



UFPE

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

JOSÉ WELLINGTON VASCONCELOS GUERRA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS DE POLI (ϵ -
CAPROLACTONA) INCORPORADOS COM NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE ZINCO**

Recife
2024

JOSÉ WELLINGTON VASCONCELOS GUERRA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS DE POLI (ϵ -
CAPROLACTONA) INCORPORADOS COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE
ZINCO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Graduação em
Engenharia de Materiais da Universidade
Federal de Pernambuco, como requisito
parcial para obtenção do título de Bacharel
em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a Carolina Lipparelli Morelli

Recife

2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Guerra, José Wellington Vasconcelos.

Avaliação das propriedades de compósitos de poli (?-caprolactona)
incorporados com nanopartículas de óxido de zinco / José Wellington
Vasconcelos Guerra. - Recife, 2024.

47 : il., tab.

Orientador(a): Carolina Lipparelli Morelli

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de
Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia de Materiais -
Bacharelado, 2024.

Inclui referências.

1. Nanocompósitos Poliméricos. 2. Polímeros Biodegradáveis. 3. Poli(?-
caprolactona). 4. Óxido de Zinco. 5. Atividade antimicrobiana. I. Morelli,
Carolina Lipparelli. (Orientação). II. Título.

620 CDD (22.ed.)

JOSÉ WELLINGTON VASCONCELOS GUERRA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS DE POLI (ϵ -
CAPROLACTONA) INCORPORADOS COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE
ZINCO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Graduação em
Engenharia de Materiais da Universidade
Federal de Pernambuco, como requisito
parcial para obtenção do título de Bacharel
em Engenharia de Materiais.

Aprovado em: 25/10/2024

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Carolina Lipparelli Morelli (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

M.Sc. Grazielle Rozendo de Cerqueira (Examinadora)
Universidade Federal de Pernambuco

M.Sc. Alessandra de Sousa Lima (Examinadora)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão a algumas pessoas que foram essenciais ao longo desta jornada. Primeiramente, à minha mãe do coração, Galba Lopes. Sua orientação e amor incondicional foram fundamentais em minha vida. Você sempre foi meu espelho.

Agradeço também à Carmem e à minha avó, Dona Fátima, que me cercaram de carinho, educação e amor, moldando quem sou hoje. Às minhas primas Maysa e Mayara, que compartilharam tanto comigo, e ao meu irmão Wesley, minha irmã Grazi e meu sobrinho Pietro, que são minha constante motivação para alcançar o que tanto almejo.

Sou grato aos amigos que o IFPE e a UFPE me deram, que marcaram minha trajetória e verdadeiramente transformaram minha vida. À minha orientadora, que contribuiu significativamente para o profissional que estou me tornando, com suas orientações e sua postura de estar sempre à disposição para vir.

Por fim, agradeço a todos que colaboraram para a construção deste trabalho — professores, técnicos, alunos, e especialmente a Sabrina, que, mesmo em meio à correria, sempre esteve disponível para oferecer seu suporte.

A todos vocês, minha eterna gratidão.

RESUMO

A utilização de polímeros biodegradáveis, como a poli(ϵ -caprolactona), apresenta-se como uma alternativa promissora para aplicação em áreas biomédicas e embalagens alimentícias, devido a sua capacidade intrínseca de se degradarem em condições ambientais específicas e contribuição para a sustentabilidade. Além disso, a incorporação de nanopartículas de óxidos metálicos em matrizes poliméricas tem sido uma tendência crescente na busca por materiais mais avançados. Essa sinergia entre biodegradabilidade e nanomateriais abre novas possibilidades para o desenvolvimento de produtos que atendem às demandas contemporâneas por sustentabilidade e desempenho. Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo desenvolver filmes compósitos de poli (ϵ -caprolactona) (PCL) com diferentes concentrações de nanopartículas (NPs) de óxido de zinco (ZnO) e avaliar as suas propriedades. Para isso, inicialmente, as nanopartículas de ZnO foram sintetizadas e avaliadas através do ensaio de Difração de Raio-X (DRX). A obtenção dos filmes de PCL/ZnO ocorreu empregando o método de processamento de mistura por extrusão e moldagem por injeção, produzindo compósitos com diferentes concentrações de carga de 1, 3 e 5% em massa. A análise de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR) evidenciou o efeito da incorporação através do estiramento de bandas características da interação química entre as moléculas de PCL e ZnO. O comportamento térmico, avaliado com ensaios de termogravimetria (TGA) e suas derivadas (DTG), mostraram que a adição de NPs de ZnO afetam significativamente a estabilidade térmica do material. Além disso, o estudo também demonstrou, na análise dinâmico-mecânica (DMA), um aumento no módulo elástico com a incorporação do ZnO, como foi observado no módulo de armazenamento. Por fim, a análise antimicrobiana, realizada contra a *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, evidenciou que as nanopartículas de óxido de zinco possuem significativa atividade antimicrobiana. No entanto, a depender da dispersão dessas nanopartículas na matriz polimérica, há um comprometimento da eficácia dessa atividade nos filmes de PCL/ZnO. Após a incorporação na matriz de PCL, o filme contendo 5% em massa de ZnO apresentou atividade antibacteriana contra a bactéria *E. coli*. O PCL é um polímero amplamente utilizado na área biomédica devido a sua biocompatibilidade, em aplicações intra e extracorpóreas, e com potencial de utilização também na área de embalagens, devido

a sua biodegradabilidade. Deste modo, o estudo dos compósitos desenvolvidos no presente trabalho pode ampliar o campo de aplicação desse material e contribuir ao desenvolvimento de produtos inovadores. Através da pesquisa bibliográfica não foram encontrados trabalhos anteriores que tenham estudado as propriedades de compósitos de PCL com nanopartículas de ZnO incorporadas pelo processo de extrusão, amplamente utilizado na área industrial.

Palavras-Chaves: Nanocompósitos Poliméricos; Polímeros Biodegradáveis; Poli(ϵ -caprolactona); Óxido de Zinco; Atividade antimicrobiana.

ABSTRACT

The use of biodegradable polymers, such as poly(ϵ -caprolactone), emerges as a promising alternative for applications in biomedical fields and food packaging, due to their intrinsic ability to degrade under specific environmental conditions and their contribution to sustainability. Moreover, the incorporation of metal oxide nanoparticles into polymeric matrices has been a growing trend in the pursuit of more advanced materials. This synergy between biodegradability and nanomaterials opens new possibilities for the development of products that meet contemporary demands for sustainability and performance. In this context, this work aimed to develop composite films of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) with different concentrations of zinc oxide (ZnO) nanoparticles (NPs) and evaluate their properties. For this purpose, ZnO nanoparticles were first synthesized and evaluated through X-ray Diffraction (XRD) analysis. The PCL/ZnO films were obtained using extrusion mixing and injection molding processing methods, producing composites with different load concentrations of 1, 3, and 5 wt.%. Fourier-transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance (FTIR-ATR) analysis evidenced the effect of incorporation through the stretching of characteristic bands indicating chemical interaction between PCL and ZnO molecules. The thermal behavior, evaluated by thermogravimetric analysis (TGA) and its derivatives (DTG), showed that the addition of ZnO NPs significantly affected the thermal stability of the material. Furthermore, the study also demonstrated, through dynamic mechanical analysis (DMA), an increase in the elastic modulus with the incorporation of ZnO, as observed in the storage modulus. Finally, the antimicrobial analysis, conducted against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, demonstrated that zinc oxide nanoparticles exhibit significant antimicrobial activity. However, depending on the dispersion of these nanoparticles in the polymeric matrix, the effectiveness of this activity in PCL/ZnO films may be compromised. After incorporation into the PCL matrix, the film containing 5 wt.% ZnO exhibited antibacterial activity against *E. coli* bacteria. PCL is a widely used polymer in the biomedical field due to its biocompatibility, in both intra- and extracorporeal applications, and also has potential use in packaging due to its biodegradability. Thus, the study of the composites developed in this work may expand the application range of this material and contribute to the development of innovative products. Through a bibliographic review, no previous studies were found that have investigated the properties of PCL

composites with ZnO nanoparticles incorporated via the extrusion process, which is widely used in the industrial sector.

Keywords: Polymer Nanocomposites; Biodegradable Polymers; Poly(ϵ -caprolactone); Zinc Oxide; Antimicrobial Activity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Síntese e estrutura do PCL	18
Figura 2	– Representação esquemática das estruturas do ZnO, respectivamente: (a) estrutura blenda de zinco, (b) estrutura hexagonal da wurtzita e (c) estrutura sal-gema.....	19
Figura 3	– Esquemas representativos de três tipos de cargas/reforços em escala manométrica.....	22
Figura 4	– Métodos de incorporação de nanopartículas em matrizes poliméricas.....	24
Figura 5	– Fotografia do sistema de mistura com solução de nitrato de zinco e hidróxido de sódio sob agitação em recipiente com óleo a 60°C.....	28
Figura 6	– Precipitado obtido da mistura após a etapa de secagem.....	29
Figura 7	– Foto da mini extrusora da ThermoScientific™ de modelo HAAKE™ MiniLab I.....	29
Figura 8	– Foto da mini injetora da ThermoScientific™ de modelo HAAKE™ MiniJet I.....	30
Figura 9	– Fotografia dos filmes circular injetados de PCL puro e compósitos de PCL/ZnO.....	33
Figura 10	– Difratograma de raios-x das nanopartículas de óxido de zinco..	33
Figura 11	– Espectros FTIR do PCL puro e dos compósitos de PCL com 1, 3 e 5% de ZnO.....	35
Figura 12	– Curvas termogravimétricas a) TGA e b) DTG referente às nanopartículas de ZnO.....	36
Figura 13	– Curvas termogravimétricas a) TGA e b) DTG referente às amostras de PCL Puro e seus compósitos PCL com 1, 3 e 5% de ZnO.....	37
Figura 14	– Análise de DMA para os filmes de PCL puro e PCL/ZnO.....	39
Figura 15	– Fotografias dos halos de inibição dos filmes das nanopartículas de ZnO.....	40
Figura 16	– Fotografias dos halos de inibição dos filmes de PCL/ZnO.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Dados de fornecedor para Capa™ 6500.....	27
Tabela 2	–	Parâmetros do processamento de extrusão.....	30
Tabela 3	–	Parâmetros do processamento de injeção.....	31
Tabela 4	–	Valores médios de posição correspondentes aos planos de difração do óxido de zinco sintetizado.....	34
Tabela 5	–	Porcentagem em massa de resíduo resultante do ensaio de Termogravimetria.....	38
Tabela 6	–	Varição do módulo de armazenamento para os filmes de PCL Puro e compósitos de PCL/ZnO em diferentes faixas de temperatura.....	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
CMC	Compósito de matriz cerâmicas
CR	Crescimento Relativo
DMA	Análise dinâmico mecânica
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
eV	Elétron-volt
FDA	Food and Drug Administration
g/m³	grama por metro cúbico
GPa	Gigapascal
LED	Diodo emissor de luz (do inglês: Light Emitting Diode)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMC	Compósitos de matriz metálica
NaCl	Cloreto de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
nm	Nanômetros
PBAT	Poli(butileno adipato-co-tereftalato)
PCL	Poli(ϵ -caprolactona)
PE	Polietileno
PHB	Poli (3-hidroxibutirato)
PLA	Poli(ácido láctico)
PMC	Compósito de matriz polimérica
RSU	Resíduos sólidos urbanos
TGA	Análise termogravimétrica
Tg	Temperatura de transição vítrea
TPS	Amido termoplástico
UV	Ultravioleta
ZnO	Óxido de zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1 POLÍMEROS.....	17
3.2. POLI (ϵ -CAPROLACTONA) - PCL	18
3.3 ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)	19
3.4 COMPÓSITOS	20
3.5 NANOCOMPÓSITOS.....	21
3.5.1 NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS	21
3.5.2 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM NANOPARTÍCULAS DE ZnO	24
4. METODOLOGIA	27
4.1. MATERIAIS.....	27
4.2 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ZNO.....	27
4.3 SÍNTESE DE FILMES DO NANOCOMPÓSITO POL/ZnO	29
4.3.1 EXTRUSÃO.....	29
4.3.2 MOLDAGEM POR INJEÇÃO	30
4.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	31
4.5. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	31
4.6. ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)	31
4.7 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA FOURIER POR REFLEXÃO ATENUADA (FTIR-ATR)	32
4.8 CARACTERIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA.....	32
5. RESULTADOS	33
5.1. SÍNTESE DOS FILMES	33
5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	33
5.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER POR REFLEXÃO TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR)	34
5.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA E DTG)	36
5.5. ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)	38

