

RESSALVA

Atendendo a solicitação da autora, o texto completo deste documento será disponibilizado somente a partir de 07/11/2025.

ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS

FLÁVIA ZUMIANI SANCHES

FILMES DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) – PLA, INCORPORADOS COM QUITOSANA E
NANOPARTÍCULAS DE ZnO, PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS
ALIMENTÍCIAS: PROPRIEDADES MICROBIOLÓGICAS E FUNCIONAIS

BAURU
2024

FLÁVIA ZUMIANI SANCHES

FILMES DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) – PLA, INCORPORADOS COM QUITOSANA E
NANOPARTÍCULAS DE ZnO, PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS
ALIMENTÍCIAS: PROPRIEDADES MICROBIOLÓGICAS E FUNCIONAIS

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Faculdade de Ciências, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências e Tecnologia de Materiais.

Área de concentração: Química dos Materiais

Orientador: Dr. Aroldo Geraldo Magdalena

Coorientador: Dr. Kleper de Oliveira Rocha

BAURU

2024

S211f

Sanches, Flávia Zumiani

Filmes de poli (ácido láctico) - PLA, incorporados com quitosana e nanopartículas de ZnO, para aplicação em embalagens alimentícias: Propriedades microbiológicas e funcionais / Flávia Zumiani Sanches. -- Bauru, 2024

103 p. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências, Bauru

Orientador: Aroldo Geraldo Magdalena

Coorientador: Kleper de Oliveira Rocha

1. Nanopartículas de Óxido de Zinco. 2. Filmes de Poli (Ácido Láctico). 3. Quitosana. 4. Embalagem de Alimentos. I. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE FLÁVIA ZUMIANI SANCHES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 06 dias do mês de novembro do ano de 2024, às 09:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de FLÁVIA ZUMIANI SANCHES, intitulada **FILMES DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) - PLA, INCORPORADOS COM QUITOSANA E NANOPARTÍCULAS DE ZnO, PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS: PROPRIEDADES MICROBIOLÓGICAS E FUNCIONAIS**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. AROLDO GERALDO MAGDALENA (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru, Profa. Dra. ANGELA MITIE OTTA KINOSHITA (Participação Virtual) do(a) Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação / Universidade do Oeste Paulista, Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru. Após a exposição pela mestrande e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: Aprovado . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. AROLDO GERALDO MAGDALENA



Documento assinado digitalmente

AROLD GERALDO MAGDALENA

Data: 07/11/2024 09:32:37-0300

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

AGRADECIMENTOS

A conclusão desse processo só foi possível pela ajuda de diversas pessoas que colaboraram significativamente, tanto com as análises e desenvolvimento da pesquisa, quanto com palavras de estímulo e confiança, dentre as quais destaco:

O meu orientador, Prof. Dr. Aroldo Geraldo Magdalena, por sua atuação presente e comprometimento ao longo de toda a minha jornada acadêmica. Sua orientação foi essencial para todas as etapas do desenvolvimento desta pesquisa, agindo sempre com paciência, serenidade e uma postura solícita às diversas demandas que surgiram. Todo aprendizado que adquiri nesses anos derivam de seus direcionamentos e incentivo, os quais me possibilitaram crescer como pesquisadora.

O Prof. Dr. Kleper de Oliveira Rocha, meu coorientador, que me colaborou com a metodologia desenvolvida na síntese das nanopartículas, orientando as melhores rotas e correções necessárias para obtenção de bons resultados.

O Prof. Dr. Carlos Henrique Gomes Martins, por sua disponibilidade de realizar as análises e testes microbiológicos, e por sua prestatividade em me ensinar e explicar pacientemente todos os detalhes do procedimento, para fosse possível chegar aos resultados e conclusões finais que deram sentido a este trabalho.

A minha mãe, Márcia Cecília Zumiani, a qual externo gratidão por todo apoio e pela liberdade que ofereceu a todas as minhas escolhas ao longo da vida, estando sempre a meu lado e oferecendo condições para que fosse possível cumprir com meus objetivos. Além de uma mãe presente, é um grande exemplo de força, disposição e dedicação, fatores que contribuíram na minha educação e formação como pessoa.

Por fim, agradeço à Unesp e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais (POSMAT) pela oportunidade em desenvolver esta pesquisa de forma totalmente gratuita e por oferecer um ambiente acadêmico de excelência, com professores comprometidos e dedicados, envolvidos com a promoção da ciência e do conhecimento. Também sou grata aos servidores da seção, por toda atenção despendida nas instruções para atendimento das exigências do programa, essenciais à conclusão dessa importante etapa.

RESUMO

Os biopolímeros têm se tornado cada vez mais relevantes na indústria de embalagens alimentícias devido às suas características funcionais e ao menor impacto ambiental em relação aos polímeros convencionais. Derivados de fontes renováveis, eles são biodegradáveis, o que contribui para a redução de resíduos plásticos. Além de apresentar atividades antimicrobianas e antioxidantes, esses materiais atuam como barreira contra umidade, oxigênio e agentes externos, auxiliando na preservação dos alimentos. As embalagens funcionais são desenvolvidas pela combinação de materiais a determinadas substâncias, com o intuito de aprimorar suas propriedades, destacando-se entre elas as nanopartículas (NPs) de óxidos metálicos. O óxido de zinco (ZnO) possui atributos significativos para o uso em embalagens, pois apresenta aparência física uniforme, alta estabilidade química, ação antimicrobiana e poder de absorção das radiações UV e IV, além de ser atóxico. Quando associado a filmes plásticos, o ZnO contribui para a redução da entrada de oxigênio e umidade, retardando a deterioração dos alimentos. A síntese de ZnO NPs foi executada pelo método Pechini, o qual exhibe resultados com boa homogeneidade, permite o controle estequiométrico, opera a baixas temperaturas de calcinação, é de simples execução e possui custo reduzido. A quitosana, conhecida por sua atividade antimicrobiana, é extraída de subprodutos da pesca, tornando-se uma opção econômica e viável em aplicações biológicas. O ácido polilático (PLA), um biopolímero de origem biodegradável e biocompatível, proveniente de fontes vegetais, foi empregado como matriz polimérica no desenvolvimento dos filmes, combinado às ZnO NPs à quitosana. A caracterização foi realizada por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopias de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), UV-Vis e Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Potencial Zeta (PZ). Os resultados confirmaram a obtenção de ZnO NPs com alta cristalinidade. Os testes de atividade antimicrobiana, feitos pelo método de difusão em disco de ágar, para quatro diferentes cepas, demonstraram a eficácia dos filmes de PLA incorporados com ZnO., pela inibição às bactérias Gram-positivas, evidenciando seu potencial biocida.

Palavras-chave: Óxido de zinco, nanopartículas, quitosana, filmes de PLA, embalagens de alimentos, atividade antimicrobiana.

ABSTRACT

Biopolymers have become increasingly important in the food packaging industry due to their functional characteristics and lower environmental impact compared to conventional polymers. Derived from renewable sources, they are biodegradable, which contributes to the reduction of plastic waste. In addition to presenting antimicrobial and antioxidant activities, these materials act as a barrier against moisture, oxygen and external agents, helping to preserve food. Functional packaging is developed by combining materials with certain substances, with the aim of improving their properties, among which are nanoparticles (NPs) of metal oxides. Zinc oxide (ZnO) has significant attributes for use in packaging, as it has a uniform physical appearance, high chemical stability, antimicrobial action and power to absorb UV and IR radiation, in addition to being non-toxic. When associated with plastic films, ZnO helps to reduce the entry of oxygen and moisture, delaying food spoilage. The synthesis of ZnO NPs was performed by the Pechini method, which shows results with good homogeneity, allows stoichiometric control, operates at low calcination temperatures, is simple to perform and has a reduced cost. Chitosan, known for its antimicrobial activity, is extracted from fishing by-products, making it an economical and viable option for biological applications. Polylactic acid (PLA), a biodegradable and biocompatible biopolymer from plant sources, was used as a polymeric matrix in the development of the films, combined with ZnO NPs and chitosan. The characterization was performed by X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared (FTIR), UV-Vis and Raman Spectroscopies, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Zeta Potential (ZP). The results confirmed the production of ZnO NPs with high crystallinity. Antimicrobial activity tests, performed using the agar disc diffusion method for four different strains, demonstrated the effectiveness of PLA films incorporated with ZnO, by inhibiting Gram-positive bacteria, demonstrating their potential potential.

Keywords: Zinc oxide, nanoparticles, chitosan, PLA films, food packaging, antimicrobial activity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas do ZnO: (a) wurtzita (b) sal de rocha e (c) blenda de zinco. ...	18
Figura 2 – Morfologias de NPs ZnO: ponto quântico, nanotubos, nanofios, nanocintos, nanoanel, nanopentes, tetrápode, nanoflores, esferas ocas, filme tipo esponja, nanoesferas e nanoplacas (esquerda para a direita e de cima para baixo). 20	20
Figura 3 – Mecanismo de ação antimicrobiano das ERO a partir de ZnO NPs.	25
Figura 4 - Hipóteses de mecanismos antibacterianos para ZnO NPs.	26
Figura 5 – Esquema da reação de desacetilação da quitina e obtenção de quitosana.	27
Figura 6 – Rotas de síntese de polimerização do PLA.	31
Figura 7 - Ciclo do PLA na natureza.	32
Figura 8 - Formas enantioméricas do ácido láctico.	33
Figura 9 - Esquema de Reação de Polimerização – Método Pechini.	37
Figura 10 - Etapas do método Pechini para formação da resina polimérica.	38
Figura 11 – Fluxograma da Metodologia de Síntese das ZnO NPs pelo método Pechini.	43
Figura 12 – Espalhamentos Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes).	50
Figura 13 – Método de difusão em disco Kirby Bauer para testes de suscetibilidade a antibióticos.	56
Figura 14 – Síntese de ZnO NPs por Pechini. (a) resina polimérica - poliéster; (b) puff de poliéster;	58
Figura 15 – Amostras de ZnO NPs, obtidas a partir de diferentes sais precursores e T de calcinação.	59
Figura 16 – Representação esquemática do Método Pechini para síntese de ZnO NPs.	59
Figura 17 – Difrátogramas de raios X das amostras de ZnO NPs.	60
Figura 18 – Espectros de FTIR das amostras de ZnO NPs.	63
Figura 19 – Espectros Raman das amostras de ZnO NPs.	64
Figura 20 – Espectros de absorção UV-Vis das amostras de ZnO NPs.	65
Figura 21 – Micrografias obtidas por MEV das amostras de ZnO NPs.	66
Figura 22 – Valores de Potencial Zeta, das ZnO NPs, em função do pH (25 °C).	68
Figura 23 – Filmes de PLA, PLA+ZnO (600°C e 800°C), PLA+CS, e PLA+CS+ZnO (600°C e 800°C).	70

Figura 24 – Micrografias obtidas por MEV dos filmes de PLA, PLA + ZnO (600°C e 800°C), PLA + CS, e PLA+CS+ZnO (600°C e 800°C).	72
Figura 25 – Padrão EDS para os filmes de PLA e PLA + ZnO (600°C e 800°C).....	74
Figura 26 – Padrão EDS para os filmes de PLA + CS e PLA + CS + ZnO (600°C e 800°C).	75
Figura 27 - Espectros de FTIR para os filmes: PLA, PLA + ZnO (600°C e 800°C), PLA + CS, PLA+CS+ZnO (600°C e 800°C).....	76
Figura 28 - Espectros Raman para os filmes: PLA, PLA + ZnO (600°C e 800°C), PLA + CS, PLA+CS+ZnO (600°C e 800°C).....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes utilizados na síntese das ZnO NPs e Filmes a base de PLA.	41
Tabela 2 - Cristalinidade e tamanho médio do cristalito das ZnO NPs sintetizadas, a partir de diferentes sais precursores e T de calcinação, por Scherrer e Williamson-Hall (W-H).	61
Tabela 3 – Ponto isoelétrico para as ZnP NPs de acordo com o precursor.	69
Tabela 4 – Porcentagem em peso e desvio padrao dos elementos identificados na EDS para os filmes de PLA, PLA + ZnO (600°C e 800°C), PLA + CS, e PLA + CS + ZnO (600°C e 800°C).	74
Tabela 5 – Medidas de diâmetros dos halos de inibição do crescimento microbiano (mm) obtidas pelo método de difusão em disco de ágar para biofilmes à base de PLA incorporados com CS e ZnO NPs.	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMH	Agar Muller Hinton
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATR	Reflexão Total Atenuada
BDEC	Bases de Dados de Estruturas Cristalinas
BSE	Elétrons retroespalhados
CS	Quitosana
DCM	Diclorometano
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DRX	Difração de raios X
EBSD	Difração de elétrons retroespalhados
EDS	Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia
ERO	Espécies reativas de oxigênio
FDA	Food and Drug Administration
FEG	Field Emission Gun (Fonte de Emissão de Campo)
FIR	Infravermelho distante
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
FWHM	Full Width at Half Maximum (Largura a meia altura)
G+	Gram-positiva
G-	Gram-negativa
GlcN	Glucosamina
GlcNAc	N-Acetilglucosamina
GPa	Gigapascal
GRAS	Generally recognized as safe (Geralmente reconhecido como seguro)
HG	High Grade
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IR	Infravermelho
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIR	Infravermelho médio
NIR	Infravermelho próximo
NPs	Nanopartículas

pH	Potencial hidrogeniônico
pI	Ponto isoelétrico
PDLA	Ácido Poli-D-Láctico
PDLLA	Ácido Poli (D,L-Láctico)
PF	Ponto de fusão
PLA	Poli (ácido láctico)
PLLA	Ácido Poli-L-Láctico
PVC	Policloreto de vinila
PZ	Potencial zeta
RNA	Ácido ribonucleico
SE	Elétrons secundários
SHG	Special High Grade
T	Temperatura
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível
Vis	Visível
W-H	Williamson-Hall

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Embalagem de Alimentos	13
1.1.1 Regulamentação de Embalagem de Alimentos	15
1.2 Óxido de Zinco (ZnO)	17
1.2.1 Estruturas Cristalinas	18
1.2.2 Nanopartículas de Óxido de Zinco (ZnO NPs)	19
1.2.2.1 Morfologia de ZnO NPs	20
1.2.2.2 Métodos de Síntese de ZnO NPs	21
1.2.2.3 Toxicologia de ZnO NPs	21
1.2.2.4 Aplicações de ZnO NPs	22
1.2.2.5 Incorporação de ZnO NPs em Polímeros	22
1.2.2.6 Atividade Antimicrobiana de ZnO NPs	23
1.3 Quitina e Quitosana	27
1.4 Poli (Ácido Lático) – PLA	30
1.4.1 Incorporação de nanomateriais ao PLA	35
1.4.2 Incorporação de quitosana ao PLA	36
1.5 Método Pechini	37
2 OBJETIVOS	40
2.1 Objetivo Geral	40
2.2 Objetivos Específicos	40
3 EXPERIMENTAL	41
3.1 Materiais	41
3.2 Métodos	42
3.2.1 Síntese das ZnO NPs	42
3.2.2 Preparo de Filmes de PLA e PLA com incorporação de CS e ZnO NPs	43
3.2.2.1 Filmes de PLA	44
3.2.2.2 Filmes de PLA + ZnO NPs (600°C e 800°C)	44
3.2.2.3 Filmes de PLA + Quitosana	44
3.2.2.4 Filmes de PLA + Quitosana + ZnO NPs (600°C e 800°C)	44

3.3	Técnicas de Caracterização	45
3.3.1	Difração de Raios X (DRX)	45
3.3.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	48
3.3.3	Espectroscopia Raman	49
3.3.4	Espectroscopia UV-Vis	51
3.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)	53
3.3.6	Potencial Zeta (PZ)	54
3.4	Atividade Antimicrobiana: Método de Difusão em Disco de Ágar	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	Síntese nas ZnO NPs	58
4.2	Caracterização das ZnO NPs	60
4.2.1	Difração de Raios X (DRX)	60
4.2.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	62
4.2.3	Espectroscopia Raman	63
4.2.4	Espectroscopia UV-Vis	64
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	66
4.2.6	Potencial Zeta (PZ)	67
4.3	Preparo de Filmes de PLA e PLA com incorporação de CS e ZnO NPs	70
4.4	Caracterização dos Filmes de PLA e PLA com incorporação de CS e ZnO NPs	71
4.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)	71
4.4.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	76
4.4.3	Espectroscopia Raman	78
4.5	Atividade Antimicrobiana: Método de Difusão em Disco de Ágar	79
5	CONCLUSÃO	82
	REFERÊNCIAS	84

1 INTRODUÇÃO

1.1 Embalagem de Alimentos

As embalagens de alimentos desempenham um papel essencial na preservação da qualidade e segurança dos produtos, protegendo-os contra contaminações e degradação causadas por agentes externos. Entretanto, alguns compostos tóxicos, derivados do petróleo, podem ser incorporados, causando danos ao meio ambiente e à saúde. O acondicionamento inadequado pode levar à degradação dos alimentos, favorecendo o desenvolvimento de micro-organismos capazes de provocar patologias infecciosas graves e intoxicações alimentares (KRASNIEWSKA *et al.*, 2020; WROŃSKA *et al.*, 2021).

