esses microrganismos se ligam às imunoesferas (anticorpos específicos conjugados a microesferas de látex escuro) e migram em direção a um anticorpo secundário, para então serem capturados. Esse

anticorpo está imobilizado à membrana da embalagem, formando parte do código de barras. Na presença de bactéria, é formada uma barra escura na membrana, como resultado do aglutinado complexo imunoesfera/antígeno na região do anticorpo secundário imobilizado.

As membranas são desenhadas de forma a permitir a entrada de bactéria patogênica e prevenir a entrada de substâncias interferentes, além de manter o complexo sensor dentro do sistema. O sistema de sentinela também não é caro e permite um contínuo monitoramento do produto, uma vantagem quando comparado a outros métodos tradicionais.

Outro tipo de sistema sentinela, desenvolvido pela Sira Technologies, em parceria com pesquisadores da Universidade de Rhode Island, nos Estados Unidos, é baseado em código de barra sensível a variações de temperatura para embalagem. O sistema consiste num polímero adicionado à tinta do código de barras, para ser usado como indicador de descongelamento. Assim, quando o produto é descongelado, uma barra colorida surge no código de barras, despertando a atenção do consumidor e impossibilitando o reconhecimento do código, pelo leitor.

Basicamente, os sensores de tempo/temperatura comerciais são classificados, em três tipos (SHING, 2000):

Sensor de temperatura crítica – É útil, para indicar se determinada temperatura foi alcançada, sem levar em consideração a questão da integração tempo/temperatura.

Sensor de histórico de temperaturas parcial – Providenciam uma resposta só quando a temperatura excede ou fica abaixo de um valor pré-determinado.

Sensor de histórico de temperatura total – Providenciam uma resposta contínua, baseada nas mudanças de temperatura.

Os sensores de tempo/temperatura têm sido importantes no monitoramento de alimentos durante o armazenamento e a distribuição. No entanto, o grande desafio desses sensores é o desenvolvimento de um dispositivo de temperatura/código de barras que permita obter outras informações e histórico da temperatura, simultaneamente.

Os dispositivos inteligentes, como os sensores, são apenas um componente do sistema de embalagem, produzidos, a priori, isoladamente e que, posteriormente, devem ser integrados lenta e eficiente-

mente ao sistema, como um todo. Essa integração proporcionaria a combinação de diferentes funções num único dispositivo, por exemplo, o dispositivo de temperatura/código de barras citado anteriormente, ou embalagem inteligente e embalagem ativa, e traria inúmeras vantagens.

Um sistema de embalagem, consistindo de um biossensor para detecção de contaminação microbiana ou mudança química do produto, poderia acionar a liberação de agentes antimicrobianos ou antioxidantes, com a finalidade de prolongar a vida de prateleira do produto.

Considerações finais

A incorporação de nanopartículas em polímeros como nanoaditivos tem sido investigada, buscando-se a melhoria de propriedades de degradação e estabilização de polímeros. Entretanto, o sucesso desses nanocompósitos dependerá da natureza química e das interações com os polímeros escolhidos. Nanocompósitos – aplicados a embalagens de alimentos – têm sido desenvolvidos para disponibilizar novos filmes comestíveis e biodegradáveis, a fim de favorecer a redução do volume de lixo gerado a partir do descarte de embalagens sintéticas.

As nanopartículas podem ainda incorporar propriedades ativas ou inteligentes aos materiais de embalagem. Assim, os nanocompósitos podem não apenas melhorar as propriedades de proteção (passiva) da embalagem a fatores ambientais, mas também incorporar propriedades que a tornem capaz de melhorar a estabilidade do alimento, ou indicar a ocorrência de eventuais alterações indesejáveis.

Entretanto, há muitas incertezas relacionadas a aspectos de segurança, envolvendo o uso de nanomateriais, já que suas dimensões podem permitir que elas penetrem em células e, eventualmente, permaneçam no organismo. Na sua forma bruta, as propriedades e a segurança dos materiais são bem conhecidas, mas as nanopartículas frequentemente exibem propriedades diferentes daquelas apresentadas pelos correspondentes materiais na macroescala.

Assim, a degradação e a durabilidade de sistemas polímero/nanopartícula devem ser avaliadas, considerando a combinação de cada nanopartícula com diferentes polímeros sob condições ambientais ad-

versas para se conhecer melhor o comportamento desses nanomateriais. Em atinência aos efeitos toxicológicos das nanopartículas em embalagem – uma vez que há escassez de dados científicos sobre o potencial de migração de nanopartículas do material de embalagem para os alimentos – é razoável considerar, a priori, que a migração possa ocorrer. Assim, é de extrema importância o levantamento de dados científicos sobre os eventuais efeitos da exposição a diferentes tipos de nanopartículas sobre a saúde humana, em longo prazo.

