



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS FLORIANÓPOLIS
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Anna Clara Zesch

Fotocatálise aplicada a embalagens e coberturas ativas para alimentos: uma revisão

Florianópolis

2023

Anna Clara Zesch

Fotocatálise aplicada a embalagens e coberturas ativas para alimentos: uma revisão

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharela em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Jéssica de Matos Fonseca

Florianópolis

2023

Zesch, Anna Clara

Fotocatálise aplicada a embalagens e coberturas ativas para alimentos: uma revisão / Anna Clara Zesch ; orientadora, Jéssica de Matos Fonseca, 2023.

55 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. Embalagens ativas. 3. Fotocatalisadores. 4. Preservação de alimentos. 5. Nanopartículas metálicas. I. Fonseca, Jéssica de Matos. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de Alimentos. III. Título.

Anna Clara Zesch

Fotocatálise aplicada a embalagens e coberturas ativas para alimentos: uma revisão

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Bacharela em Engenharia de Alimentos e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia de Alimentos.

Florianópolis, 08 de dezembro de 2023

Coordenação do Curso

Banca examinadora:

Dr.(a) Jéssica de Matos Fonseca

Orientadora

UFSC

Dr.(a) Patrícia Poletto

UFSC

Ma. Amanda Galvão Maciel

UFSC

Florianópolis, 2023

Dedico este trabalho primeiramente a minha família, que sempre me apoiou e permitiu que eu tivesse a oportunidade de estudar, também aos meus colegas da graduação e a todos os meus professores e colaboradores.

RESUMO

As embalagens e coberturas ativas interagem com o alimento e seu ambiente, prolongando a sua vida útil com qualidade e segurança. Elas podem ser projetadas para liberar substâncias específicas como antioxidantes, compostos antimicrobianos ou absorver gases como oxigênio e etileno. Uma nova proposta para essas embalagens consiste na adsorção de espécies químicas em sua superfície e catálise de reações de oxidação sob luz em uma faixa de comprimento de onda específico. Essas embalagens possuem propriedades fotocatalíticas, podendo ser produzidas a partir de nanocompósitos de biopolímeros e semicondutores como os óxidos de titânio, zinco e de cobre. Esses materiais são capazes de absorver comprimentos de onda que variam do ultravioleta (UV, 200 a 400 nm) ao visível (400 a 700 nm) e são capazes de degradar uma gama de moléculas orgânicas como fungos, bactérias, compostos orgânicos voláteis como o etileno e pigmentos, que podem exercer papéis importantes na aceleração de degradação de alimentos. Além disso, eles possuem a capacidade de bloquear a radiação UV, minimizando os efeitos oxidativos nos alimentos causados por incidência de luz. Diante de tantas vantagens, o objetivo deste trabalho é apresentar e discutir as funcionalidades do uso de nanopartículas metálicas fotocatalíticas em embalagens ativas de alimentos bem como as suas limitações.

Palavras-chave: preservação de alimentos; fotocatalise; embalagem ativa.

ABSTRACT

Packaging and active coatings interact with the food and its environment, extending its shelf life with quality and safety. They can be designed to release specific substances such as antioxidants, antimicrobial compounds, or absorb gases like oxygen and ethylene. A new proposal for these packaging materials involves the adsorption of chemical species on their surface and catalysis of oxidation reactions under light at a specific wavelength range. These packaging materials have photocatalytic properties and can be produced from nanocomposites of biopolymers and semiconductors like titanium, zinc, and copper oxides. These materials are capable of absorbing wavelengths ranging from ultraviolet (UV, 200 to 400 nm) to visible light (400 to 700 nm) and can degrade a range of organic molecules such as fungi, bacteria, volatile organic compounds like ethylene, and pigments, which can play important roles in accelerating food degradation. Additionally, they have the ability to block UV radiation, minimizing oxidative effects on food caused by light exposure. Given these advantages, the objective of this work is to present and discuss the functionalities of using photocatalytic metallic nanoparticles in active food packaging as well as their limitations.

Keywords: food preservation; photocatalysis; active packaging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Propriedades ativas de embalagens para alimentos à base de biopolímeros e nanopartículas metálicas.	15
Figura 2. Representação de diferentes tipos de materiais e suas band gaps	17
Figura 3. Mecanismo geral da fotocatalise	18
Figura 4. Representação da dopagem do TiO ₂ com Ag.	21
Figura 5. Representação do mecanismo de destruição de células microbianas por fotocatalise de TiO ₂ .	28

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
1.1 OBJETIVOS	10
1.1.1 Objetivo geral	10
1.1.2 Objetivos específicos	10
2. METODOLOGIA	11
3. EMBALAGENS E COBERTURAS ATIVAS PARA ALIMENTOS	12
4. FOTOCATALISADORES	16
4.1 DEFINIÇÃO E MECANISMO GERAL	16
4.2 CARACTERÍSTICAS DE FOTOCATALISADORES PARA POTENCIAL USO EM EMBALAGENS ATIVAS	19
5. EMBALAGENS FOTOCATALÍTICAS PARA ALIMENTOS	24
5.1. PRINCIPAIS APLICAÇÕES	24
5.1.1 Ação antimicrobiana	27
5.1.2 Ação antioxidante	30
5.1.3 Degradação de etileno	31
5.1.4 Bloqueadores UV	33
5.1.5 Melhora nas propriedades mecânicas	34
5.2 LIMITAÇÕES ESTRUTURAIS E FUNCIONAIS	35
6. TOXICIDADE	40
7. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS	43
REFERÊNCIAS	44

1. INTRODUÇÃO

A Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO) estima que 14% dos alimentos são perdidos antes de chegar aos mercados varejistas em todo o mundo, as principais perdas são em tubérculos de raízes e oleaginosas (25%), frutas e vegetais (22%) e carne e produtos animais (12%). As perdas de alimentos estão localizadas nas fases de produção, armazenamento, embalagem e transporte. (FAO, 2020). Assim, as embalagens exercem papel fundamental na preservação dos alimentos, isolando-os do contato com o meio externo.

Com o objetivo de potencializar a diminuição das perdas, prolongação da vida útil, a manutenção da qualidade dos alimentos, e ao mesmo tempo garantir a segurança do consumidor, as embalagens e coberturas ativas foram desenvolvidas (Schaefer; Cheung, 2018).

As embalagens ativas são projetadas para interagir de maneira dinâmica com o ambiente ao redor dos alimentos, proporcionando benefícios como proteção contra microrganismos indesejados, ação antioxidante, absorção de gases e degradação de etileno. As coberturas ativas referem-se a camadas aplicadas diretamente sobre a superfície dos alimentos, muitas vezes em forma de revestimentos com propriedades antimicrobianas, antioxidantes ou que liberam substâncias benéficas para a preservação do alimento (Salgado et al., 2021; Scartazzini, 2018).

Atualmente, estudos sobre a incorporação de nanopartículas fotocatalíticas em embalagens estão sendo realizados, a fim de obter soluções mais eficazes na preservação de alimentos (Gvozdenko et al., 2022; Adeyemi; Fawole, 2023; Priyadarshi et al., 2021). Essas nanopartículas, geralmente compostas por materiais semicondutores como dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO) e óxido de cobre (CuO), são materiais que, quando expostos à luz, são capazes de acelerar/facilitar reações químicas. A energia da luz é absorvida pelo fotocatalisador, promovendo a ativação de reações químicas específicas na superfície do material, podendo oxidar compostos orgânicos, degradando-os e contribuindo para a preservação e qualidade do alimento embalado. Nanopartículas de óxidos metálicos são muito utilizadas devido a sua estrutura eletrônica favorável e sua capacidade de formar portadores de carga quando expostos à luz (Dash et al., 2022; Ameta et al., 2018). As nanopartículas de ZnO e CuO ainda se sobressaem ao TiO_2 por também catalisarem reações na ausência de luz (Guan et al., 2021).

O uso de biopolímeros em matrizes de embalagens ativas para alimentos tem ganhado destaque devido às suas propriedades sustentáveis e a capacidade de oferecer benefícios para os alimentos embalados, estes são materiais poliméricos derivados de fontes renováveis. Inúmeras associações entre biopolímeros e nanopartículas metálicas são formadas para a aplicação em embalagens de alimentos, como gelatina/CuO para degradar microrganismos (Gvozdenko et al., 2022), quitosana/TiO₂ para degradação de etileno (Adeyemi; Fawole, 2023), celulose/ZnO para evitar crescimento microbiano (Youssef et al., 2016), amido/Ag/ZnO/CuO para aumento das propriedades antimicrobianas e mecânicas (Peighambardoust et al., 2019).

A aplicação nanocompósitos fotocatalíticos como embalagem ativa é uma nanotecnologia de baixo custo, alternativa, simples e eficiente, apesar de apresentar limitações estruturais e funcionais, como a aglomeração do fotocatalisador na matriz biopolimérica, e precisar de estudos mais precisos sobre toxicidade das nanopartículas de óxidos metálicos (Kumar et al., 2021; Oleyaei et al., 2016).

Neste sentido, esta revisão visa apresentar e discutir as propriedades, funcionalidades e limitações dos fotocatalisadores, especialmente TiO₂, ZnO e CuO, aplicados em embalagens e coberturas ativas para alimentos à base de biopolímeros.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Apresentar uma revisão crítica sobre recentes aplicações de fotocatalise a embalagens ativas para a preservação de alimentos.

1.1.2 Objetivos específicos

- 1- Apresentar os principais conceitos sobre o mecanismo de fotocatalise.
- 2- Apresentar as aplicações mais recentes de materiais fotocatalíticos à base de TiO₂, ZnO e CuO em embalagens e coberturas ativas para alimentos.
- 3- Discutir criticamente as funcionalidades dos fotocatalisadores pesquisados nas embalagens ativas de base biopolimérica.
- 4- Apresentar e discutir as limitações e toxicologia de nanocompósitos fotocatalíticos aplicados em alimentos.

2. METODOLOGIA

A metodologia adotada visa identificar as principais tecnologias utilizadas e resultados alcançados por estudos recentes nesta área. A seleção de literatura foi baseada em critérios específicos para garantir a relevância e a atualidade dos materiais. Foram incluídos artigos científicos, revisões e teses acadêmicas que abordassem diretamente o desenvolvimento, aplicação e impacto de embalagens ativas na conservação de alimentos. A pesquisa se concentrou em estudos publicados nos últimos 10 anos para refletir as tecnologias mais recentes.

A busca por literatura foi realizada em bases de dados especializadas, como *PubMed*, e *ScienceDirect*. O processo de seleção envolveu uma triagem inicial com base nos títulos e resumos dos artigos. Em seguida, os artigos selecionados foram analisados em detalhes para avaliar a metodologia empregada e a contribuição específica para o avanço do conhecimento sobre embalagens ativas de alimentos.

A revisão está estruturada de forma temática, abordando diferentes aspectos das embalagens ativas, cada seção é dedicada a um tema específico, permitindo uma análise aprofundada e comparativa. Para a análise crítica, foi empregada uma abordagem qualitativa, destacando as principais descobertas e limitações de cada estudo. Além disso, foram identificadas tendências e áreas de pesquisa que necessitam de mais investigação.

3. EMBALAGENS E COBERTURAS ATIVAS PARA ALIMENTOS

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, embalagem para alimento é o “invólucro, recipiente ou qualquer forma de acondicionamento, removível ou não, destinado a cobrir, empacotar, envasar, proteger ou manter, especificamente ou não”, matérias-primas, produtos semielaborados ou produtos acabados (RDC Nº 80, 2006).

A principal função das embalagens dos alimentos é a proteção do produto contra fatores externos. O objetivo é manter o alimento na melhor condição possível para satisfazer o consumidor final e ao mesmo tempo garantir a segurança alimentar (Sharma et al., 2021).

Existem também, as chamadas coberturas e filmes para alimentos. As coberturas são aplicadas sobre a superfície do alimento, por imersão, aspersão ou aplicação com algum utensílio, enquanto os filmes são formados separadamente e posteriormente aplicados sobre o produto (Scartazzini, 2018). Podem ser classificados como comestíveis e/ou biodegradáveis, dependendo dos constituintes utilizados para sua produção e da quantidade das substâncias empregadas (Siqueira, 2012).

Avanços na tecnologia e pesquisa levaram ao desenvolvimento de embalagens e coberturas ativas, com o objetivo de prolongar a vida útil dos alimentos, manter ou até melhorar sua qualidade e segurança através da sua interação com o produto. Essa tecnologia incorpora componentes nas embalagens que são capazes de liberar substâncias da embalagem para o alimento (sistema emissor) ou absorver substâncias do alimento para a embalagem (sistema absorvedor). Quanto ao sistema emissor, os compostos ativos liberados pela embalagem interagem com o alimento reduzindo o desenvolvimento de microrganismos (embalagens antimicrobianas), e o avanço de reações químicas deteriorantes (embalagens antioxidantes). Por outro lado, o sistema absorvedor possui materiais capazes de absorver e reter umidade ou ainda adsorver e oxidar gases como o etileno produzido por frutas. Além disso, as embalagens ativas podem melhorar a seletividade a difusão de gases como oxigênio, dióxido de carbono, etileno e vapor d'água. (Schaefer; Cheung, 2018; Oleyaei et al., 2016; Salgado et al., 2021).

O mecanismo de ação das embalagens e coberturas ativas baseia-se nas propriedades do polímero ou nas propriedades específicas dos aditivos incluídos nos sistemas de embalagem. Os polímeros são os principais materiais utilizados como matrizes do invólucro devido à maior permeabilidade de solutos e menor temperatura de processamento comparados ao vidro e metais, e devido às suas propriedades (Salgado et al., 2021; Tofail et al., 2018).