Os materiais mais utilizados na indústria de embalagens alimentícias são vidros, latas e plásticos, devido ao baixo custo de produção, à disponibilidade desses recursos e às propriedades desses materiais (PORTA *et al.*, 2020). Entre os polímeros mais empregados destacam-se o tereftalato de polietileno, o polipropileno, o polivinil cloreto e o poliestireno. No entanto, por não serem biodegradáveis, esses materiais podem levar centenas ou milhares de anos para se decompor, contribuindo de forma significativa para a poluição ambiental (KRASNIEWSKA *et al.*, 2020; PORTA *et al.*, 2020; GARBOR; TITA, 2012).

Visando à redução de impactos, diversas pesquisas têm surgido com o intuito de desenvolver e promover o uso de biopolímeros (GARBOR; TITA, 2012). Esses materiais biocompósitos, renováveis e biodegradáveis, destacam-se como soluções sustentáveis em aplicações variadas, como embalagens inteligentes para alimentos, distribuição biomédica e de medicamentos, biomembranas, setor automotivo e compostagem industrial (MOUSTAFA *et al.*, 2019).

Os biopolímeros podem ser classificados como materiais de “embalagens ativas” por sua capacidade de interagir com o alimento e com o ambiente a seu redor, alterando-os de forma controlada e ajudando a prolongar sua validade e qualidade (ESPITIA *et al.*, 2012; KRASNIEWSKA *et al.*, 2020).

As propriedades vantajosas dos biopolímeros, como estabilidade térmica, flexibilidade, barreira aos gases e à água, biodegradabilidade, resistência a produtos químicos e biocompatibilidade, decorrem da eficácia estrutural dos biomônômeros aplicados (GARBOR; TITA, 2012).

Em função de suas características antimicrobianas, capazes de prolongar a durabilidade de alimentos, as nanopartículas de prata têm se tornado um componente atrativo para incorporação em biopolímeros biodegradáveis (KRASNIEWSKA *et al.*, 2020). Embora existam compostos orgânicos com funções semelhantes, eles apresentam alta sensibilidade às condições de processamento, tornando-se mais instáveis que os nanocompostos (ESPITIA *et al.*, 2012).

Uma desvantagem dos biopolímeros em comparação aos plásticos convencionais está no fato de não oferecem o mesmo desempenho em termos de resistência, flexibilidade e propriedades de barreira. Como são derivados de recursos naturais, geralmente não se igualam aos materiais de origem petroquímica, já produzidos para suportar condições mais rigorosas. Para superar essa limitação, pesquisas têm explorado diferentes abordagens para melhorar as propriedades mecânicas e funcionais dos biopolímeros, como a incorporação de nanopartículas e outros materiais que atuem como reforço (GARBOR; TITA, 2012).

Além das questões de sustentabilidade, há uma preocupação da indústria de embalagem quanto à segurança dos materiais em contato com o alimento, buscando introduzir cada vez mais elementos naturais, com propriedades antimicrobianas, capazes de garantir a conservação sem causar danos à saúde dos consumidores (WRÓŃSKA *et al.*, 2021).

Os principais objetivos no desenvolvimento de embalagens incluem a melhoria das propriedades de barreira, a incorporação de componentes ativos que forneçam atributos adicionais, a detecção de informações relevantes e o aumento no prazo de validade dos alimentos. Esses objetivos podem ser alcançados pela associação de partículas específicas aos biopolímeros, conferindo ao material atributos físicos e químicos aprimorados (SEKHON *et al.*, 2010).

Nesse contexto, diversos compostos orgânicos, como celulose, amido, quitina, quitosana, carragenina, ácido polilático, entre outros, têm sido objeto de estudo pela indústria de alimentos, em função de suas aplicações como biopolímeros e por apresentar potencial biocida (PEREIRA; JAISEAL; JAISWAL, 2023). Além disso, a atividade antimicrobiana, essencial a esses materiais, pode ser ampliada pela adição de compostos inorgânicos, promovendo a redução de conservantes e a prolongação da vida útil dos alimentos em contato com a embalagem. As nanopartículas mais utilizadas para esse fim incluem metais e óxidos metálicos, como Ag, MgO, ZnO, TiO₂ e CaO (HOSEINNEJAD; JAFARI; KATOUZIAN, 2018).

1.1.1 Regulamentação de Embalagem de Alimentos

Em nível nacional, a regulamentação de embalagens de alimentos é conduzida principalmente pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO).

A Resolução da Diretoria Colegiada - RDC Nº 843, de 22 de fevereiro de 2024, da ANVISA, que dispõe sobre a regularização de alimentos e embalagens sob competência do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS) destinados à oferta no território nacional, em seu Art. 2º, inciso IV, define embalagem como: “artigo que está em contato direto com o alimento e que se destina a protegê-lo de alterações, contaminações e adulterações, desde a sua fabricação até a sua entrega ao consumidor” (BRASIL, 2024).

As embalagens de alimentos, além de fornecer as informações acerca do produto, têm o objetivo de protegê-lo de contaminações por agentes externos e deterioração, oferecendo qualidade e segurança alimentar. Para a garantia da integridade desses alimentos, as normas e padrões de certificação, que dispõem sobre os critérios das embalagens, são cruciais. As especificações das embalagens variam de acordo com o tipo de alimento, e devem prevenir a ação de micro-organismos e de fatores como umidade, luz e oxigênio, além de manter suas características nutricionais (PADULA; ITO, 2006).

Outra condição relevante a ser avaliada é a migração de substâncias da embalagem para o alimento, pois em sua maioria, os materiais utilizados para fabricá-las não são inertes. Conforme dispõe o Regulamento Técnico da RDC Nº 91, de 11 de maio de 2001, da ANVISA, a migração pode ser: total/global, quando se referir à quantidade geral de elementos transportados dos materiais da embalagem para o alimento, sem diferenciá-los; ou específica, se tratando apenas da transferência quantitativa de uma dada substância, não polimérica, que apresenta interesse toxicológico, podendo ser nociva ao deslocar-se da embalagem para o alimento (BRASIL, 2001). Nos polímeros, essa transferência ocorre devido à presença de aditivos, resíduos e monômeros incorporados, os quais possuem a capacidade de se deslocarem em função de seu baixo peso molecular. Desta forma, é importante avaliar se os materiais aplicados são compatíveis aos alimentos que envolvem e garantir que não liberem elementos tóxicos ou alterem suas propriedades, aroma e sabor (PADULA; ITO, 2006).

De acordo com o inciso II, do §1º, do Art. 8º, da Lei n.9.782/1999, compete à ANVISA a regulamentação, o controle e a fiscalização de: “alimentos, inclusive bebidas, águas envasadas, seus insumos, suas embalagens, aditivos alimentares, limites de contaminantes orgânicos, resíduos de agrotóxicos e de medicamentos veterinários” (BRASIL, 1999). Em sua Resolução - RDC Nº 91, de 11 de maio de 2001, são estabelecidos critérios gerais para embalagens e equipamentos em contato com alimentos, em todos os processos, desde a produção ao consumo.

Cada tipo de embalagem possui uma regulamentação específica, de acordo com sua composição. A ANVISA classifica os materiais de embalagens em: plásticos, elastômeros e borrachas, celulose regenerada, vidro e cerâmica, metais e suas ligas, madeira, têxteis, ceras de parafina e microcristalinas, e outros (BRASIL, 2001).

As normas sobre materiais de embalagem foram criadas para garantir o controle de substâncias que podem ser transmitidas ao alimento, apresentando riscos à saúde, restringindo-as através de listas positivas, nas quais constam informações quanto às substâncias e quantidades permitidas na composição das embalagens, além de estipular limites de migração, de acordo com a classe do produto alimentício que estão preservando. Quando a segurança de uma substância já é reconhecida e comprovada cientificamente, ela é inserida em uma Lista Positiva, a qual é publicada por meio de RDCs (Resoluções da Diretoria Colegiada) da ANVISA, de acordo com o material da embalagem em contato com o alimento. Caso não esteja prevista nesta relação, seu uso é proibido (PADULA; ITO, 2006).

A Resolução da Diretoria Colegiada – RDC Nº 326 de 2019 é o documento mais recente que estabelece a lista positiva de aditivos destinados à elaboração de materiais plásticos e revestimentos poliméricos em contato com alimentos. Essa lista inclui a designação das substâncias, a aplicabilidade do fator de correção de gordura (FCG) para substâncias lipofílicas, e as restrições/especificações, geralmente como limites de migração específica de grupo - LME (T). Em consulta à relação de aditivos da lista positiva, temos por exemplo, para o óxido de zinco (ZnO), tanto para partículas como para nanopartículas, um LME (T) de 5 mg/kg (expresso como Zinco). Entretanto, em sua forma nano, há uma restrição que limita sua aplicação exclusivamente a polímeros não plastificados (BRASIL, 2019).

Após a constituição do MERCOSUL, do qual faziam parte Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai, em 1994, surgiu a necessidade de conciliar algumas legislações

nacionais, entre as quais, a de embalagem de alimentos. Essa ação passou a ser coordenada pelo executivo da organização, por meio do Grupo Mercado Comum (GMC), o qual também utiliza como base outras regulamentações internacionais, a exemplo do *FDA (Food and Drug Administration)* e do *BfR (German Federal Institute for Risk Assessment)*. Desta forma, quaisquer mudanças devem ser discutidas e aprovadas nesta esfera e, posteriormente, incluídas nas legislações nacionais, geralmente através dos Ministérios da Saúde. No Brasil, é a ANVISA a agência responsável pela publicação e regulação desses regramentos (PADULA; CUERVO, 2004; BRASIL, 2020).

O estado de São Paulo conta com o Centro de Tecnologia de Embalagem (CETEA), uma instituição vinculada ao Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL) do Governo do Estado de São Paulo, que atua na pesquisa, desenvolvimento e inovação em embalagens, oferecendo serviços de análise, consultoria e desenvolvimento de soluções tecnológicas para a indústria de embalagens e alimentos. Seu trabalho abrange diversas áreas, incluindo a segurança de embalagens, sustentabilidade, legislação e o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias de embalagem (ITAL, 2024).

1.2 Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco (ZnO) é um composto inorgânico cristalino, de coloração branca a amarelada, com alta estabilidade química e uma ampla faixa de absorção de radiação, incluindo a ultravioleta. Ele apresenta baixa solubilidade em água e na maioria dos álcoois, mas é solúvel em ácidos e bases fortes, como HCl, H₂SO₄, NaOH e KOH. Devido às suas propriedades ópticas, elétricas, térmicas e à sua capacidade de inibir o crescimento de micro-organismos, o ZnO é considerado um composto multifuncional. Por essas características, ele é amplamente empregado nas indústrias de: tintas, borrachas, plásticos, vidros, cerâmicas, pisos, sensores, têxteis, cosméticos, automóveis, medicamentos e alimentos (DJURIŠIĆ; LEUNG, 2006; ESPITIA *et al.*, 2012; MOEZZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012).

Uma particularidade interessante do ZnO, diferente da maioria dos óxidos, é seu efeito de confinamento quântico, que o torna um excelente semicondutor com alto poder oxidante. Ele apresenta um *band gap* direto e largo (3,37 eV à temperatura ambiente), alta energia de ligação de *excíton* (60 meV) e transições eletrônicas

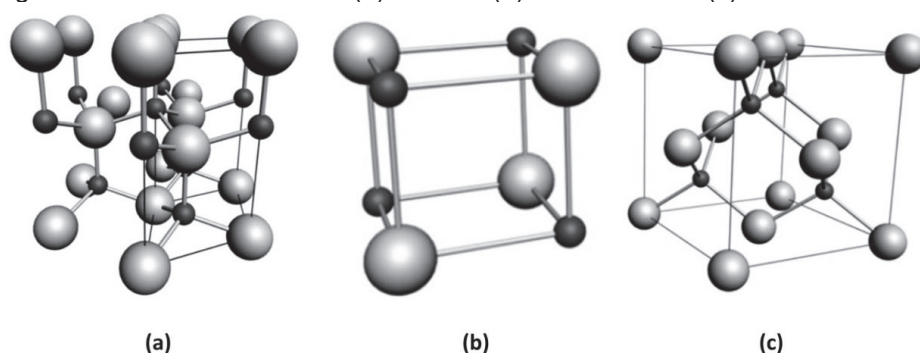
facilitadas. Esses fatores conferem ao ZnO grande importância nas novas tecnologias ópticas, optoeletrônicas e eletrônicas (BA-ABBAD *et al.*, 2013; MANZOOR *et al.*, 2009; MEULENKAMO, 1998).

A maior parte destas propriedades do ZnO têm eficácia inversamente proporcional ao tamanho de suas partículas; ou seja, quanto menores os cristalitos, mais intensas são as propriedades, devido ao aumento da área superficial específica (AYOUB *et al.*, 2022; HUANG *et al.*, 2010).