Referências

- ADAME, D.; BEALL, G. W. Direct measurement of the constrained polymer region in polyamide/clay nanocomposites and the implications for gas diffusion. **Applied Clay Science**, Amsterdam, NL, v. 42, p. 545-552, 2009.
- AHUJA, T.; MIR, I. A.; KUMAR, D.; RAJESH. Biomolecular immobilization on conducting polymers for biosensing applications. **Biomaterials**, Surrey, v. 28, p. 791-805, 2007.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology, thermal and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 68, p. 557-565, 2008.
- ALEXANDRE, B.; LANGEVIN, D.; MÉDÉRIC, P.; AUBRY, T.; COUDERC, H.; NGUYEN, Q. T.; SAITER, A.; MARAIS, S. Water barrier properties of polyamide 12/montmorillonite nanocomposite membranes: structure and volume fraction effects. **Journal of Membrane Science**, New York, v. 328, n. 1-2, p. 186-204, 2009.
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, Lausanne, v. 28, p. 1-63, 2000.
- AN, J.; ZHANG, M.; WANG, S.; TANG, J. Physical, chemical and microbiological changes in stored green asparagus spears as affected by coating of silver nanoparticles-PVP. **LWT - Food Science and Technology**, Zurich, v. 41, n. 6, p. 1100-1107, 2008.
- ANGLÈS, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. **Macromolecules**, Easton, v. 33, p. 8344-8353, 2000.
- ANPO, M.; KISHIGUCHI, S.; ICHIHASHI, Y.; TAKEUCHI, M.; YAMASHITA, H.; IKEUE, K.; MORIN, B.; DAVIDSON, A.; CHE, M. The design and development of

second-generation titanium oxide photocatalysts able to operate under visible light irradiation by applying a metal ion-implantation method. **Research on Chemical Intermediates**, Amsterdam, NL, v. 27, n. 4-5, p. 459-467, 2001.

APPENDINI, P.; HOTCHKISS, J. H. Immobilisation of lysozyme on food contact polymers as potential antimicrobial films. **Packaging Technology and Science**, Chichester, v. 10, p. 271-279, 1997.

ARSHAK, K.; ADLEY, C.; MOORE, E.; CUNNIFFE, C.; CAMPION, M.; HARRIS, J. Characterisation of polymer nanocomposite sensors for quantification of bacterial cultures. **Sensors and Actuators B**, Lausanne, v. 126, p. 226-231, 2007.

AYMONIER, C.; SCHLOTTERBECK, U.; ANTONIETTI, L.; ZACHARIAS, P.; THOMANN, R.; TILLER, J.C.; MECKING, S. Hybrids of silver nanoparticles with amphiphilic hyperbranched macromolecules exhibiting antimicrobial properties. **Chemical Communications**, London, GB, v. 2002, n. 24, p. 3018-3019, 2002.

AZIZI SAMIR, M. A. S.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, Washington, DC, v. 6, p. 612-626, 2005.

AZIZI SAMIR, M. A. S.; ALLOIN, F.; SANCHEZ, J. Y.; DUFRESNE A. Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene). **Polymer**, Amsterdam, NL, v. 45, p. 4149-4157, 2004.

BEALL, G. W. New conceptual model for interpreting nanocomposite behavior. In: PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W. (Ed.). **Polymer-clay nanocomposites**. New York: Wiley, 2000. p. 267-279.

BHARADWAJ, R. K.; MEHRABI, A. R.; HAMILTON, C.; TRUJILLO, C.; MURGA, M.; FAN, R.; CHAVIRA, A.; THOMPSON, A. K. Structure-property relationships in cross-linked polyester-clay nanocomposites. **Polymer**, Amsterdam, NL, v. 43, n. 13, p. 3699-3705, 2002.

BHATNAGAR, A.; SAIN, M. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Westport, v. 24, n. 12, p. 1259-1268, 2005.

BLODGETT, K. B.; LANGMUIR, I. Built-up films of barium stearate and their optical properties, **Physical Review**. New York, v. 51, n. 11, p. 964-982. 1937.

BOUWMEESTER, H.; DEKKERS, S.; NOORDAM, M. Y.; HAGENS, W. I.; BULDER, A. S.; DE HEER, C.; TEN VOORDE, S. E. C. G.; WIJNHOFEN, S. W. P.; MARVIN, H. J. P.; SIPS, A. J. A. M. Review of health safety aspects of nanotechnologies in food production. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Duluth, v. 53, p. 52-62, 2009.

BROWN, E. E.; LABORIE, M. P. G. Bioengineering bacterial cellulose/poly(ethylene oxide) nanocomposites. **Biomacromolecules**, Washington, DC, v. 8, n. 10, p. 3074-3081, 2007.

CASELI, L.; SANTOS JÚNIOR, D. S.; FOSCHINI, M.; GONÇALVES, D.; OLIVEIRA JÚNIOR., O. N. Control of catalytic activity of glucose oxidase in layer-by-layer films of chitosan and glucose oxidase. **Materials Science and Engineering C**, Lausanne, v. 27, p. 1108-1110, 2007.

CHENG, Q.; LI, C.; PAVLINEK, V.; SAHA, P.; WANG, H. Surface-modified antibacterial TiO₂/Ag⁺ nanoparticles: preparation and properties. **Applied Surface Science**, Amsterdam, NL, v. 252, p. 4154-4160, 2006.