Grande parte dos polímeros utilizados no dia a dia da população e aplicados em diversas áreas, incluindo as embalagens de alimentos, são derivados do petróleo, como os plásticos polietileno e o polipropileno. Os plásticos requerem mais de 400 anos para se degradarem na natureza após descartados incorretamente, e por isso, pesquisas a respeito de materiais ecologicamente corretos, não tóxicos, biodegradáveis e de preferência derivados de fontes renováveis, vêm sendo realizadas. Neste cenário, destacam-se o uso dos biopolímeros como potenciais substituintes renováveis e biodegradáveis aos plásticos de origem fóssil (Díez-pascual, 2022; Brito et al., 2011).

Os biopolímeros são extraídos de fontes naturais como plantas e resíduos animais, podem ser sintetizados por microrganismos e também ser modificados para originar outros biopolímeros com diversificadas propriedades (Díez-pascual, 2022). Assim, esses materiais podem ser divididos em três categorias: biopolímeros de origem vegetal, origem animal e microbiana. Os biopolímeros à base de plantas são encontrados em espécies vegetais e são obtidos de diferentes partes de plantas terrestres ou aquáticas, como folha, caule, tronco, raízes, tubérculos ou mesmo sementes e frutos. Neste grupo destacam-se o amido, a celulose e seus derivados e a pectina. Os biopolímeros de origem animal são obtidos a partir da recuperação de compostos de resíduos de processamento como a quitina extraída da carapaça de artrópodes e o colágeno, obtido a partir de peles, tendões e cartilagens animais. Esses biopolímeros podem ser modificados, originando a quitosana e a gelatina, respectivamente, ambos empregados na produção de filmes biodegradáveis. Já os biopolímeros microbianos são produzidos por microrganismos, geralmente como secreções extracelulares em meios de cultura. Neste grupo, destacam-se o poli-ácido láctico (PLA) e a família dos poli-hidroxialcanoatos (PHA), sendo o mais comum o poli-hidroxibutirato (PHB) (Priyadarshi et al., 2021; Justino et al., 2022; Pradella, 2006).

Apesar dos biopolímeros apresentam grande potencial para substituição aos polímeros sintéticos derivados do petróleo, eles possuem limitações estruturais comparados aos polímeros convencionais como baixa resistência mecânica, baixa estabilidade térmica, e alguns, alta hidrofobicidade e alto custo de obtenção, o que restringe o seu processamento e aplicação como embalagem (Brito et al., 2011; Díez-pascual, 2022; Baranwal et al., 2022).

A fim de superar algumas dessas limitações, como a baixa resistência mecânica, os biopolímeros podem ser reforçados com agentes de reforço ou de cargas, ou simplesmente, nanocargas, formando estruturas compósitas (Díez-pascual, 2022).

Alguns desses agentes de reforço são as nanofibras de celulose, nanotubos e nanofibras de carbono, que além de melhorarem a resistência mecânica, podem melhorar a estabilidade térmica e a cinética de cristalização (Sharma et al., 2018).

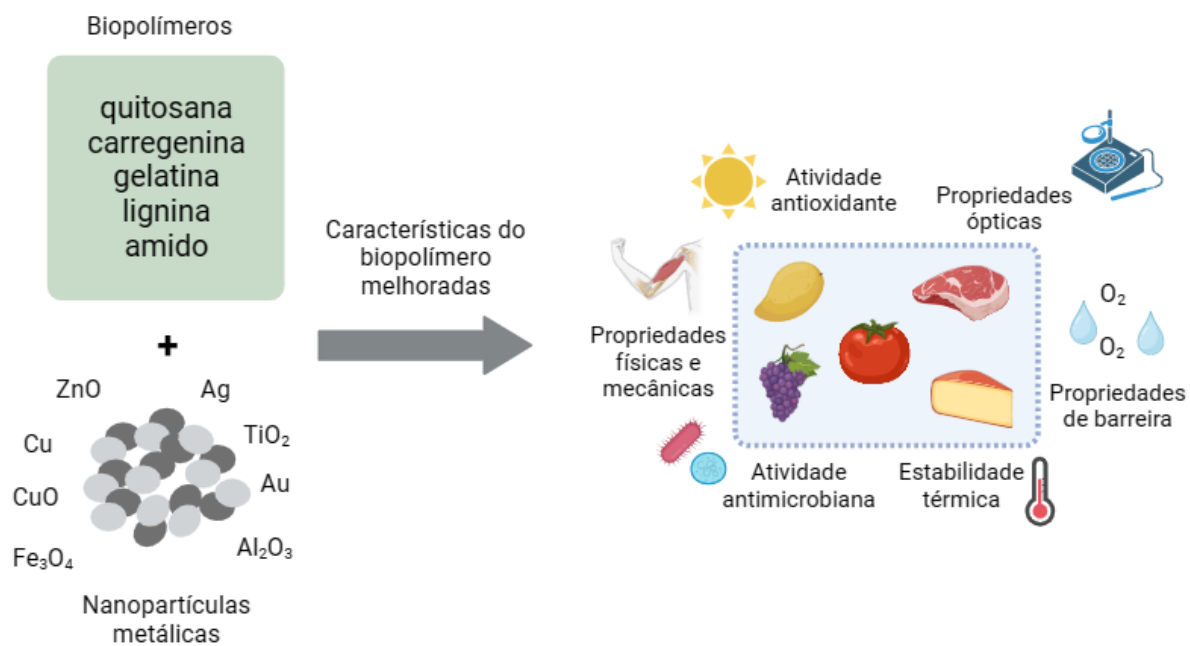
O uso de plastificantes também é comum nas matrizes biopoliméricas para aumentar a flexibilidade dos filmes. A adição de plastificante leva a uma diminuição das forças intermoleculares ao longo das cadeias poliméricas, o que melhora a sua flexibilidade e mobilidade, reduzindo a transição vítrea do polímero. Um dos agentes plastificantes mais utilizados para embalagens de alimentos biopoliméricas é o glicerol (Vieira et al., 2011).

Os principais componentes com propriedades ativas usados em sistemas de embalagens ativas incluem óleos essenciais (Sharma et al., 2021), extratos de plantas (Priyadarshi et al., 2021), pigmentos como antocianinas (Oliveira et al., 2021) e curcumina (Tambawala et al., 2022) e nanopartículas metálicas (NPs) (**Figura 1**), como o óxido de zinco (ZnO) (Oun; Whan Rhim, 2017), óxido de cobre (CuO) (Saravanakumar et al., 2020), dióxido de titânio (TiO₂) (Fonseca et al., 2021), prata (Ag) (Vieira et al., 2020) e até mesmo ouro (Au) (Paidari; Ibrahim, 2021).

As NPs de óxidos metálicos são semicondutores, e muitas delas possuem propriedades fotocatalíticas, devido a sua estrutura eletrônica com estreito *band gap*, que permite a absorção de luz (comprimentos de onda específicos) e a geração de espécies radicalares, desencadeadoras de reações de oxidação (Etacheri et al., 2015).

Esses materiais têm despertado grande interesse para aplicações em materiais ativos devido a sua grande área superficial, elevadas condutividades elétrica e térmica, alta atividade catalítica, estabilidade química, alta atividade antibacteriana, antifúngica, antiviral e antioxidante, e até antitumoral (Milezi, 2022).

Figura 1. Propriedades ativas de embalagens para alimentos à base de biopolímeros e nanopartículas metálicas.



Fonte: Adaptado de Tirado-Kulieva et al., 2022.

4. FOTOCATALISADORES

4.1 DEFINIÇÃO E MECANISMO GERAL

O processo de fotocatalise tem sido aplicado em diversas áreas, como na purificação/remoção de poluentes da água (Belver et al., 2019), desenvolvimento de superfícies autolimpantes (Banerjee et al., 2015), remoção de poluentes de materiais no estado gasoso, como o ar atmosférico (Naciri et al., 2021), entre outros.

O consumo de fontes não renováveis, como na produção de polímeros derivados do petróleo, somado ao rápido avanço da industrialização e da tecnologia nas últimas décadas, têm gerado consequências como a crise energética e níveis alarmantes de poluição. Resíduos industriais consistem em óleos, metais pesados, gorduras, amônia, entre outros, são tóxicos e não biodegradáveis. Estes resíduos e outros efluentes industriais, são responsáveis por prejudicar a qualidade das águas, tornando-as impróprias para o consumo (Ameta et al., 2018). Com isso, torna-se necessário o desenvolvimento de processos que sejam ecológicos e capazes de degradar e remover completamente os poluentes ambientais.

Os processos de oxidação avançados (POA's) ou tecnologias de oxidação avançada (TOA's), que incluem a fotocatalise, são técnicas ambientalmente corretas para a remoção de quase todos os tipos de poluentes: poluentes atmosféricos, poluentes da água, conteúdos à base de petróleo, pesticidas, inseticidas, compostos orgânicos voláteis, corantes e outros materiais orgânicos (Zhang et al., 2014).

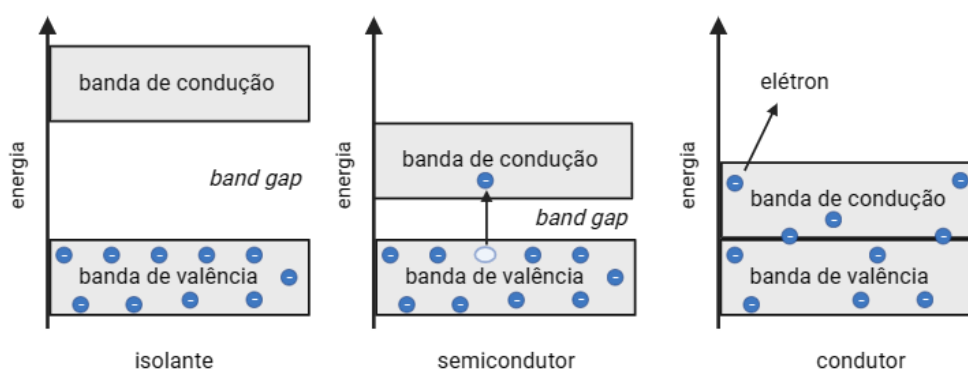
A fotocatalise é um processo que envolve a aceleração de reações químicas com a ajuda da luz, utilizada para a ativação de um catalisador, neste caso, um fotocatalisador. Durante esse processo são geradas espécies reativas de oxigênio (ROS) capazes de degradar uma variedade de compostos orgânicos, microrganismos e vírus. Essas características têm despertado o interesse de utilização dos fotocatalisadores também nas embalagens de alimentos ativas antimicrobianas e removedoras de gases como o etileno (Fonseca et al., 2021; Zhang et al., 2023).

Os processos fotocatalíticos podem ser classificados em duas categorias: homogêneos e heterogêneos. Na fotocatalise homogênea, o catalisador encontra-se dissolvido na mesma fase (líquida ou gasosa) em que se encontram os compostos a serem oxidados, sendo o sistema reacional constituído apenas por uma fase. Contrariamente, na fotocatalise heterogênea, os fotocatalisadores apresentam-se geralmente no estado sólido, como no caso dos

semicondutores, e em uma fase distinta dos compostos a serem oxidados. Neste caso, o sistema reacional é constituído por mais de uma fase (Teran, 2014).

As NPs de óxidos semicondutores atuam principalmente como fotocatalisadores heterogêneos. A sua estrutura eletrônica é composta por uma banda de valência (BV) preenchida por elétrons (baixa energia) e uma banda de condução (BC) vazia (alta energia). A diferença de energia entre essas bandas é conhecida como *band gap* (Figura 2). Os materiais semicondutores apresentam uma energia de *band gap* (1,0 - 3,0 eV) intermediária aos condutores como os metais (1,0 eV) e isolantes como as borrachas (5,0 eV) (Saravanan et al., 2017).

Figura 2. Representação de diferentes tipos de materiais e suas *band gaps*



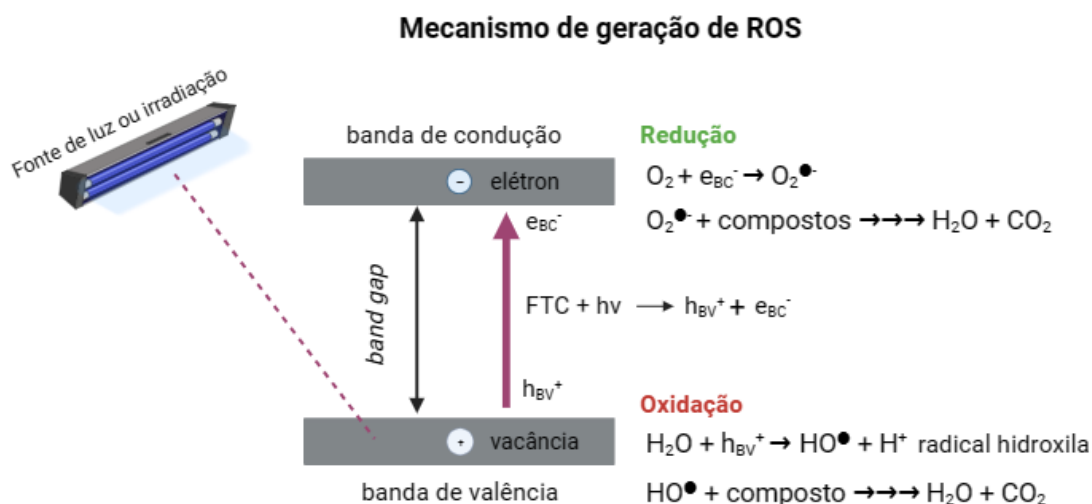
Fonte: Adaptado de Saravanan et al., 2017.

A ativação do fotocatalisador (Figura 3) consiste em fornecer irradiação ao semicondutor com energia igual ou superior a sua energia de *band gap*. A energia absorvida na forma de fótons pelo fotocatalisador excita os elétrons da BV, transportando-os para a BC. O resultado é a formação de vacâncias na BV, e, portanto, pares de elétron/vacância (e_{BC}^-/h_{BV}^+) (Rodríguez-González et al., 2020).