5.6. ANÁLISE ANTIMICROBIANA	40
6. CONCLUSÃO	42
REFERÊNCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos estão presentes em diversos setores da sociedade, como automobilístico, têxtil, de embalagens e no campo biomédico. Essa diversidade de aplicação é atribuída, sobretudo, ao seu baixo custo de processamento e suas propriedades versáteis (Namazi, 2017). No entanto, a maioria dos polímeros tradicionais possuem uma taxa de degradação lenta, resultando no acúmulo de resíduos sólidos e sérios problemas ambientais (Matos & Schalch, 2007). De acordo com os dados fornecidos pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE) em 2020, observa-se um aporte de aproximadamente 33% do peso total dos resíduos sólidos urbanos (RSU) coletados no Brasil derivados de polímeros, sendo 16,8% representado pelos plásticos.

Diante desse cenário, há uma necessidade de busca por materiais alternativos e inovadores que atendam às demandas levantadas pela crescente preocupação com a sustentabilidade. Os polímeros biodegradáveis apresentam-se como uma alternativa promissora. Ao contrário dos polímeros convencionais, esses materiais possuem a capacidade intrínseca de se degradarem por meio da ação de microrganismos sob condições ambientais específicas. Isso contribui significativamente para a sustentabilidade, reduzindo a quantidade de resíduos plásticos e mitigando os impactos ambientais adversos associados ao acúmulo desses materiais. (Franchetti & Marconato, 2006).

Particularmente, o poli(ϵ -caprolactona) (PCL) é um polímero biodegradável que vem sendo considerado um material promissor com ampla aplicação em áreas biomédicas e embalagens alimentícias. Além de sua biodegradabilidade, esse material quando sintetizado com alto peso molecular pode apresentar algumas propriedades mecânicas semelhantes à do polímero convencional polietileno (Jiang & Zhang, 2013). Apresenta-se, também, como um poliéster alifático com propriedades de biocompatibilidade e bioabsortividade, com aprovação pela *Food and Drug Administration* (FDA), agência federal vinculada ao Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos (Amini *et al.*, 2023; Espinoza *et al.*, 2018).

A incorporação de nanopartículas de óxidos metálicos em matrizes poliméricas tem sido uma tendência crescente na busca por materiais mais avançados e com propriedades aprimoradas (Zadehnazari, 2022; Prassana *et al.*, 2019). Em especial,

o óxido de zinco (ZnO) é conhecido por suas propriedades antibacterianas, antioxidantes e fotocatalíticas, podendo melhorar as propriedades mecânicas das matrizes às quais são incorporados e mesmo implementar novas propriedades, como resistência a microrganismos e proteção contra raios ultravioletas (Mina *et al.*, 2022; Sharma, 2020; Chauhan *et al.*, 2021). Além disso, o ZnO nanoestruturado pode melhorar a estabilidade térmica e a resistência mecânica do polímero, devido à relação entre superfície e volume, ampliando suas possibilidades de aplicação em áreas como embalagens de alimentos e materiais biomédicos (Asture *et al.*, 2023).

Embora trabalhos anteriores tenham avaliado o efeito da incorporação de ZnO às matrizes de PCL, predominantemente empregando métodos de processamento de mistura por solução (Amini *et al.*, 2023; Pina *et al.*, 2020; Andrade *et al.*, 2018), é importante explorar outras rotas de processamento, como as de mistura por fusão (extrusão e moldagem por injeção), uma vez que trazem relevância prática por serem tipos de processamento comuns e mais usuais no setor industrial. O PCL é um polímero semicristalino, de modo que seu método de processamento interfere diretamente em sua cristalinidade e, por conseguinte, em suas propriedades.

Em adição, a dispersão e distribuição de nanopartículas é fortemente dependente do método de incorporação na matriz polimérica, de modo que misturas realizadas em extrusoras, a partir do polímero no estado fundido, com alta viscosidade, são totalmente diferentes daquelas resultantes do processo de mistura em solução. Essa mistura em solução, inclusive, costuma exigir quantidades consideráveis de solventes (em torno de 80 a 95% de solvente em relação à massa de polímero), geralmente tóxicos e não ecológicos, como, por exemplo, o clorofórmio, comumente utilizado para solubilização do PCL. Além disso, a obtenção de filmes poliméricos feitos por *casting* é demorada e de baixo rendimento, visto que existe a dependência da taxa de evaporação do solvente utilizado, havendo ainda o risco da obtenção de filmes com muitos defeitos superficiais, caso essa taxa seja acelerada.

A metodologia de incorporação das nanopartículas ao polímero-matriz por extrusão e moldagem de filmes por injeção, realizada neste trabalho, apresenta-se como uma alternativa que tem maior coerência com processos que de fato são utilizados no ramo industrial em maior escala, justificando a importância deste trabalho quando se pensa no escalonamento de produção e desenvolvimento de um produto efetivo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e avaliar as propriedades de compósitos de poli(ϵ -caprolactona) incorporados com nanopartículas de óxido de zinco.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver filmes de poli (ϵ -caprolactona) reforçados com 1, 3 e 5% de teor em massa de nanopartículas de óxido de zinco através do processo de extrusão e moldagem por injeção;
- Caracterizar as amostras por espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- Efetuar a caracterização mecânica dos materiais por análise dinâmica mecânica (DMA), avaliando o efeito das nanopartículas de ZnO em propriedades como módulo de armazenamento;
- Analisar as propriedades térmicas dos materiais por termogravimetria (TGA e DTG);
- Avaliar o efeito da incorporação de ZnO na matriz de poli(ϵ -caprolactona) quanto a atividade antimicrobiana contra as bactérias de *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 POLÍMEROS

O termo “polímero” advém da junção de duas palavras gregas, em que “poli” significa muitos e “meros” partes, indicando a fundamental característica desse material de alta massa molar como sendo uma macromolécula formada pela repetição de uma unidade química básica denominada de mero. Essas macromoléculas são ligadas por ligação primária forte, sendo geralmente ligações interatômicas covalentes (Canevarolo, 2002).

Os polímeros apresentam diferentes estruturas moleculares, podendo ser lineares, ramificados, com ligações cruzadas e em rede. Cada arquitetura estrutural influencia as propriedades e características físicas do polímero de maneira distinta. Os polímeros lineares são caracterizados pela repetição dos meros em um esqueleto central único, formado por cadeias contínuas e flexíveis. Por outro lado, polímeros ramificados são aqueles que possuem prolongamentos laterais que partem de cadeias principais, resultando em uma diminuição na massa específica e em algumas propriedades, decorrente da menor eficiência de compactação. Os polímeros com ligações cruzadas possuem ligações primárias fortes entre cadeias, isto é, cadeias unidas por ligações covalentes e a depender da densidade de ligações cruzadas, esse polímero pode ser classificado como um elastômero (baixa densidade de ligações cruzadas) ou um termorrígido, polímero em rede (alta densidade de ligações cruzadas) (Callister, 2021).

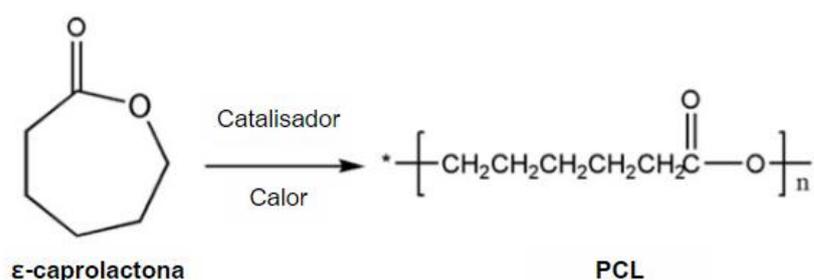
Devido às suas características, os polímeros apresentam propriedades versáteis que permitem sua aplicação em diversos setores da indústria. A leveza, a resistência à corrosão e a durabilidade, por exemplo, tornam os polímeros materiais ideais para a indústria automotiva e aeroespacial, contribuindo para a redução do peso dos veículos o aumento da eficiência de combustível (Patil *et al.*, 2017; Canevarolo, 2002). Suas propriedades de barreira a gases e umidade fazem dos polímeros materiais amplamente utilizados na indústria de embalagens, preservando a qualidade e prolongando a vida útil de produtos alimentícios (Trinh *et al.*, 2023). Adicionalmente, são utilizados na indústria eletrônica, como os polímeros condutores (Das & Prusty, 2012), na área médica como nos sistemas de administração de medicamentos, como liberação de fármacos (Guarino *et al.*, 2017; Maitz, 2015).

3.2. POLI (ϵ -CAPROLACTONA) - PCL

O PCL foi um dos primeiros polímeros a serem sintetizados, no início de 1930 pelo grupo de Carothers. É um material sintético, semicristalino, hidrofóbico e biodegradável, geralmente obtido a partir da polimerização por abertura de anel do monômero cíclico ϵ -caprolactona usando alguns catalisadores, como octanoato de estanho (Jiang & Zhang, 2013; Woodruff & Hutmacher, 2010).

Sua estrutura molecular consiste em uma cadeia linear com grupos éster (Figura 1), em unidades repetitivas da ϵ -caprolactona, caracterizando-o como um poliéster alifático (Jiang & Zhang, 2013).

Figura 1 - Síntese e Estrutura do PCL



Fonte: Adaptado de Jiang & Zhang (2013)

O caráter semicristalino do PCL é muito importante, uma vez que influencia diretamente suas propriedades térmicas e mecânicas. O PCL apresenta uma temperatura de transição vítrea (T_g) de -60°C , indicando sua flexibilidade em temperatura ambiente, devido a mobilidade de sua fase amorfa. Além disso, o PCL possui ponto de fusão relativamente baixo entre 59°C e 65°C (Woodruff & Hutmacher, 2010; & Vroman Tighzert, 2009).

Em se tratando de suas propriedades mecânicas, o PCL apresenta certa semelhança a polímeros convencionais. No entanto, suas propriedades são fortemente influenciadas pela sua massa molar. O PCL de alta massa molar, por exemplo, possui algumas propriedades mecânicas similares ao polietileno (PE), como resistência à tração e alongamento de ruptura (Deshmukh *et al.*, 2017; Jiang & Zhang, 2013).

Além disso, o PCL é um polímero biodegradável. Os polímeros biodegradáveis são materiais que podem ser decompostos por microorganismos em ambientes

adequados e sob condições específicas de umidade, calor, oxigenação e luminosidade. Trata-se do processo de quebra de ligações químicas dos polímeros e sua fragmentação em moléculas menores através da atividade enzimática dos microrganismos (Samir *et al.*, 2022).