CIOFFI, N.; TORSI, L.; DITARANTO, N.; TANTILLO, G.; GHIBELLI, L.; SABBATINI, L.; BLEVE-ZACHEO, T.; D'ALESSIO, M.; ZAMBONIN, P. G.; TRAVERSA, E. Copper nanoparticle/polymer composites with antifungal and bacteriostatic properties. **Chemistry of Materials**, Washington, DC, v. 17, p. 5255-5262, 2005.

COLLISTER, J. Commercialisation of polymer nanocomposites. In: KRISHNAMOORTI, R.; VAIA, R. A. (Ed.). **Polymer nanocomposites**: synthesis, characterisation and modelling. Washington, DC: American Chemical Society, 2002. p. 7-14.

CYRAS, V. P.; MANFREDI, L. B.; TON-THAT, M. T.; VÁZQUEZ, A. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 73, p. 55-63, 2008.

DALMAS, F.; CAVAILLÉ, J. Y.; GAUTHIER, C.; CHAZEAU, L.; DENDIEVEL, R. Viscoelastic behavior and electrical properties of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites. Influence of processing conditions. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 67, p. 829-839, 2007.

DAMM, C.; MÜNSTEDT, H.; RÖSCH, A. Long-term antimicrobial polyamide 6/ silver-nanocomposites. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 42, n. 15, p. 6067-6073, 2007.

DAMMSTRÖM, S.; SALMÉN, L.; GATENHOLM, P. The effect of moisture on the dynamical mechanical properties of bacterial cellulose/glucuronoxylan nanocomposites. **Polymer**, Amsterdam, NL, v. 46, n. 23, p. 10364-10371, 2005.

DE MOURA, M. R.; AOUADA, F. A.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Improved barrier and mechanical properties of novel hydroxypropyl methylcellulose edible films with chitosan/tripolyphosphate nanoparticles. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 92, p. 448-453, 2009.

DUFRESNE, A.; DUPEYRE, D.; VIGNON, M. R. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 76, n. 14, p. 2080-2092, 2000.

DUFRESNE, A.; VIGNON, M. R. Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils. **Macromolecules**, Easton, v. 31, p. 2693-2696, 1998.

DUJARDIN, E.; BLASEBY, M.; MANN, S. Synthesis of mesoporous silica by sol-gel mineralisation of cellulose nanorod nematic suspensions. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 13, n. 4, p. 696-699, 2003.

FERNÁNDEZ, A.; CAVA, D.; OCIO, M. J.; LAGARON, J. M. Perspectives for biocatalysts in food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 19, n. 4, p. 198-206, 2008.

FERREIRA, M.; RIUL JÚNIOR, A.; WOHNATH, K.; FONSECA, F. J.; OLIVEIRA JÚNIOR, O. N.; MATTOSO, L. H. C. High-performance taste sensor made from Langmuir-Blodgett films of conducting polymers and a ruthenium complex. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 75, n. 4, p. 953-955, 2003.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: photochemistry reviews**, Amsterdam, NL, v. 1, n. 1, p. 1-21, 2000.

GARDNER, D. J.; OPORTO, G. S.; MILLS, R.; AZIZI SAMIR, M. A. S. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. **Journal of Adhesion Science and Technology**, Utrecht, v. 22, p. 545-567, 2008.

GOPINATH, S.; SUGUNAN, S. Enzymes immobilized on montmorillonite K 10: effect of adsorption and grafting on the surface properties and the enzyme activity. **Applied Clay Science**, Amsterdam, NL, v. 35, n. 1-2, p. 67-75, 2007.

GU, H. W.; HO, P. L.; TONG, E.; WANG, L.; XU, B. Presenting vancomycin on nanoparticles to enhance antimicrobial activities. **Nano Letters**, Washington, DC, v. 3, p. 1261-1263, 2003.

HELBERT, W.; CAVAILLÉ, C. Y.; DUFRESNE, A. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part I: processing and mechanical behaviour. **Polymer Composites**, Brookfield, v. 17, n. 4, p. 604-611, 1996.

HUANG, L.; LI, D. Q.; LIN, Y. J.; WEI, M.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Controllable preparation of nano-MgO and investigation of its bactericidal properties. **Journal of Inorganic Biochemistry**, New York, v. 99, p. 986-993, 2005.

HUANG, Z. M.; ZHANG, Y.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites.

Composites Sciences and Technology, Roskilde, v. 63, n. 15, p. 2223-2253, 2003.

HULLEMAN, S. H. D.; HELBERT, W.; CHANZY, H. Single crystals of V amylose complexed with glycerol. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 18, p. 115-122, 1996.

IWATAKE, A.; NOGI, M.; YANO, H. Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 68, p. 2103-2106, 2008.

JAWAHEER, S.; WHITE, S. F.; RUGHOPUTH, S. D. D. V.; CULLEN, D. C. Development of a common biosensor format for an enzyme based biosensor array to monitor fruit quality. **Biosensors and Bioelectronics**, Essex, v. 18, p. 1429-1437, 2003.