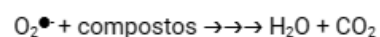
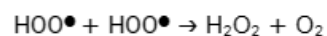
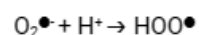
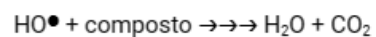
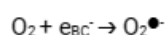
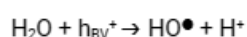
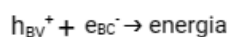
Esses pares de e_{BC}^-/h_{BV}^+ podem ser capturados como sítios de defeitos dentro da rede (*lattice*) da estrutura cristalina do óxido, dissipar energia por recombinação ou iniciar reações de oxirredução com espécies químicas adsorvidas (H_2O , HO^- , O_2) na superfície do fotocatalisador. No caso das reações de oxirredução, o elétron da banda de condução (e_{BC}^-) reduz a molécula de oxigênio (O_2) a radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), que pode reagir com H^+ gerando o radical hidroperoxila (HOO^{\bullet}), o qual pode ser reduzido à H_2O_2 . A vacância na banda de valência (h_{BV}^+) reage com o íon hidróxido (HO^-) ou com molécula de água (H_2O) gerando o

radical hidroxila (HO^\bullet). Finalmente, essas espécies de oxigênio altamente reativas (ROS), $\text{O}_2^{\bullet-}$, HO^\bullet e HOO^\bullet , atacam e degradam compostos orgânicos e inorgânicos, microrganismos e vírus adsorvidos em superfícies que contenham ou que estejam em contato com as NPs semicondutoras (Pelaez et al., 2012).

Figura 3. Mecanismo geral da fotocatalise



Resumo das etapas da fotocatalise



Legenda

ROS = espécies reativas de oxigênio
 $h\nu$ = energia do fóton
 $h_{\text{BV}}^+ / e_{\text{BC}}^-$ = par elétron/vacância
 FTC = fotocatalisador

Fonte: Adaptado de Fonseca et al. (2021)

Radicais hidroxila (HO^\bullet) têm forte poder oxidante, responsáveis pela degradação de poluentes. Se o oxigênio estiver presente quando esse processo acontece, os radicais intermediários nos compostos orgânicos, juntamente com as moléculas de oxigênio, podem sofrer reações radicais em cadeia e consumir oxigênio em alguns casos. Nesse caso, a matéria

orgânica finalmente se decompõe, tornando-se dióxido de carbono e água (Saravanan et al., 2017).

Os ânions superóxido ($O_2^{\bullet-}$) se ligam aos produtos intermediários da reação oxidativa, formando peróxido ou transformando-se em peróxido de hidrogênio e, finalmente, em água. A matéria orgânica é mais propensa a sofrer redução do que a água. Portanto, uma concentração mais alta de matéria orgânica tende a gerar mais vacâncias. Isso, por sua vez, aumenta a eficiência da atividade fotocatalítica (Saravanan et al., 2017). Essa característica, tornam os fotocatalisadores promissores para degradação de organelas de células microbianas, por exemplo. A redução do oxigênio ocorre como alternativa à geração de hidrogênio devido ao fato do oxigênio ser uma substância facilmente redutível (Rodríguez-González et al., 2020).

O processo fotocatalítico possui muitos estágios intermediários, portanto, muitos fatores podem influenciar essa reação, como as características do próprio catalisador, a condição superficial do catalisador (carga, material adsorvido, defeito, composição), as condições do meio reacional (pH, solvente), o tipo e concentração de reagentes, adsorção e análise de produto de reagentes, concentração de oxigênio e fonte de luz (comprimento de onda, intensidade, distância) (Zhang et al., 2019).

Os semicondutores compostos por metais de transição como titânio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre e zinco, se destacam como excelentes fotocatalisadores, apresentando um alto potencial redox, multivalência, resistência química e resistência a altas temperaturas, armazenamento relativamente abundante e baixo custo (Zhang et al., 2019).

4.2 CARACTERÍSTICAS DE FOTOCATALISADORES PARA POTENCIAL USO EM EMBALAGENS ATIVAS

Os fotocatalisadores podem ser divididos em duas categorias. A primeira é composta por semicondutores, que contém óxidos, nitretos ou sulfetos metálicos, como TiO_2 , ZnO , CuO e MoS_2 e semicondutores isentos de metal, como o C_3N_4 . A segunda trata-se das nanopartículas metálicas que possuem propriedade de ressonância plasmônica de superfície localizada (RPSL), como as NPs de ouro e prata. A utilização de metais plasmônicos como fotocatalisadores é recente, e como os metais utilizados são na maioria nobres, o custo se torna elevado e limita sua aplicação. Diferente dos fotocatalisadores semicondutores, que têm sido estudados há mais de 50 anos, e que mesmo sofrendo com uma baixa eficiência, são mais promissores para as aplicações industriais (Wang et al., 2018).

Nesta seção, serão apresentados 3 tipos de fotocatalisadores, os quais apresentam alto potencial para aplicação em embalagens fotocatalíticas para a preservação de alimentos.

Os óxidos metálicos têm ampla gama de aplicações na solução de problemas ambientais e na eletrônica devido à sua capacidade de formar portadores de carga quando expostos à luz (Ameta et al., 2018).

Semicondutores com amplo *band gap* e cor branca não absorvem na faixa visível do espectro. Neste contexto, muitas investigações foram feitas para estender a foto-resposta dos semicondutores para a região visível, tentativas para aumentar a atividade fotocatalítica destes materiais utilizando várias técnicas têm sido feitas, como modificação de superfície, materiais compósitos ou de acoplamento, dopagem de metais e não metais, sensibilização de superfície por corantes orgânicos e complexos metálicos, etc (Ameta et al., 2018).

O semicondutor de dióxido de titânio (TiO_2) é um fotocatalisador heterogêneo em massa muito conhecido, barato, de baixa toxicidade e que possui propriedades estáveis de absorção de luz e transporte de carga (KOE et al., 2019). Devido à sua abundância e estabilidade química, o TiO_2 apresenta grandes aplicações em catálise, cosméticos, tintas, agentes antibacterianos, baterias de íon de lítio, células solares sensibilizadas por corantes, etc (Fang et al., 2017).

No entanto, o TiO_2 tem uma energia de banda larga de 3,0–3,2 eV e só pode ser excitado por luz UV com comprimento de onda inferior a 387 nm (Li et al., 2018).

Apenas uma pequena parte da energia solar (~5%) pode ser bem utilizada pelo TiO_2 puro e a maior parte da energia solar é desperdiçada. Mesmo os fótons sendo absorvidos pelo catalisador de TiO_2 , os pares de elétrons e vacâncias fotogerados são extintos rapidamente devido à recombinação de carga (Fang et al., 2017).

Portanto, materiais não metálicos, metálicos ou à base de carbono foram incorporados ao TiO_2 para estreitar sua energia de *band gap*, aumentar o espectro de absorção de luz e modificar a densidade eletrônica para evitar a recombinação de portadores de carga (Koe et al., 2019).

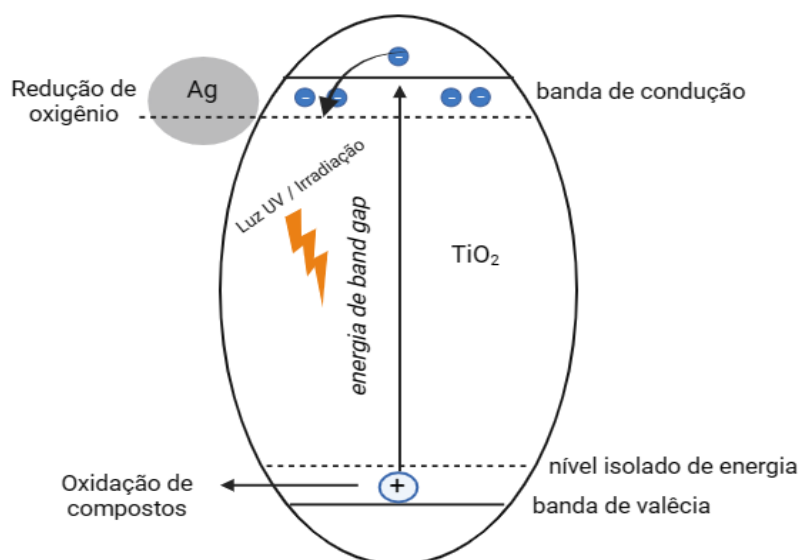
A dopagem é uma técnica que envolve a introdução de impurezas em um semicondutor puro para reduzir a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução. Isso é feito com o objetivo de aumentar a responsividade do fotocatalisador à luz visível. Tanto metais quanto não-metais podem ser utilizados como dopantes, e cada tipo tem um efeito específico na estrutura cristalina do semicondutor. A dopagem metálica e não metálica cria novos níveis de energia entre as bandas de valência e de condução, reduzindo o *band gap*. Os elétrons

excitados são então transferidos para a banda de condução a partir desses estados de impureza. Isso ajuda a evitar a recombinação de elétrons, o que resulta em um aumento na atividade fotocatalítica. Os dopantes metálicos também melhoram diversas propriedades dos semicondutores fotocatalíticos, como morfologia, área superficial, desempenho fotocatalítico, além de propriedades eletrônicas e magnéticas (Ameta et al., 2018).

Chang e Cho (2016) relataram que o desempenho fotocatalítico do TiO_2 poderia melhorar com a dopagem de Ag (**Figura 4**). Isso porque a prata poderia atuar como um receptor de elétrons no processo de fotocatalise, reduzindo o *band gap* e posteriormente aumentando a região de absorção de luz visível.

O nível de energia isolado formado pela Ag no intervalo de banda de energia do TiO_2 reduz o *band gap* original. Sob a irradiação de luz visível, os elétrons fotoinduzidos são excitados do nível de energia isolado para a BC do TiO_2 para a redução do oxigênio e formação de íons superóxidos. Por outro lado, os buracos foto gerados permanecem no nível de energia isolado, na BV, para a oxidação da água para produção de hidroxilas. Ambas as espécies de radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ e HO^{\bullet} podem ser usadas para degradar os contaminantes (Koe et al., 2019).

Figura 4. Representação da dopagem do TiO_2 com Ag.



Fonte: Adaptado de Chang e Cho (2016).

Existe também a co-dopagem, que envolve diferentes combinações de espécies doadoras e receptoras, o que reduz o *band gap* ao aumentar a borda da banda de valência e também ao diminuir a borda da banda de condução. A co-dopagem pode ser eficiente para

aumentar a solubilidade do dopante, aumentar a taxa de ativação ao diminuir a energia de ionização de aceitadores e doadores e aumentar a mobilidade do portador (Zhang et al., 2016).

Breault e Bartlett (2012), em um de seus testes, prepararam a composição de TiO_2 :(Nióbio, Nitrogênio) com carvão. Cada composição foi testada quanto à sua capacidade de fotodegradar cataliticamente o corante azul de metileno, e a composição ligada TiO_2 :(Nb,N) mostra um aumento de 7 vezes na taxa em comparação ao TiO_2 original.

A formação de compósitos, isto é, o acoplamento de semicondutores, é outro método eficiente para tornar os semicondutores sensíveis à luz visível. Isso envolve combinar semicondutores com diferentes propriedades de banda para criar um efeito sinérgico. Geralmente, um semicondutor com uma grande lacuna de banda é acoplado a um com uma lacuna menor e um nível de condução mais baixo. Isso resulta na transferência de elétrons da banda menor para a banda maior (Ameta et al., 2018).

Como exemplo, Johat et al. (2015) relataram que o material compósito mais explorado para fotocatalise com ZnO é o CdS (sulfeto de cádmio), que tem sido usado como sensibilizador. Após a sensibilização ao CdS, houve clara absorção da luz visível. Em comparação com o ZnO puro, as bordas de absorção óptica dos nanobastões de ZnO-CdS são estendidas na faixa de luz visível em cerca de 540 nm.

O ZnO é amplamente utilizado como fotocatalisador heterogêneo devido às suas propriedades bactericidas. O ZnO possui uma alta estabilidade à corrosão fotoquímica, comparado ao TiO_2 , tem um *band gap* ligeiramente maior (3,37 eV) e além disso, a produção de nanopartículas de ZnO é mais econômica. No entanto, assim como o TiO_2 , o ZnO também enfrenta o problema de rápida recombinação de portadores de carga induzida pela luz, o que reduz a eficiência fotocatalítica. Para superar esse problema, o ZnO é frequentemente modificado com íons metálicos ou não metálicos (Koe et al., 2019).

O ZnO aparece como um forte substituinte do TiO_2 para tratamento de águas residuais, isto decorre do fato de que, apesar de ambos os óxidos serem semicondutores de banda larga e, portanto, absorverem apenas uma pequena fração (~ 5%) da radiação solar, o ZnO exibe pelo menos duas ordens de magnitude maior na mobilidade dos elétrons foto-excitados do que o TiO_2 . Embora tenha sido descoberto que o ZnO exibe atividade fotocatalítica consideravelmente melhor, especialmente em soluções aquosas poluídas com corante, o TiO_2 é mais estável em ambientes ácidos. Portanto, também surgiu interesse nas propriedades fotocatalíticas de nanopós de óxidos mistos, que poderiam potencialmente combinar as propriedades dos óxidos individuais (Strbac et al., 2017).

Isai et al. (2019) sintetizaram nanomateriais de ZnO e 2% Fe-ZnO e compararam a atividade fotocatalítica destes através da remoção do corante azul de metileno de uma solução aquosa sob irradiação de luz UV. Os resultados demonstraram que a degradação máxima usando ZnO foi de 86% e que para 2% Fe-ZnO foi de 92%, ou seja, mostrou que o pó 2% Fe-ZnO é um fotocatalisador promissor e melhor que o ZnO.