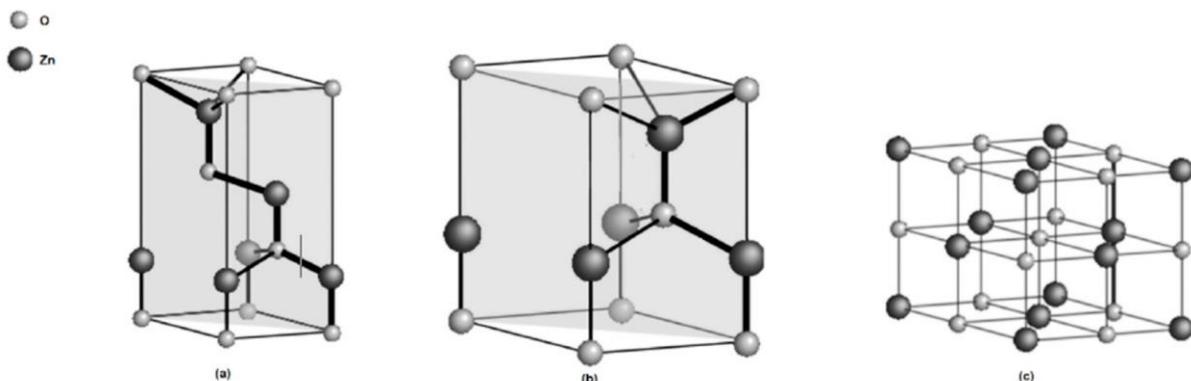
Em particular, a biodegradação do PCL acontece através da difusão de água e posterior hidrólise das ligações éster, inicialmente nas regiões amorfas e depois nas regiões cristalinas. A biodegradação neste material acontece por mecanismos de erosão superficial e bioerosão interna (*bulk biodegradation*) e sua velocidade é influenciada por fatores como massa molar, grau de cristalinidade e morfologia (Guarino *et al.*, 2017).

Diante de suas propriedades mencionadas, sobretudo, as de biodegradabilidade e biocompatibilidade, o PCL pode ser aplicado fortemente no setor biomédico, como no campo da engenharia de tecidos, liberação de fármacos e no setor de embalagens alimentícias (Guarino *et al.*, 2017).

3.3 ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

O óxido de zinco (ZnO) é um composto químico inorgânico formado pela combinação de átomos de zinco e oxigênio. Sua presença é notável tanto na produção sintética, predominantemente utilizada comercialmente, quanto de forma natural, onde é encontrado no mineral zincita (Özgür *et al.*, 2005).

Figura 2 - Representação esquemática das estruturas do ZnO, respectivamente: (a) estrutura blenda de zinco, (b) estrutura hexagonal da wurtzita e (c) estrutura sal-gema.



Fonte: Mutukwa et al (2022).

Esse composto possui três estruturas cristalinas distintas: estrutura hexagonal de wurtzita, sal-gema cúbico ou sal de rocha (do tipo NaCl) e blenda de zinco, como

pode ser visto na figura 2. O tipo de estrutura hexagonal de wurtzita é o mais comum em se tratando desse óxido, uma vez que em condições ambientes de pressão e temperatura, mostra-se mais estável. Já a estrutura de sal-gema geralmente se estabiliza geralmente sob altas pressões, aproximadamente 2 GPa, enquanto que a forma de blenda de zinco é metaestável, requerendo o crescimento epitaxial em substratos cúbicos para estabilização (Sharma *et al.*, 2022; Özgür *et al.*, 2005).

Apresenta-se em geral na forma de um pó fino de coloração branca, sendo caracterizado fisicamente por sua densidade de 5,66 g/cm³, ponto de fusão em torno de 1975°C e índice de refração de aproximadamente 2,01. É um material de alta versatilidade e propriedades ópticas, elétricas, térmicas e mecânicas específicas, fazendo-o figurar como um dos materiais do futuro com aplicação em diversos campos da indústria (Pearson *et al.*, 2003).

Na indústria eletrônica e optoeletrônica, observa-se emergentes aplicações, como na fabricação na produção de filmes condutores transparentes, LEDs orgânicos, lasers UV, células solares, sensores e atuadores, devido ao seu caráter semiconductor intrínseco com gap de energia direta de aproximadamente 3,4eV e energia de dissociação de 60 meV (Sharma, 2020; Moezzi, 2012).

Seu alto índice de refração, resistência à corrosão, boa estabilidade térmica e boas propriedades mecânicas de abrasão, fazem com que o ZnO seja um bom aditivo para as indústrias de revestimentos e tintas (Fiori *et al.*, 2017). Para além disso, esse óxido vem sendo usual e explorado cada vez mais dentro do campo dos cosméticos e embalagens devido às suas boas propriedades de proteção UV e antimicrobiana (Mina *et al.*, 2022; Chauhan *et al.*, 2021).

3.4 COMPÓSITOS

Os compósitos são materiais multifásicos originados da combinação de dois ou mais componentes quimicamente distintos que apresentam uma interface bem definida. Dessa maneira, é possível fabricar um material com propriedades físicas e mecânicas úteis, específicas e superiores, em alguns aspectos, aos de seus constituintes individuais (Callister, 2021; Kar, 2017; Kaw, 2005).

Geralmente, o compósito consiste em uma fase contínua, denominada de matriz, podendo ser constituída de um material polimérico, cerâmico ou metálico. Essa matriz envolve uma fase dispersa, conhecida como reforço, que pode estar

presente na forma fibras, laminados ou partículas. Neste sentido, os materiais compósitos apresentam-se como mais complexos quando comparados aos materiais metálicos tradicionais, uma vez que suas propriedades possuem caráter anisotrópico, variam dependente da direção em que são medidas, diferente dos metais que possuem propriedades mais bem definidas e, em geral, isotrópicas, sendo idênticas em todas as direções. Ainda assim, os compósitos trazem a vantagem de adequação maior de suas propriedades a uma dada aplicação (Levy Neto; Pardini, 2006).

Ainda segundo Fiedler *et al.*, (2006), as propriedades dos materiais compósitos são influenciadas por fatores como quantidade relativa de cada fase, forma, orientação e tamanho do reforço, uma vez que afeta as interações na interface e na distribuição e dispersão desse reforço na matriz.

De acordo com Rajak *et al.*, (2019), os compósitos são classificados de acordo com seus constituintes: em relação a sua matriz (compósitos de matriz polimérica (PMCs), compósitos de matriz metálica (MMCs), compósitos de matriz cerâmicas (CMCs)), a sua fase dispersa (compósitos particulados, fibrosos e laminados), sua escala (nanométricos) e natureza (biocompósitos).

3.5 NANOCOMPÓSITOS

Segundo Omanović-Miklićanin *et al.*, (2021), os nanocompósitos são materiais compósitos em que, ao menos, uma das fases apresenta dimensões nanométricas. De maneira geral, a fase dispersa que apresenta tamanhos que variam numa faixa de 1 a 100 nm.

Cada vez mais, os nanocompósitos vêm despertando interesse significativo em diversas áreas científicas e tecnológicas por possuírem propriedades únicas, com características flexíveis e adaptáveis, resultado da sua grande área superficial e pequeno tamanho (Mutukwa *et al.*, 2022).

3.5.1 NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS

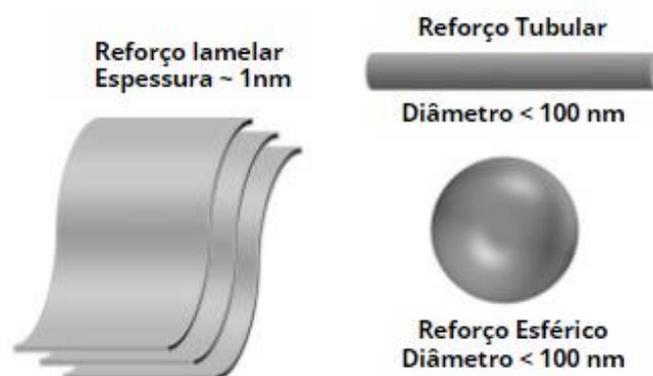
Dentro da nanotecnologia e nanomateriais, uma das áreas de destaque são os estudos referentes aos nanocompósitos de matriz polimérica. Esse tipo de material envolve adicionar cargas nanométricas na matriz polimérica para melhorar suas propriedades mecânicas. Diferentemente das cargas tradicionais que requerem

concentrações mais elevadas para melhorias moderadas e que resultam em compósitos mais densos e de difícil processamento, as nanocargas são adicionadas em baixas concentrações, resultando em compósitos mais leves e com propriedades mecânicas melhoradas devido à maior interação interfacial (Idumah; Obele, 2020).

No que se refere a nanocompósitos de matrizes poliméricas, os reforços em escala nanométrica mostram-se como um aditivo importante para o melhoramento de suas propriedades mecânicas, uma vez que a alta relação entre superfície e volume, decorrente do menor diâmetro das partículas, aumenta a nucleação de cristais ou a densidade de reticulação dos polímeros (Fiedler *et al*, 2006).

Em seu trabalho, Jog (2006) faz uma revisão bibliográfica, estudando as tendências de comportamento das matrizes poliméricas com a adição de nanopartículas em trabalhos realizados por outros autores, pontuando a aceleração da cristalização e nucleação aprimorada como fenômenos comuns, quando adicionadas cargas. Já Ming *et al.*, (2022), através de simulação dinâmica molecular Monte Carlo, trouxe observações quanto aos teores da carga e sua influência no processo de cristalização. Nos estudos, observou-se que, à medida que o teor de carga modificada aumentava, o período de indução de nucleação inicialmente diminuía e, posteriormente, aumentava, ao passo que a cristalinidade aumentava inicialmente e, em seguida, diminuía. Diante disso, Ming e seus colaboradores justificam este fenômeno através do aumento do teor de carga, que favorece a nucleação intramolecular. Ainda assim, pontuam que a alta concentração de cargas dificulta a difusão e o arranjo dos segmentos da cadeia.

Figura 3 - Esquemas representativos de três tipos de cargas/reforços em escala nanométrica



Fonte: Adaptado de Fu *et al.* (2019)

Os compósitos poliméricos incorporados com nanopartículas podem ser classificados segundo as dimensões das cargas dispersas na matriz em três principais tipos (Figura 3). O primeiro tipo trata-se de uma nanocarga bidimensional, possuindo apenas uma de suas dimensões em nanoescala, com estruturas típicas em forma lamelar ou de folhas, como grafeno e silicato em camadas. O segundo tipo envolve estruturas unidimensionais alongadas, com duas dimensões em escala nanométricas, como as nanofibras e nanotubos de carbono. Por fim, temos as nanocargas isodimensionais, possuindo todas as três dimensões em escalas nanométricas, com formato em geral esférico, como sílica esférica (Fu *et al.*, 2019).

Um outro fator determinante para o aprimoramento das propriedades mecânicas de um compósito é a qualidade da interface matriz/carga, e depende da boa distribuição e dispersão da nanocarga na matriz polimérica, além da interação química entre elas. Uma boa qualidade interfacial é um grande desafio, especialmente quando são associadas cargas altamente polares a matrizes poliméricas de menor hidrofiliabilidade (Pielichowski; Pielichowska, 2018).