1.2.1 Estruturas Cristalinas

O ZnO é um composto iônico formado pela ligação entre o zinco (Zn), que perde dois elétrons e se torna um cátion Zn^{2+} e o oxigênio (O), que ganha esses elétrons e se torna um ânion O^{2-} . Devido ao seu polimorfismo, o ZnO pode se apresentar em três diferentes estruturas: wurtzita hexagonal, sal de rocha cúbica e mistura de zinco cúbica (blenda de zinco). A wurzita é a estrutura mais estável termodinamicamente, sendo a forma em que o ZnO se apresenta naturalmente, em condições ambientais. A estrutura sal de rocha cúbica requer altíssimas pressões para sua formação, em níveis de GPa, e a blenda de zinco é metaestável, sendo apenas possível sua efetivação por meio de deposição em substratos cúbicos (KLINGSHIRN, 2007; MOEZZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012).

Figura 1 – Estruturas do ZnO: (a) wurtzita (b) sal de rocha e (c) blenda de zinco.



Fonte: Ayoub *et al.* (2022).

Célula unitária é a menor unidade estrutural repetida periodicamente que define a simetria e a organização dos átomos em um cristal. A estrutura wurzita, tem as células unitárias na forma de um prisma hexagonal, que corresponde ao grupo espacial $P6_3mc$, e apresenta dois parâmetros de rede, $a=3,249\text{\AA}$, que se refere ao comprimento da lateral do hexágono, e $c=5,207\text{\AA}$, que corresponde à distância entre

as camadas no eixo c. A coordenação tetraédrica, que se dá como uma sequência de planos alternados compostos por O^{2-} e Zn^{2+} , presente nas estruturas do ZnO, é característica de ligações covalentes com hibridização sp^3 . Os átomos de zinco formam uma estrutura tetraédrica ao se coordenarem a quatro átomos de oxigênio, enquanto os átomos de oxigênio formam uma estrutura octaédrica coordenada a quatro átomos de zinco. Essa coordenação gera uma estrutura assimétrica, responsável pelas propriedades piezoelétricas e piroelétricas. As superfícies polares, especialmente o plano basal (0001), influenciam essas características. Devido ao arranjo deste plano são geradas superfícies de carga positiva (Zn) e negativa (O), por íons de carga oposta, tendo como consequências a formação de momento dipolar, a polarização pelo eixo c e a divergência da energia superficial. No ZnO wurzita também estão presentes as facetas (2110) e (0110), porém são apolares e estáveis, apresentando menor energia superficial (ABUBAKAR *et al.*, 2023 KUMAR *et al.*, 2015; WANG, 2004).

As propriedades físicas e químicas do ZnO se devem à sua excelente simetria em relação ao eixo hexagonal, à polarização natural e à ausência de centro de inversão, o que também faz deste composto um semicondutor de largo *band gap* (BARUAH; DUTTA, 2009; KLINGSHIRN, 2007; NAHHAS, 2018).

Na síntese do ZnO, o cristal cresce de forma anisotrópica, conforme a energia superficial e a quantidade de sítios ativos, e os íons das substâncias precursoras se aderem preferencialmente à fase polar, o que leva à formação de diversas orientações cristalinas. A tendência de formação dos cristais de ZnO ocorre nas faces polares, com orientações $\pm[0001]$ e $\pm[\bar{1}010]$, o que faz com que eles cresçam de forma vertical e inclinada. Assim, a morfologia e a estabilidade das partículas de ZnO serão definidas em relação à energia superficial de cada plano cristalográfico, a qual pode ser variável (ABUBAKAR *et al.*, 2023).

1.2.2 Nanopartículas de Óxido de Zinco (ZnO NPs)

A nanotecnologia atua na melhoria das propriedades de materiais e produtos. O óxido de zinco é um material que se cristaliza facilmente e, em sua forma nanoestruturada, apresenta variações em suas propriedades, seja modificando-as ou intensificando-as, pois sua área superficial e estrutural é alterada, podendo assumir diversas morfologias. Essa variedade de nanoestruturas está associada a parâmetros definidos para síntese, sendo os mais relevantes para a estruturação da forma: a

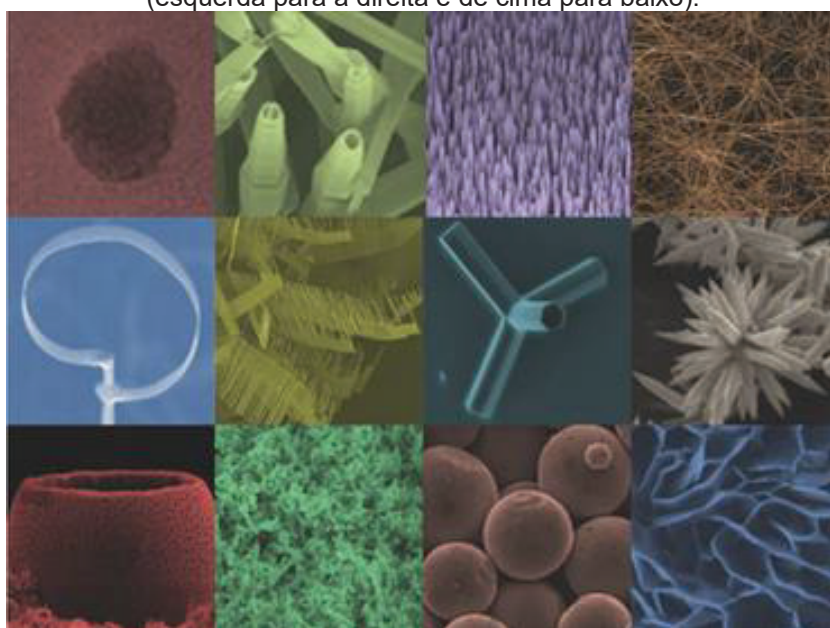
concentração, a pressão, o pH e a temperatura. Outros fatores também capazes de influenciar no produto são os gases de arraste, os catalisadores, os compostos dopantes, a natureza dos precursores de partida e o tempo (reação, condensação, calcinação etc.) (KAHRU; DUBOURGUIER, 2010; MOEZZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012; ZHAO; LI, LOU, 2013).

Os compostos químicos de partida definirão a qualidade do ZnO. Algumas áreas, como as médicas, farmacêuticas e alimentícias, exigem um produto com maior pureza, sendo recomendado o uso de zinco metálico especial de alto grau (SHG), com 99,995% de Zn, chamado de selo de ouro. Para a indústria em geral, é utilizado o zinco genuíno ou comum (HG), com 99,95% de Zn (MAPELLI; MALFATTI; OLIVEIRA, 2014; MOEZZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012).

1.2.2.1 Morfologia de ZnO NPs

Em função do método, dos precursores e dos parâmetros definidos para síntese do ZnO, a reação pode tomar caminhos distintos, que definirão os processos de nucleação e como se dará a formação dos cristais em cada estrutura (ZHANG *et al.*, 2022). As diferentes formas das ZnO NPs podem ser induzidas por suas superfícies polares estáveis (SUN *et al.*, 2016; ZHAO, 2013).

Figura 2 – Morfologias de NPs ZnO: ponto quântico, nanotubos, nanofios, nanocintos, nanoanel, nanopentes, tetrápode, nanoflores, esferas ocas, filme tipo esponja, nanoesferas e nanoplacas (esquerda para a direita e de cima para baixo).



Fonte: Laurenti *et al.* (2017).

Devido à possibilidade de ajuste, o ZnO permite uma síntese com controle da morfologia, podendo ser gerado na forma de nanorods, nanoesferas, nanofios, nanoflores, nanoplacas, nanofolhas, nanotubos, nanoespirais, anelões, tetrápodes, formatos irregulares, prismas hexagonais etc., conforme alguns exemplos ilustrados na Figura 2, com imagens de microscopia eletrônica de varredura (MOEZZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012).

1.2.2.2 Métodos de Síntese de ZnO NPs

As nanopartículas de óxido de zinco podem ser obtidas por meio de diversos processos de síntese, tais como coprecipitação, sol-gel, congelamento, hidrotérmico, deposição química e física, combustão, biológico, moagem, precursores poliméricos (Pechini), entre outros (ABBAS, 2019; ZHAO; LI; LOU, 2013).

O método de síntese escolhido para produzir as ZnO NPs é crucial na determinação de suas propriedades. No entanto, devido à variedade de opções, defini-lo pode gerar confusão. Como os diferentes processos podem oferecer características específicas, com vantagens e desvantagens, resultando em produtos distintos, as adequações devem ser estabelecidas de acordo com a aplicação de interesse e as condições de produção (MOEZZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012).

Na síntese de nanopartículas, busca-se obter um produto uniforme, com alta pureza, utilizando uma metodologia simples, acessível e que proporcione bom rendimento (ZHAO; LI; LOU, 2013).

1.2.2.3 Toxicologia de ZnO NPs

O óxido de zinco é amplamente utilizado em atividades cotidianas e possui classificação de material não tóxico, uma vez que não causa irritações nos olhos ou na pele, além de não haver indícios de sua carcinogenicidade ou de que possa causar quaisquer alterações no material genético. Entretanto, deve-se evitar sua inalação ou ingestão, o que pode levar à febre do zinco, patologia capaz de provocar tosse, calafrios e febre (MOEZZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012).

Alguns estudos indicam que, em contato com a pele, mesmo as nanopartículas, permanecem na camada externa, não conseguindo penetrar nas camadas subcutâneas (KAHRU; DUBOURGUIER, 2010).

Na indústria alimentícia, o óxido de zinco (ZnO) é reconhecido como um material seguro, classificado como *GRAS* (*generally recognized as safe*) pela *Food*

and Drug Administration (FDA), sendo empregado como aditivo alimentar. O avanço da nanotecnologia tem impulsionado a criação de materiais dotados de propriedades singulares, especialmente no que se refere à sua eficácia como agentes antimicrobianos. Nesse contexto, a utilização do ZnO em escala nanométrica tem demonstrado significativas propriedades antimicrobianas, apresentando potencialidades promissoras para aplicação na preservação de alimentos (ESPITIA *et al.*, 2012).

1.2.2.4 Aplicações de ZnO NPs

Com a diminuição do tamanho das partículas a níveis nanométricos, os efeitos de confinamento quântico e de superfície conferem características diferenciadas, promovendo o aprimoramento de seus perfis mecânicos, elétricos e ópticos, o que tem levado ao crescimento do interesse no ZnO devido ao seu bom desempenho nos mais diversos tipos de indústria (BARUAH; DUTTA, 2009).

Por se tratar de um composto estável e com propriedades físicas e químicas relevantes, o óxido de zinco possui uma vasta aplicação industrial e científica. Em sua forma nanoestruturada, ele vem sendo utilizado em áreas de inovação da alta tecnologia, como composição de dispositivos opto-eletrônicos e pizeletrônicos, diodos emissores de luz, sensores de gás, filtros de onda acústicas, fotodiodos, fotodetectores, cristais fotoônicos, células solares, varistores, moduladores ópticos etc. (BARUAH; DUTTA, 2009; DJURISIC; XING; CHEN, 2010).

Em função de sua capacidade de absorver e dispersar radiação ultravioleta (UV) e de sua fotoestabilidade, o óxido de zinco também é amplamente empregado nas indústrias farmacêuticas e de cosméticos, por meio de sua incorporação aos produtos, como por exemplo em protetores solares (ZHANG *et al.*, 2012).

1.2.2.5 Incorporação de ZnO NPs em Polímeros

Nanopartículas de óxido de zinco vêm sendo utilizadas na produção de nanocompósitos. Para produzi-las, são aplicados alguns métodos, tais como fundição de solvente e de solução, volatilização de solvente, extrusão de dupla rosca, composição por fusão e moldagem por sopro de extrusão (ABBAS *et al.*, 2019).

Ao ser incorporado a polímeros plásticos, borrachas, fibras e resinas, o óxido de zinco traz vantagens significativas, conferindo um aumento nas resistências: física,

mecânica, térmica, à água e ao fogo. Além disso, atua como estabilizador em matrizes de resinas poliolefinicas, como polipropileno, poietileno, poliésteres, PVC, entre outros, proporcionando absorção de radiação UV, bem como estabilidade térmica e mecânica, tornando-os materiais mais robustos. Na indústria, essas macromoléculas incorporadas com ZnO têm aplicação prática na confecção de objetos que precisam ser resistentes, tais como capacetes, tapetes, sacolas, filamentos, assentos, fibras, equipamentos de segurança, entre os mais diversos usos (ESPITIA *et al.*, 2012; MOEZZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012).

Esses compósitos possuem características multifuncionais aprimoradas, com destaque para suas propriedades mecânicas, de barreira e antimicrobianas, especialmente nas áreas de embalagens e próteses. Essas melhorias tornam os materiais mais seguros e duráveis, despertando um grande interesse em sua aplicação na pesquisa de materiais para embalagens de alimentos (ABBAS, 2019; ESPITIA *et al.*, 2012).

1.2.2.6 Atividade Antimicrobiana de ZnO NPs

De acordo com um estudo científico publicado na revista *The Lancet* em 2022, referente a um levantamento de 2019, uma em cada oito mortes está relacionada a infecções bacterianas, associadas a 33 patógenos bacterianos em 11 diferentes síndromes infecciosas, sendo a segunda principal causa de morte, atrás apenas para as doenças cardíacas. Os dados indicam que a resistência aos antibióticos foi a grande responsável por esse alto índice (IKUTA *et al.*, 2022). A nanotecnologia pode auxiliar no combate a essas bactérias multirresistentes, por meio de nanocompósitos com atividade antimicrobiana, que agem nos receptores da bactéria, através de uma reação de complexação, barrando seu crescimento ou divisão, prevenindo assim o contágio por esses patógenos (AGARWAL, 2018).

O ZnO é um composto inorgânico, termicamente estável, biocompatível e seguro, com aplicações promissoras nas áreas biológicas, alimentícias e farmacêuticas (AGARWAL, 2018; ESPITIA *et al.*, 2012).

A nanotecnologia tem se dedicado ao desenvolvimento de substâncias com funções antimicrobianas, o que confere às nanopartículas de ZnO um notável interesse, pois apresentam essa característica, atribuindo-lhes um elevado potencial de conservação. Desta forma, para melhoria na qualidade dos polímeros utilizados em embalagem de alimentos, a associação do óxido de zinco nanoestruturado a essas

matrizes é uma alternativa substancial, sendo um poderoso antibactericida contra diversos tipos de bactérias, tanto Gram-positivas quanto Gram-negativas (ESPITIA *et al.*, 2012; MENDES *et al.*, 2022).

A atividade antimicrobiana do ZnO se intensifica à medida que a concentração de nanopartículas aumenta e que o tamanho das partículas diminui, sendo a concentração sendo um fator mais relevante do que o tamanho das partículas (HIROTA *et al.*, 2010).

Os mecanismos mais comuns da ação biocida das nanopartículas incluem o rompimento da dupla camada fosfolipídica, levando à desintegração da membrana celular, e o estresse oxidativo causado pelas espécies reativas de oxigênio (ERO), extremamente instáveis e capazes de transformar outras moléculas com as quais se choca, como proteínas, lipídios, carboidratos, DNA e RNA, levando à morte da célula ou à inibição de processos de replicação e de ciclos essenciais (AGARWAL, 2018).

As ERO são moléculas iônicas nas formas reduzidas do oxigênio, mais reativas que o oxigênio molecular, como ânions radicais e moléculas de oxigênio, com potencial de destruição de células, geradas durante o estresse oxidativo. Nas células, as ERO mais presentes são os radicais superóxido (O_2^-), a hidroxila (OH^-), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o oxigênio singlete (1O_2) (HUANG *et al.*, 2010; KUMAR *et al.*, 2017).