O óxido cúprico (CuO) é um dos fotocatalisadores de referência mais comumente usados em fotodegradação devido ao fato de serem econômicos, de baixa toxicidade e mais eficientes na absorção em uma fração significativa do espectro solar, devido ao seu *band gap* estreito (1,2–2,0 eV) (Raizada et al., 2020).

A estrutura cristalina do CuO exibe excelentes propriedades físicas e químicas, como grandes áreas superficiais, potencial redox adequado, boa atividade eletroquímica, condutividade super térmica e excelente estabilidade em soluções. Devido ao seu menor *band gap*, possui geração máxima de ROS (espécies reativas de oxigênio) e absorção máxima de luz visível até a região do infravermelho (Sun et al., 2019). O CuO tem atraído atenção considerável devido às suas aplicações favoráveis em diferentes áreas, como fotocatalise, catálise, eletroquímica, sensores/biossensores, armazenamento de energia, revestimentos anti-incrustantes e agentes biocidas (Verma; Kumar, 2019).

Apesar de todas as vantagens, o CuO ainda apresenta como limitação a falta de barreira energética para suprimir eficazmente a recombinação de portadores de carga fotogerados, sendo também realizada a dopagem com átomos heterogêneos para melhorar a sua atividade fotocatalítica. (Sun et al., 2019). Além disso, parâmetros físicos como forma, tamanho, estrutura e composição que podem influenciar a nanoestrutura do CuO e de outros fotocatalisadores podem ser controlados para alcançar a degradação mais eficiente de compostos orgânicos (Raizada et al., 2020).

Ravishankar et al. (2020) prepararam fotocatalisadores nanocompósitos de CuO/TiO₂ e as propriedades ópticas revelaram um aumento na banda de absorção no espectro UV em direção à região visível após dopagem, o que resulta em atividades fotocatalíticas aprimoradas. O produto otimizado produziu uma evolução promissora de hidrogênio sob iluminação com fontes de luz UV e visível e mostrou uma degradação fotocatalítica promissora do corante Rodamina B.

5. EMBALAGENS FOTOCATALÍTICAS PARA ALIMENTOS

5.1. PRINCIPAIS APLICAÇÕES

O desenvolvimento de filmes e coberturas ativas para aplicação em alimentos tem como principal objetivo prolongar a durabilidade dos produtos, preservar ou até mesmo aprimorar a qualidade e a segurança através da interação com as embalagens. As nanopartículas, incorporadas nestes filmes e coberturas, adquiriram importância em avanços tecnológicos devido às suas propriedades únicas. Estas soluções de embalagem contendo nanopartículas preservam, protegem e mantêm eficazmente a qualidade do material alimentar (Schaefer; Cheung, 2018; Dash et al., 2022).

Na **Tabela 1**, estão descritas algumas das principais aplicações de embalagens a base de polímeros e NPs fotocatalíticas para a preservação de alimentos. As NPs exercem ações antimicrobianas, antioxidantes, antifúngicas, de degradação de etileno, auxiliam na melhoria de propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água e na preservação de compostos nutricionalmente importantes. Como resultado, a aplicação nanotecnológica facilita uma tecnologia simples, alternativa, interativa e confiável (Kumar et al., 2021).

É possível afirmar que as principais aplicações acontecem em frutas e vegetais, os quais liberam etileno, hormônio vegetal que acelera o amadurecimento e causa uma deterioração mais rápida. Entre as maiores perdas alimentares mundiais estão as frutas e vegetais e entre as causas estão as embalagens de má qualidade (Santos et al., 2020).

Tabela 1. Exemplos de aplicações de óxidos em embalagens para uso em alimentos.

(Continua)

Óxido	Polímero	Forma de aplicação	Propriedade ativa	Alimento	Referência
TiO ₂	Gelatina	Filme	Degradação de etileno	Mamão papaya	Fonseca et al. (2021)

TiO ₂	PEAD/CaCO ₃	Filme	Decomposição de ácido 4-hidroxibenzoico e azul de metileno	Queijo	Gumiero et al. (2012)
TiO ₂ - CuO	Carragena	Filme	Bloqueio UV, ação antibacteriana (<i>E. coli</i> e <i>L. monocytogenes</i>), aumento da resistência mecânica	Banana	Ezati et al. (2021)
TiO ₂ - CuO	PBST	Filme	Diminuição da permeabilidade ao vapor de água, ação antibacteriana (<i>Staphylococcus aureus</i> e <i>Escherichia coli</i>), aumento da resistência mecânica	Tomate cereja	Wang et al. (2022)
ZnO	Quitosana	Filme	Melhora nas propriedades do filme, ação antibacteriana (<i>Escherichia coli</i>), diminuição a solubilidade em água	Cenoura	Sanuja et al. (2015)
ZnO	Quitosana e CMC	Filme	Ação antibacteriana (<i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> e <i>Escherichia coli</i>), anti mofo e anti fúngica (<i>Candida albicans</i>)	Queijo	Youssef et al. (2016)
TiO ₂	Quitosana	Cobertura	Manter a composição nutricional, preservação da qualidade	Manga	Xing et al., (2020)
CuO	Gelatina	Filme	Ação antifúngica e antimicrobiana (coliformes, leveduras e bolores)	Morango, Tomate e Queijo	Gvozdenko et al. (2022)

ZnO	Extrato de semente de uva e CMC	Filme	Atividade antioxidante, aumento das propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água, ação antibacteriana (<i>E. coli</i> . e <i>L. monocytogenes</i>).	Carne bovina	Priyadarshi et al. (2021)
TiO ₂	Quitosana	Filme	Degradação de etileno	Tomates	Kaewklin et al. (2018)
TiO ₂	Poliacrilonitrila	Cobertura	Degradação de etileno e retardação da mudança de cor e amolecimento	Tomates	Adeyemi; Fawole, (2023)
WO ₃	PVA	Filme	Diminuição da citotoxicidade, ação antibacteriana (<i>Escherichia coli</i> e <i>Staphylococcus aureus</i>)	Carne suína	Wang et al. (2021)
Ag - TiO ₂	Quitosana	Cobertura	Ação antibacteriana (<i>Escherichia coli</i>)	Frutas com casca áspera (como melão e lichia)	Lin et al. (2015)
SiO ₂	Membranas nanofibrosas carregadas com lipossomas	Filme	Ação antioxidante	Carne bovina	Cui et al. (2017)

Fonte: Autora, 2023

5.1.1 Ação antimicrobiana

Vários estudos têm sido realizados para explicar o mecanismo antimicrobiano e a eficácia de nanopartículas de metais e óxidos metálicos. No entanto, existem dois mecanismos comumente propostos, o primeiro diz que a toxicidade antimicrobiana surge devido à produção de íons metálicos por nanopartículas e o segundo trata do estresse oxidativo através da geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) e de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A formação de ROS e H_2O_2 depende da área superficial das NPs metálicas e da incidência de luz UV ou visível (Fonseca et al., 2021; Wahid et al., 2017).

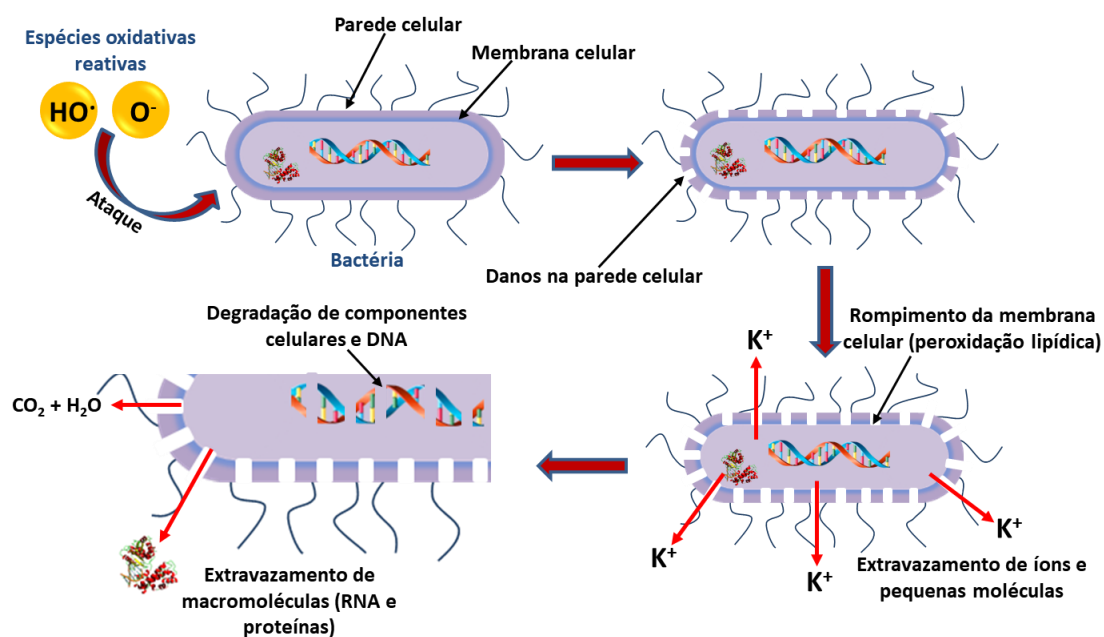
Como exemplos de ROS têm-se diferentes íons ($OH^{\bullet-}$, $O_2^{\bullet-}$), radicais livres (HO^{\bullet} , HO_2^{\bullet} , O_2^{\bullet} , HOO^{\bullet}) e pequenas moléculas (O_2 , H_2O). Danos induzidos pelas ROS incluem lesões oxidativas, estresse oxidativo e peroxidação lipídica, além de poder afetar as proteínas e ácidos nucleicos das células bacterianas, ou seja, essas espécies químicas participam diretamente da oxidação de moléculas que compõem tanto a membrana celular quanto as organelas intracelulares. (Wahid et al., 2017).

As ROS com carga negativa danificam lipídeos que fazem parte da membrana celular, mas não são capazes de penetrar na célula, diferente dos H_2O_2 que penetram com facilidade e oxidam outros componentes celulares. Quando não há luz UV e visível, podem ocorrer ainda interações eletrostáticas entre nanopartículas catiônicas de ZnO ou CuO e a membrana celular, causando uma desordem no transporte de nutrientes através da membrana, extravasamento celular e expressão de genes que geram estresse oxidativo. Também, a presença de íons Zn^{2+} e Cu^{2+} no interior da célula pode impedir processos bioquímicos essenciais, como o transporte de prótons, a glicólise e a capacidade de tolerância da célula ao meio ácido (Guan et al., 2021).

NPs CuO e NPs ZnO apresentam vantagem quando comparadas às NPs TiO_2 , por apresentarem atividade antimicrobiana no escuro devido aos vários mecanismos de degradação microbiana e pela capacidade de absorção de luz UV ($\lambda = 200 - 400$ nm) e visível ($\lambda = 400 - 500$ nm) (Guan et al., 2021).

O mecanismo fotocatalítico com TiO_2 ainda não é totalmente conhecido, mas uma das hipóteses consideradas é de que as ROS oxidam compostos orgânicos da membrana celular do microrganismo, principalmente fosfolipídios (**Figura 5**). Essa reação rompe a membrana, provocando a oxidação de aminoácidos proteicos e DNA, modificações químicas e desorganização na permeabilidade da membrana celular, incluindo o vazamento de íons K^+ (Fonseca et al., 2021).

Figura 5. Representação do mecanismo de destruição de células microbianas por fotocatalise de TiO_2 .



Fonte: Adaptado de FONSECA et al., 2021.

Wahid et al. (2017) afirmam que as propriedades físico-químicas e morfológicas das nanopartículas exercem um efeito sobre suas propriedades antimicrobianas. Devido ao seu tamanho pequeno e alta relação superfície-volume, NPs menores conseguem penetrar nas paredes e membranas das células bacterianas, apresentando maior atividade antimicrobiana (FELLAHI et al., 2013). As superfícies carregadas positivamente de metais e nanopartículas de óxido metálico facilitam sua ligação com as superfícies carregadas negativamente de células bacterianas, o que pode resultar no aumento do efeito bactericida.

Saravanakumar et al. (2020) estudaram a preservação de pimentão amarelo usando uma cobertura à base de celulose e NPs CuO . A cobertura impediu o crescimento bacteriano, reduziu a contagem total de fungos e impediu efetivamente o crescimento microbiano nos pimentões por até uma semana.

Ezati et al. (2021) trazem o estudo de nanotubos de TiO_2 e TiO_2 dopados com CuO incorporados em filmes à base de carragenina. Os filmes de carragenina incorporados com TiO_2 modificado (TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-CuO}$) apresentaram atividade antibacteriana significativamente maior do que o filme adicionado de TiO_2 sob luz visível. Bananas embaladas com carragenina pura e

filmes adicionados de TiO₂ degradaram-se consideravelmente após 12 dias de armazenamento a 20 °C. Em contraste, as bananas embaladas com TiO₂ modificado, especialmente filmes de carragenina incorporados em TiO₂-CuO, mantiveram alta qualidade em termos de perda de peso, firmeza e cor de superfície.

Um material de embalagem de bionanocompósitos preparado usando quitosana, carboximetilcelulose e nanopartículas de óxido de zinco (ZnO-NPs) foi preparado pelo método *casting*. Queijos brancos de pasta mole foram fabricados, embalados nos filmes de bionanocompósitos e armazenados a 7°C por 30 dias. Foi avaliado o efeito do material de embalagem nas contagens bacterianas totais, fungos e leveduras e coliformes no queijo. Os bionanocompósitos preparados apresentaram boa atividade antibacteriana contra bactérias gram positivas (*Staphylococcus aureus*), gram negativas (*Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*) e fungos (*Candidia albicans*). Dessa forma, os filmes de embalagem auxiliaram no aumento da vida útil do queijo branco de pasta mole durante o período de armazenamento (Youssef et al., 2016).