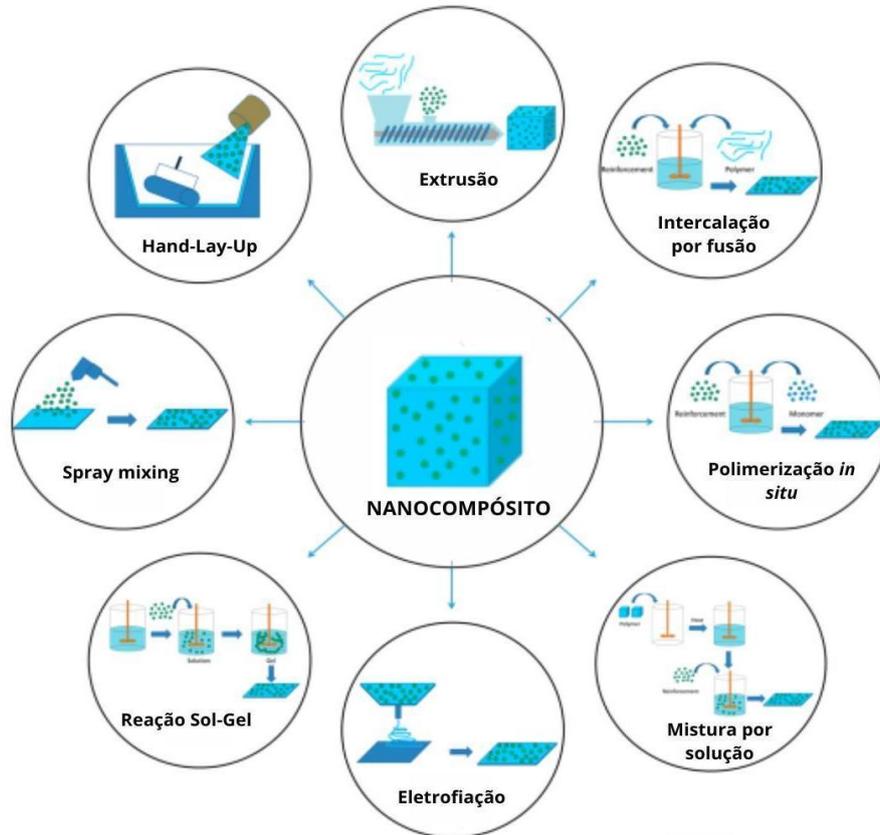
Essa dificuldade de dispersão e homogeneização das nanopartículas em matrizes poliméricas pode acontecer devido a incompatibilidade entre elas. Além disso, há uma tendência natural das nanopartículas de se agregarem, devido à alta energia superficial (Kim *et al.*, 2021).

Visando obter uma boa dispersão, há diferentes métodos para a incorporação de nanopartículas (NPs) nas matrizes poliméricas, como misturas por fusão, polimerização *in situ*, mistura em solução, eletrofiação, reação sol-gel, spray *mixing*, e *hand-lay-up* (Figura 4), dentre as quais se destacam: mistura em solução, polimerização *in situ* e mistura por fusão (Ates *et al.*, 2020).

A mistura em solução envolve dissolver o polímero em um solvente volátil, seguida da adição das nanopartículas, agitação, despejo em um molde e, por fim, evaporação do solvente. É um método simples e econômico. Já a polimerização *in situ*, trata-se de um método de incorporação que acontece durante a polimerização dos monômeros, permitindo dessa maneira uma alta dispersão. Nesse sentido, esse método envolve condições específicas, para a iniciação da polimerização, além de lavagem e secagem do material final. Na mistura por fusão, acontece a dispersão das nanopartículas com o polímero em estado fundido, através de processamentos convencionais, como extrusão e moldagem por injeção (Darwish *et al.*, 2022). Neste

trabalho, o método de dispersão escolhido é mistura por fusão, mais especificamente extrusão e moldagem por injeção.

Figura 4 - Métodos de incorporação de nanopartículas em matrizes poliméricas



Fonte: Adaptado de Ates *et al*, 2020.

O processo de extrusão consiste em moldar o polímero plastificado, forçando-o a atravessar uma matriz que define a geometria desejada do produto final. A extrusora desempenha funções essenciais ao longo desse processo: transporta o polímero em estado sólido, funde ou amolece, homogeneiza e plastifica o material, garantindo sua conformidade antes de bombear o material plastificado através da matriz. (Callister, 2021; Marinch, 2005).

3.5.2 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM NANOPARTÍCULAS DE ZnO

Asture *et al.*, (2023) evidencia em seu trabalho a gama de aplicações dos nanocompósitos de matriz polimérica reforçado com nanopartículas de óxido de zinco (NPs de ZnO), elencando esse material como um dos mais promissores da indústria,

pelo incremento de suas propriedades térmicas, elétricas, mecânicas, ópticas, biomédicas e antimicrobianas. Nesse contexto, um campo que vem sendo bastante estudado é a fabricação de compósitos poliméricos para aplicação em embalagens alimentícias, sobretudo no que diz respeito às suas propriedades antimicrobianas.

Visando avaliar o efeito que embalagens aditivadas com ZnO possuem em função da vida útil de alimentos, Phothisarattana *et al.*, (2022) desenvolveram filmes biodegradáveis para embalagens ativas de carne, utilizando como matriz a blenda de polibutileno adipato-co-tereftalato (PBAT) e amido termoplástico (TPS), reforçados com nanopartículas de óxido de zinco. Os resultados mostraram que a morfologia dos filmes foi afetada com a adição de ZnO e, conseqüentemente, suas propriedades mecânicas, que foram melhoradas devido a interação entre PBAT, TPS e ZnO. Foi observado um prolongamento da vida útil em mais de três dias de carne suína embalada com uma embalagem proposta, destacando uma redução da oxidação lipídica - um dos principais fatores de deterioração, sobretudo, de carnes.

Ferreira *et al.* (2023) avaliaram a influência das nanopartículas de ZnO sobre as propriedades da matriz do polímero biodegradável PBAT. Em seu estudo, a incorporação das nanopartículas foi realizada através de extrusão, com teores de reforço de 0,25, 0,5, 0,75, 1, 3 e 5% em massa de óxido de zinco. Foi constatada em seus resultados, atividade antimicrobiana contra a *E.coli* e *S.aureus*. Quanto à dispersão, através das imagens reproduzidas por MEV, ficou evidenciado que os teores acima de 1% pareceram excessivos devido à formação de grandes agregados. Além disso, o ZnO forneceu influência nas propriedades térmicas, apresentando um efeito nucleante, uma vez que ocorreu um aumento nas temperaturas de cristalização, que pode ser observado através da caracterização por calorimetria diferencial exploratória (DSC).

He *et al.* (2021) em seu estudo, fabricaram um novo polímero composto por quitosana/ZnO. A partir de seus resultados, os autores puderam comprovar o melhoramento das propriedades mecânicas pela incorporação das nanopartículas de ZnO, como, por exemplo, o aumento da resistência à tração e do módulo de Young. Além disso, o estudo mostra que foi obtido um novo compósito com proteção UV satisfatória e boa transmitância a luz visível. Portanto, os autores mostraram, com as propriedades físico-químicas e mecânicas levantadas, a potencial aplicação desse material como embalagens alimentícias.

Marra *et al.* (2016) desenvolveram um filme à base do biopolímero poliácido láctico (PLA) incorporado com partículas de ZnO e investigaram algumas de suas propriedades, como as propriedades mecânicas, de barreira e, sobretudo, antimicrobiana, avaliando esse material como alternativa para embalagens alimentícias. As partículas de ZnO foram contribuintes para a obtenção de boas propriedades de tração, pois foi comprovado o aumento do módulo de Young e da tensão de escoamento. Além disso, o filme com composição de 5% em peso de ZnO demonstrou excelente atividade antimicrobiana contra *Escherichia coli*, após 24 horas.

Diez-Pascual e Díez-Vicente (2014) também evidenciaram o impacto positivo que a incorporação das NPs de ZnO, com concentração crítica de 5% em peso, na matriz do poli (3-hidroxibutirato) (PHB) possui, no que diz respeito às suas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e antibacterianas, destacando-se o aumento da resistência ao calor e atividade antimicrobiana contra bactérias patogênicas humanas, inibindo o crescimento relativo da *E.coli* e *S.aureus* e cerca de 97% e 94%, respectivamente.

Em se tratando dos nanocompósitos do tipo PCL/ZnO, Amini *et al.* (2023) desenvolveram um nanocompósito de PCL enxertado com celulose e reforçado com nanopartículas de ZnO em concentrações de 1, 3 e 5 % de teor em massa, através da polimerização de abertura de anel *in situ* com uso de líquido iônico. Foi concluído pelos autores, através da análise das propriedades mecânicas, que as nanopartículas de ZnO aumentaram o alongamento de ruptura e resistência à tração. Já no estudo de Pina *et al.* (2020), foi feita uma avaliação da atividade antimicrobiana e citotoxicidade de filmes poliméricos de PCL/ZnO fabricadas por *casting* em concentrações de 5, 10 e 15% de teor em massa das nanopartículas de ZnO. Na análise antimicrobiana, constataram que o filme com 5% em massa de nanopartículas de ZnO obteve melhor resposta de atividade antibacteriana contra *Staphylococcus Aureus*.

4. METODOLOGIA

4.1. MATERIAIS

A matriz polimérica escolhida para realização deste trabalho é o poli (ϵ -caprolactona), sob o nome comercial de Capa™ 6500 e com algumas informações a serem observadas na Tabela 1, de acordo com dados do fornecedor Ingevity UK LTD.

Tabela 1 - Dados de fornecedor para Capa™ 6500

Massa molar numérica média (Mn)	49.500 \pm 2500 g.mol ⁻¹
Massa molar ponderal (Mw)	69.000 \pm 3.500 g.mol ⁻¹
Pureza	> 99,5%
Ponto de Fusão	58 - 60°C

Fonte: Fornecedor Ingevity UK LTD

Para a síntese das nanopartículas de óxido de zinco foram utilizados nitrato de zinco P.A ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Dinâmica/Brasil), hidróxido de sódio em micro pérola P.A (NaOH) e água destilada.

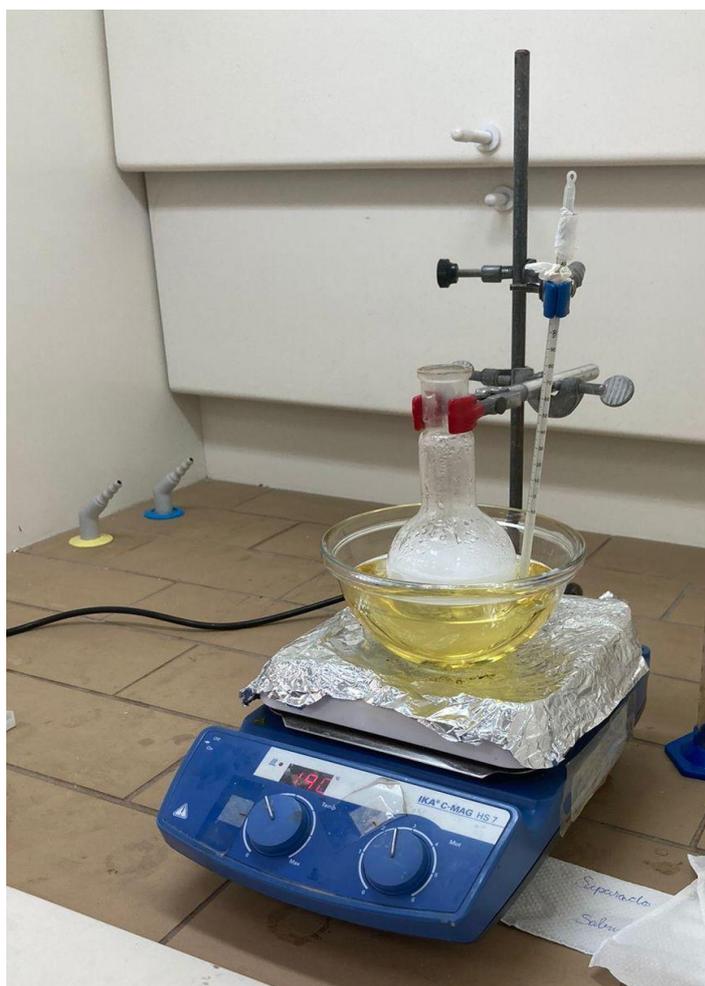
4.2 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ZNO

As nanopartículas de ZnO serão obtidas seguindo os parâmetros utilizados por Alves e colaboradores (2011), a partir da metodologia estudada por Wu e colaboradores (2006), por uma rota de síntese que não necessita da etapa de calcinação em alta temperatura. Para isso, inicialmente, foi preparada uma solução em béquer, adicionando 4 g de hidróxido de sódio [NaOH] e 100 ml de água destilada. A mistura é agitada de maneira que garanta uma dissolução completa. Em sequência, uma segunda solução foi preparada adicionando 5,95 g de nitrato de zinco hexahidratado [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] e 100 ml de água destilada em um béquer. Assim como a primeira solução, a solução de nitrato de zinco deve ser agitada de maneira a garantir uma completa dissolução.