Quando expostas à luz visível e ultravioleta (UV), em meio aquoso, pela interação com íons hidroxila (OH^-), as ZnO NPs são ativadas e sofrem reações de oxidação e redução, formando pares elétron-buraco. Esse processo ocorre devido à migração dos elétrons da camada de valência para a banda de condução, resultando em elétrons livres na camada de condução vazia (e^-_{CB}) e em uma área positiva relativa ao buraco do elétron na banda de valência (h^+_{VB}) (HUANG *et al.*, 2010; KUMAR *et al.*, 2017).

As moléculas de água, presentes na suspensão do ZnO, serão ionizadas ao reagirem com o buraco do elétron, gerando os radicais livres $^{\bullet}OH$ e H^+ . Também são formados intermediários, na superfície das ZnO NPs durante a redução, por meio da reação do oxigênio dissolvido (O_2) com o elétron da banda de condução. Estes serão convertidos a superóxidos ($O_2^{\bullet-}$), que em seguida resultarão em ($HO_2^{\bullet}$), ao reagirem com o (H^+), e formarão os ânions de peróxido de hidrogênio (HO_2^-). Por fim, esses íons em contato com (H^+), produzirão o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), uma molécula

capaz de penetrar nas células e atuar como agente antimicrobiano (HUANG *et al.*, 2010; KUMAR *et al.*, 2017).

As equações que descrevem as reações supracitadas são:

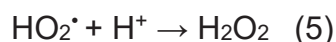
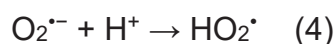
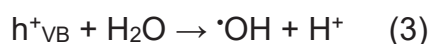
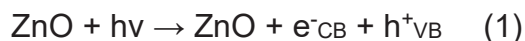
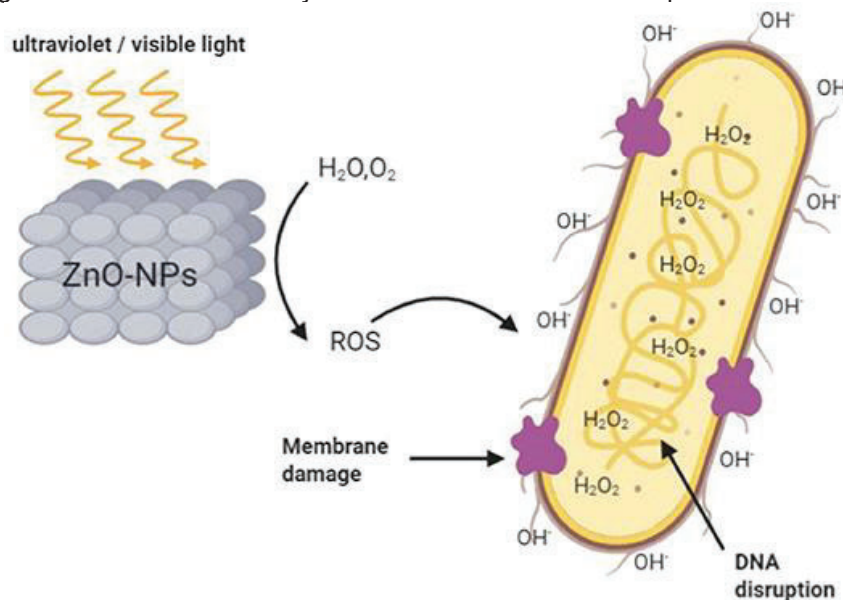


Figura 3 – Mecanismo de ação antimicrobiano das ERO a partir de ZnO NPs.



Fonte: Jiang *et al.* (2020).

Dois fatores cruciais na ação das ZnO NPs são a concentração, pois esta é proporcional à quantidade de ERO, e o tempo de exposição à radiação UV, o qual demonstrou ser mais eficiente a períodos mais longos (KUMAR *et al.*, 2017).

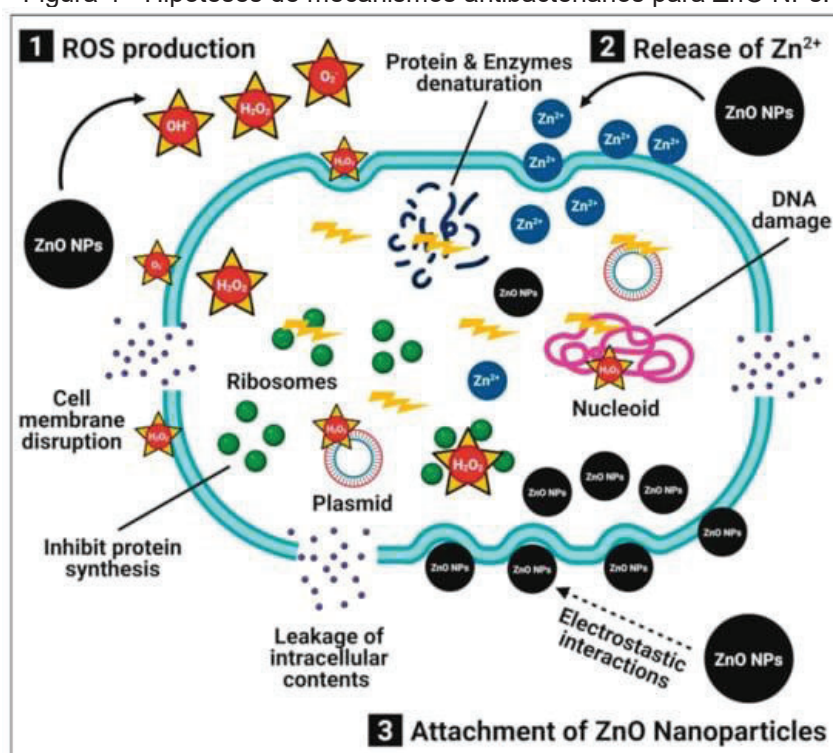
A ação bactericida das ZnO NPs na ausência de luz tem sido objeto de diversas pesquisas, pois ainda não se tem uma compreensão clara de como se dá seu mecanismo (JOE *et al.*, 2017). Alguns estudos indicam outras possibilidades para a ação da atividade biocida das ZnO NPs, uma vez que demonstraram eficácia mesmo no escuro. Os autores sugerem que a produção de ânions superóxido seja responsável por essa atividade quando as nanopartículas são aplicadas na ausência de luz (HIROTA *et al.*, 2010).

De acordo com o trabalho de Xu *et al.* (2013), referente aos efeitos que colaboram para a atividade antimicrobiana do ZnO sem incidência luminosa, o

peróxido de hidrogênio (H_2O_2), responsável pela ação biocida, é produzido devido à presença de vacâncias de oxigênio na camada superficial dos cristais de ZnO. Os materiais que apresentaram cristais com maior número de vacâncias de oxigênio também mostraram uma maior produção de H_2O_2 e, conseqüentemente, uma maior inibição bacteriana.

Um estudo demonstrou que as espécies reativas de oxigênio (ERO), como $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ e H_2O_2 , também podem ser geradas por meio de suspensão aquosa de ZnO, mesmo sem irradiação de luz, sendo os defeitos de superfície fundamentais para sua formação (PRASANNA; VIJAYARAGHAVAN, 2015).

Figura 4 - Hipóteses de mecanismos antibacterianos para ZnO NPs.



Fonte: Murali *et al.* (2021).

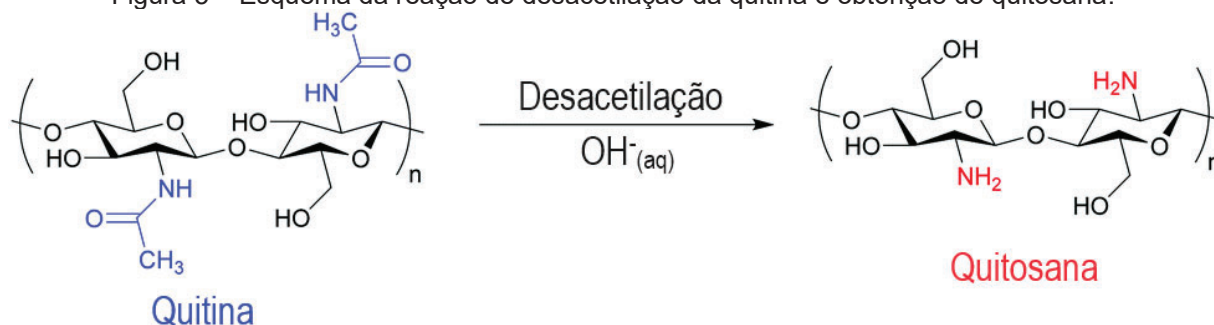
A liberação de íons de zinco (Zn^{2+}) pela superfície das nanopartículas de ZnO (ZnO NPs) é apontada como um dos mecanismos do seu efeito antibacteriano. Em meio aquoso, esses íons ficam disponíveis e podem atravessar a membrana celular dos micro-organismos, provocando alterações estruturais que aumentam sua permeabilidade e desestabilizam suas funções. Além disso, os íons Zn^{2+} interagem com moléculas essenciais, como proteínas e aminoácidos, prejudicando a homeostase celular, o que pode resultar na desintegração da célula (ESPITIA *et al.*, 2012; SING *et al.*, 2018; VITASOVIC *et al.*, 2024).

Além destas, há também uma linha que relaciona a ação bactericida do ZnO à capacidade de internalização celular dos óxidos metálicos. Nessa proposta, as nanopartículas de ZnO interagem com a membrana celular das bactérias, por meio de forças eletrostáticas, e penetram no citoplasma, provocando reações que levam à inibição ou à morte celular (ESPITIA *et al.*, 2021; TAM *et al.*, 2008).

1.3 Quitina e Quitosana

A quitina é um composto de coloração branca e consistência rígida, considerada um dos polissacarídeos mais abundantes na natureza. As principais fontes de quitina são os exoesqueletos de artrópodes, como crustáceos, moluscos e insetos, além de constituir a parede celular de fungos e leveduras. A molécula da quitina é constituída por unidades monoméricas de β -(1 $\rightarrow$ 4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose (GlcN) e β -(1 $\rightarrow$ 4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glicose (GlcNAc), resultando em uma rede cristalina organizada e de elevado peso molecular. Por meio do processo de desacetilação parcial da quitina, que envolve a remoção do grupo acetil (-COCH₃), obtém-se a quitosana (ARANAZ *et al.*, 2021; MACEDO *et al.*, 2022; POZNANSKI; HAMEED; ORCZYK, 2023; ZUBER; ZIA; BARIKANI, 2012).

Figura 5 – Esquema da reação de desacetilação da quitina e obtenção de quitosana.



Fonte: Jim *et al.* (2021).

Para o preparo da quitosana, partindo-se dos crustáceos de origem, inicialmente é realizada a desmineralização, geralmente com ácido clorídrico (HCl) e, em seguida, promove-se a remoção das proteínas e a desacetilação, pela aplicação de hidróxido de sódio (NaOH), sob temperatura de 65 a 100°C, por até 72 horas. A descoloração pode ser feita com permanganato de potássio (KMnO₄) e ácido oxálico (HO₂CCO₂H). As etapas citadas também podem ser executadas por processos biológicos, mediados por enzimas e micro-organismos (KE *et al.*, 2021; MACEDO *et al.*, 2022; YONES; RINAUDO, 2015). Esses parâmetros, bem como a hidrólise parcial,

decorrente da desacetilação, influenciarão nas propriedades físicas, químicas e biológicas do material final, em fatores como massa molar média, índice de polidispersão e grau médio de acetilação, resultando em uma variedade de quitosanas, dificultando sua padronização e, conseqüentemente, a comparação entre esses polímeros após a síntese (AZEVEDO *et al.*, 2007; KE *et al.*, 2021; MACEDO *et al.*, 2022; POZNANSKI; HAMEED; ORCZYK, 2023).

A apresentação da quitosana é versátil, sendo geralmente encontrada na forma de pó branco ou amarelado, com variações entre formas mais finas ou granuladas. Além disso, pode ser processada em membranas, filmes, géis, nanopartículas, fibras, grãos, fios, entre outros (HIRANO, 1996).

Embora haja uma relação entre o material de origem e o método de síntese dos polímeros na distribuição de massa, a quitina apresenta massa molar superior a 10^6 Daltons, enquanto a quitosana costuma apresentar valores na faixa de $1,0 \times 10^5$ a $1,2 \times 10^6$ Daltons (SÁNCHEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2010).

Pelo fato de possuir diversos grupos acetilamina ($-\text{NHCOCH}_3$) e apresentar alto grau de empacotamento das cadeias poliméricas lineares, a quitina apresenta baixa reatividade química, inelasticidade e caráter hidrofóbico, sendo insolúvel em água e na maior parte dos solventes orgânicos, o que acaba por limitar seu uso. Já a quitosana, na qual as acetamidas ($-\text{CH}_3\text{CONH}_2$) são convertidas em aminas ($-\text{NH}_2$), apresenta solubilidade em meio aquoso de ácidos orgânicos e inorgânicos, devido à formação do íon amônio ($-\text{NH}_3^+$), gerado pela protonação da amina primária. Quanto mais grupos amino protonados estiverem presentes, maior a repulsão eletrostática e o potencial de dissolução em água (ARANAZ *et al.*, 2021; BARIKANI *et al.*, 2014; MACEDO *et al.*, 2022). Esses grupos também conferem propriedades de quelação de metais, atividade catalítica e ação antimicrobiana (WRÓŃSKA *et al.*, 2021).

Os principais fatores que influenciam na solubilidade da quitosana são peso molecular, o grau de acetilação, o pH, a temperatura e a cristalinidade do polímero. Sob pHs básicos e neutro, mesmo com alto grau de acetilação, a quitosana é insolúvel, limitando seu uso em meios fisiológicos e promovendo um interesse pela síntese de seus derivados com maior solubilidade (ARANAZ *et al.*, 2021; AZEVEDO *et al.*, 2007; MACEDO *et al.*, 2022).

A constituição de grupos reativos (amino primário e as hidroxilas primárias e secundárias) e funcionais (acetamidas e ligações glicosídicas), presentes na quitosana, favorece as modificações químicas capazes de aprimorar as propriedades

do biopolímero. Os seus derivados podem ser gerados por métodos como quaternização, desacetilação, carboxilação, sulfonação, depolimerização, amidação etc., tornando-os mais solúveis, biodegradáveis, resistentes e agregando demais funções desejadas que visem facilitar sua aplicação (ARANAZ *et al.*, 2021; AZEVEDO *et al.*, 2007).