Um exemplo combinando CuO e ZnO em filmes compostos de alginato de sódio e quitosana é trazido por Guan et al. (2021), o qual concluiu que a adição combinada de ZnO e CuO aumentou sinergicamente a atividade fotocatalítica dos filmes compósitos, o que pode gerar um grande número de ROS sob irradiação de luz, melhorando a capacidade antibacteriana dos filmes. O filme composto contendo CuO e ZnO inibiu o crescimento de *E. coli* e *Staphylococcus aureus* em mais de 60% no escuro e em mais de 90% na luz.

Wang et al. (2021) apresentaram um estudo que demonstra a crescente atenção que filmes com atividade antibacteriana e aplicados para monitoramento de frescor por resposta colorimétrica em embalagens de alimentos têm recebido. Nanobastões contendo trióxido de tungstênio (WO₃) são incorporados em uma matriz de álcool polivinílico (PVA) para desenvolver um novo filme compósito com atividade antibacteriana fototérmica e capacidade de monitoramento de frescor, formando embalagens ativas e inteligentes. Sob irradiação de luz infravermelha próxima, o efeito sinérgico de dano físico, estresse oxidativo e aumento de temperatura melhora acentuadamente a atividade antibacteriana do filme WO₃/PVA, mostrando uma eficiência antibacteriana de ~90% contra *Escherichia coli* ou além de 90% contra *Staphylococcus aureus*. O filme apresenta resposta colorimétrica ao sulfeto de hidrogênio (H₂S) e pode ser usado para monitorar o frescor da carne suína.

5.1.2 Ação antioxidante

A ação antioxidante das nanopartículas metálicas é atribuída à capacidade dessas partículas de neutralizar moléculas instáveis que podem causar danos celulares, devido à sua capacidade de saltar entre diferentes estados de oxidação múltiplos. As características antioxidantes dependem da composição química, natureza, estabilidade, proporção superfície-volume, tamanho, revestimento superficial e carga superficial. Certas nanopartículas de óxido, devido às suas características físico-químicas intrínsecas, podem eliminar espécies reativas de nitrogênio e oxigênio e imitar moléculas antioxidantes ou enzimas antioxidantes (Samrot et al., 2022).

Saravanakumar et al. (2020), prepararam um filme polimérico utilizando diferentes combinações de alginato de sódio (AS) e nanowhiskers de celulose (CNW) incorporados com nanopartículas de óxido de cobre (CuO NPs). A atividade antioxidante dos filmes poliméricos em termos da atividade de eliminação de DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) e ABTS (2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolona-6-sulfonato)) foram testadas.

O filme CNW (0,5%) -SA (3%) -CuO NPs (5 mM) apresentou (46,55%) maior eliminação de DPPH em comparação com outros filmes, da mesma forma, a atividade de eliminação de ABTS encontrada também foi maior (35,46%) neste filme. A promissora atividade antioxidante está relacionada à concentração dos NPs de CuO e CNW. O filme CNW-SA incorporado ao metal (CuO NPs) atuou como um intensificador ativo de antioxidantes devido as NPs de CuO transferirem sua densidade eletrônica para o radical livre localizado no átomo de nitrogênio no DPPH. Portanto, o filme provou ser um sistema ativo de embalagem de alimentos por sua utilidade na indústria alimentícia para superar as limitações das embalagens convencionais de alimentos (Saravanakumar et al., 2020).

Yadav et al. (2020) prepararam filmes de ácido gálico carregados com diferentes concentrações de nanopartículas de quitosana (Ch) e óxido de zinco (Ch-ZnO@gal) visando sua exploração como material de embalagem de alimentos ambientalmente benigno. Os filmes Ch-ZnO@gal possuem forte comportamento antioxidante em comparação com a quitosana pura. A atividade de eliminação de DPPH e ABTS foi utilizada para analisar a atividade antioxidante. A presença de conteúdo de ZnO@gal em filmes de quitosana aumentou significativamente (em média 10%) a capacidade de eliminação do radical DPPH e em média 30% de eliminação de radicais ABTS. Em ambos os casos, os filmes com a maior concentração de ZnO@gal obtiveram os melhores resultados.

A atividade antioxidante foi avaliada em diversos estudos, como o feito por Rizzotto et al. (2022), no qual NPs de Fe_2TiO_5 incorporadas em filmes de alginato apresentaram forte eficiência antioxidante, resultado confirmado posteriormente em um teste de preservação em frutas frescas.

Então, conclui-se que o uso de NPs em polímeros para aplicação em embalagens possui grande potencial antioxidante, prevenindo a oxidação e deterioração causada pela ação de radicais livres. É importante garantir que a matriz polimérica seja compatível com o tipo de alimento que será embalado, a aplicação vai depender das características da matriz, por exemplo.

Matrizes poliméricas hidrofóbicas, como as de quitosana, celulose e gelatina, são mais adequadas para produtos apolares ricos em gordura, como queijos e carnes. Isso porque esses materiais são capazes de interagir com as gorduras e proteger contra a oxidação lipídica. Matrizes polares, como derivados de celulose e amido, são mais apropriadas para produtos polares que contêm substâncias como corantes naturais, vitaminas ou outros compostos sensíveis à oxidação. Portanto, a seleção da matriz polimérica deve ser feita de forma cuidadosa e considerando as características específicas do alimento, para garantir a eficácia da embalagem na proteção contra a oxidação e na manutenção da qualidade do produto (Cui et al., 2023; Vasile; Baican, 2021).

5.1.3 Degradação de etileno

A degradação do etileno pela fotocatalise do TiO_2 é promovida por espécies reativas de oxigênio (ROS). Estas espécies são geradas a partir da clivagem de O_2 e H_2O , adsorvidos na superfície fotoativada do TiO_2 . A maioria dos estudos sobre o mecanismo de degradação sugere a formação de formaldeído e ácido fórmico como intermediários e depois a mineralização completa do etileno (CO_2 e H_2O) (Fonseca et al., 2021).

Um filme de polietileno de alta densidade (PEAD) e carbonato de cálcio (CaCO_3) contendo TiO_2 foi preparado através do processo de extrusão de filme soprado. As propriedades fotocatalíticas deste filme foram avaliadas por medidas voltamétricas, espectrofotométricas UV-vis e cromatográficas gasosas seguindo a taxa de decomposição de sondas moleculares adequadamente selecionadas, como ácido 4-hidroxibenzóico e azul de metileno. Foi estudado o efeito da atividade fotocatalítica da embalagem na estabilidade estrutural e microbiológica de um queijo de curta duração. Os resultados comprovam que os filmes PEAD + CaCO_3 +

TiO₂ possuem uma atividade fotocatalítica lucrativa e reproduzível. Sob irradiação, são capazes de promover a oxidação de compostos orgânicos com produção de CO₂ como produto final de degradação e de proporcionar uma maior manutenção da estrutura original do queijo (Gumiero et al., 2013).

Kaewklin et al. (2018) fabricaram filmes de quitosana contendo TiO₂ para manter a qualidade e prolongar a vida útil de armazenamento de frutas climatéricas. As concentrações de etileno e dióxido de carbono de tomates embalados no filme e sem a presença do filme foram monitoradas durante armazenamento a 20°C, 85% UR (umidade relativa) e sob luz UV de comprimentos entre 280 e 430 nm. Os tomates embalados no filme de quitosana e TiO₂ evoluíram com alterações de qualidade inferiores aos do controle (sem filme). Os resultados sugeriram que o filme apresentou atividade de fotodegradação do etileno quando exposto à luz UV e conseqüentemente atrasou o processo de amadurecimento e alterações na qualidade dos tomates.

Um revestimento nanocompósito de quitosana/TiO₂ foi preparado. Foram investigados os efeitos do tratamento com monocamada de quitosana e do revestimento compósito quitosana/TiO₂ na fisiologia pós-colheita e no armazenamento de mangas. O índice de decomposição dos frutos revestidos com compósito foi 14,49 % inferior ao do grupo controle e o pico respiratório apareceu 5 dias depois. Além disso, a atividade da peroxidase e da polifenol oxidase dos frutos revestidos com o compósito, bem como o teor total de fenóis e flavonóides também foi maior do que no controle, indicando que o revestimento compósito poderia manter a composição nutricional das mangas, ao mesmo tempo que desempenha um papel significativo na preservação da qualidade da fruta (Xing et al., 2020).

Fonseca et al. (2021) trouxeram a aplicação de TiO₂ em redes de espuma de polietileno expandido (EPE), estas foram revestidas com nanocompósito fotocatalítico à base de gelatina e TiO₂. Resultados obtidos mostraram que os frutos armazenados a UR = 85%, temperatura de 30°C, irradiação UV = 387 nm e embrulhados em rede revestida com compósito de gelatina-TiO₂ apresentaram acúmulo de etileno 60% menor do que frutos embrulhados em EPE puro, redução das taxas de produção de etileno e respiração no pico climatérico, ausência de crescimento visual de fungos e maior preservação da cor verde da casca, cor amarela da polpa e firmeza. Os autores concluíram que a tecnologia inovadora eficientemente retardou o amadurecimento dos mamões, exibindo elevado potencial para aplicação agroindustrial.

5.1.4 Bloqueadores UV

Os filmes bloqueadores de ultravioleta (UV) são uma tecnologia emergente atualmente utilizada em aplicações de embalagens de alimentos. A radiação UV pode causar reações fotoquímicas em produtos alimentícios, resultando na degradação da cor, textura, sabor e qualidade nutricional. Esses filmes ativos protegem os alimentos da foto-oxidação, mantêm os atributos de qualidade e aumentam a vida útil do produto alimentício. Os agentes bloqueadores absorvem, refletem ou dispersam a luz UV incidente, reduzindo a transmitância da radiação UV através do filme da embalagem (Tripathi et al., 2023).

Em geral, a luz causa a decomposição e oxidação dos alimentos, destruindo os nutrientes e compostos fisiologicamente ativos, causando descoloração, ranço, sabor desagradável e formação de substâncias tóxicas. A transmitância de luz do filme é uma propriedade vital para embalagens de alimentos, pois além da proteção UV, indica também transparência (Ezati et al., 2020).

Ezati et al. (2021) sintetizaram um nanotubo de TiO_2 dopado com CuO e incorporaram em filmes à base de carragenina. A adição de nanopartículas (TiO_2 , nanotubo de TiO_2 e nanotubo de TiO_2 dopado com CuO) reduziu os valores de barreira UV do filme de carragenina de 68,9% para 17,3%, 6,1% e 9,1%, respectivamente, indicando a capacidade de absorção de luz UV das nanopartículas. Ao mesmo tempo, a transparência diminuiu de 91,6% para 40,5%, 37,7% e 31,1%, respectivamente. Os valores indicam que as nanocargas forneceram uma barreira à luz UV com pouco sacrifício da transparência do filme. Testes de embalagem de banana foram realizados utilizando os filmes nanocompósitos à base de carragenina e armazenados por 12 dias a 20°C para comparar alterações de qualidade. As bananas mantiveram a melhor qualidade ao utilizar o filme de TiO_2 dopado com CuO .

Huang et al. (2021) prepararam um filme funcional biodegradável para embalagem de alimentos de proteína isolados de soja (PIS), introduzindo um agente antimicrobiano natural, extrato de casca de mangostão (ECM) e diferentes concentrações de modificadores funcionais, NPs de ZnO . Foi medido o desempenho da barreira UV-visível do filme, pois essa característica tem grande importância em embalagens de alimentos sensíveis à luz. O filme PIS possui a menor propriedade de barreira à luz UV-visível devido à falta de grupos absorventes de UV-vis na estrutura. Os óxidos metálicos são amplamente utilizados como bloqueadores de UV, e as NPs de ZnO apresentam excelente desempenho no bloqueio de UV-B (290–320 nm) e UV-A (320–400 nm). Os filmes PIS/ECM/ ZnO apresentaram a maior propriedade de barreira à luz

UV-vis, devido à agregação mútua de NPs de ECM e ZnO, impedindo a transmissão de luz através do filme. À medida que a concentração de NPs de ZnO aumenta, os desempenhos de barreira à luz UV-visível dos filmes também foram melhorados, até 99,75%.

Vejdan et al. (2016) sintetizaram filmes com bicamadas de gelatina/ágar contendo diferentes concentrações de TiO₂ (0,5, 1 e 2 g/100 g). Conforme a quantidade de TiO₂ aumentou, houve uma significativa redução na capacidade dos filmes de transmitir luz, devido às características do TiO₂ como uma nanopartícula metálica, que possui uma alta proporção entre suas duas dimensões (largura e altura) e uma estrutura cristalina, o que pode afetar a transmissão de luz. Nanopartículas de TiO₂ têm a capacidade de refletir a luz de forma difusa em sua superfície devido à sua grande área específica e alto índice de refração. Além disso, foi observado que a transmissão de luz ultravioleta (UV) foi significativamente menor nos filmes que continham TiO₂, especialmente na concentração de 2 g/100 g, em comparação com o filme de controle. Isso sugere que as nanopartículas de TiO₂ têm uma tendência a absorver a luz UV devido à sua alta energia em comparação com a luz infravermelha. Esses resultados indicam que a presença de TiO₂ pode desencadear um processo chamado fotocatalise, no qual as partículas absorvem mais luz ultravioleta. Isso é relevante, pois a luz UV pode acelerar a oxidação lipídica e deterioração de alimentos sensíveis à luz. Portanto, a capacidade das nanopartículas de TiO₂ de absorver luz ultravioleta e visível possui um grande potencial de aplicação na preservação de alimentos sensíveis à luz, como materiais de embalagem.