Em seguida, a solução de nitrato de zinco foi transferida para um balão de fundo redondo e imersa parcialmente em um recipiente com óleo aquecido a 60°C (Figura 5), ficando sob agitação por 10 minutos. Após o período de tempo

mencionado, a solução de hidróxido de sódio foi adicionada gradualmente ao balão de fundo redondo, contendo a solução de nitrato de zinco, até obter um pH igual a 10. Essa mistura foi submetida a agitação constante e mantida a uma temperatura de 60°C por aproximadamente três horas. Após o período sob agitação, a solução foi deixada em repouso por 24 horas.

Figura 5 – Fotografia do sistema de mistura com solução de nitrato de zinco e hidróxido de sódio sob agitação em recipiente com óleo a 60°C



Fonte: Autor (2024).

Ao final desse tempo, a solução tornou-se viscosa e pode ser visto a formação um precipitado do ZnO ao fundo do frasco. O precipitado branco formado foi coletado em papel de filtro, lavado com etanol e, posteriormente, com água deionizada em boa quantidade. Em seguida, o precipitado foi seco a uma temperatura de 80°C por 24 horas. Após a secagem, o material obtido (Figura 6) foi macerado e armazenado sob vácuo para posterior análise.

Figura 6 – Precipitado obtido da mistura após a etapa de secagem



Fonte: Autor (2024).

4.3 SÍNTESE DE FILMES DO NANOCOMPÓSITO POL/ZnO

4.3.1 EXTRUSÃO

A fabricação das amostras, incluindo todas as composições e o polímero puro, foi realizada por uma mini extrusora (Figura 7) de parafuso cônico duplo com canal de recirculação HAAKE MiniLab II da ThermoScientific.

Figura 7 - Foto da mini extrusora da ThermoScientific™ de modelo HAAKE™ MiniLab I



Fonte: Autor (2024).

Para o processamento do nanocompósito de PCL incorporado com nanopartículas de ZnO foram calculadas as porcentagens em peso correspondentes

à massa do polímero e às concentrações do óxido, visando produzir compósitos com 1%, 3% e 5% de ZnO. Para fins de comparação, o PCL puro também será extrudado e convertido em pellets novamente.

As condições e parâmetros do processamento estão apresentados na tabela 2 abaixo e foram definidos após processamentos preliminares:

Tabela 2 – Parâmetros do processamento de extrusão

Temperatura do barril (°C)	63
Velocidade de rotação das roscas (rpm)	80
Tempo de Residência (min)	3

Fonte: Autor (2024).

4.3.2 MOLDAGEM POR INJEÇÃO

Após a extrusão do material, para a obtenção de filmes circulares do PCL puro e dos compósitos de PCL/ZnO, foi realizada uma moldagem por injeção em uma mini injetora de modelo HAAKE MiniJet I da ThermoScientific (Figura 8).

Figura 8 - Fotografia da mini injetora da ThermoScientific™ de modelo HAAKE™ MiniJet I



Fonte: Autor (2024).

Após análises preliminares do processamento de injeção, as condições escolhidas são apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros do processamento de injeção

Temperatura do Cilindro (°C)	75
Temperatura do Molde (°C)	32
Pressão (bar)	650
Tempo de pressão (s)	10
Tempo de Recalque (s)	10

Fonte: Autor (2024).

4.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Para avaliar o perfil cristalino e os padrões de difração de raios x, as nanopartículas de ZnO, logo após a sua síntese, foram submetidas ao ensaio de difração de raios x (DRX) à temperatura ambiente, no intervalo de 2θ de 5° a 80° , com uma taxa de varredura de $1^\circ.\text{min}^{-1}$ e passo de varredura de $0,02^\circ$, através da Central Multiusuário do departamento de física (DF) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

4.5. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

As propriedades térmicas das nanopartículas de óxido de zinco e os filmes compósitos foram avaliadas através de análises termogravimétricas (TGA), realizadas em um equipamento TGA2 Stare System da Mettler Toledo, sob atmosfera de N₂ ($50\text{mL}.\text{min}^{-1}$). Para todas as amostras avaliadas foi aplicada uma taxa de aquecimento de $10^\circ.\text{min}^{-1}$ de 30°C a 600°C .

4.6. ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)

Para avaliação das propriedades mecânicas dos compósitos de PCL reforçados com nanopartículas de ZnO, será realizado a análise dinâmico mecânica no analisador DMA 242E Artemis da Netzsch, localizado no INTM/UFPE, através da análise dinâmico mecânica em atmosfera ambiente, no modo tração. Para isso, os filmes circulares obtidos por injeção foram cortados em formato retangular com dimensões: 2,5 mm x 20 mm x 0,5mm.

Para isso, através do método de Standard será observado o módulo de armazenamento, numa faixa de temperatura de 25°C a 80°C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

4.7 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA FOURIER POR REFLEXÃO ATENUADA (FTIR-ATR)

A análise química foi realizada a partir da identificação dos grupos funcionais nas estruturas das amostras, observando as bandas de absorção resultantes da interação da radiação eletromagnética com as moléculas, através da técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier por Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR), utilizando um espectrômetro Spectrum 400 (Perkin Elmer), com espectros obtidos na faixa de (4000–400) cm⁻¹ a partir de 16 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹.

4.8 CARACTERIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA

O ensaio antibacteriano dos filmes foi conduzido contra *Escherichia coli* (bactéria gram-negativa) e *Staphylococcus aureus* (bactéria gram-positiva), utilizando o método de disco-difusão em meio sólido, fazendo medição do halo de inibição

As nanopartículas do óxido de zinco e os filmes do PCL puro e do PCL/ZnO puncionados em círculos de diâmetro pequeno foram adicionados a placas Petri contendo meio de cultura preparado com triptona (10g/L), extrato de levedura (5g/L) e cloreto de sódio (5g/L) e inoculado com as bactérias teste, com concentração de 1,5x10⁸ CFU.

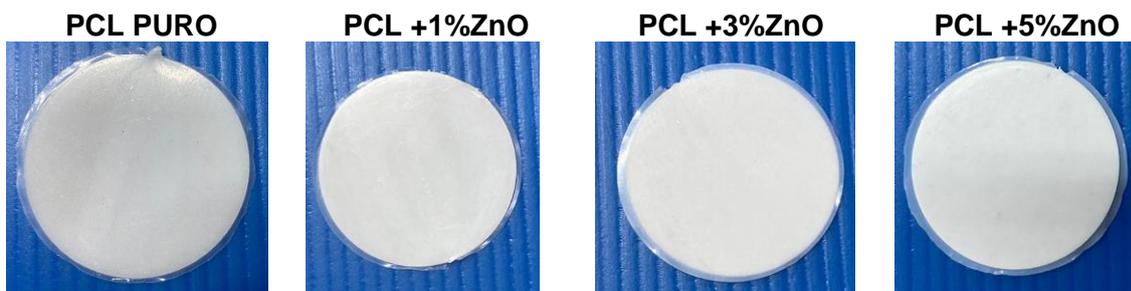
As placas foram incubadas por 24 horas e a temperatura de 39°C. Após esse período, foi medido o halo de inibição para verificação de atividade antibacteriana.

5. RESULTADOS

5.1. SÍNTESE DOS FILMES

Os filmes processados e obtidos (Figura 9), moldados em molde circular, possuem dimensões de 35mm de diâmetro e 0,5mm de espessura. A opacidade do filme aumentou levemente com a adição das nanopartículas de ZnO.

Figura 9 - Fotografia do filme circular injetado de PCL puro e compostos

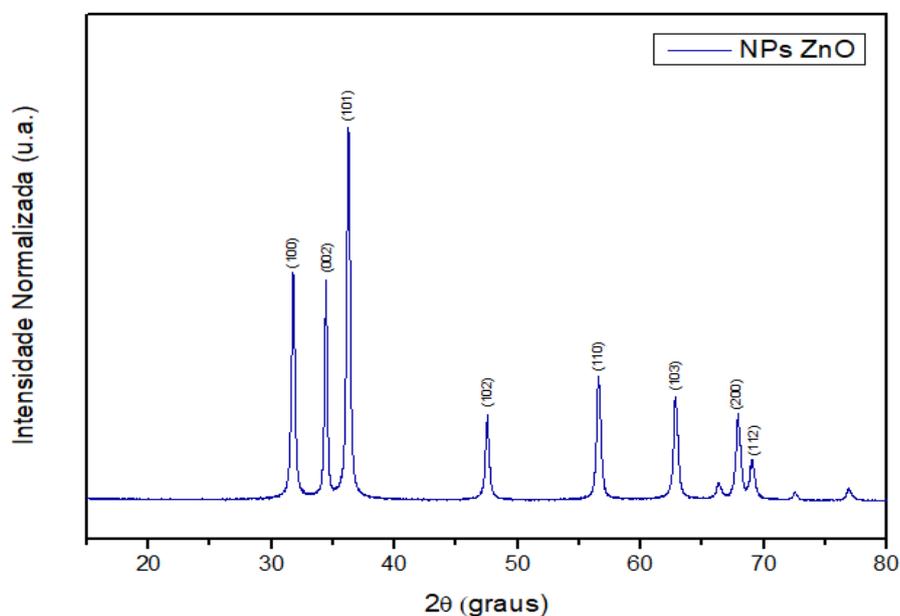


Fonte: Autor (2024).

5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

O difratograma de raios-x das nanopartículas de óxido de zinco (NPs ZnO) são apresentados na figura 10 e revelam picos de difração correspondentes aos planos cristalográficos do óxido de zinco.

Figura 10 - Difratograma de raios-x das nanopartículas de óxido de zinco



Fonte: Autor (2024).

Os valores médios das posições 2θ dos picos, descritos na tabela 4, são consistentes com os resultados encontrados na literatura segundo seus picos de difração típicos, destacando a estrutura hexagonal wurtzita do ZnO (Zak *et al*, 2011). Portanto, esses dados confirmam que as condições de síntese foram adequadas para a formação de nanopartículas de óxido de zinco com uma estrutura cristalina preservada.

Tabela 4 – Valores médios de posição correspondente aos planos de difração do óxido de zinco sintetizado

Indexação	Posição Média 2θ (°C)
100	31,78
002	34,45
101	36,25
102	47,49
110	56,56
103	62,81
200	67,88
112	69,05

Fonte: Autor (2024).