A quitosana é considerada segura e sustentável pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos devido às vantagens que apresenta em ser atóxica, biodegradável, biocompatível, antioxidante e de produção e regeneração natural, diferentemente dos derivados de petróleo e carvão. Por se tratar de um subproduto abundante do descarte da pesca e ser renovável, possui baixo custo, apresentando relevância econômica e ambiental (AZEVEDO *et al.*, 2007; POZNANSKI; HAMEED; ORCZYK, 2023; LI *et al.*, 1996). Ademais, esse biopolímero possui atividade antimicrobiana contra bactérias Gram-positivas (G+), Gram-negativas (G-), fungos e leveduras, tornando-se atrativo às mais diversas aplicações e em distintas áreas (alimentícia, médica, farmacêutica, cosmética, biotecnológica etc.), tanto em sua forma isolada quanto incorporada a outros polímeros (KONG *et al.*, 2010; MACEDO *et al.*, 2022; MENG *et al.*, 2023; POZNANSKI; HAMEED; ORCZYK, 2023). Essas propriedades também tornam a quitosana útil em tratamentos médicos, pois pode ser aplicada como mucoadesivo para a liberação de fármacos, é eficaz na cicatrização de ferida e possui atividades antitumoral e anti-hiperglicêmica (ARANAZ *et al.*, 2021).

A massa molecular da quitosana influencia sua ação antimicrobiana, variando conforme o tipo de bactéria. Nas bactérias Gram-positivas, a atividade bactericida da quitosana é mais eficiente à medida que sua massa molecular aumenta. Em contraste, nas bactérias Gram-negativas, a quitosana apresenta maior eficácia quanto menor sua massa molecular. Essas diferenças estão relacionadas à estrutura distinta das paredes celulares de cada tipo de bactéria. A principal hipótese do mecanismo de ação que leva à morte celular nas bactérias Gram-positivas, que possuem paredes simples, é a de que uma maior massa molecular seja capaz de formar películas ao redor destas, dificultando a absorção dos nutrientes que as mantêm. Já nas Gram-negativas, compostas por paredes mais complexas, é a de que uma menor massa molecular consiga entrar nessa célula, alterando seu metabolismo. A quitosana também atua como antifúngico, pois é capaz de modificar a membrana dos fungos, por interagir com sua superfície eletronegativa, provocando distúrbios metabólicos (VILLADIEGO *et al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 2009).

As principais desvantagens dos filmes à base de quitosana, em comparação a outros polímeros, são a alta permeabilidade ao vapor de água e a média proteção de barreira ao oxigênio. No intuito de melhorar a atividade antimicrobiana, as propriedades mecânicas e de barreira, além de aumentar a estabilidade térmica da quitosana, são aplicadas técnicas de modificação química ou combinação a outras substâncias, tais como metais e seus óxidos ou substâncias hidrófobas, capazes de reduzir sua hidrofiliabilidade, gerando um compósito mais resistente (LI *et al.*, 1996; LI; ZHUANG, 2020).

A quelação é uma das interações químicas mais relevantes da quitosana, pois propicia uma ligação seletiva a moléculas de interesse, como colesterol, gorduras, proteínas, íons metálicos e células tumorais, conferindo as propriedades já citadas e apresentando funções descontaminante, filtrante e clarificante. Em virtude dessas características versáteis, a quitosana encontra aplicação em uma variedade de processos industriais, abrangendo setores como agricultura, tratamento de água, cosmetologia, farmácia, biomedicina, indústria alimentícia, têxtil, papel e outros (LI *et al.*, 1996).

1.4 Poli (Ácido Láctico) – PLA

O poli (ácido láctico), PLA, é um poliéster alifático termoplástico, biodegradável e biocompatível, de origem natural, constituído de moléculas de ácido láctico (ácido orgânico biológico) e gerado por meio de fontes renováveis, como o milho, a mandioca, a cana-de-açúcar, a beterraba, a batata, entre outros vegetais com alto teor de amido. Esse biopolímero pode ser amorfo, semicristalino ou cristalino, dependendo de como ele é sintetizado e processado. Em geral, o PLA é semicristalino, o que significa que ele possui regiões tanto cristalinas quanto amorfas (BRITO *et al.*, 2011; GARLOTTA, 2001; HOSSEIN, 2022).

O amido presente nas biomassas dessas matérias-primas vegetais é convertido em glicose, que é fermentada por bactérias específicas, como *Lactobacillus sp.*, produzindo ácido láctico. Este, por sua vez, é polimerizado para formar o PLA. A polimerização é um processo químico pelo qual moléculas menores (monômeros) se unem para formar macromoléculas de cadeias longas (polímeros) (HAMAD *et al.*, 2015; HU *et al.*, 2016).

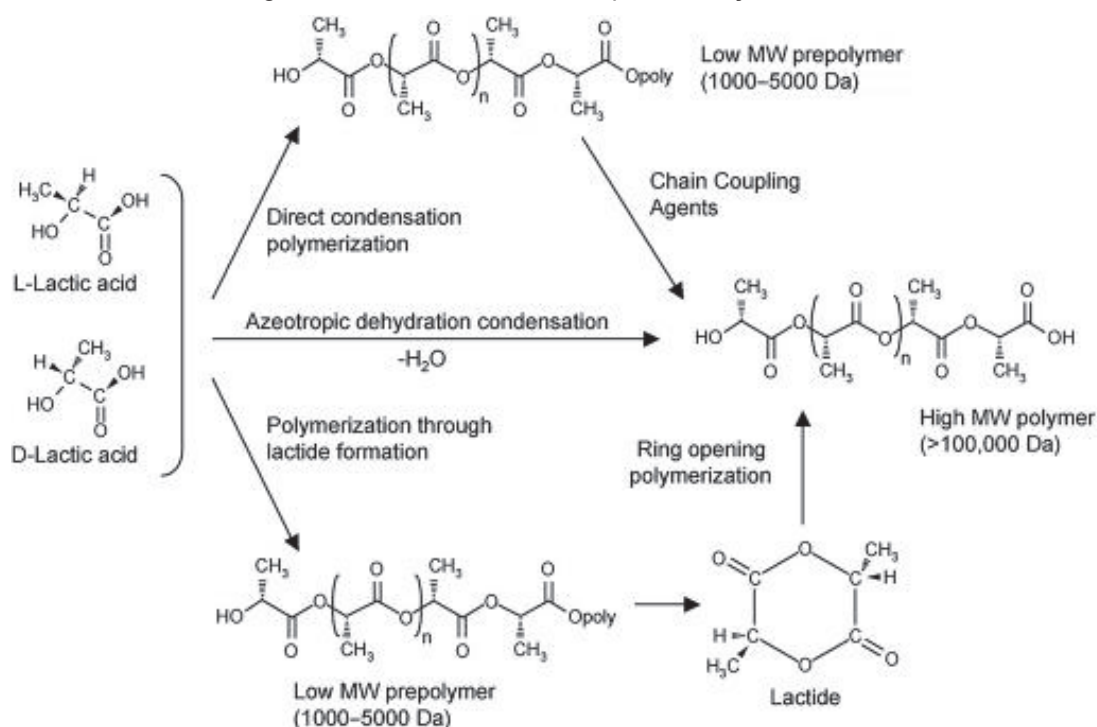
O PLA pode ser gerado, principalmente, por duas rotas de síntese de polimerização: por condensação direta, o que inclui os métodos de estado sólido (SSP

- *solid state polymerisation*) e azeotrópica, ou por abertura de anel (*ROP - ring opening polymerisation*), sendo este último o método mais comumente utilizado na produção industrial do biopolímero (GUPTA; KUMAR, 2007).

Na polimerização por condensação direta, o ácido láctico é desidratado para formar oligômeros, os quais são posteriormente convertidos em PLA, na presença de um catalisador e sob pressão reduzida. O polímero resultante apresenta baixo peso molecular, e sua estereorregularidade não pode ser controlada, o que compromete as propriedades mecânicas, tornando-as inferiores em comparação às aquelas de polímeros de alto peso molecular (BALLA *et al.*, 2021; GUPTA; KUMAR, 2007).

Para realizar o processo de polimerização por abertura de anel (ROP) do PLA, o ácido láctico é inicialmente convertido em lactídeo, um intermediário cíclico obtido por meio do craqueamento térmico do oligômero de PLA. Em seguida, um catalisador é adicionado sob pressão reduzida, promovendo a abertura do anel e permitindo que as unidades monoméricas se liguem de forma repetitiva, resultando na formação de longas cadeias poliméricas. Esse método permite a obtenção de um polímero de alto peso molecular e maior qualidade, devido à possibilidade de controle estereoquímico e à melhor distribuição de massa molar (HU *et al.*, 2016; KAN *et al.*, 2018; VAKATI *et al.*, 2024).

Figura 6 – Rotas de síntese de polimerização do PLA.



Fonte: Jain, Khan, Kyzioł (2019).

Os métodos mais comuns utilizados na indústria para a produção de materiais poliméricos incluem extrusão, moldagem por injeção e termoformagem, a ser definido conforme objetivo da aplicação e propriedades requeridas ao produto (TRIVEDI; GUPTA; SINGH, 2023).

Devido à presença do grupo alquil, impedindo a hidrólise do PLA, e à sua resistência ao ataque de bactérias, a etapa de biodegradação deve oferecer condições específicas de solo, luz, temperatura e umidade, para que seja efetiva. Em geral, o PLA é submetido à hidrólise sob altas temperaturas, processo que pode ser acelerado pela adição de ácidos ou bases, até que sua massa seja reduzida a um ponto que permita a digestão por micro-organismos, levando à produção de água e gás carbônico (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016). A compostagem representa a etapa final do ciclo do PLA, conforme Figura 6, promovendo a renovação do solo para o cultivo de novos produtos agrícolas.

Figura 7 - Ciclo do PLA na natureza.



Fonte: Página da Shenzhen Zhenghao Plastic & Mold Co., Ltd.¹

Na fase de compostagem, a taxa de degradação do PLA é influenciada por diversos fatores relacionados ao biopolímero, como peso molecular, cristalinidade e

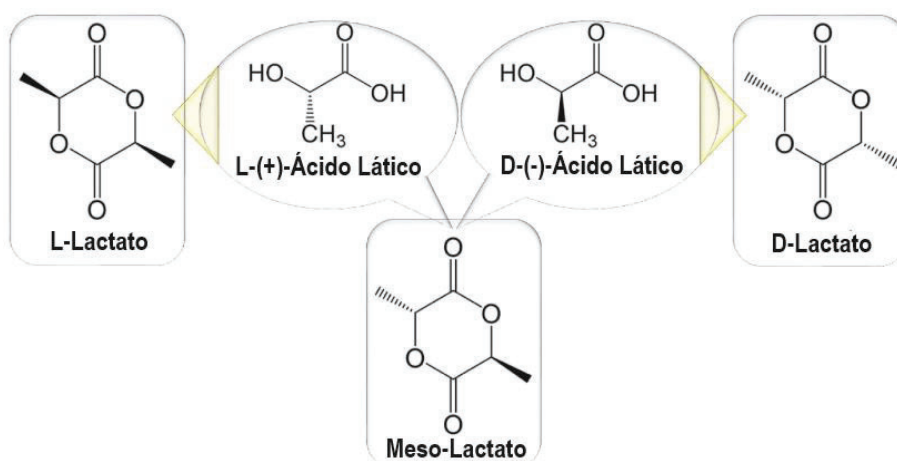
¹ Disponível em: <<https://www.plasticbottlesupplier.com/news/pla.html>>. Acesso em: 14 dez. 2023.

atividade microbiana. Além disso, o tempo necessário para a decomposição do PLA também é condicionado às características do solo, como temperatura, pH, umidade e a presença de micro-organismos. Em ambientes naturais, o processo de degradação pode levar mais de um ano. Em contrapartida, sob condições ideais, como nas operações de compostagem industrial, esse período pode ser reduzido para poucos meses (GOTO *et al.*, 2020; VAID *et al.*, 2021; WILFRED *et al.*, 2018).

Como o ácido láctico é uma molécula quiral, a estrutura química do PLA pode variar entre os estereoisômeros, L-(+)-ácido láctico e D-(-)-ácido láctico, dependendo do tipo de síntese, biológica ou química. Ambos os métodos são empregados na indústria, resultando em materiais com características diferenciadas de acordo com a estereoquímica (BRITO *et al.*, 2011; CASALINI *et al.*, 2019).

Quando a síntese é biológica, há predominância na formação do L-(+)-ácido láctico (PLLA), semicristalino e de baixo peso molecular. Devido à sua relação com o metabolismo celular, o PLLA é amplamente aplicado na biomedicina, pois *in vivo* pode ser eliminado pelo corpo humano sob a forma de água e/ou gás carbônico dos pulmões, evitando riscos à saúde ou rejeições. Já no procedimento químico, é gerada uma mistura de ambos enantiômeros, resultando no copolímero poli-D,L-láctico (PDLLA), amorfo e de maior peso molecular, com o benefício da possibilidade de ajuste entre as proporções de cada forma. Na etapa intermediária, ocorre a formação do lactato, o qual é polimerizado por abertura de anel, levando à formação das duas formas estereoisoméricas do ácido láctico (BRITO *et al.*, 2011; TEMANE; ORASUGH; RAY, 2023).

Figura 8 - Formas enantioméricas do ácido láctico.



Fonte: Temani *et al.* (2023).

Como a síntese de produção do PLA pode ser feita por diferentes rotas (condensação direta, azeotrópica ou abertura do anel) já vistas, a sua escolha influenciará na cristalinidade, no peso molecular e nas proporções de PDLLA e PLLA, gerando uma extensa variedade de polímeros e copolímeros (OLIVEIRA; BORGES, 2020).

As principais características que tornam vantajoso o PLA são: a biodegradabilidade, pois em condições adequadas de compostagem pode ser decomposto por micro-organismos; a biocompatibilidade e a absorção biológica, que o torna seguro para aplicações nas indústrias médicas, odontológicas, farmacêuticas e alimentícias; boas propriedades mecânicas, como rigidez e resistência, permitindo uma ampla gama de aplicações; técnicas simples de processamento, podendo ser fabricado por métodos de extrusão, injeção e moldagem térmica; estabilidade térmica e transparência, o que o torna útil para embalagens que necessitam dar visibilidade a um produto, como as de alimentos, podendo ainda ser tingido para garantir maior proteção contra raios UV; consumo de CO₂ na síntese; e baixo gasto energético para produção. Essas propriedades tornam o PLA um bom substituto dos polímeros convencionais, derivados do petróleo, oferecendo menor impacto ambiental. A principal desvantagem ainda reside em seu alto custo em comparação aos demais plásticos comerciais (FATHIMA *et al.*, 2018; LU; SHUAI; YANHUA, 2019).

Devido à versatilidade proporcionada ao PLA, há uma gama de aplicações industriais que o utiliza como insumo, tais como: fábricas de embalagens de descartáveis e de alimentos, por formar filmes que apresentam barreira ao vapor d'água e ao oxigênio, aumentando a durabilidade do que reveste; medicina e farmacologia, por ser maleável e biocompatível, capaz de formar fios de sutura, e sendo útil para implantes, substitutos de pele, dispositivos médicos e liberação de fármacos; tecidos, podendo ser combinado a outras fibras têxteis; entre outros bens de consumo (OLIVEIRA; BORGES, 2020).

Na aplicação do PLA em embalagem de alimentos, pesquisas apontam que a migração do ácido láctico para o alimento é considerada reduzida e segura, pois ocorre em concentrações inferiores às já presentes em muitos alimentos, o que torna o PLA uma opção viável. Ele também já vem sendo utilizado em embalagens ativas, em combinação com aditivos, e possui certificação *GRAS* (*generally recognized as safe*) pela *Food and Drug Administration* (FDA) dos Estados Unidos (CASTRO-AGUIRRE *et al.*, 2016; FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016; XIAO *et al.*, 2012). A principal

aplicação comercial do PLA nessa área é na confecção de descartáveis, como copos, garrafas, bandejas, filmes para revestimento e demais embalagens em geral (OLIVEIRA; BORGES, 2020).