JIA, C-P.; ZHONG, X-Q.; HUA, B.; LIU, M-Y.; JING, F-X.; LOU, X-H.; YAO, S-H.; XIANG, J-Q.; JIN, Q-H., ZHAO, J-L. Nano-ELISA for highly sensitive protein detection. **Biosensors and Bioelectronics**, London, GB, v. 24, n. 9, p.2836-2841, 2009.

JIA, H. F.; ZHU, G. Y.; VUGRINOVICH, B.; KATAPHINAN, W.; RENEKER, D. H.; WANG, P. Enzyme-carrying polymeric nanofibers prepared via electrospinning for use as unique biocatalysts. **Biotechnology Progress**, New York, v. 18, n. 5, p. 1027-1032, 2002.

JIA, X.; LI, Y.; CHENG, Q.; ZHANG, S.; ZHANG, B. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)/silica nanocomposites derived from copolymerization of vinyl silica nanoparticles and vinyl acetate. **European Polymer Journal**, New York, v. 43, p. 1123-1131, 2007.

JORDAN, J.; JACOB, K. I.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M. A.; JASIUK, I. Experimental trends in polymer nanocomposites: a review. **Materials Science & Engineering A**, Lausanne, v. 393, n. 1-2, p. 1-11, 2005.

JOSEPH, T.; MORRISON, M. **Nanotechnology in agriculture and food**. Institute of Nanotechnology, 2006. Disponível em: http://www.nanoforum.org/nf06~modul~showmore~folder~99999~scid~377~.html?action=longview_publication . Acesso em: 18 out. 2008.

KANDIMALLA, V. B.; TRIPATHI, V. S.; JU, H. Immobilization of biomolecules in sol-gels: biological and analytical applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, Boca Raton, v. 36, n. 2, p. 73-106, 2006.

KANG, S.; PINAULT, M.; PFEFFERLE, L.D.; ELIMELECH, M. Single-walled carbon nanotubes exhibit strong antimicrobial activity. **Langmuir**, Washington, DC, v. 23, p. 8670-8673, 2007.

KAPOOR, S.; LAWLESS, D.; KENNEPOHL, P.; MEISEL, D.; SERPONE, N. Reduction and aggregation of silver ions in aqueous gelatin solutions. **Langmuir**, Washington, DC, v. 10, n. 9, p. 3018-3022, 1994.

KATZ, E.; SCHLERETH, D. D. Electrochemical study of pyrroloquinoline covalently immobilized as a monolayer onto a cystamine-modified gold electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry A**: Lousanne, v. 367, p. 59-70, 1994.

KHADEMHOSEINI, A.; LANGER, R. Nanobiotechnology: drug delivery and tissue engineering. **Chemical Engineering Progress**, New York, v. 102, n. 2, p. 38-42, 2006.

KIM, B.; KIM, D.; CHO, D.; CHO, S. Bactericidal effect of TiO₂ photocatalyst on selected food-borne pathogenic bacteria. **Chemosphere**, Oxford, v. 52, n. 1, p. 277-281, 2003a.

KIM, K. Y.; LIM, H. J.; PARK, S. M.; LEE, S. J. Synthesis and characterization of high impact polystyrene/organically modified layered silicate nanocomposites. **Polymer**, Amsterdam, NL, v. 27, p. 377-384, 2003b.

KIM, T. Y.; LEE, Y. H.; PARK, K. H.; KIM, S. J.; CHO, S. Y. A study of photocatalysis of TiO₂ coated onto chitosan beads and activated carbon. **Research on Chemical Intermediates**, Amsterdam, NL, v. 31, n. 4-6, p. 343-358, 2005.

KIM, Y.; JUNG, R.; KIM, H. S.; JIN, H. J. Transparent nanocomposites prepared by incorporating microbial nanofibrils into poly(L-lactic acid). **Current Applied Physics**, Amsterdam, NL, v. 9, n. 1, p. S69-S71, 2009.

KRISTO, E.; BILIADERIS, C. G. Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 68, p. 146-158, 2007.

KUMAR, R.; MÜNSTEDT, H. Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites. **Biomaterials**, Surrey, v. 26, p. 2081-2088, 2005.

KVÍTEK, L.; PANÁČEK, A.; SOUKUPOVÁ, J.; KOLÁŘ, M.; VEČEŘOVÁ, R.; PRUCEK, R.; HOLECOVÁ, M.; ZBOŘIL, R. Effect of surfactants and polymers on stability and antibacterial activity of silver nanoparticles (NPs). **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, DC, v. 112, n. 15, p. 5825-5834, 2008.

LAGARON, J. M.; CATALÁ, R.; GAVARA, R. Structural characteristics defining high barrier polymeric materials. **Materials Science and Technology**, London, GB, v. 20, p. 1-7, 2004.

LEE, S. K.; SHERIDAN, M.; MILLS, A. Novel UV-activated colorimetric oxygen indicator. **Chemistry of Materials**, Washington, DC, v. 17, n. 10, p. 2744-2751, 2005.