5.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER POR REFLEXÃO TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR)

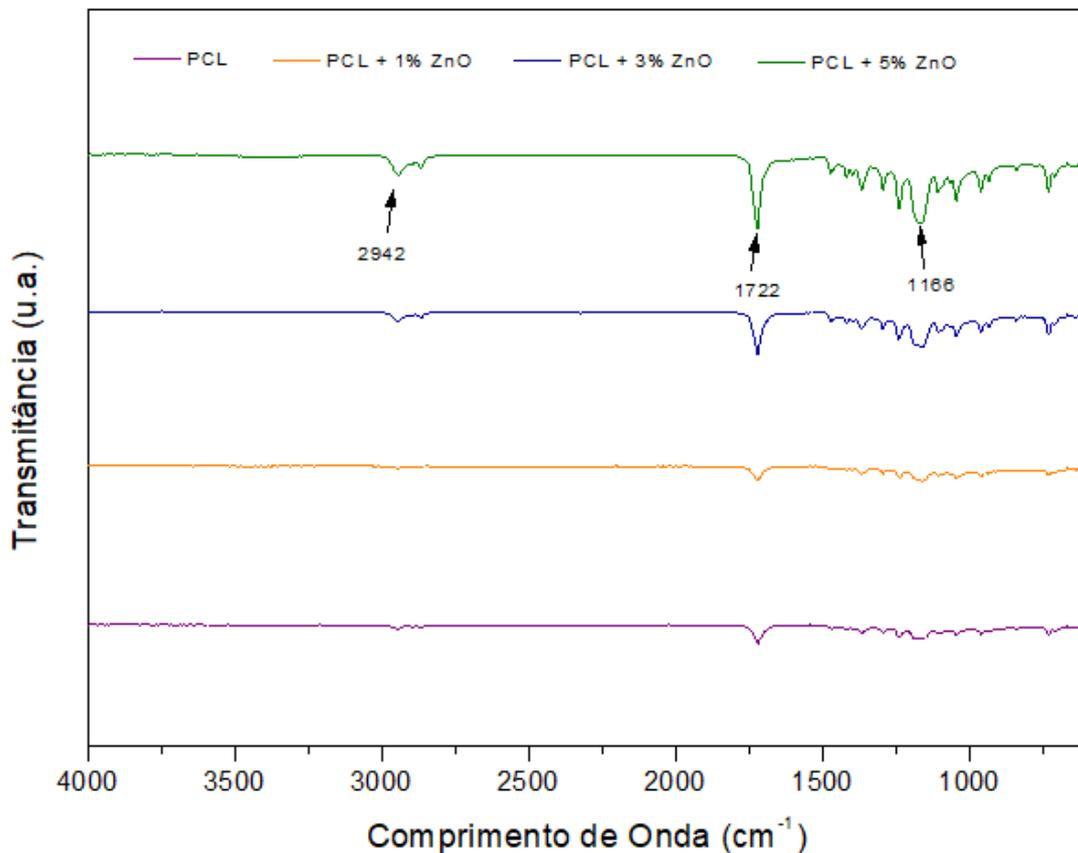
Na Figura 11, estão apresentados os espectros obtidos pela análise de FTIR das amostras de PCL puro e dos compósitos de PCL incorporados com as diferentes concentrações de 1, 3 e 5 %.

O estudo de Pina *et al* (2020) traz uma análise das interações químicas que ocorrem entre o PCL e o ZnO, evidenciando que as interações são de natureza dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio. Há uma quebra das ligações duplas nas moléculas do PCL, resultando em átomos de oxigênio carregados com elétrons livres e ocasionando um desequilíbrio de cargas. Esse fenômeno permite uma reorganização das ligações entre os componentes (Pina *et al*, 2020; Mallakpour; Nouruzi, 2016; Augustine *et al*, 2014).

A partir desse aspecto, é possível identificar como essas interações influenciam diretamente nos resultados observados nos espectros obtidos por FTIR na figura 11, com os estiramentos assimétricos e simétricos da ligação CH_2 (2942 cm^{-1}) e indicação da presença do grupo funcional éster no estiramento do grupo carboxílico do éster $\text{C}=\text{O}$ do PCL (1722 cm^{-1}) e estiramento assimétricos e simétricos de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1166 cm^{-1}).

A interação entre ZnO e o grupo carboxílico $\text{C}=\text{O}$ do PCL se intensifica à medida que se aumenta o teor em peso de ZnO na matriz polimérica. Essa interação resultante é evidenciada pelo aumento na área de banda em 1722 cm^{-1} (Pina *et al*, 2020; Mallakpour; Nouruzi, 2016; Augustine *et al*, 2014).

Figura 11 - Espectros FTIR do PCL puro e dos compósitos de PCL com 1, 3 e 5% de ZnO



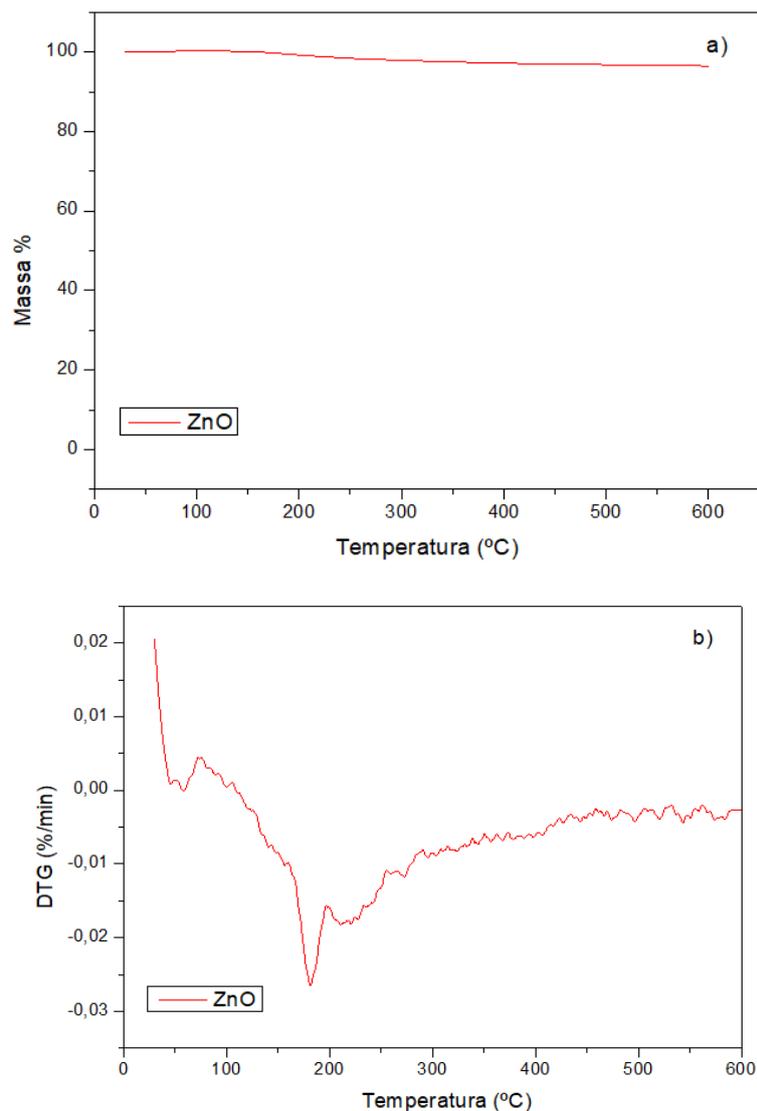
Fonte: Autor (2024).

Portanto, esse resultado evidencia que houve incorporação das nanopartículas de ZnO na matriz do PCL.

5.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA E DTG)

A Figura 12 apresenta as análises termogravimétricas das nanopartículas de óxido de zinco. Observa-se apenas uma pequena perda de massa inicial no gráfico de TGA, provavelmente associada à eliminação de umidade retida (DÍEZ-PASCUAL; DÍEZ-VICENTE, 2014), comprovando a estabilidade térmica das nanopartículas nas condições de processamento utilizadas.

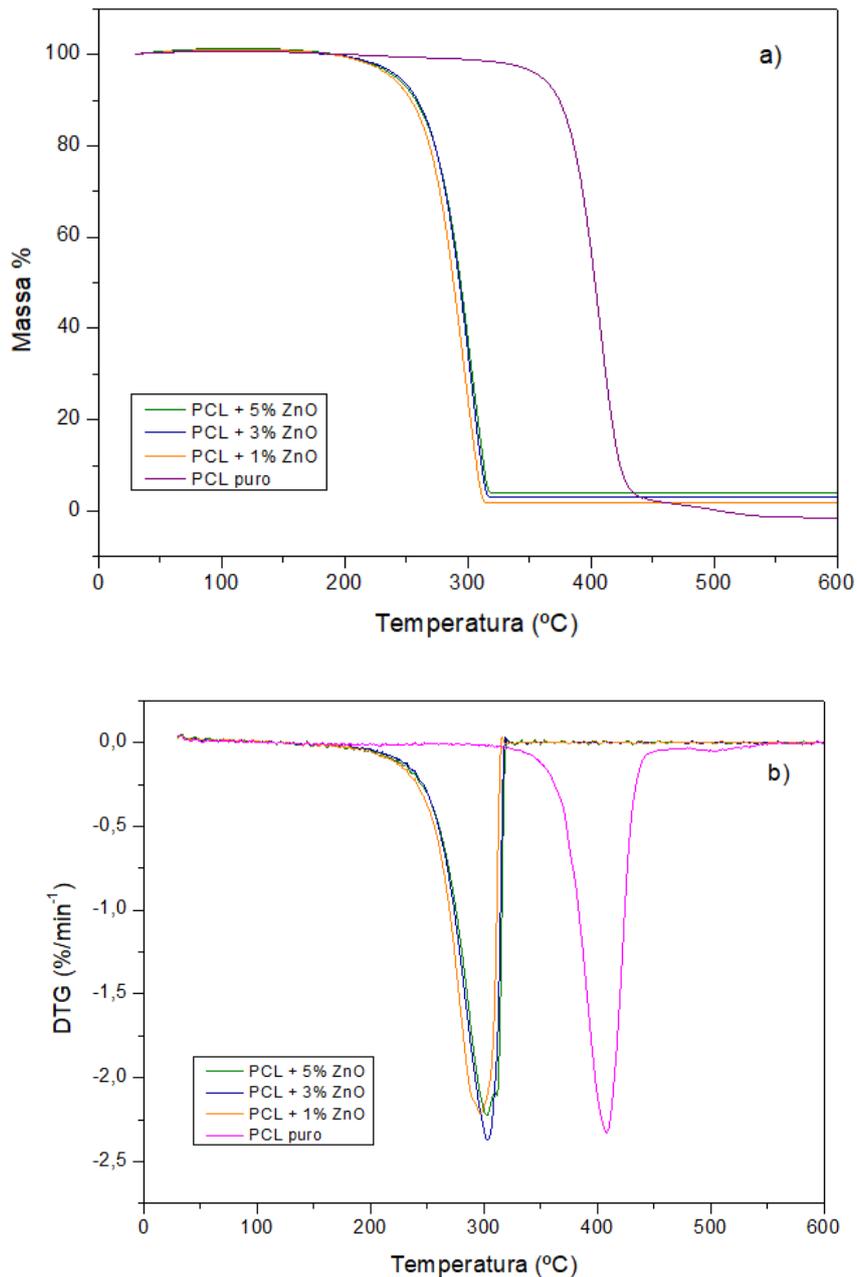
Figura 12 - Curvas termogravimétricas a) TGA e b) DTG referente às nanopartículas de ZnO



Fonte: Autor (2024).

A Figura 13 apresenta as curvas termogravimétricas (TGA) e suas primeiras derivadas (DTG) das amostras de PCL puro e dos nanocompósitos de PCL com diferentes concentrações de ZnO.

Figura 13 - Curvas termogravimétricas a) TGA e b) DTG referente às amostras de PCL Puro e seus compósitos PCL com 1, 3 e 5% de ZnO



Fonte: Autor (2024).