5.1.5 Melhora nas propriedades mecânicas

Uma das principais razões para incorporar nanopartículas em matrizes poliméricas é aumentar seu módulo ou rigidez através de mecanismos de reforço descritos pelas teorias para compósitos convencionais, tais teorias preveem grandes melhorias no módulo de Young dos nanocompósitos resultantes com apenas pequenas adições de nanopartículas inorgânicas adequadamente dispersas e alinhadas, que são naturalmente resistentes à deformação devido aos seus elevados módulos (Hernandez-Munoz et al., 2019).

Propriedades de barreira aumentadas, propriedades térmicas como ponto de fusão e temperaturas de transição vítrea, e funcionalidades alteradas como molhabilidade superficial e hidrofobicidade são características de polímeros contendo nanocompósitos (Dash et al., 2022).

Shankar et al. (2017), prepararam filmes compósitos de alginato de sódio incorporados de NPs CuO. As NPs CuO diminuem a permeabilidade ao vapor de água dos filmes devido às

interações intermoleculares formadas entre CuO e o alginato de sódio e também devido ao caminho de transmissão de vapor de água mais tortuoso entre a rede de matriz molecular. Os filmes compósitos exibiram maiores valores de resistência à tração e menores valores de alongamento na ruptura do que os filmes de alginato puro, sugerindo que a incorporação de CuO aumentou a rigidez dos filmes compósitos devido ao aumento da densidade da rede da matriz, limitando a mobilidade do alginato de sódio molecular.

Oleyaei et al. (2016) desenvolveram filmes de fécula de batata e nanopartículas de TiO₂ (0,5, 1 e 2% em massa) e estudaram a influência dessas diferentes concentrações de TiO₂ nas propriedades funcionais de filmes nanocompósitos. Os resultados revelaram que as nanopartículas de TiO₂ diminuíram drasticamente os valores das propriedades relacionadas à água (permeabilidade ao vapor de água: 11-34%; solubilidade em água: 1,88-9,26%; absorção de umidade: 2,15-11,18%). A incorporação de TiO₂ levou a um ligeiro aumento no ângulo de contato e na resistência à tração, e uma diminuição no alongamento na ruptura dos filmes.

É importante que haja um equilíbrio ao incorporar NPs em um material, pois as propriedades de bloqueio UV parecem ser contrárias ao aumento da resistência mecânica. Ao incorporar NPs em um material para conferir propriedades de bloqueio UV, é crucial encontrar um método eficaz de dispersão para evitar a aglomeração excessiva. A aglomeração das NPs pode levar à formação de regiões bifásicas, que podem enfraquecer mecanicamente o material. Encontrar a combinação ideal é um processo desafiador que requer entendimento das propriedades dos componentes individuais e do sistema como um todo (Fonseca et al., 2020).

5.2 LIMITAÇÕES ESTRUTURAIS E FUNCIONAIS

Uma das principais limitações das nanopartículas, especialmente semicondutores fotocatalíticos, é a sua aglomeração quando incorporados à matriz polimérica, o que causa a dispersão da luz, comprometendo a atividade fotocatalítica (Oleyaei et al., 2016). Isso ocorre devido ao balanço de forças intermoleculares e iônicas, provenientes de interações entre as próprias nanopartículas do fotocatalisador, entre as próprias cadeias poliméricas, entre solvente e nanopartículas de fotocatalisador, entre solvente e cadeias poliméricas e, finalmente, entre nanopartículas de fotocatalisador e cadeias poliméricas (McClements, 2015; Ashraf et al., 2018).

O principal desafio na produção de nanocompósitos inclui a obtenção de pequenas nanopartículas com reduzida polidispersidade e superando as forças atrativas entre as

nanopartículas que produzem a agregação/aglomeração (Ashraf et al., 2018). A tendência à agregação/aglomeração dos nanocompósitos depende intensamente das propriedades de interface. A alta concentração de nanopartículas pode melhorar a resistência mecânica dos nanocompósitos preenchendo espaços vazios da matriz, compactando-a. Porém, nanopartículas aglomeradas induzem a formação de novas fases na matriz contínua, diminuindo a resistência mecânica dos nanocompósitos (Zare, 2016).

As estratégias para evitar agregação/aglomeração são atribuídas principalmente ao uso de agentes de estabilização, como surfactantes, utilização de métodos mecânicos como a moagem para dispersar as moléculas e também o controle da concentração das NPs. Além disso, o uso de parâmetros ideais no processo de produção, como velocidade e taxa de alimentação, pode levar a uma quebra eficaz dos agregados, porque aplicam tensão aos materiais. (Zare, 2016). Outra possível alternativa é controlar o pH de suspensões e dispersões contendo fotocatalisador, preparando meios com pH em que partículas de fotocatalisador estejam ionizadas, promovendo uma repulsão eletrostática entre elas e a sua melhor dispersão (Pacia; Warszyński; Macyk, 2014).

Siripatrawan e Kaewklin (2018) mostraram que a aglomeração persistente de TiO_2 em um filme de quitosana diminuiu a eficiência de degradação de etileno. A aglomeração espontânea de nanopartículas de TiO_2 resulta numa diminuição da superfície específica e, conseqüentemente, diminuição da atividade fotocatalítica. O estudo utilizou diferentes concentrações de TiO_2 e revelou que o filme contendo a maior concentração da nanopartícula exibiu uma aglomeração maior do que as concentrações inferiores.

Espera-se também que a aglomeração de TiO_2 afete as propriedades mecânicas dos materiais compósitos. No mesmo estudo, Siripatrawan e Kaewklin (2018) mostram que a concentração de TiO_2 desempenha um papel importante na aglomeração de partículas que afeta a resistência à tração dos filmes nanocompósitos. Em baixas concentrações, como 0,25-1% de TiO_2 , as nanopartículas poderiam dispersar-se uniformemente na matriz de quitosana e poderiam atuar como um enchimento de reforço fortalecendo a rede de filme. Em altas concentrações (>1%), as nanopartículas tenderam a aglomerar-se, provavelmente devido à diminuição da distância entre as partículas suspensas, o que resulta no aumento da probabilidade de colisão entre as nanopartículas de TiO_2 . A diminuição na resistência à tração ocorreu provavelmente porque os aglomerados do excesso de TiO_2 formaram regiões bifásicas, criando uma descontinuidade na estrutura, onde as forças não estão uniformemente distribuídas. Dessa forma, o filme tornou-se mais suscetível à quebra.

Uma das limitações do uso de biopolímeros em embalagens de alimentos é possuir baixas propriedades de barreira contra o vapor de água e condições de elevada umidade. Um dos objetivos mais importantes de uma película para utilização na embalagem é reduzir a transferência de umidade para os alimentos, a avaliação da permeabilidade da película ao vapor de água é vital, e esta propriedade deve permanecer no valor mais baixo possível. Estudos sobre a utilização de películas de filmes nanocompósitos em embalagens de alimentos mostraram que a transferência de água para os produtos alimentares poderia ser evitada através da incorporação de NPs metálicas nas embalagens (Jafarzadeh; Jafari, 2020; Jafarzadeh et al., 2016; Jafarzadeh et al., 2018).

Reddy et al. (2018) fabricaram filmes compósitos de celulose regenerada reforçados com nano-SiO₂ e mostraram uma redução de 22% na permeabilidade ao vapor de água em comparação com o filme de celulose puro. Tabatabaei et al. (2018) prepararam bionanocompósitos combinando gelatina, carragenina e nano-SiO₂ e concluíram que a permeabilidade ao vapor de água apresentou uma diminuição de 50%.

A diminuição da permeabilidade ao vapor de água pode ser devido à alta interação efetiva entre biopolímeros e NPs e ao maior nível de cristalinidade, diminuindo assim o espaço intermolecular entre as cadeias poliméricas, o que resulta em uma maior resistência à passagem de moléculas de água através dos filmes (Jafarzadeh; Jafari, 2020).

A característica de resistência à água dos biopolímeros, como o teor de umidade e a solubilidade, devido à natureza hidrofílica dessas macromoléculas, é uma propriedade que diferencia grandemente estes biopolímeros dos polímeros sintéticos mais regularmente utilizados. Por isso, uma resistência melhorada à umidade e à água nos biopolímeros é crucial para a sua aplicação mais extensiva (Echeverría et al., 2014).

Teymourpour et al. (2015) desenvolveram um bionanocompósito à base de polissacarídeos incorporado com diferentes concentrações de TiO₂ e relataram que TiO₂-NPs mais elevados causaram uma queda na absorção de umidade, solubilidade e teor de umidade dos filmes. Esta melhoria deve-se provavelmente à interação entre polissacáridos de soja solúveis e TiO₂-NPs, que reduz a acessibilidade dos grupos hidroxilo que interagem com a água, resultando assim numa matriz de película menos higroscópica.

Em processos fotocatalíticos, é importante que a luz alcance o fotocatalisador para que a reação possa ocorrer. Se o polímero usado no sistema absorver ou dispersar a luz, ele pode atuar como uma barreira e reduzir a eficiência do processo. Para otimizar a eficiência de um sistema fotocatalítico que envolve polímeros, é considerada a escolha do polímero e sua

interação com o fotocatalisador. Isso pode envolver a seleção de polímeros transparentes à luz na faixa de comprimento de onda relevante para a reação fotocatalítica em questão (Lin et al., 2020).

A transparência é um parâmetro técnico muito importante para avaliar e validar determinados materiais de embalagem de alimentos. No conjunto das propriedades ópticas de um material, a transparência é definida como a capacidade dos materiais de permitir a passagem da luz sem dispersão. Dependendo da capacidade de transmissão de luz, os materiais de embalagem podem ser classificados como: (1) transparentes (quando a maior parte da luz incidente é transmitida), (2) translúcidos (quando a luz pode ser transmitida, mas também difundida) e (3) opacos (quando a luz não consegue passar através deles). No caso de materiais poliméricos para embalagens de alimentos, a transparência está necessariamente associada a um arranjo macromolecular amorfo, o qual favorece menores variações dos índices de refração ao longo da microestrutura da matriz polimérica (Guzman-Puyol et al., 2022).

É desejável que os materiais de embalagem proporcionem simultaneamente a transparência adequada, para o cliente verificar a frescura do produto, e a absorção adequada de luz UV, para evitar reações químicas indesejáveis (Saedi et al., 2021).

Saedi et al. (2021) produziram filmes semi-transparentes compostos de celulose regenerada e NPs ZnO. Os filmes nanocompósitos perdem sua transparência com o aumento das concentrações das NPs ZnO. À medida que a concentração de ZnO aumenta, aumenta o número de partículas aglomeradas que dispersam e bloqueiam a luz visível com comprimentos de onda mais elevados. A incorporação de NPs ZnO na celulose regenerada melhora suas propriedades de barreira UV com baixa perda de transparência.

Outra limitação é a falta de seletividade dos fotocatalisadores, estes podem ser menos específicos em relação aos compostos que degradam. Por exemplo, em altas proporções de moléculas de água para moléculas de etileno, as moléculas de H₂O podem competir com as moléculas de C₂H₄ pela adsorção no catalisador (Fonseca et al., 2023). O etileno é apolar, interagindo com o TiO₂ através de ligações mais fracas, como resultado, a H₂O é preferencialmente adsorvida na superfície do TiO₂ (Pathak et al., 2019).

É importante ressaltar que a umidade relativa depende da temperatura utilizada durante o processo de degradação, quanto maior a temperatura, menor será a adsorção de água na superfície fotocatalítica, aumentando a taxa de oxidação do etileno (Keller et al., 2013).

Fonseca et al. (2023) estudaram a degradação de etileno utilizando TiO₂ imobilizado em um mili-fotorreator NETmix sob irradiação UV-A ($\lambda = 387,5$ nm), para uma possível

aplicação na pós-colheita de frutas climatéricas. Resultados mostraram os efeitos do aumento da umidade de 0% para 25% sobre a taxa de reação e conversão, os quais tiveram uma diminuição de 77% e 73% respectivamente, indicando a preferência pela adsorção de H₂O na superfície do TiO₂ em vez do etileno. Frutas são armazenadas a alta umidade relativa (UR 85 – 90%), por isso requerem um maior tempo de permanência dentro do reator sob irradiação ou em câmaras acopladas a um sistema fotocatalítico externo para alcançar maior conversão de etileno. No caso de aplicação do TiO₂ em embalagens, as frutas armazenadas em câmaras com alta umidade relativa também requerem maior tempo de permanência sob luz UV, sendo que o polímero constitui uma barreira adicional à captação de luz pelo fotocatalisador. Uma alternativa para minimizar possíveis estresses ao metabolismo de frutas climatéricas seria utilizar essas tecnologias durante o seu período inicial de maturação, no qual, geralmente ocorre a maior produção de etileno. Assim, a produção autocatalítica de etileno pode ser retardada.

Tratando-se de microrganismos, os fotocatalisadores também podem enfrentar limitações. Bactérias são compostas por partes extracelulares e intracelulares que consistem em diferentes tipos de moléculas orgânicas, o que afeta a interação bactéria-semicondutor (Lebedev et al., 2018).

Yadav et al. (2014) sintetizaram nanopartículas de TiO₂ dopadas com níquel para a inativação fotocatalítica de quatro patógenos bacterianos comuns, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* e *Salmonella abony*, sendo os dois primeiros gram-positivos e os dois últimos gram-negativos. Os resultados obtidos mostraram que a taxa de inativação de espécies gram-positivas utilizando nanopartículas de Ni- TiO₂ na presença de luz visível é maior do que a de espécies gram-negativas.