- LI, H.; LI, F.; WANG, L.; SHENG, J.; XIN, Z.; ZHAO, L.; XIAO, H.; ZHENG, Y.; HU, Q. Effect of nano-packing on preservation quality of Chinese jujube (*Ziziphus jujuba* Mill. var. *inermis* (Bunge) Rehd). **Food Chemistry**, London, GB, v. 114, n. 2, p. 547-552, 2009.
- LI, Q.; MAHENDRA, S.; LYON, D. Y.; BRUNET, L.; LIGA, M. V.; LI, D.; ALVAREZ, P. J. J. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications. **Water Research**, Halliowford, v. 42, p. 18, p. 4591-4602, 2008.
- LIAO, F.; CHEN, C.; SUBRAMANIAN, V. Organic TFTs as gas sensors for electronic nose applications. **Sensors and Actuators B: chemical**, Lausanne, v. 107, n. 2, p. 849-855, 2005.
- LIAU, S. Y.; READ, D. C.; PUGH, W. J.; FURR, J. R.; RUSSELL, A. D. Interaction of silver nitrate with readily identifiable groups: relationship to the antibacterial action of silver ions. **Letters in Applied Microbiology**, Oxford, v. 25, p. 279-283, 1997.
- LIMA, M. M. D.; BORSALI, R. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. **Macromolecular Rapid Communications**, Weinheim, v. 25, n. 7, p. 771-787, 2004.
- LIN, Y. J.; LI, D. Q.; WANG, G.; HUANG, L.; DUAN, X. Preparation and bactericidal property of MgO nanoparticles on α - Al_2O_3 . **Journal of Materials Science: materials in medicine**, London, GB, v. 16, p. 53-56, 2005.
- LÓPEZ MANCHADO, M. A.; VALENTINI, L.; BIAGOTTI, J.; KENNY, J. M. Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes-polypropylene composites prepared by melt processing. **Carbon**, Elmsford, v. 43, p. 1499-1505, 2005.
- LOPEZ-RUBIO, A.; GAVARA, R.; LAGARON, J. M. Bioactive packaging: turning foods into healthier foods through biomaterials. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 17, p. 567-575, 2006.
- LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Biocomposites of plasticizers starch reinforced with cellulose crystallites from cottonseed linter. **Macromolecular Bioscience**, Weinheim, v. 5, p. 1101-1107, 2005.
- LU, Y.; WENG, L.; ZHANG, L. Morphology and properties of soy protein isolate thermoplastics reinforced with chitin whiskers. **Biomacromolecules**, Washington, DC, v. 5, p. 1046-1051, 2004.
- LUDUEÑA, L. N.; ALVAREZ, V. A.; VASQUEZ, A. Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, Lausanne, v. 460-461, p. 121-129, 2007.

LUO, P. G.; STUTZENBERGER, F. J. Nanotechnology in the detection and control of microorganisms. In: LASKIN, A. I.; SARIASLANI, S.; GADD, G. M. (Eds.) **Advances in applied microbiology**. London, GB: Elsevier, 2008.

MANESS, P. C.; SMOLINSKI, S.; BLAKE, D. M.; HUANG, Z.; WOLFRUM, E. J.; JACOBY, W. A. Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: toward an understanding of its killing mechanism. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, DC, v. 65, n. 9, p. 4094-4098, 1999.

MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. **Biomacromolecules**, Washington, DC, v. 3, n. 3, p. 609-617, 2002.

MATTOSO, L. H. C.; MEDEIROS, E. S.; BAKER, A. D.; AVLONI, J.; WOOD, D. F.; ORTS, W. J. Electrically conductive nanocomposites made from cellulose nanofibrils and polyaniline. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Valencia, v. 9, p. 2917-2922, 2009.

MBHELE, Z. H.; SALEMANE, M. G.; SITTERT, C. G. C. E. van; NEDELJKOVIĆ, J. M.; DJOKOVIĆ, V.; LUYT, A. S. Fabrication and characterization of silver-polyvinyl alcohol nanocomposites. **Chemistry of Materials**, Washington, DC, v. 15, n. 26, p. 5019-5024, 2003.

MILLS, A.; HAZAFY, D. Nanocrystalline SnO₂-based, UVB-activated, colourimetric oxygen indicator. **Sensor and Actuators B: chemical**, Boca Raton, v. 136, n. 2, p. 344-349, 2009.

MIRZADEH, A.; KOKABI, M. The effect of composition and draw-down ratio on morphology and oxygen permeability of polypropylene nanocomposite blown films. **European Polymer Journal**, New York, v. 43, n. 9, p. 3757-3765, 2007.

MONTEIRO-RIVIERE, N. A.; NEMANICH, R. J.; INMAN, A. O.; WANG, Y. Y.; RIVIERE, J. E. Multi-walled carbon nanotube interactions with human epidermal keratinocytes. **Toxicology Letters**, Amsterdam, NL, v. 155, n. 13, p. 377-384, 2005.