Conforme observado na figura 13a, o PCL puro apresentou uma única etapa de degradação, com início de perda de massa em 330°C. As amostras referentes aos compósitos de PCL/ZnO também apresentaram perda de massa em uma única etapa. No entanto, conforme mostra a figura 13, nota-se que a incorporação de nanopartículas de ZnO na matriz de PCL impacta de forma significativa a estabilidade térmica do material, o que pode ser decorrente da degradação parcial da matriz

polimérica advinda da incorporação das nanopartículas, como relatado acima (quebra da ligação carbonila do ZnO).

Os compósitos de PCL/ZnO apresentaram início de degradação a 235°C, 238°C e 242°C (Figura 13a) e temperaturas de máxima taxa de degradação em 297°C, 302°C, 303°C (Figura 13b) para as concentrações de 1, 3 e 5% de ZnO, respectivamente.

Ao final das análises, foi observado o teor em massa de resíduo, conforme a tabela 5, evidenciando a incorporação das nanopartículas de ZnO na matriz de PCL. No entanto, houve uma diferença entre os valores de incorporação e os nominais, que pode ser explicada pela alta viscosidade do PCL no estado fundido, resultando numa má distribuição dessas nanopartículas na matriz do PCL.

Tabela 5 – Porcentagem em massa de resíduo resultante do ensaio de Termogravimetria

Amostra	Resíduo (%)
PCL Puro	0
PCL + 1% ZnO	1,75
PCL + 3% ZnO	2,97
PCL + 5% ZnO	3,96

Fonte: Autor (2024).

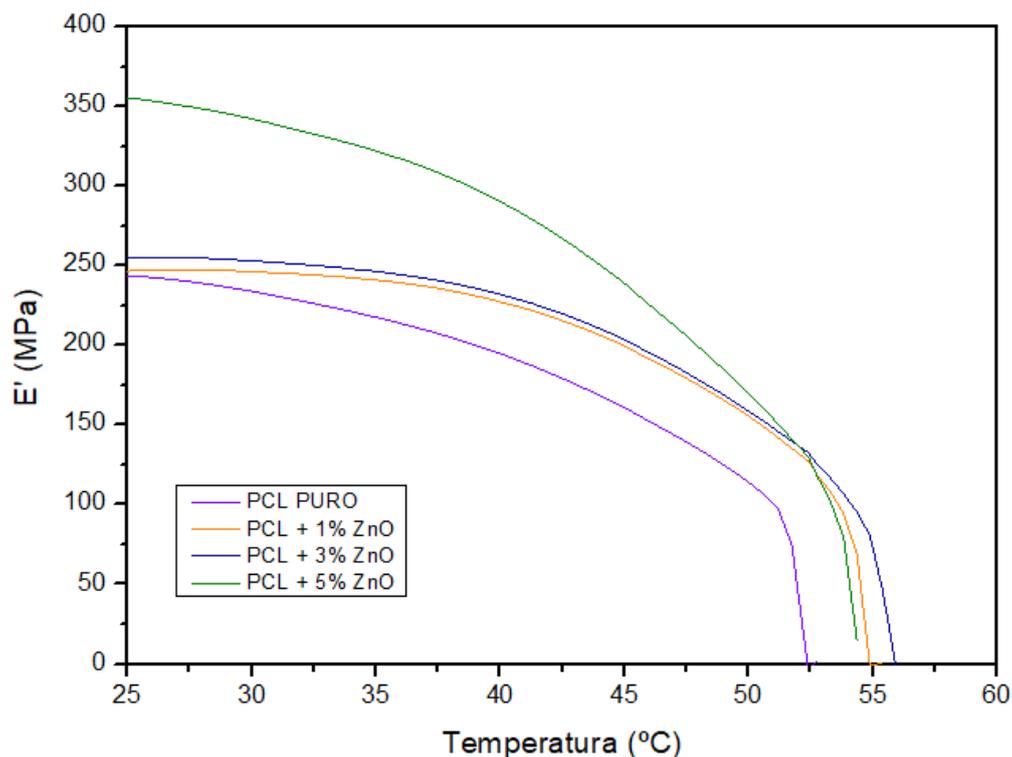
5.5. ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)

A Figura 14 apresenta o gráfico de Análise Dinâmico Mecânica (DMA) padrão para as amostras de PCL puro e os compósitos de PCL/ZnO. Os resultados mostraram que a amostra de PCL apresentou um módulo de armazenamento de aproximadamente 236 MPa. A adição de nanopartículas de ZnO aumentou significativamente a rigidez do PCL, com especial destaque para a amostra de PCL contendo 5% de ZnO cujo aumento foi de 38%, com módulo de aproximadamente 327 MPa. Os dados da tabela 6 evidenciam que a adição de nanopartículas de ZnO à matriz de PCL contribui de forma substancial para o incremento do módulo de armazenamento (E').

Esse resultado está em consonância com estudos que comprovam que a adição de ZnO contribui para o aumento das propriedades mecânicas (Amini *et al*,

2023; Phothisarattana *et al*, 2022; He *et al*, 2021; Pielichowski; Pielichowska, 2018; Marra *et al*, 2016).

Figura 14 – Análise de DMA para os filmes de PCL puro e PCL/ZnO



Fonte: Autor (2024).

Tabela 6 – Variação do módulo de armazenamento para os filmes de PCL Puro e compósitos de PCL/ZnO em diferentes faixas de temperatura

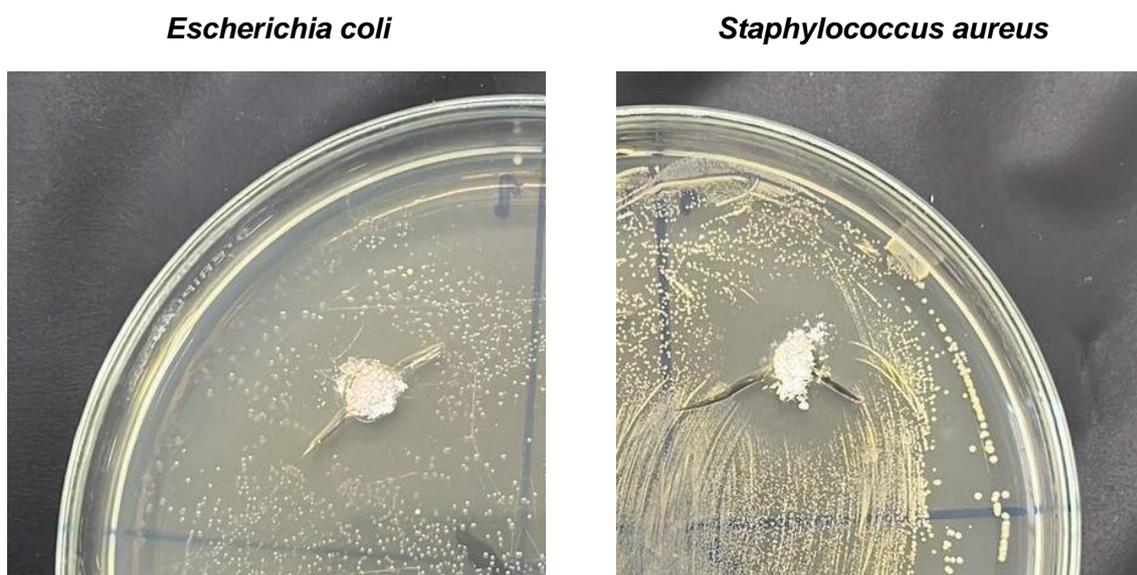
Amostras	E' (Mpa)			
	25°C	35°C	45°C	55°C
PCL Puro	236 ± 7,5	211,5 ± 4,5	156,3 ± 3,6	0
PCL + 1% ZnO	244,1	240,6	198,2	1,15
PCL + 3% ZnO	246,8 ± 3,8	238,75 ± 6,7	194,8 ± 7,9	54,65 ± 25,9
PCL + 5% ZnO	327,75 ± 26,8	286,55 ± 34,2	221,25 ± 16,2	4,5 ± 2,3

Fonte: Autor (2024).

5.6. ANÁLISE ANTIMICROBIANA

A Figura 15 apresenta a atividade antimicrobiana das nanopartículas de óxido de zinco contra as bactérias gram-positiva *Staphylococcus aureus* e gram-negativa *Escherichia coli* após 24 horas de incubação a 39°C. O diâmetro do halo de inibição foi de 2 cm para *Staphylococcus aureus* e 1,4 cm para *Escherichia coli*, indicando atividade antimicrobiana das nanopartículas e maior eficácia dela contra *S. aureus*.

Figura 15 – Fotografias dos halos de inibição das nanopartículas de ZnO



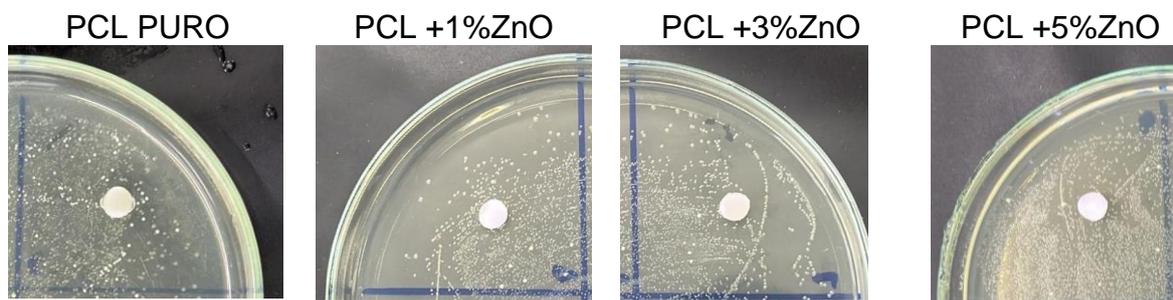
Fonte: Autor (2024).

Em relação aos filmes de PCL/ZnO (Figura 16), apenas a amostra com 5% de óxido de zinco apresentou halo de inibição contra a bactéria gram-negativa *Escherichia coli*, com um diâmetro de 0,5 cm. A ausência de atividade antimicrobiana nas demais concentrações pode ser atribuída a diversos fatores, como a quantidade insuficiente de ZnO para inibir o crescimento bacteriano ou a má dispersão das nanopartículas na matriz de PCL, formando possivelmente agregados que reduzem a eficácia da superfície ativa das nanopartículas (Ferreira *et al*, 2023; Ahmad; Ansari, 2022)

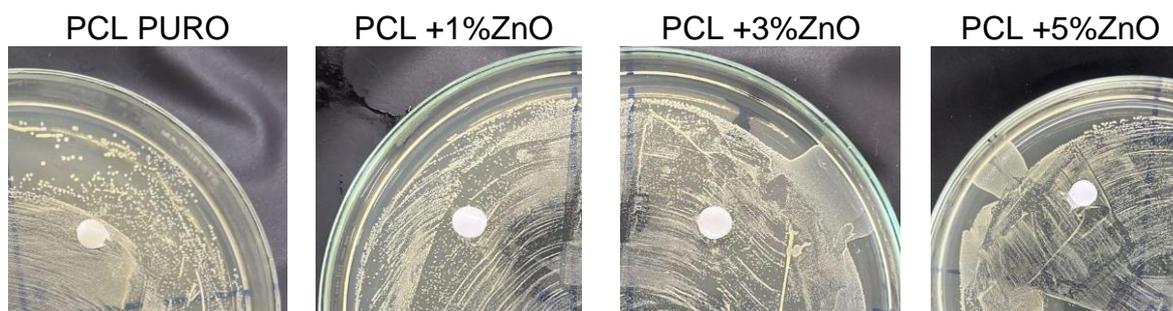
No estudo de Pina *et al.* (2020), foram desenvolvidos filmes de PCL/ZnO utilizando o método de *casting*. Os resultados das análises de microscopia de força atômica revelaram uma superfície uniforme da PCL incorporada com 5% de ZnO, evidenciando uma correlação positiva com sua significativa eficácia antibacteriana.