Os principais pontos negativos do PLA são o restrito desempenho mecânico e as baixas tenacidade e resistência às altas temperaturas e aos raios UV. Para a melhoria dessas propriedades e redução do custo, são adotadas estratégias como a criação de blendas do PLA com outros materiais, incluindo polímeros biodegradáveis e não biodegradáveis, fibras, micro e nanopartículas, plastificantes (como glicerol e sorbitol), entre outros, capazes de oferecer um produto mais flexível e resistente. Além disso, o PLA poder ter algumas características, como cristalinidade e PF, ajustadas pelo controle da isomeria de seus monômeros durante a síntese (CASTRO-AGUIRRE *et al.*, 2016; OLIVEIRA; BORGES, 2020).

1.4.1 Incorporação de nanomateriais ao PLA

A combinação de nanopartículas inorgânicas ao PLA tem demonstrado melhorias significativas em suas características físicas e químicas, ampliando o seu potencial para diversas aplicações ao atuar como reforço ao biopolímero, especialmente no setor de embalagens alimentícias. A incorporação desses nanomateriais, como nanopartículas de argila, sílica, óxidos metálicos e óxido de grafeno, melhora substancialmente as propriedades antimicrobianas, mecânicas e de barreira do PLA. Esses nanocompósitos colaboram para o aumento da resistência à tração, do módulo elástico e da estabilidade térmica do PLA, além de reduzirem a permeabilidade a gases, como oxigênio e vapor de água, fatores cruciais para prolongar a vida útil dos alimentos embalados. A dispersão adequada das nanopartículas cria uma rede que dificulta a difusão de moléculas, tornando o material mais eficiente em termos de proteção, ao mesmo tempo em que mantém sua biodegradabilidade (MULLA *et al.*, 2021; RAY; OKAMOTO, 2003).

O PLA é amplamente empregado em impressões 3D, em virtude de sua facilidade de processamento e de suas propriedades favoráveis como a baixa emissão de vapores quando aquecido e ao excelente acabamento superficial. No entanto, sua resistência térmica é relativamente baixa, com uma temperatura de transição vítrea em torno de 60°C. A adição de nanomateriais é capaz de melhorar a fluidez do PLA, auxiliando nos processos de extrusão e de deposição durante a impressão. Os nanocompósitos ampliam os atributos mecânicos do PLA, levando à criação de peças

mais robustas e duráveis, além de promover melhor adesão entre as camadas impressas, resultando em produtos com melhor integridade estrutural. (BIKIARIS *et al.*, 2023).

Outra vantagem da integração de nanomateriais à matriz polimérica é a melhora significativa da resistência térmica, pois há uma elevação da temperatura de transição vítrea, o que torna possível a aplicação do PLA em ambientes de altas temperaturas, superando as limitações da forma pura do material (BIKIARIS *et al.*, 2023; MULLA *et al.*, 2021).

Na área biológica, a adição de ZnO NPs ao PLA resulta em um material com considerável atividade antimicrobiana, sendo altamente eficaz contra bactérias patogênicas. Esse fator contribui para aplicações em dispositivos biomédicos e na engenharia de tecidos. Por se tratar de um biopolímero combinado com um óxido atóxico, ZnO, componente natural do organismo, essa combinação é segura, biocompatível e colabora para o crescimento celular, o que torna esse material ideal para aplicações de regeneração tecidual. Essas melhorias tornam os nanocompósitos PLA-ZnO uma escolha promissora para o desenvolvimento de biomateriais avançados (CHONG *et al.*, 2023).

1.4.2 Incorporação de quitosana ao PLA

Conforme explorado no item 1.3, a quitosana é um dos polímeros mais abundantes na natureza, sendo especialmente conhecida por suas propriedades antimicrobianas naturais (GRANDE; CARVALHO, 2011).

A incorporação da quitosana ao PLA potencializa sua atividade antibacteriana, tornando-o mais eficaz contra patógenos como bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. Essa combinação também aumenta a biocompatibilidade, a bioatividade e a capacidade de retenção de umidade do material, criando um ambiente favorável para adesão e proliferação celular, essencial em processos de regeneração para aplicações em engenharia de tecidos e de dispositivos médicos. Outro benefício desta combinação é a capacidade de acelerar o processo de biodegradação do material, tornando-o mais adequado para aplicações sustentáveis e biomédicas (NAZEER *et al.*, 2020; SURYANI *et al.*, 2020).

As propriedades mecânicas do PLA também são aprimoradas pela quitosana, resultando em *scaffolds* mais robustos que suportam a carga mecânica durante o processo de cicatrização (NAZEER *et al.*, 2020).

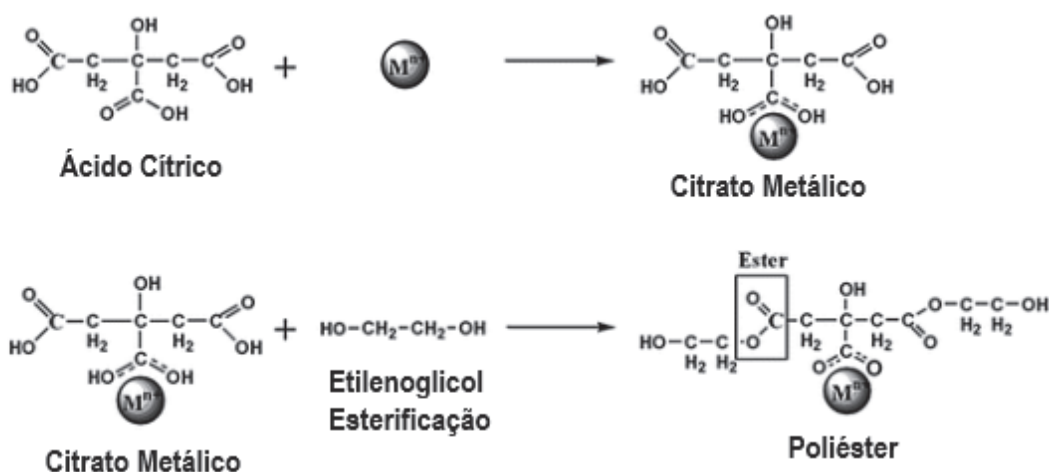
A natureza hidrofóbica do PLA limita suas interações com a água, mas a adição de quitosana no desenvolvimento de filmes compósitos reduz essa característica, ampliando as propriedades de barreira à umidade do material (SÉBASTIEN *et al.*, 2006). Essa modificação não apenas aprimora o desempenho mecânico e a estabilidade térmica do PLA, como também aumenta sua durabilidade, tornando-o adequado para uso em embalagens (SURYANI *et al.*, 2020).

Por fim, o uso da quitosana em biopolímeros para embalagens bioativas e biodegradáveis é de grande interesse, pois atende à crescente demanda por alternativas que minimizem os prejuízos causados pelos poluentes plásticos (CHEN; DONG; CHEUNG, 2005; SÉBASTIEN *et al.*, 2006).

1.5 Método Pechini

O método dos precursores poliméricos ou Pechini, desenvolvido em 1967 pelo americano Maggio P. Pechini, consiste na formação de citratos metálicos, por meio da interação entre um ácido hidrocarboxílico e um cátion metálico. Em seguida, acrescenta-se um poliálcool ao quelato, como o etilenoglicol, o que, junto ao aumento da temperatura, promove as reações de esterificação e poliesterificação culminando na formação de uma resina polimérica. Esse gel é submetido à calcinação, para eliminação da matéria orgânica e obtenção do óxido metálico de interesse. Nesse processo, forma-se um poliéster homogêneo com os cátions distribuídos uniformemente em sua estrutura (COSTA *et al.*, 2018; DIMESSO, 2016; PECHINI, 1967).

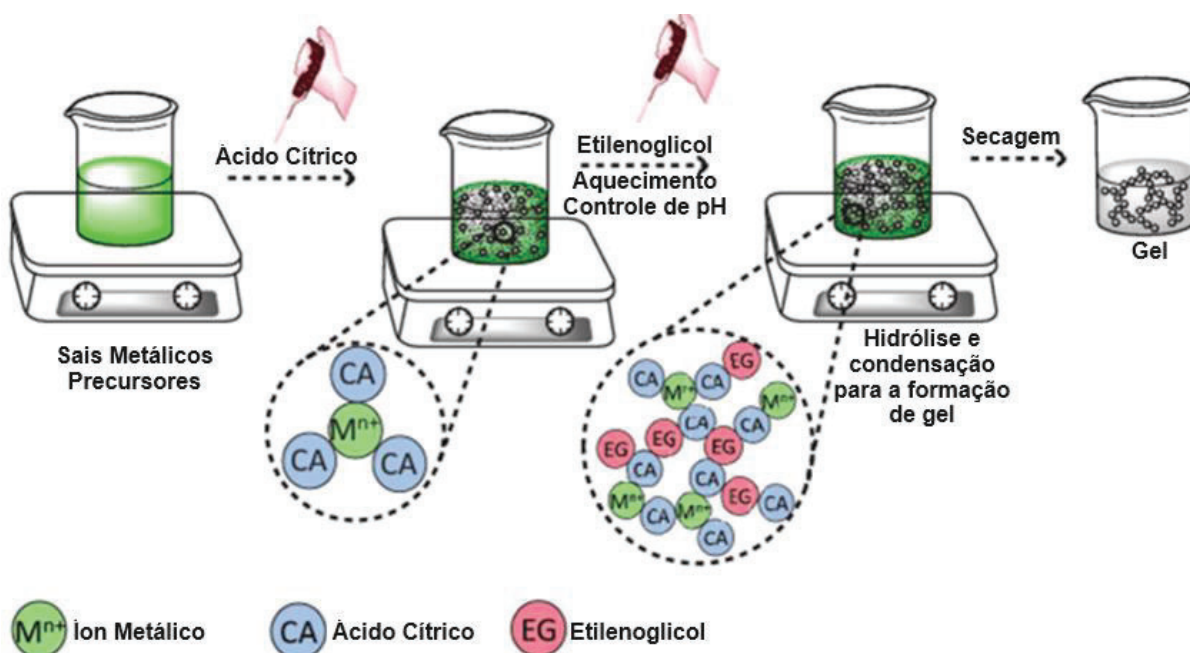
Figura 9 - Esquema de Reação de Polimerização – Método Pechini.



Fonte: Dimesso (2016).

Em relação a outros tipos de síntese, o método Pechini apresenta vantagens significativas, tais como: produtos com alto grau de homogeneidade e pureza, devido à distribuição uniforme dos componentes em todo o material e à presença mínima ou inexistente de resíduos orgânicos.; operação a baixas temperaturas, o que resulta em economia energética e possibilita o processamento de materiais termosensíveis; controle preciso do tamanho e da estequiometria das nanopartículas, pelos ajustes das proporções entre os reagentes e variando-se a temperatura de calcinação; simplicidade de execução, facilitando adaptações conforme as necessidades de cada material; capacidade de criar substâncias complexas a partir de diferentes precursores metálicos em uma mesma solução; e o baixo custo do processo (COSTA *et al.*, 2008; PECHINI, 1967).

Figura 10 - Etapas do método Pechini para formação da resina polimérica.



Fonte: Plataforma de livros digitais Ebrary.net²

Apesar das inúmeras vantagens, o método Pechini também apresenta algumas limitações. Como ele é constituído de várias etapas e requer horas de forno, tem um processamento lento. As proporções estequiométricas devem estar cuidadosamente ajustadas, sendo necessário um controle rigoroso das temperaturas para evitar a

² Disponível em: <https://ebrary.net/191957/engineering/sol_gel_processing>. Acesso em: 20 dez. 2023.

presença de impurezas no produto. Nesta situação, a maior dificuldade é que, para a eliminação completa da matéria orgânica, são requeridas altas temperaturas, o que, contudo, pode levar à formação de aglomerados, comprometendo as propriedades das nanopartículas. Outro fator negativo é a necessidade do uso de grandes volumes de reagentes orgânicos e a toxicidade do etilenoglicol. Embora o método proporcione controle do tamanho e da estequiometria, não é possível o controle morfológico, como ocorre, por exemplo, na rota sol-gel, por ajustes do pH. Apesar do controle do tamanho e estequiometria proporcionados, essa síntese não permite o controle morfológico, como ocorre, por exemplo, na rota sol-gel, por meio do ajuste do pH. Devido a estes fatores, a produção por essa metodologia fica restringida, sendo mais adequada para aplicação em menores escalas (PECHINI, 1967; ROCHA; MUCCILLO, 2001).

5 CONCLUSÃO

A síntese de ZnO NPs pelo método Pechini se mostrou eficaz na obtenção de um material com alta cristalinidade e pureza, com forma predominante de nanobastões. As análises demonstraram que tanto os precursores quanto as temperaturas de calcinação são fatores determinantes na definição das propriedades e características estruturais do produto final.

Por meio das técnicas de caracterização aplicadas foi possível observar que entre os sais de zinco utilizados (acetato, cloreto e nitrato), o ZnCl_2 resultou em nanopartículas mais bem definidas e com maior cristalinidade. Embora os diâmetros dos cristalitos não tenham variado significativamente em função do precursor, a temperatura de calcinação influenciou tanto o tamanho quanto a cristalinidade das ZnO NPs. As amostras calcinadas a 800°C exibiram maior cristalinidade e diâmetro em comparação às submetidas a 600°C, que apresentaram cristalitos menores, porém ligeiramente menos cristalinos. Pelo método de Williamson-Hall (W-H), as nanopartículas aquecidas a 600°C apresentaram tamanho na faixa de 29 a 29,6 nm e as levadas a 800°C, de 44 a 54 nm. Já pelo método de Scherrer, os valores médios para 600°C variaram entre 21 e 22,5 nm, e para 800°C, entre 29 e 33 nm.

Os biofilmes à base de PLA exibiram uma microestrutura com rugosidade e presença de pequenos poros, porém bastante flexíveis e resistentes.

A incorporação de ZnO NPs e quitosana à matriz polimérica do PLA teve como objetivo conferir propriedades antimicrobianas, as quais foram testadas pelo método de difusão em disco de ágar. Os resultados comprovaram a atividade antimicrobiana nos discos que tiveram a adição de ZnO NPs, para bactérias Gram-positivas (*Staphylococcus aureus* e *Bacillus cereus*), evidenciada pela formação de halos de inibição, sem distinção significativa entre as temperaturas de calcinação aplicadas (600 e 800°C). Desta forma, o tamanho das nanopartículas não foi um fator relevante na ação biocida. A eficácia antimicrobiana não foi comprovada para bactérias Gram-negativas, que são mais resistentes. A quitosana, por sua vez, não demonstrou potencial antimicrobiano contra nenhum dos tipos de bactérias testadas.

Considerando as características apresentadas, a adição de ZnO NPs a biopolímeros apresenta-se como uma solução promissora, devido à sua segurança para a saúde, facilidade de incorporação por métodos simples e econômicos, e melhorias nas propriedades mecânicas e antimicrobianas. Isso faz com que essa combinação seja uma opção atrativa na área de embalagens de alimentos, podendo

prolongar a validade dos produtos e auxiliar na prevenção de contaminação.