MORONES, J. R.; ELECHIGUERRA, J. L.; CAMACHO, A.; HOLT, K.; KOURI, J. B.; RAMIREZ, J. T.; YACAMAN, M. J. The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, Bristol, v. 16, p. 2346-2353, 2005.

NACHAY, K. Analyzing nanotechnology. **Food Technology**, Chicago, v. 61, n. 1, p. 34-36, 2007.

NASCIMENTO C. V. **Influência da temperatura e de aditivos na matriz fosfolipídica usada para incorporação de fosfatase alcalina pela técnica de Langmuir Blodgett**. 2007. 61 f. Dissertação (Mestrado em Filosofia, Ciências e Letras)-Ribeirão Preto, São Paulo.

NIELSEN, L. E. Models for the permeability of filled polymer systems. **Journal of Macromolecular Science, Part A: pure and applied chemistry**, New York, v. 1, n. 5, p. 929-942, 1967.

OBSERVATORYNANO. **Full market report on nanotechnology in agrifood sector**. Disponível em: <http://www.observatorynano.eu/project/document/2545/>. Acesso em: 19 dez. 2009.

OKSMAN, K.; MATHEW, A. P.; BONDESON, D.; KVIEN, I. Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 66, p. 2776-2784, 2006.

OSMAN, M. A.; PLOETZE, M.; SUTER, U. W. Surface treatment of clay minerals - thermal stability, basal-plane spacing and surface coverage. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 13, p. 2359-2366, 2003.

OSMAN, M. A.; RUPP, J. E. P.; SUTER, U. W. Effect of non-ionic surfactants on the exfoliation and properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 8202-8209, 2005.

PAGE, K.; PALGRAVE, R.G.; PARKIN, I. P.; WILSON, M.; SAVIN, S.L.P.; CHADWICK, A.V. Titania and silver-titania composite films on glass-potent antimicrobial coatings. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v.17, n.1, p.95-104, 2007.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, p. 213-226, 2008.

PARALIKAR, S. A.; SIMONSEN, J.; LOMBARDI, J. Poly(vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, NL, v. 320, n. 1-2, p. 248-258, 2008.

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

PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA JÚNIOR, O. N. Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, p. 228-235, 2001.

PAUL, M. A.; ALEXANDRE, M.; DEGÉE, P.; HENRIST, C.; RULMONT, A.; DUBOIS, P. New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study. **Polymer**, Amsterdam, NL, v. 44, n. 2, p. 443-450, 2003.

- PETERSSON, L.; KVIEN, I.; OKSMAN, K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 67, p. 2535-2544, 2007.
- PETERSSON, L.; OKSMAN, K. Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 66, p. 2187-2196, 2006a.
- PETERSSON, L.; OKSMAN, K. Preparation and properties of biopolymer based nanocomposite films using microcrystalline cellulose. In: OKSMAN, K.; SAIN, M. (Ed.). **Cellulose nanocomposites, processing, characterization and properties**. Oxford: Oxford University Press, 2006b. p.132-150. (ACS Symposium Series 938).
- PICARD, E.; GAUTHIER, H.; GÉRARD, J. F.; ESPUCHE, E. Influence of the intercalated cations on the surface energy of montmorillonites: consequences for the morphology and gas barrier properties of polyethylene/montmorillonites nanocomposites. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 307, p. 364-376, 2007.
- PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; PAN, Z.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C.; SOARES, B. G. Development of conducting polyaniline/poly(lactic acid) nanofibers by electrospinning. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 112, p. 744-753, 2009.
- PODSIADLO, P.; CHOI, S. Y.; SHIM, B.; LEE, J.; CUDDIHY, M.; KOTOV, N. A. Molecularly engineered nanocomposites: layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals. **Biomacromolecules**, Washington, DC, v. 6, p. 2914-2918, 2005.
- QHOBOSHEANE, M.; SANTRA, S.; ZHANG, P.; TAN, W. H. Biochemically functionalized silica nanoparticles. **Analyst**, London, GB, v. 126, n. 8, p. 1274-1278, 2001.
- QI, L. F.; XU, Z. R.; JIANG, X.; HU, C.; ZOU, X. Preparation and antibacterial activity of chitosan nanoparticles. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, NL, v. 339, p. 2693-2700, 2004.
- QIAO, R.; BRINSON, L. C. Simulation of interphase percolation and gradients in polymer nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 69, n. 3-4, p. 491-499, 2009.
- RABEA, E. I.; BADAWY, M. E.; STEVENS, C. V.; SMAGGHE, G.; STEURBAUT, W. Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action. **Biomacromolecules**, Washington, DC, v. 4, n. 6, p. 1457-1465, 2003.
- RAMOS, L.P. The chemistry involved in the stream treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 6, p. 863-871, 2003.

RAY, S.; EASTEAL, A.; QUEK, S. Y.; CHEN, X. D. The potential use of polymer-clay nanocomposites in food packaging. **International Journal of Food Engineering**, Berkeley, v. 2, n. 4, 2006.