As espécies gram-positivas são mais suscetíveis à oxidação do que as espécies gram-negativas. Bactérias gram-negativas são relativamente mais resistentes devido à natureza de sua parede celular, que contém uma bicamada de lipopolissacarídeos e lipoproteínas, que restringem a absorção de muitas moléculas aos movimentos através da membrana celular, enquanto as gram-positivas possuem camadas de peptidoglicano e ácidos teicóicos. Além disso, isso pode estar relacionado a diferentes afinidades pelo fotocatalisador e pela parede celular das bactérias. Consequentemente, é necessário um número maior de ataques de radicais hidroxila à estrutura celular das bactérias gram negativas para a sua completa inativação (Lebedev et al., 2018).

6. TOXICIDADE

A nanotecnologia envolve o desenvolvimento, caracterização e aplicação de estruturas que variam em tamanho de 1 a 100 nm. Embora tenham sido feitos rápidos progressos na nanotecnologia em produtos alimentares, a toxicidade das nanopartículas e dos nanomateriais não é muito bem conhecida. Devido ao seu tamanho, os nanomateriais podem facilmente passar através da membrana celular para se acumularem no citosol, afetando a viabilidade celular. Além disso, os nanomateriais podem penetrar mais profundamente no núcleo das células e danificar o DNA, levando a quebras ou mutações que podem ser responsáveis pelo câncer. Alérgenos e liberação de metais pesados também são preocupações (Onyeaka et al., 2022).

Alimentos contendo nanopartículas têm potencial para entrar no corpo humano através de exposições dérmicas, respiratórias e digestivas, e podem afetar também o meio ambiente ao se espalhar durante o processamento (Sahu; Hayes, 2017).

Os aditivos antimicrobianos devem seguir as exigências de segurança quando utilizados em filmes para embalagens de alimentos, devem ser atóxicos e seguros para o processamento e preservação do produto. Por isso, NPs de CuO e ZnO são consideradas bons aditivos (Zhang, 2023).

O cobre é um elemento essencial no corpo humano, portanto, os nanomateriais à base de cobre podem ser usados diretamente na indústria alimentícia dentro de faixas de dose seguras, sendo o limite igual a 5 mg/kg de alimento, o mesmo para o zinco (Alavi e Moradi, 2022). O TiO₂ não é permitido como aditivo alimentar na União Europeia desde 2021. No Brasil, a Anvisa aprova o uso desse aditivo para categorias de alimentos, mas está em discussão (ANVISA, 2023).

A migração das NPs é mais crítica se o polímero for um revestimento, porque tem “maior área de contato” e acessibilidade às células do alimento. Mas mesmo assim, muitas NPs foram certificadas como seguras pela FDA (Food and Drug Administration, dos Estados Unidos), como o ZnO e o TiO₂. (Tirado-Kulieva et al., 2022).

O TiO₂ pode ser produzido em várias formas e para diferentes aplicações. Duas dessas formas são o TiO₂ de qualidade alimentar (E171) e o TiO₂ fotocatalisador. O E171, até 2021, foi utilizado em produtos alimentícios como um aditivo para branquear e dar brilho a alimentos, sem contribuição nutricional. É constituído por micro e nanopartículas com distribuição de tamanho heterogêneo (300 – 400 nm) que absorvem comprimentos de onda superiores a 395 nm e menos de 36% delas contêm pelo menos uma de suas dimensões inferior a 100 nm. Essas

características limitam a aplicação do TiO₂ E171 como fotocatalisador devido à dispersão da luz na superfície de sua partícula, e essa dispersão da luz que causa o efeito de brancura na superfície do alimento. As aplicações fotocatalíticas requerem nanopartículas cristalinas de TiO₂ menores devido à sua alta área superficial (Fonseca, 2021).

E171 ou INS171 era usado como aditivo em alimentos como gomas, doces e pudins. Dufey et al. (2017) estudaram o efeito tóxico desses dois tipos de TiO₂ de grau alimentício (E171-1 e E171-6a) e de um fotocatalisador não comestível (TiO₂ P25) em cepas bacterianas do intestino humano. As partículas E171-1 e E171-6a continham 21% de partículas menores que 100 nm e o TiO₂ P25 continham nanopartículas com tamanho médio de 25 nm. Os resultados indicaram que a adição de concentrações relevantes de aditivos alimentares comerciais (100 - 250 mg/L) teve pouco impacto na microbiota intestinal. No entanto, os efeitos acumulativos da ingestão crônica de TiO₂ P25 ainda precisam ser avaliados.

Proquin et al. (2016) obtiveram resultados contrários para os testes toxicológicos de TiO₂ usando células do intestino humano. Micro e nanopartículas de TiO₂ E171 possuem potencial genotóxico e foram capazes de gerar espécies radicais que causaram estresse oxidativo às células. A capacidade do E171 de induzir a formação de ROS e danos ao DNA levanta preocupações sobre os potenciais efeitos adversos associados ao E171 (TiO₂) nos alimentos.

Como mencionado anteriormente, a migração de NPs é mais crítica se o polímero for um revestimento e devido ao reduzido tamanho, podem penetrar facilmente através da parede celular e membranas. A migração de NPs pode reduzir a qualidade e benefícios dos produtos, afetando a saúde do consumidor.

Em um estudo relacionado, filmes ativos à base de polietileno de baixa densidade (PEBD) com integração de nanopartículas de Ag, CuO e ZnO foram desenvolvidos para a embalagem de queijo branco. Após 28 dias de armazenamento a 5°C, houve redução significativa de microrganismos indesejáveis como *S. aureus*, coliformes totais, bolores e leveduras. No entanto, o crescimento de bactérias lácticas também foi reduzido, influenciando negativamente nas características físico-químicas do queijo (Tirado-Kulieva et al., 2022). A migração de NPs durante a embalagem reduziu a qualidade do produto, afetando os seus benefícios à saúde do consumidor.

A taxa de migração dos materiais depende de numerosos fatores, tais como a densidade do material, a espessura dos aditivos, a essência do alimento em contacto com as nanopartículas, a solubilidade dos materiais presentes nos alimentos e a duração e calor no qual

os materiais de embalagem e os alimentos estão em contato uns com os outros (Paidari et al., 2021)

Existem várias técnicas e materiais de embalagem que podem ser utilizados para evitar a migração de NPs, uma delas é a sua imobilização na matriz polimérica, evitando a sua agregação e a sua liberação incontrollável para o alimento. Polímeros de alta densidade ou materiais compósitos, que possuem uma estrutura porosa pequena, são capazes de impedir a passagem das partículas. Algumas embalagens podem ter revestimentos específicos, como camadas de alumínio, que impedem a migração de nanopartículas. Outra técnica é incorporar materiais absorventes na embalagem, como argilas e carvão ativado, que podem absorver as NPs impedindo-as de migrar para o produto. O método de encapsulamento também é utilizado, isolando as NPs. É importante ressaltar que a escolha da técnica de embalagem dependerá das propriedades das nanopartículas e do produto final, bem como das regulamentações e diretrizes de segurança aplicáveis (Hannon et al., 2015).

Uma vez que as suas propriedades únicas dependem do tamanho, forma e composição, os nanomateriais metabolizados podem ter um efeito diferente nos sistemas biológicos em comparação com o material original. Esta incerteza e compreensão incompleta das suas interações com os sistemas biológicos requerem uma melhor caracterização e integração, tanto ao nível da avaliação dos perigos como da avaliação da exposição, para permitir uma avaliação suficientemente robusta para a tomada de decisões regulamentares (Sahu; Hayes, 2017).

Contrariamente a estudos experimentais apresentados neste texto, que viabilizam a utilização de NPs de ZnO e CuO em embalagens para alimentos, Rajput et al. (2019) afirmam que essas NPs quando liberadas no meio ambiente, são submetidas à translocação e passam por diversas modificações, tornando-se altamente tóxicas para uma ampla gama de organismos (Rajput et al., 2019). Supõe-se que as NPs de CuO e ZnO causem toxicidade tanto pela liberação de formas iônicas quanto por interações diretas com células e tecidos vegetais (Du et al. 2011; Perreault et al. 2014). Como metais pesados, o impacto variado de NPs em diferentes espécies de plantas também depende do tamanho, concentração, duração da exposição, genótipos de plantas, condições experimentais e síntese de NPs (Rajput et al., 2019).

Portanto, é importante que haja uma série de padrões de avaliação de segurança e avaliação de risco toxicológico, as doses seguras de exposição devem ser estudadas e respeitadas.

7. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

No presente trabalho, uma revisão crítica sobre embalagens ativas para alimentos, encontradas principalmente na forma de filmes e coberturas, formadas por polímeros e nanopartículas metálicas, foi apresentada.

Foi explicado o processo de fotocatalise, no qual as nanopartículas metálicas possuem um desempenho muito interessante para aplicação por serem bons semicondutores e possuírem estruturas eletrônicas favoráveis para aplicações em embalagens antimicrobianas, antioxidantes, bloqueadoras UV e removedoras de gases, especialmente o etileno.

Diversas aplicações da incorporação de nanopartículas metálicas em filmes poliméricos foram apresentadas, suas atividades antimicrobianas e antioxidantes, capacidade de degradação de compostos como o etileno, de melhorar as propriedades mecânicas da matriz polimérica e de bloquear a luz UV.

Também foi mostrado que apesar de todas as vantagens, existem limitações estruturais e funcionais do uso das nanopartículas de óxidos metálicos, dentre elas a formação de aglomerados destas nos filmes, que reduzem as propriedades de barreira ao vapor de água e comprometem a resistência mecânica.

Além de limitações estruturais e funcionais, a toxicidade das NPs ainda é pouco conhecida, estudos são necessários para que a aplicação se torne cada vez mais segura e ao mesmo tempo garanta a qualidade do produto final.

É preciso encontrar um equilíbrio entre as formas de aplicação das NPs. Pontos específicos como a escolha do tipo de NPs e a quantidade destas a serem utilizadas, a matriz polimérica, as condições de processo que serão aplicadas e o alimento com a qual a embalagem irá interagir, devem ser analisados, tudo depende do objetivo final da aplicação.

As melhores combinações de NPs-polímero para chegar nos melhores resultados com o mínimo de desvantagens com certeza devem ser alvo de pesquisas futuras.

REFERÊNCIAS

- Adeyemi, J. O., & Fawole, O. A. (2023). Metal-Based Nanoparticles in Food Packaging and Coating Technologies: A Review. *Biomolecules*, *13*(7), 1092. <https://doi.org/10.3390/biom13071092>
- Alavi, M., & Moradi, M. (2022). Different antibacterial and photocatalyst functions for herbal and bacterial synthesized silver and copper/copper oxide nanoparticles/nanocomposites: A review. *Inorganic Chemistry Communications*, *142*, 109590. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109590>
- Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., & Ameta, S. C. (2018). Photocatalysis. In *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology* (pp. 135–175). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>
- Anvisa. NOTA TÉCNICA Nº 30/2021/SEI/GEARE/GGALI/DIRE2/ANVISA: avaliação do aditivo alimentar dióxido de titânio (2023). Ministério da Saúde - MS. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa
- Anvisa. RDC Nº 80, de 11 de Maio de 2006. Ministério da Saúde - MS. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa
- Ashraf, M. A., Peng, W., Zare, Y., & Rhee, K. Y. (2018). Effects of Size and Aggregation/Agglomeration of Nanoparticles on the Interfacial/Interphase Properties and Tensile Strength of Polymer Nanocomposites. *Nanoscale Research Letters*, *13*. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2624-0>
- Banerjee, S., Dionysiou, D. D., & Pillai, S. C. (2015). Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vols. 176–177, pp. 396–428). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.058>
- Belver, C., Bedia, J., Rodriguez, J. J., Gómez-Avilés, A., & Peñas-Garzón, M. (2019). Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. In *Nanoscale Materials in Water Purification* (pp. 581–651). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00028-8>
- Breault, T. M., & Bartlett, B. M. (2012). Lowering the band gap of anatase-structured TiO₂ by coalloying with Nb and N: Electronic structure and photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Journal of Physical Chemistry C*, *116*(10), 5986–5994. <https://doi.org/10.1021/jp2078456>
- BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. REMAP, v. 6., n. 2, p. 127-139, 2011.
- Chang, L. H., & Cho, C. P. (2016). Exploration of silver decoration concentration to enhance photocatalytic efficiency of titanium dioxide photocatalysts. *Solid State Sciences*, *62*, 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.11.006>

- Cui, H., Yuan, L., Li, W., & Lin, L. (2017). Antioxidant property of SiO₂-eugenol liposome loaded nanofibrous membranes on beef. *Food Packaging and Shelf Life*, *11*, 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2017.01.001>
- Cui, C., Gao, L., Dai, L., Ji, N., Qin, Y., Shi, R., Qiao, Y., Xiong, L., & Sun, Q. (2023). Hydrophobic Biopolymer-Based Films: Strategies, Properties, and Food Applications. *Food Engineering Reviews*, *15*(2), 360–379. <https://doi.org/10.1007/s12393-023-09342-6>
- Dash, K. K., Deka, P., Bangar, S. P., Chaudhary, V., Trif, M., & Rusu, A. (2022). Applications of Inorganic Nanoparticles in Food Packaging: A Comprehensive Review. In *Polymers* (Vol. 14, Issue 3). MDPI. <https://doi.org/10.3390/polym14030521>
- Díez-Pascual, A. M. (2023). Biopolymer Composites 2022. *International Journal of Molecular Sciences*, *24*(7), 6430. <https://doi.org/10.3390/ijms24076430>
- Du, W., Sun, Y., Ji, R., Zhu, J., Wu, J., & Guo, H. (2011). TiO₂ and ZnO nanoparticles negatively affect wheat growth and soil enzyme activities in agricultural soil. *Journal of Environmental Monitoring*, *13*(4), 822. <https://doi.org/10.1039/c0em00611d>
- Dudefoi, W., Moniz, K., Allen-Vercoe, E., Ropers, M.-H., & Walker, V. K. (2017). Impact of food grade and nano-TiO₂ particles on a human intestinal community. *Food and Chemical Toxicology*, *106*, 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2017.05.050>
- Echeverría, I., Eisenberg, P., & Mauri, A. N. (2014). Nanocomposites films based on soy proteins and montmorillonite processed by casting. *Journal of Membrane Science*, *449*, 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.08.006>
- Etacheri, V., di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., & Pillai, S. C. (2015). Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. In *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* (Vol. 25, pp. 1–29). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>
- Ezati, P., & Rhim, J. W. (2020). pH-responsive chitosan-based film incorporated with alizarin for intelligent packaging applications. *Food Hydrocolloids*, *102*. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105629>
- Ezati, P., Riahi, Z., & Rhim, J. W. (2021). Carrageenan-Based Functional Films Integrated with CuO-Doped Titanium Nanotubes for Active Food-Packaging Applications. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *9*(28), 9300–9307. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01957>
- Fang, W., Xing, M., & Zhang, J. (2017). Modifications on reduced titanium dioxide photocatalysts: A review. In *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* (Vol. 32, pp. 21–39). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.05.003>
- FAO. (2020). FAO lança plataforma para ajudar a acelerar ações de redução da perda e desperdício de alimentos. Disponível em: <https://www.fao.org/brasil/noticias/detail-events/pt/c/1302182/#:~:text=A%20FAO%20estima%20que%2014%25%20dos%20alimento>

s%20s%C3%A3o,a%20cerca%20de%201%2C5%20gigatoneladas%20de%20CO2%20equiv alente.