Para uma maior otimização dos resultados e da atividade contra micro-organismos, futuros estudos devem explorar

Por meio de uma investigação mais aprofundada, fatores como a proporção de ZnO NPs, métodos de síntese, além de parâmetros como pH, temperatura e pressão aplicados durante o processo, podem ser explorados para uma maior otimização dos resultados e da atividade contra micro-organismos.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, M. et al. (bio)polymer/ZnO nanocomposites for packaging applications: A review of gas barrier and mechanical properties. **Nanomaterials (Basel, Switzerland)**, v. 9, n. 10, p. 1494, 2019.
- ABUBAKAR, S. et al. Controlled growth of semiconducting ZnO nanorods for piezoelectric energy harvesting-based nanogenerators. **Nanomaterials (Basel, Switzerland)**, v. 13, n. 6, p. 1025, 2023.
- AGARWAL, H. et al. Mechanistic study on antibacterial action of zinc oxide nanoparticles synthesized using green route. **Chemico-biological interactions**, v. 286, p. 60–70, 2018.
- ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Quimica nova**, v. 25, n. 5, p. 835–841, 2002.
- ANDERSON, R. J.; BENDELL, D. J.; GROUNDWATER, P. W. **Organic Spectroscopic Analysis**. Cambridge, England: Royal Society of Chemistry, 2004.
- ARANAZ, I. et al. Chitosan: An overview of its properties and applications. **Polymers**, v. 13, n. 19, p. 3256, 2021.
- ARVANEH A. R.; SADAT-SHOJAI M., Biodegradable Aliphatic Polyesters for Application in Tissue Engineering, **Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)**, 34, 319-348, 2021.
- AVÉROUS, L. Polylactic acid: Synthesis, properties and applications. Em: **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. [s.l.] Elsevier, 2008. p. 433–450.

AYOUB, I. et al. Advances in ZnO: Manipulation of defects for enhancing their technological potentials. **Nanotechnology reviews**, v. 11, n. 1, p. 575–619, 2022.

AZEREDO, H. M. C. et al. **Fundamentos de estabilidade de alimentos**. 2. ed. Brasília/DF: Embrapa, 2012.

AZEVEDO, V. V. C. et al. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processo**, p. 27–34, 2007.

BA-ABBAD, M. M. et al. The effect of process parameters on the size of ZnO nanoparticles synthesized via the sol–gel technique. **Journal of alloys and compounds**, v. 550, p. 63–70, 2013.

BALLA, E. et al. Poly (lactic acid): A versatile biobased polymer for the future with multifunctional properties—from monomer synthesis, polymerization techniques and molecular weight increase to PLA applications. **Polymers**, v. 13, n. 11, p. 1822, 2021.

BALOUIRI, M.; SADIKI, M.; IBNSOUDA, S. K. Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review. **Journal of pharmaceutical analysis**, v. 6, n. 2, p. 71–79, 2016.

BARIKANI, M. et al. Preparation and application of chitin and its derivatives: a review. **Iranian polymer journal**, v. 23, n. 4, p. 307–326, 2014.

BARUAH, S.; DUTTA, J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. **Science and technology of advanced materials**, v. 10, n. 1, p. 013001, 2009.

BEHERA, S. UV-visible spectrophotometric method development and validation of assay of paracetamol tablet formulation. **Journal of analytical & bioanalytical techniques**, v. 03, n. 06, 2012.

BIKIARIS, N. D. et al. Recent Advances in the Investigation of Poly(lactic acid) (PLA) Nanocomposites: Incorporation of Various Nanofillers and their Properties and Applications. **Polymers**, v. 15, n. 5, p. 1196, 2023.

BOLSKIS, E.; ADOMAVIČIŪTĖ, E.; GRIŠKONIS, E. Formation and investigation of mechanical, thermal, optical and wetting properties of melt-spun multifilament Poly(lactic acid) yarns with added rosins. **Polymers**, v. 14, n. 3, p. 379, 2022.

BRADLEY, E. L.; CASTLE, L.; CHAUDHRY, Q. Applications of nanomaterials in food packaging with a consideration of opportunities for developing countries. **Trends in food science & technology**, v. 22, n. 11, p. 604–610, 2011.

BRASIL. Lei Nº 9.782, de 26 de janeiro de 1999. Define o Sistema Nacional de Vigilância Sanitária, cria a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 27 jan. 1999.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Resolução da Diretoria Colegiada ANVISA - RDC Nº 843, de 22 de fevereiro de 2024**. Dispõe sobre a regularização de alimentos e embalagens sob competência do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS) destinados à oferta no território nacional. Diário Oficial da União nº 40, Brasília, DF, 28 fev. 2024.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Resolução da Diretoria Colegiada ANVISA - RDC Nº 326, de 3 de dezembro de 2019**. Estabelece a lista positiva de aditivos destinados à elaboração de materiais plásticos e revestimentos poliméricos em contato com alimentos e dá outras providências. Diário Oficial da União nº 234, Brasília, DF, 4 dez. 2019.

BRASIL. Ministério da Saúde. **RESOLUÇÃO - RDC Nº 91, DE 11 DE MAIO DE 2001**. Diário Oficial da União nº 93-E, Brasília, DF, 15 mai. 2001.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA): Embalagens**. 19 out. 2020. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/alimentos/embalagens>>. Acesso em: 28 jun. 2024.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6.2, p. 127–139, 2011.

BUNACIU, A. A.; UDRIȘTIOIU, E. G.; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-ray diffraction: Instrumentation and applications. **Critical reviews in analytical chemistry**, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2015.

CASALINI, T. et al. A perspective on polylactic acid-based polymers use for nanoparticles synthesis and applications. **Frontiers in bioengineering and biotechnology**, v. 7, 2019.

CASTRO-AGUIRRE, E. et al. Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. **Advanced drug delivery reviews**, v. 107, p. 333–366, 2016.

CHEN, C.; DONG, L.; CHEUNG, M. K. Preparation and characterization of biodegradable poly(l-lactide)/chitosan blends. **European polymer journal**, v. 41, n. 5, p. 958–966, 2005.

CHIENG, B. et al. Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) Polymer Nanocomposites: Effects of Graphene Nanoplatelets. **Polymers**, v. 6, n. 1, p. 93–104, 2013.

CHIKKANNA, M. M.; NEELAGUND, S. E.; RAJASHEKARAPPA, K. K. Green synthesis of Zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) and their biological activity. **SN applied sciences**, v. 1, n. 1, 2019.

CHO, Y. C.; AHN, S. I. Fabricating a Raman spectrometer using an optical pickup unit and pulsed power. **Scientific reports**, v. 10, n. 1, 2020.

CHONG, W. J. et al. Biodegradable PLA-ZnO nanocomposite biomaterials with antibacterial properties, tissue engineering viability, and enhanced biocompatibility. **Smart Materials in Manufacturing**, v. 1, n. 100004, p. 100004, 2023.

COSTA, A. C. F. et al. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2.3, p. 14–19, 2007.

DANA, H. R.; EBRAHIMI, F. Synthesis, properties, and applications of polylactic acid-based polymers. **Polymer Engineering & Science**, v. 63, n. 1, p. 22–43, 2023.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura- Aplicações e preparação de amostras - Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre/RS: EDUPUCRS, 2007.

DEVESA, S. et al. Williamson-hall analysis in estimation of crystallite size and lattice strain in $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$ prepared by the sol-gel method. **Materials science & engineering. B, Solid-state materials for advanced technology**, v. 263, n. 114830, p. 114830, 2021.

DIMESSO, L. Pechini processes: An alternate approach of the sol–gel method, preparation, properties, and applications. Em: **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**. Cham: Springer International Publishing, 2016. p. 1–22.

DJURIŠIĆ, A. B.; LEUNG, Y. H. Optical properties of ZnO nanostructures. **Small**, v. 2, n. 8–9, p. 944–961, 2006.

DJURIŠIĆ, A. B.; NG, A. M. C.; CHEN, X. Y. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. **Progress in quantum electronics**, v. 34, n. 4, p. 191–259, 2010.

ESPITIA, P. J. P. et al. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. **Food and bioprocess technology**, v. 5, n. 5, p. 1447–1464, 2012.

FANG, H. et al. Improvement of mechanical property for PLA/TPU blend by adding PLA-TPU copolymers prepared via in situ ring-opening polymerization. **Polymers**, v. 14, n. 8, p. 1530, 2022.

FARAH, S.; ANDERSON, D. G.; LANGER, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. **Advanced drug delivery reviews**, v. 107, p. 367–392, 2016.

FATHIMA, P. E. et al. Polylactic acid/chitosan films for packaging of Indian white prawn (*Fenneropenaeus indicus*). **International journal of biological macromolecules**, v. 117, p. 1002–1010, 2018.

FERNANDES, D. M. et al. Preparation, characterization, and photoluminescence study of PVA/ZnO nanocomposite films. **Materials chemistry and physics**, v. 128, n. 3, p. 371–376, 2011.

FIROOZABADI, F. D.; SAADATABADI, A. R.; ASEFNEJAD, A. In vitro studies and evaluation of antibacterial properties of biodegradable bone joints based on PLA/PCL/HA. **Journal of Clinical Research in Paramedical Sciences**, v. 11, n. 1, 2022.

GABOR, D.; TITA, O. Biopolymers used in food packaging: a review. **Acta Universitatis Cibiniensis. Series E: Food Technology**, v. XVI, n.2, 2012.

GARLOTTA, D. A literature review of poly(lactic acid). **Journal of polymers and the environment**, v. 9, n. 2, p. 63–84, 2001.

GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. 4. ed. Nova Iorque, NY, USA: Springer, 2017.

GOTO, T. et al. Degradation of polylactic acid using sub-critical water for compost. **Polymers**, v. 12, n. 11, p. 2434, 2020.

GRANDE, R.; CARVALHO, A. J. F. Compatible Ternary Blends of Chitosan/poly(vinyl alcohol)/poly(lactic acid) Produced by Oil-in-Water Emulsion Processing. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 4, p. 907–914, 2011.

GUERRERO-PÉREZ, M. O.; PATIENCE, G. S. Experimental methods in chemical engineering: Fourier transform infrared spectroscopy—FTIR. **The Canadian journal of chemical engineering**, v. 98, n. 1, p. 25–33, 2020.

GUPTA, A. P.; KUMAR, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. **European polymer journal**, v. 43, n. 10, p. 4053–4074, 2007.

HAMAD, K. et al. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. **EXPRESS polymer letters**, v. 9, n. 5, p. 435–455, 2015.

HANAOR, D. et al. The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of ZrO₂. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 1, p. 235–244, 2012.

HARISH PRASHANTH, K. V.; THARANATHAN, R. N. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential—an overview. **Trends in food science & technology**, v. 18, n. 3, p. 117–131, 2007.

HIRANO, S. Chitin Biotechnology Applications. Em: **Biotechnology Annual Review**. [s.l.] Elsevier, 1996. p. 237–258.

HIROTA, K. et al. Preparation of zinc oxide ceramics with a sustainable antibacterial activity under dark conditions. **Ceramics international**, v. 36, n. 2, p. 497–506, 2010.

HOSEINNEJAD, M.; JAFARI, S. M.; KATOUZIAN, I. Inorganic and metal nanoparticles and their antimicrobial activity in food packaging applications. **Critical reviews in microbiology**, v. 44, n. 2, p. 161–181, 2018.

HUANG, Y.-W.; WU, C.-H.; ARONSTAM, R. S. Toxicity of transition metal oxide nanoparticles: Recent insights from in vitro studies. **Materials**, v. 3, n. 10, p. 4842–4859, 2010.

IKUTA, K. S. et al. Global mortality associated with 33 bacterial pathogens in 2019: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2019. **The Lancet**, v. 400, n. 10369, p. 2221–2248, 2022.

INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS (ITAL). Centro de Tecnologia de Embalagem (CETEA). Disponível em: <<https://ital.agricultura.sp.gov.br/cetea>>. Acesso em: 20 jun. 2024.

ITO, D.; PADULA, M. EMBALAGEM E SEGURANÇA DOS ALIMENTOS. **ITAL - Instituto de Tecnologia de Alimentos. Informativo CETEA: Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**, v. 18, n. 2, 2006.

JAIN, A.; KHAN, W.; KYZIOŁ, A. Particulate systems of PLA and its copolymers. Em: **Materials for Biomedical Engineering**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 349–380.

JIANG, S.; LIN, K.; CAI, M. ZnO nanomaterials: Current advancements in antibacterial mechanisms and applications. **Frontiers in chemistry**, v. 8, 2020.

JIN, T. et al. Chitin and chitosan on the nanoscale. **Nanoscale horizons**, v. 6, n. 7, p. 505–542, 2021.

JOE, A. et al. Antibacterial mechanism of ZnO nanoparticles under dark conditions. **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 45, p. 430–439, 2017.

KAHRU, A.; DUBOURGUIER, H.-C. From ecotoxicology to nanoecotoxicology. **Toxicology**, v. 269, n. 2–3, p. 105–119, 2010.

KAN, Z. et al. Facile preparation of stereoblock PLA from ring-opening polymerization of rac-lactide by a synergetic binary catalytic system containing ureas and alkoxides. **Frontiers in chemistry**, v. 6, 2018.

KE, C.-L. et al. Antimicrobial actions and applications of chitosan. **Polymers**, v. 13, n. 6, p. 904, 2021.

KHAN, M. F. et al. Sol-gel synthesis of thorn-like ZnO nanoparticles endorsing mechanical stirring effect and their antimicrobial activities: Potential role as nano-antibiotics. **Scientific reports**, v. 6, n. 1, 2016.

KIM, I. et al. Poly(lactic acid)/ZnO bionanocomposite films with positively charged ZnO as potential antimicrobial food packaging materials. **Polymers**, v. 11, n. 9, p. 1427, 2019.

KIM, Y. H. et al. 3D-printed pectin/carboxymethyl cellulose/ZnO bio-inks: Comparative analysis with the solution casting method. **Polymers**, v. 14, n. 21, p. 4711, 2022.

KLINGSHIRN, C. ZnO: From basics towards applications. **Physica status solidi. B, Basic research**, v. 244, n. 9, p. 3027–3073, 2007.

KONG, M. et al. Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: A state of the art review. **International journal of food microbiology**, v. 144, n. 1, p. 51–63, 2010.

KRAŚNIEWSKA, K.; GALUS, S.; GNIEWOSZ, M. Biopolymers-based materials containing silver nanoparticles as active packaging for food applications—A review. **International journal of molecular sciences**, v. 21, n. 3, p. 698, 2020.

KUDELSKI, A. Analytical applications of Raman spectroscopy. **Talanta**, v. 76, n. 1, p. 1–8, 2008.

KUMAR, R. et al. Zinc oxide nanostructures for NO₂ gas–sensor applications: A review. **Nano-micro letters**, v. 7, n. 2, p. 97–120, 2015.

KUMAR, R. et al. Antimicrobial properties of ZnO nanomaterials: A review. **Ceramics international**, v. 43, n. 5, p. 3940–3961, 2017.

LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. DE. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. **Quimica nova**, v. 32, n. 3, p. 672–678, 2009.