REDDY, M. P.; VENUGOPAL, A.; SUBRAHMANYAM, M. Hydroxyapatite-supported Ag-TiO₂ as Escherichia coli disinfection photocatalyst. **Water Research**, Halliolford, v. 41, p. 379-386, 2007.

REN, G. L.; XU, X. H.; LIU, Q.; CHENG, J.; YUAN, X. Y.; WU, L. L.; WAN, Y. Electrospun poly(vinyl alcohol)/glucose oxidase biocomposite membranes for biosensor applications. **Reactive & Functional Polymers**, Amsterdam, NL, v. 66, n. 12, p. 1559-1564, 2006.

RETAMA, R. J. Synthesis and characterization of semiconducting polypyrrole/polyacrylamide microparticles with GOx for biosensor applications. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, Haworth, v. 270-271, p. 239-244, 2005.

RHIM, J. W.; NG, P. K. W. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 47, n. 4, p. 411-433, 2007.

RHODES, M. J. C. The climacteric and ripening of fruits. In: HULME, A.C. (Ed.) **The biochemistry of fruits and their products**. London, GB: Academic Press; New York Academic Press, 1970.

RIUL JÚNIOR, A.; MALMEGRIN, R. R.; FONSECA, F. J.; MATTOSO, L. H. C. An artificial taste sensor based on conducting polymers. **Biosensors & Bioelectronics**, Essex, v. 18, p. 1365-1369, 2003.

ROBERTSON, J. M. C.; ROBERTSON, P. K. J.; LAWTON, L. A. A comparison of the effectiveness of TiO₂ photocatalysis and UVA photolysis for the destruction of three pathogenic micro-organisms. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry**, Lausanne, v. 175, n. 1, p. 51-56, 2005.

ROCO, M. C. Nanotechnology: convergence with modern biology and medicine. **Current Opinion in Biotechnology**, London, GB, v. 14, n. 3, p. 337-346, 2003.

RUDRA, J. S.; DAVE, K.; HAYNIE, D. T. Antimicrobial polypeptide multilayer nanocoatings. **Journal of Biomaterials Science - Polymer Edition**, Utrecht, v. 17, n. 11, p. 1301-1315, 2006.

SANCHEZ-GARCIA, M. D.; GIMENEZ, E.; LAGARON, J. M. Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 71, p. 235-244, 2008.

SEZGINTÜRK, M. K.; GÖKTUĞ, T.; DINÇKAYA, E. A biosensor based on catalase for determination of highly toxic chemical azide in fruit juices. **Biosensors and Bioelectronics**, Essex, v. 21, p. 684-688, 2005.

SHING, R. P. Scientific principles of shelf-life evaluation. In: MAN, D.; JONES, A. **Shelf-life evaluation of food**. Gaithersburg: Aspen Publishers, 2000. p. 2-22.

SHVEDOVA, A.; CASTRANOVA, V.; KISIN, E.; SCHWEGLER-BERRY, D.; MURRAY, A.; GANDELSMAN, V.; MAYNARD, A.; BARON, P. Exposure to carbon nanotube material: assessment of nanotube cytotoxicity using human keratinocyte cells. **Journal of Toxicology and Environmental Health**, Hampshir, v. 66, n. 20, p. 1909-1926, 2003.

SINEGANI, A. A. S.; EMZITAI, G.; SHARIAMADARI, H. Sorption and immobilization of cellulase on silicate clay minerals. **Journal of Colloid Interface Science**, New York, v. 290, p. 39-44, 2005.

SOARES, N. F. F.; HOTCHKISS, J. H. Naringinase immobilization in packaging films for reducing naringin concentration in grapefruit juice. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 63, p. 61-65, 1998.

SON, W. K.; YOUK, J. H.; PARK, W. H. Antimicrobial cellulose acetate nanofibers containing silver nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 65, p. 430-434, 2006.

SONDI, I.; SALOPEK-SONDI, B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria. **Journal of Colloid Interface Science**, New York, v. 275, p. 177-182, 2004.

SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 18, n. 2, p. 84-95, 2007.

STOIMENOV, P.; KLINGER, R. L.; MARCHIN, G. L.; KLABUNDE, K. J. Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents. **Langmuir**, Washington, DC, v. 18, p. 6679-6686, 2002.

SUN, D. P.; ZHOU, L. L.; WU, Q. H.; YANG, S. L. Preliminary research on structure and properties of nano-cellulose. **Journal of Wuhan University of Technology - Materials Science Edition**, Wuhan, v. 22, n. 4, p. 677-680, 2007.

SVAGAN, A. J.; HEDENQVIST, M. S.; BERGLUND, L. Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 69, n. 3-4, p. 500-506, 2009.

TANG, C.; LIU, H. Cellulose nanofiber reinforced poly (vinyl alcohol) composite film with high visible light transmittance. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, Amsterdam, NL, v. 39, n. 10, p. 1638-1643, 2008.

TANG, S.; ZOU, P.; XIONG, H.; TANG, H. Effect of nano-SiO₂ on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 72, p. 521-526, 2008.