Figura 16 – Fotografias dos halos de inibição dos filmes de PCL/ZnO

Escherichia coli



Staphylococcus aureus



Fonte: Autor (2024).

6. CONCLUSÃO

Os filmes de compósitos poliméricos de PCL, incorporados com nanopartículas de ZnO, foram produzidos por meio de extrusão e moldagem por injeção. A eficácia da síntese das nanopartículas de ZnO foram confirmadas pela análise de Difração de Raios X (DRX), revelando os planos cristalográficos característicos. Além disso, as análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR) demonstraram a incorporação das nanopartículas de ZnO na matriz de PCL, evidenciada pela maior intensidade apresentada pelas bandas em 1722 cm^{-1} referente a carbonila do PCL, característico das interações químicas que ocorrem entre as moléculas de PCL e ZnO.

O comportamento térmico das amostras foi avaliado por meio da termogravimetria (TGA) e suas derivadas (DTG), revelando um impacto significativo na redução da estabilidade térmica à medida que o teor de óxido de zinco aumenta na amostra. O PCL puro apresentou uma temperatura inicial de degradação de 330°C , enquanto as amostras com 1, 3 e 5% de ZnO mostraram temperaturas de degradação inferiores, aproximadamente em 235°C , 238°C e 242°C para as concentrações de 1,3 e 5% em massa de ZnO. O comportamento mecânico pode ser observado pela análise dinâmico mecânica (DMA), havendo um aumento no módulo de armazenamento em 38% com a adição de 5% em peso de ZnO.

A atividade antimicrobiana das nanopartículas de ZnO foram comprovadas frente as bactérias gram-positiva *Staphylococcus aureus* e gram-negativa *Escherichia coli*. O filme de PCL contendo 5% de ZnO também demonstrou atividade antibacteriana contra a bactéria *Escherichia coli*. O estudo dos compósitos desenvolvidos no presente trabalho pode ampliar o campo de aplicação de biopolímeros e contribuir para o desenvolvimento de produtos inovadores.

REFERÊNCIAS

AHMAD, V.; ANSARI, M. O. Antimicrobial activity of graphene-based nanocomposites: Synthesis, characterization, and their applications for human welfare. **Nanomaterials (Basel, Switzerland)**, v. 12, n. 22, p. 4002, 2022.

AMINI, E., VALLS, C., Roncero, M. B. (2023). Promising nanocomposites for food packaging based on cellulose – PCL films reinforced by using ZnO nanoparticles in an ionic liquid. **Industrial Crops and Products**, 193, 116246, 2023.

ASTURE *et al.* Investigation of properties and applications of ZnO polymer nanocomposites. **Polymer Bulletin**, 80(Volume), 3507–3545, 2023.

ATES, B., KOYTEPE, S., ULU, A., GURSES, C., & THAKUR, V. K. (2020). Chemistry, Structures, and Advanced Applications of Nanocomposites from Biorenewable Resources. **Chemical Reviews**. 2020.

AUGUSTINE, R. *et al.* Electrospun polycaprolactone/ZnO nanocomposite membranes as biomaterials with antibacterial and cell adhesion properties. **Journal of polymer research**, v. 21, n. 3, 2014.

BASAVEGOWDA, N., & Baek, K.-H. Avanços em nanocompósitos funcionais à base de biopolímeros para aplicações em embalagens ativas de alimentos. **Polímeros (Basileia)**, 13(23), 4198, 2021.

CALLISTER, William D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2021.

CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião Vicente. **Ciência dos polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CHAUHAN, R., Kumar, A., Tripathi, R., Kumar, A. Advancing of Zinc Oxide Nanoparticles for Cosmetic Applications. In: **Handbook of Consumer Nanoproducts**. Springer, Singapore, 2021.

DARWISH, M. S. A., Mostafa, M. H., Al-Harbi, L. M. Polymeric Nanocomposites for Environmental and Industrial Applications. **International Journal of Molecular Sciences**, 23(3), 1023, 2022.

DAS, T. K.; PRUSTY, S. Review on conducting polymers and their applications. **Polymer-plastics technology and engineering**, v. 51, n. 14, p. 1487–1500, 2012.

DESHMUKH, K., AHAMED, M. B., DESHMUKH, R. R., PASHA, S. K. K., BHAGAT, P. R., & CHIDAMBARAM, K. Biopolymer Composites With High Dielectric Performance: Interface. In **Biopolymer Composites in Electronics** (pp. 27-128), 2017.

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; DÍEZ-VICENTE, A. L. Poly(3-hydroxybutyrate)/ZnO bionanocomposites with improved mechanical, barrier and antibacterial properties. **International journal of molecular sciences**, v. 15, n. 6, p. 10950–10973, 2014.

ESPINOZA, S. M., Patil, H. I., Martínez, E. S. M., Pimentel, R. C. Poly-ε-caprolactone (PCL), a promising polymer for pharmaceutical and biomedical applications: Focus on nanomedicine in cancer. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, 69(2), 85-126, 2019.

FIEDLER, B.; Gojny, F. H.; Wichmann, M. H. G.; Nolte, M. C. M.; Schulte, K. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. In: **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 16, p. 3115-3125, 18 dez. 2006.

FRANCHETTI, S. M. M., & Marconato, J. C. Materiais biodegradáveis e o meio ambiente: uma breve revisão. **Polímeros**, 16(3), 195-201, 2006.

FU, S., Sun, Z., Huang, P., Li, Y., & Hu, N. (2019). Alguns aspectos básicos dos nanocompósitos poliméricos: uma revisão crítica. **Ciência dos Nanomateriais**, 1(1), 2-30, 2019.

GUARINO, V., Gentile, G., Sorrentino, L., & Ambrosio, L. Polycaprolactone: Synthesis, Properties, and Applications. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, 1–36, 2017.

HE, M., Lu, T., Jia, Z., Tian, H., Feng, M., Zhang, X., Zhang, M., Wang, C., Zhao, Y., & Qiu, J. Fabrication and properties of novel chitosan/ZnO composite bioplastic. **Cellulose**, 29, 233–243, 2022.

IDUMAH, C. I., Obele, C. M., Emmanuel, E. O., & Hassan, A. Recently Emerging Nanotechnological Advancements in Polymer Nanocomposite Coatings for Anti-corrosion, Anti-fouling and Self-healing. **Review of Surfaces and Interfaces**, 21, 100734, 2020.

JIANG, L., & Zhang, J. Biodegradable Polymers and Polymer Blends. In **Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics** (pp. 109–128), 2013.

KAW, Autar K. *Mechanics of Composite Materials*. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2005.

KIM, S., Oh, S. M., Kim, S. Y., & Park, J. D. Role of Adsorbed Polymers on Nanoparticle Dispersion in Drying Polymer Nanocomposite Films. **Polymers**, 13(17), 2960, 2021.

MALLAKPOUR, S.; NOURUZI, N. Effect of modified ZnO nanoparticles with biosafe molecule on the morphology and physiochemical properties of novel polycaprolactone nanocomposites. *Polymer*, v. 89, p. 94–10, 2016.

MAITZ, M. F. Applications of synthetic polymers in clinical medicine. *Biosurface and biotribology*, v. 1, n. 3, p. 161–176, 2015.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2013.

MATOS, T. F. L., & Schalch, V. Composição dos resíduos poliméricos, pós-consumo, gerados no município de São Carlos, SP. **Polímeros**, 17(4), 2007.

MARRA, A., Silvestre, C., Duraccio, D., & Cimmino, S. Polylactic acid/zinc oxide biocomposite films for food packaging application. **International Journal of Biological Macromolecules**, 88, 254-262, 2016.

MUTUKWA, D.; TAZIWA, R.; KHOTSENG, L. E. A review of the Green synthesis of ZnO nanoparticles utilising southern African indigenous medicinal plants. **Nanomaterials (Basel, Switzerland)**, v. 12, n. 19, p. 3456, 2022.

NAMAZI H. Polymers in our daily life. **Bioimpacts**.;7(2):73-74, 2017.

ÖZGÜR, Ü., Alivov, Y., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M., Dogan, S., Morkoç, H. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. **Journal of Applied Physics**, 98, 2005.

PATIL, A.; PATEL, A.; PUROHIT, R. An overview of Polymeric Materials for Automotive Applications. **Materials today: proceedings**, v. 4, n. 2, p. 3807–3815, 2017.

PEARTON, S. J., Norton, D. P., Ip, K., Heo, Y. W., & Steiner, T. (2003). Recent progress in processing and properties of ZnO. **Superlattices and Microstructures**, 34(1–2), 3-32, 2003.

PHOTHISARATTANA, D., Wongphan, P., Promhuad, K., Promsorn, J., & Harnkarnsujarit, N. Blown film extrusion of PBAT/TPS/ZnO nanocomposites for shelf-life extension of meat packaging. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 214, 112472, 2022.

PINA, H. DE V. et al. Microbiological and cytotoxic perspectives of active PCL/ZnO film for food packaging. **Materials research express**, v. 7, n. 2, p. 025312, 2020.

PRASANNA, S.R.V. Siva, Balaji, K., Pandey, Shyam, Rana, Sravendra. Nanomaterials and Polymer Nanocomposites: Raw Materials to Applications, Pages 123-144, Chapter 4 - Metal Oxide Based Nanomaterials and Their Polymer Nanocomposites, 2019.

RAJAK, D. K., Pagar, D. D., Kumar, R., & Pruncu, C. I. Recent progress of reinforcement materials: a comprehensive overview of composite materials. **Journal of Materials Research and Technology**, 8(6), 6354-6374, 2019.

SAMIR, A., Ashour, FH, Hakim, AAA et al. Avanços recentes em polímeros biodegradáveis para aplicações sustentáveis. *npj Mater Degrad* 6 , 68, 7-7, 2022.

SINIR. Tipos de resíduos: Resíduos Sólidos Urbanos. Disponível em: <https://sinir.gov.br/informacoes/tipos-de-residuos/residuos-solidos-urbanos/>. Acesso em: 10 mar. 2024.

SHARMA, D. K., Shukla, S., Sharma, K. K., Kumar, V. (2022). A Review on ZnO: Fundamental Properties and Applications. *Materials Today: Proceedings*, 49(Part 8), 3028-3035.

VROMAN, I., & Tighzert, L. Polímeros Biodegradáveis. **Materiais (Basileia)**, 2(2), 307–344, 2009

WOODRUFF, M. A., & Hutmacher, D. W. The return of a forgotten polymer— Polycaprolactone in the 21st century. **Progress in Polymer Science**, 35(10), 1217, 2010.

ZADEHNAZARI, Amin. "Metal oxide/polymer nanocomposites: A review on recent advances in fabrication and applications. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, Volume 62, Issue 5, 2023, Pages 655-700, 2022.

ZARE, M., Namratha, K., Ilyas, S., Sultana, A., Hezam, A., L, S., Surmeneva, M. A., Surmenev, R. A., Nayan, M. B., Ramakrishna, S., Mathur, S., Byrappa, K. Emerging Trends for ZnO Nanoparticles and Their Applications in Food Packaging. *ACS Food Science & Technology*, 2(5), 763-781, 2022.

ZAK, A. Khorsand; ABD. MAJID, W. H.; ABRISHAMI, E.; YOUSEFI, R. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 1, p. 251-256, 2011.