LAURENTI, M. et al. Surface engineering of nanostructured ZnO surfaces. **Advanced materials interfaces**, v. 4, n. 2, 2017.

LI, J.; ZHUANG, S. Antibacterial activity of chitosan and its derivatives and their interaction mechanism with bacteria: Current state and perspectives. **European polymer journal**, v. 138, n. 109984, p. 109984, 2020.

LI, Q. et al. **Applications of Chitin and Chitosan. Applications and Properties of Chitosan**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 1996.

LU, X. et al. Modified Pechini synthesis and characterization of Y-doped strontium titanate perovskite. **Solid state ionics**, v. 178, n. 19–20, p. 1195–1199, 2007.

LUNARDI, C. N. et al. Experimental methods in chemical engineering: Zeta potential. **The Canadian journal of chemical engineering**, v. 99, n. 3, p. 627–639, 2021.

MACEDO, J. et al. Atividade antimicrobiana de quitosanas e seus derivados: influência das características estruturais. **Quimica nova**, v. 45, p. 690–704, 2022.

MANDAL, S.; SHAW, G.; WILLIAMS, O. A. Comparison of nanodiamond coated quartz filter with commercial electropositive filters: Zeta potential and dye retention study. **Carbon**, v. 199, p. 439–443, 2022.

MANZOOR, U. et al. Quantum confinement effect in ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitate method. **Physica. E, Low-dimensional systems & nanostructures**, v. 41, n. 9, p. 1669–1672, 2009.

MAPELLI, R. F. ZINCO – CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES COMO ELEMENTO NO DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA. **Revista Tecnologia e Tendências**, v. 9, n. 1, p. 86–98, 2014.

MATEI, A. et al. Synthesis and characterization of ZnO – polymer nanocomposites. **International journal of material forming**, v. 1, n. S1, p. 767–770, 2008.

MENDES, C. R. et al. Antibacterial action and target mechanisms of zinc oxide nanoparticles against bacterial pathogens. **Scientific reports**, v. 12, n. 1, 2022.

MENG, W. et al. Pickering emulsions with chitosan and macroalgal polyphenols stabilized by layer-by-layer electrostatic deposition. **Carbohydrate polymers**, v. 300, n. 120256, p. 120256, 2023.

MEULENKAMP, E. A. Synthesis and growth of ZnO nanoparticles. **The journal of physical chemistry. B**, v. 102, n. 29, p. 5566–5572, 1998.

MOEZZI, A.; MCDONAGH, A. M.; CORTIE, M. B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 185–186, p. 1–22, 2012.

MOFOKENG, J. P. et al. Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices. **Journal of thermoplastic composite materials**, v. 25, n. 8, p. 927–948, 2012.

MOHAMMED, A.; ABDULLAH, A. Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review. **Proceedings of 201 international conference on hydraulics and pneumatics - HERVEX**, 2019.

MOHRIG, J. R.; HAMMOND, C. N.; SCHATZ, P. F. **Techniques in Organic Chemistry**. 3. ed. Nova Iorque, NY, USA: W.H. Freeman, 2010.

MOUSTAFA, H. et al. Eco-friendly polymer composites for green packaging: Future vision and challenges. **Composites. Part B, Engineering**, v. 172, p. 16–25, 2019.

MUHAMMAD, W. et al. Optical, morphological and biological analysis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) using *Papaver somniferum* L. **RSC advances**, v. 9, n. 51, p. 29541–29548, 2019.

MULLA, M. Z. et al. Poly lactic acid (PLA) nanocomposites: Effect of inorganic nanoparticles reinforcement on its performance and food packaging applications. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 26, n. 7, p. 1967, 2021.

MURALI, M. et al. Plant-mediated zinc oxide nanoparticles: Advances in the new millennium towards understanding their therapeutic role in biomedical applications. **Pharmaceutics**, v. 13, n. 10, p. 1662, 2021.

NAHHAS, A. M. Recent advances of ZnO based nanowires and nanorods devices. **American journal of nanomaterials**, v. 6, n. 1, p. 15–23, 2018.

NATH, D.; SINGH, F.; DAS, R. X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study. **Materials chemistry and physics**, v. 239, n. 122021, p. 122021, 2020.

NAZEER, M. A. et al. 3D printed poly (lactic acid) scaffolds modified with chitosan and hydroxyapatite for bone repair applications. **Materials today. Communications**, v. 25, n. 101515, p. 101515, 2020.

NUNES, C.; MAHENDRASINGAM, A.; SURYANARAYANAN, R. Quantification of crystallinity in substantially amorphous materials by synchrotron X-ray powder diffractometry. **Pharmaceutical research**, v. 22, n. 11, p. 1942–1953, 2005.

OLIVEIRA, A. C. S.; BORGES, S. V. Poli (Ácido Lático) aplicado para embalagens de alimentos: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 15, n.1, p. 1–10, 2020.

PADULA, M.; CUERVO, M. Legislação de embalagem para contato com alimentos: MERCOSUL e outros países Latinoamericanos. **Polímeros**, v. 14, n. 1, p. E8–E13, 2004.

PASSOS, M. L. C.; SARAIVA, M. L. M. F. Detection in UV-visible spectrophotometry: Detectors, detection systems, and detection strategies. **Measurement: journal of the International Measurement Confederation**, v. 135, p. 896–904, 2019.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and nionates and coating method using the same form a capacitor**. United States Patent Office: Patent N°3,330,697, July 11, 1967.

PERERA, K. Y.; JAISWAL, A. K.; JAISWAL, S. Biopolymer-based sustainable food packaging materials: Challenges, solutions, and applications. **Foods (Basel, Switzerland)**, v. 12, n. 12, p. 2422, 2023.

PORTA, R.; SABBAH, M.; DI PIERRO, P. Biopolymers as food packaging materials. **International journal of molecular sciences**, v. 21, n. 14, p. 4942, 2020.

POZNANSKI, P.; HAMEED, A.; ORCZYK, W. Chitosan and chitosan nanoparticles: Parameters enhancing antifungal activity. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 28, n. 7, p. 2996, 2023.

PRABHU, Y. T. et al. X-ray analysis by Williamson-hall and size-strain plot methods of ZnO nanoparticles with fuel variation. **World journal of nano science and engineering**, v. 04, n. 01, p. 21–28, 2014.

PRASANNA, V. L.; VIJAYARAGHAVAN, R. Insight into the mechanism of antibacterial activity of ZnO: Surface defects mediated reactive oxygen species even in the

dark. **Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 31, n. 33, p. 9155–9162, 2015.

PUNNOOSE, A. et al. Cytotoxicity of ZnO nanoparticles can be tailored by modifying their surface structure: A green chemistry approach for safer nanomaterials. **ACS sustainable chemistry & engineering**, v. 2, n. 7, p. 1666–1673, 2014.

QU, F.; MORAIS, P. C. An oxide semiconductor nanoparticle in an aqueous medium: A surface charge density investigation. **The journal of physical chemistry. B**, v. 104, n. 22, p. 5232–5236, 2000.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in polymer science**, v. 28, n. 11, p. 1539–1641, 2003.

ROBERTS, G. A. F. **Chitin Chemistry**. Basingstoke, England: Palgrave Macmillan, 1992.

ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. **Química nova**, v. 27, n. 5, p. 807–812, 2004.

ROCHA, R. A.; MUCCILLO, E. N. S. Efeito da temperatura de calcinação e do teor de dopante nas propriedades físicas da céria-gadolínia preparada pela complexação de cátions com ácido cítrico. **Cerâmica**, v. 47, n. 304, p. 219–224, 2001.

ROMASHKIN, A. V. et al. Polylactide film deposition onto titanium surface from different solutions. **Journal of physics. Conference series**, v. 1124, p. 031027, 2018.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L. et al. Physical properties of edible chitosan films containing bergamot essential oil and their inhibitory action on *Penicillium italicum*. **Carbohydrate polymers**, v. 82, n. 2, p. 277–283, 2010.

SAVI, B. M. et al. Obtenção de nanopartículas de ZnO a partir de processamento sol-gel. 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas, PE. p. 683–692, 2011.

SEKHON, B. S. Food nanotechnology – an overview. **Nanotechnology, Science and Applications**, v. 3, p. 1, 2010.

SHABANNIA, R.; HASSAN, H. A. Characteristics of photoconductive UV photodetector based on ZnO nanorods grown on polyethylene naphthalate substrate by chemical bath deposition method. **Electronic materials letters**, v. 10, n. 4, p. 837–843, 2014.

SHARMA, A. et al. Effect of surface groups on the luminescence property of ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel route. **Surface science**, v. 606, n. 3–4, p. L13–L17, 2012.

SHEN, L.; ZHANG, H.; GUO, S. Control on the morphologies of tetrapod ZnO nanocrystals. **Materials chemistry and physics**, v. 114, n. 2–3, p. 580–583, 2009.

SILAMBARASAN, M.; SARAVANAN, S.; SOGA, T. Raman and photoluminescence studies of Ag and Fe-doped ZnO nanoparticles. 2015.

SINGH, A. et al. Zinc oxide nanoparticles: a review of their biological synthesis, antimicrobial activity, uptake, translocation and biotransformation in plants. **Journal of materials science**, v. 53, n. 1, p. 185–201, 2018.

SMITH, K. C. A.; OATLEY, C. W. The scanning electron microscope and its fields of application. **British journal of applied physics**, v. 6, n. 11, p. 391–399, 1955.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts**. 3. ed. Chichester, England: John Wiley & Sons, 2004.

SOUZA, V. G. L.; FERNANDO, A. L. Nanoparticles in food packaging: Biodegradability and potential migration to food—A review. **Food packaging and shelf life**, v. 8, p. 63–70, 2016.

SRIVASTAVA, V.; GUSAIN, D.; SHARMA, Y. C. Synthesis, characterization and application of zinc oxide nanoparticles (n-ZnO). **Ceramics international**, v. 39, n. 8, p. 9803–9808, 2013.

STAVELEY, L. A. K. **The characterization of chemical purity : organic compounds**. Londres, England: Butterworths, 1971.

SUN, Y. et al. The applications of morphology controlled ZnO in catalysis. **Catalysts (Basel, Switzerland)**, v. 6, n. 12, p. 188, 2016.

SURYANI, S. et al. Modification of Poly Lactid Acid (PLA)/Chitosan with cinnamon essential oil for antibacterial applications. **IOP conference series. Materials science and engineering**, v. 830, n. 4, p. 042017, 2020.

TAM, K. H. et al. Antibacterial activity of ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method. **Thin solid films**, v. 516, n. 18, p. 6167–6174, 2008.

TEMANE, L. T.; ORASUGH, J. T.; RAY, S. S. Recent advances and outlook in 2D nanomaterial-based flame-retardant PLA materials. **Materials**, v. 16, n. 17, p. 6046, 2023.

THEAKSTONE, A. G. et al. Fourier-transform infrared spectroscopy of biofluids: A practical approach. **Translational biophotonics**, v. 3, n. 2, 2021.

TILLEY, S. K.; FRY, R. C. Priority environmental contaminants. Em: **Systems Biology in Toxicology and Environmental Health**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 117–169.

TRIVEDI, A. K.; GUPTA, M. K.; SINGH, H. PLA based biocomposites for sustainable products: A review. **Advanced industrial and engineering polymer research**, v. 6, n. 4, p. 382–395, 2023.

VAID, R. et al. Hydrolytic degradation of polylactic acid fibers as a function of pH and exposure time. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 26, n. 24, p. 7554, 2021.

VAKATI, S. R. et al. Synthesis of poly-lactic acid by ring open polymerization from beer spent grain for drug delivery. **Polymers**, v. 16, n. 4, p. 483, 2024.

VEERASINGAM, S. et al. Contributions of Fourier transform infrared spectroscopy in microplastic pollution research: A review. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 51, n. 22, p. 2681–2743, 2021.

VILLADIEGO, A. M. D. et al. Filmes e revestimentos comestíveis Na Conservação DE produtos alimentícios/ edible films and coatings for the preservation of food products. **Revista CERES**, v. 52, n. 300, 2005.

WAN, L.; ZHOU, S.; ZHANG, Y. Parallel advances in improving mechanical properties and accelerating degradation to polylactic acid. **International journal of biological macromolecules**, v. 125, p. 1093–1102, 2019.

WANG, M. et al. Time-resolved study of nanomorphology and nanomechanic change of early-stage mineralized electrospun poly(lactic acid) fiber by scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and atomic force microscopy. **Nanomaterials (Basel, Switzerland)**, v. 7, n. 8, p. 223, 2017.

WANG, X. et al. The influence of crystallite size and crystallinity of anatase nanoparticles on the photo-degradation of phenol. **Journal of catalysis**, v. 310, p. 100–108, 2014.

WANG, Z., LIU, Y., ZHANG, Z. Pyrolysis. In: **Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials**. Boston, MA: Springer US, 2003. p. 26–54.

WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of physics. Condensed matter: an Institute of Physics journal**, v. 16, n. 25, p. R829–R858, 2004.

WATANABE, K. Chloroform and dichloromethane. In: **Drugs and Poisons in Humans**. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. p. 143–147.

WILFRED, O. et al. Biodegradation of Polyactic Acid and starch composites in compost and soil. **International Journal of Nano Research**, 1(2), 1-11, 2018.

WROŃSKA, N. et al. Antimicrobial effect of chitosan films on food spoilage bacteria. **International journal of molecular sciences**, v. 22, n. 11, p. 5839, 2021.

XIAO, L. et al. Poly(lactic acid)-based biomaterials: Synthesis, modification and applications. Em: **Biomedical Science, Engineering and Technology**. [s.l.] InTech, 2012.

XU, X. et al. Antimicrobial mechanism based on H₂O₂ generation at oxygen vacancies in ZnO crystals. **Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 29, n. 18, p. 5573–5580, 2013.

YOUNES, I.; RINAUDO, M. Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications. **Marine drugs**, v. 13, n. 3, p. 1133–1174, 2015.

ZAK, A. K.; MAJID, W. A.; ABRISHAMI, M. E.; YOUSEFI, R. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. *Solid State Sci.* 2011, 13, 251-256.

ZEVIN, L. S.; KIMMEL, G. **Quantitative X-ray diffractometry**. 1995. ed. Nova Iorque, NY, USA: Springer, 1995.

ZHANG, H. Z. et al. Properties of different chitosan/low-density polyethylene antibacterial plastics. **Journal of applied polymer science**, v. 113, n. 3, p. 2018–2021, 2009.

ZHANG, J. et al. Control of ZnO morphology via a simple solution route. **Chemistry of materials: a publication of the American Chemical Society**, v. 14, n. 10, p. 4172–4177, 2002.

ZHANG, Y. et al. Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires. **Journal of nanomaterials**, v. 2012, p. 1–22, 2012.

ZHAO, X.; LI, M.; LOU, X. Sol–gel assisted hydrothermal synthesis of ZnO microstructures: Morphology control and photocatalytic activity. **Advanced powder technology: the international journal of the Society of Powder Technology, Japan**, v. 25, n. 1, p. 372–378, 2014.

ZUBER, M.; ZIA, K. M.; BARIKANI, M. Chitin and chitosan based blends, composites and nanocomposites. Em: **Advances in Natural Polymers**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. p. 55–119.