TANKHIWALE, R.; BAJPAI, S. K. Graft co-polymerization onto cellulose-based filter paper and its further development as silver nanoparticles-loaded antibacterial food packaging material. **Colloids and Surfaces B: biointerfaces**, Amsterdam, NL, v. 69, n. 2, p. 164-168, 2009.

UYAMA, H.; KUWABARA, M.; TSUJIMOTO, T.; NAKANO, M.; USUKI, A.; KOBAYASHI, S. Green nanocomposite from renewable resources: plant oil-clay hybrid materials. **Chemistry of Materials**, Washington, DC, v. 15, p. 2492-2494, 2003.

VLADIMIROV, V.; BETCHEV, C.; VASSILIOU, A.; PAPAGEORGIOU, G.; BIKIARIS, D. Dynamic mechanical and morphological studies of isotactic polypropylene/fumed silica nanocomposites with enhanced gas barrier properties. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 66, p. 2935-2944, 2006.

WANG, B.; SAIN, M. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 67, n. 11-12, p. 2521-2527, 2007.

WANG, Z-G.; WAN, L-S; LIU, Z-M.; HUANG, X-J; XU, Z-K. Enzyme immobilization on electrospun polymer nanofibers: An overview. **Journal of Molecular Catalysis B: enzymatic**, Amsterdam, NL, v.56, p.189-195, 2009.

WARHEIT, D. B.; LAURENCE, B. R.; REED, K. L.; ROACH, D. H.; REYNOLDS, G. A. M.; WEBB, T. R. Comparative pulmonary toxicity assessment of single-wall carbon nanotubes in rats. **Toxicological Sciences**, Orlando, v. 77, p. 117-125, 2004.

WEISS, J.; TAKHISTOV, P.; MCCLEMENTS, D.J. Functional materials in food nanotechnology. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 71, n. 9, p. R107-116, 2006.

WILEY, B.; SUN, Y.; MAYERS, B.; XIA, Y. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver. **Chemistry - A European Journal**, Easton, v. 11, n. 2, p. 454-463, 2005.

WIZIACK, N. K. L.; PATERNO, L. G.; FONSECA, F. J.; MATTOSO, L. H. C. Effect of film thickness and different electrode geometries on the performance of chemical sensors made of nanostructured conducting polymer films. **Sensors and Actuators B, Chemical**, Lausanne, v. 122, p. 484-492, 2007.

WU, C. L.; ZHANG, M. Q.; RONG, M. Z.; FRIEDRICK, K. Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 62, p.1327-1340, 2002.

WU, L.; YUAN, X.; SHENG, J. Immobilization of cellulase in nanofibrous PVA membranes by electrospinning. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, NL, v. 250, n. 1-2, p. 167-173, 2005.

WU, Q.; HENRIKSSON, M.; LIU, X.; BERGLUND, L.A. A high strength nanocomposite based on microcrystalline cellulose and polyurethane. **Biomacromolecules**, Washington, DC, v. 8, p. 3687-3692, 2007.

XIAO-E, L.; GREEN, A. N. M.; HAQUE, S. A.; MILLS, A.; DURRANT, J. R. Light-driven oxygen scavenging by titania/polymer nanocomposite films. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry**, Lausanne, v. 162, p. 253-259, 2004.

XIONG, H. G.; TANG, S. W.; TANG, H. L.; ZOU, P. The structure and properties of a starch-based biodegradable film. **Carbohydrate Polymers**, Barding, v. 71, p. 263-268, 2008.

YAM, K. L.; TAKHISTOV, P. T.; MILTZ, J. Intelligent packaging: concepts and applications. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 70, n. 1, p. R1-R10, 2005.

YANO, S.; MAEDA, H.; NAKAJIMA, M.; HAGIWARA, T.; SAWAGUCHI, T. Preparation and mechanical properties of bacterial cellulose nanocomposites loaded with silica nanoparticles. **Cellulose**, New York, v. 15, n. 1, p. 111-120, 2008.

YU, H.; XU, X.; CHEN, X.; LU, T.; ZHANG, P.; JING, X. Preparation and antibacterial effects of PVA-PVP hydrogels containing silver nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 103, p. 125-133, 2007.

YU, Y. H.; LIN, C. Y.; YE, J. M.; LIN, W. H. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)-clay nanocomposite materials. **Polymer**, Amsterdam, NL, v. 44, n. 12, p. 3553-3560, 2003.

ZENG, H.; GAO, C.; WANG, Y.; WATTS, P. C. P.; KONG, H.; CUI, X.; YAN, D. In situ polymerization approach to multiwalled carbon nanotubes-reinforced nylon 1010 composites: Mechanical properties and crystallization behavior. **Polymer**, Amsterdam, NL, v. 47, p. 113-122, 2006.

ZHOU, X.; SHIN, E.; WANG, K. W.; BAKIS, C. E. Interfacial damping characteristics of carbon nanotube-based composites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 64, n. 15, p. 2425-2437, 2004.

ZIMMERMANN, T.; PÖHLER, E.; GEIGER, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. **Advanced Engineering Materials**, Weinheim, v. 6, n. 9, p. 754-761, 2004.