Fellahi, O., Sarma, R. K., Das, M. R., Saikia, R., Marcon, L., Coffinier, Y., Hadjersi, T., Maamache, M., & Boukherroub, R. (2013). The antimicrobial effect of silicon nanowires decorated with silver and copper nanoparticles. *Nanotechnology*, 24(49). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/49/495101>

Fonseca, J. de M., Pabón, N. Y. L., Nandi, L. G., Valencia, G. A., Moreira, R. de F. P. M., & Monteiro, A. R. (2021). Gelatin-TiO₂-coated expanded polyethylene foam nets as ethylene scavengers for fruit postharvest application. *Postharvest Biology and Technology*, 180. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2021.111602>

Fonseca, J. de M., Alves, M. J. dos S., Soares, L. S., Moreira, R. de F. P. M., Valencia, G. A., & Monteiro, A. R. (2021). A review on TiO₂-based photocatalytic systems applied in fruit postharvest: Set-ups and perspectives. In *Food Research International* (Vol. 144). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110378>

Fonseca, J. de M., Valencia, G. A., Soares, L. S., Dotto, M. E. R., Campos, C. E. M., Moreira, R. de F. P. M., & Fritz, A. R. M. (2020). Hydroxypropyl methylcellulose-TiO₂ and gelatin-TiO₂ nanocomposite films: Physicochemical and structural properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 151, 944–956. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.082>

Fonseca, J. de M., Pabón, N. Y. L., Valencia, G. A., Nandi, L. G., Dotto, M. E. R., Moreira, R. de F. P. M., & Monteiro, A. R. (2021). Ethylene scavenging properties from hydroxypropyl methylcellulose-TiO₂ and gelatin-TiO₂ nanocomposites on polyethylene supports for fruit application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 178, 154–169. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.160>

Fonseca, J. de M., Miranda, S. M., Monteiro, J. P., Moreira, R. de F. P. M., Valencia, G. A., Monteiro, A. R., & Vilar, V. J. P. (2023). Ethylene photocatalytic degradation using TiO₂ immobilized in a NETmix mili-photoreactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5), 110976. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110976>

Gaikwad, K. K., Singh, S., & Negi, Y. S. (2020). Ethylene scavengers for active packaging of fresh food produce. In *Environmental Chemistry Letters* (Vol. 18, Issue 2, pp. 269–284). Springer. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00938-1>

Guan, G., Zhang, L., Zhu, J., Wu, H., Li, W., & Sun, Q. (2021). Antibacterial properties and mechanism of biopolymer-based films functionalized by CuO/ZnO nanoparticles against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *Journal of Hazardous Materials*, 402. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123542>

Guzman-Puyol, S., Benítez, J. J., & Heredia-Guerrero, J. A. (2022). Transparency of polymeric food packaging materials. *Food Research International*, 161, 111792. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111792>

- Gvozdenko, A. A., Siddiqui, S. A., Blinov, A. v., Golik, A. B., Nagdalian, A. A., Maglakelidze, D. G., Statsenko, E. N., Pirogov, M. A., Blinova, A. A., Sizonenko, M. N., Simonov, A. N., Zhukov, R. B., Kolesnikov, R. O., & Ibrahim, S. A. (2022). Synthesis of CuO nanoparticles stabilized with gelatin for potential use in food packaging applications. *Scientific Reports*, *12*(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-16878->
- Hannon, J. C., Kerry, J., Cruz-Romero, M., Morris, M., & Cummins, E. (2015). Advances and challenges for the use of engineered nanoparticles in food contact materials. *Trends in Food Science & Technology*, *43*(1), 43–62. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.01.008>
- Hashemi Tabatabaei, R., Jafari, S. M., Mirzaei, H., Mohammadi Nafchi, A., & Dehnad, D. (2018). Preparation and characterization of nano-SiO₂ reinforced gelatin-k-carrageenan biocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, *111*, 1091–1099. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.116>
- Hernández-Muñoz, P., Cerisuelo, J. P., Domínguez, I., López-Carballo, G., Catalá, R., & Gavara, R. (2018). Nanotechnology in Food Packaging. In *Nanomaterials for Food Applications* (pp. 205–232). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814130-4.00008-7>
- Huang, X., Zhou, X., Dai, Q., & Qin, Z. (2021). Antibacterial, antioxidation, UV-blocking, and biodegradable soy protein isolate food packaging film with mangosteen peel extract and ZnO nanoparticles. *Nanomaterials*, *11*(12). <https://doi.org/10.3390/nano11123337>
- Isai, K. A., & Shrivastava, V. S. (2019). Photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO and 2%Fe–ZnO semiconductor nanomaterials synthesized by sol–gel method: a comparative study. *SN Applied Sciences*, *1*(10). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1279-5>
- Jafarzadeh, S., Rhim, J. W., Alias, A. K., Ariffin, F., & Mahmud, S. (2019). Application of antimicrobial active packaging film made of semolina flour, nano zinc oxide and nano-kaolin to maintain the quality of low-moisture mozzarella cheese during low-temperature storage. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *99*(6), 2716–2725. <https://doi.org/10.1002/jsfa.9439>
- Jafarzadeh, S., Alias, A. K., Ariffin, F., Mahmud, S., & Najafi, A. (2016). Preparation and characterization of bionanocomposite films reinforced with nano kaolin. *Journal of Food Science and Technology*, *53*(2), 1111–1119. <https://doi.org/10.1007/s13197-015-2017-7>
- Johar, M. A., Afzal, R. A., Alazba, A. A., & Manzoor, U. (2015). Photocatalysis and Bandgap Engineering Using ZnO Nanocomposites. *Advances in Materials Science and Engineering*, *2015*. <https://doi.org/10.1155/2015/934587>
- Kaewklin, P., Siripatrawan, U., Suwanagul, A., & Lee, Y. S. (2018). Active packaging from chitosan-titanium dioxide nanocomposite film for prolonging storage life of tomato fruit. *International Journal of Biological Macromolecules*, *112*, 523–529. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.124>
- Kanmani, P., & Rhim, J. W. (2014). Properties and characterization of bionanocomposite films prepared with various biopolymers and ZnO nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, *106*(1), 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.007>

Keller, N., Ducamp, M. N., Robert, D., & Keller, V. (2013). Ethylene removal and fresh product storage: A challenge at the frontiers of chemistry. Toward an approach by photocatalytic oxidation. In *Chemical Reviews* (Vol. 113, Issue 7, pp. 5029–5070). <https://doi.org/10.1021/cr900398v>

Kirwan, M. J., Plant, S., & Strawbridge, J. W. (n.d.). *7 Plastics in Food Packaging*.

Koe, W. S., Lee, J. W., Chong, W. C., Pang, Y. L., & Sim, L. C. (2020). An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. In *Environmental Science and Pollution Research* (Vol. 27, Issue 3, pp. 2522–2565). Springer. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07193-5>

Kumar, A., Choudhary, A., Kaur, H., Mehta, S., & Husen, A. (2021). Metal-based nanoparticles, sensors, and their multifaceted application in food packaging. In *Journal of Nanobiotechnology* (Vol. 19, Issue 1). BioMed Central Ltd. <https://doi.org/10.1186/s12951-021-00996-0>

Kuswandi, B. (2016). *Nanotechnology in Food Packaging* (pp. 151–183). https://doi.org/10.1007/978-3-319-39303-2_6

Lebedev, A., Anariba, F., Tan, J. C., Li, X., & Wu, P. (2018). A review of physiochemical and photocatalytic properties of metal oxides against *Escherichia coli*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 360, 306–315. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.04.013>

Li, H., Ji, J., Cheng, C., & Liang, K. (2018). Preparation of phenol-formaldehyde resin-coupled TiO₂ and study of photocatalytic activity during phenol degradation under sunlight. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 122, 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.06.012>

Lin, Y., Bilotti, E., Bastiaansen, C. W. M., & Peijs, T. (2020). Transparent semi-crystalline polymeric materials and their nanocomposites: A review. In *Polymer Engineering and Science* (Vol. 60, Issue 10, pp. 2351–2376). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/pen.25489>

Lin, B., Luo, Y., Teng, Z., Zhang, B., Zhou, B., & Wang, Q. (2015). Development of silver/titanium dioxide/chitosan adipate nanocomposite as an antibacterial coating for fruit storage. *LWT - Food Science and Technology*, 63(2), 1206–1213. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.04.049>

Naciri, Y., Hsini, A., Bouziani, A., Djellabi, R., Ajmal, Z., Laabd, M., Navío, J. A., Mills, A., Bianchi, C. L., Li, H., Bakiz, B., & Albourine, A. (2022). Photocatalytic oxidation of pollutants in gas-phase via Ag₃PO₄-based semiconductor photocatalysts: Recent progress, new trends, and future perspectives. In *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (Vol. 52, Issue 13, pp. 2339–2382). Taylor and Francis Ltd. <https://doi.org/10.1080/10643389.2021.1877977>

MCCLEMENTS, D. J. Food emulsions : principles, practices, and techniques. 3th. ed. Boca Raton, FL-USA: Taylor & Francis Group, 2015

Oleyaei, S. A., Zahedi, Y., Ghanbarzadeh, B., & Moayedi, A. A. (2016). Modification of physicochemical and thermal properties of starch films by incorporation of TiO₂ nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 89, 256–264. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.04.078>

Onyeaka, H., Passaretti, P., Miri, T., & Al-Sharify, Z. T. (2022). The safety of nanomaterials in food production and packaging. *Current Research in Food Science*, 5, 763–774. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2022.04.005>

Oun, A. A., & Rhim, J. W. (2017). Carrageenan-based hydrogels and films: Effect of ZnO and CuO nanoparticles on the physical, mechanical, and antimicrobial properties. *Food Hydrocolloids*, 67, 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.12.040>

Pacia, M., Warszyński, P., & Macyk, W. (2014). UV and visible light active aqueous titanium dioxide colloids stabilized by surfactants. *Dalton Transactions*, 43(33), 12480. <https://doi.org/10.1039/C4DT00285G>

Paidari, S., Tahergorabi, R., Anari, E. S., Nafchi, A. M., Zamindar, N., & Goli, M. (2021). Migration of Various Nanoparticles into Food Samples: A Review. *Foods*, 10(9), 2114. <https://doi.org/10.3390/foods10092114>

Pathak, N., Caleb, O. J., Rauh, C., & Mahajan, P. v. (2019). Efficacy of photocatalysis and photolysis systems for the removal of ethylene under different storage conditions. *Postharvest Biology and Technology*, 147, 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2018.09.006>

Peighambardoust, S. J., Peighambardoust, S. H., Pournasir, N., & Mohammadzadeh Pakdel, P. (2019). Properties of active starch-based films incorporating a combination of Ag, ZnO and CuO nanoparticles for potential use in food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life*, 22, 100420. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100420>

Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., Dunlop, P. S. M., Hamilton, J. W. J., Byrne, J. A., O'Shea, K., Entezari, M. H., & Dionysiou, D. D. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331–349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>

Perreault, F., Samadani, M., & Dewez, D. (2014). Effect of soluble copper released from copper oxide nanoparticles solubilisation on growth and photosynthetic processes of *Lemna gibba* L. *Nanotoxicology*, 8(4), 374–382. <https://doi.org/10.3109/17435390.2013.789936>

Priyadarshi, R., Kim, S. M., & Rhim, J. W. (2021). Carboxymethyl cellulose-based multifunctional film combined with zinc oxide nanoparticles and grape seed extract for the preservation of high-fat meat products. *Sustainable Materials and Technologies*, 29. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00325>

Proquin, H., Rodríguez-Ibarra, C., Moonen, C. G. J., Urrutia Ortega, I. M., Briedé, J. J., de Kok, T. M., van Loveren, H., & Chirino, Y. I. (2017). Titanium dioxide food additive (E171) induces ROS formation and genotoxicity: contribution of micro and nano-sized fractions. *Mutagenesis*, 32(1), 139–149. <https://doi.org/10.1093/mutage/gew051>

Racovita, A. D. (2022). Titanium Dioxide: Structure, Impact, and Toxicity. In *International Journal of Environmental Research and Public Health* (Vol. 19, Issue 9). MDPI. <https://doi.org/10.3390/ijerph19095681>

Raizada, P., Sudhaik, A., Patial, S., Hasija, V., Parwaz Khan, A. A., Singh, P., Gautam, S., Kaur, M., & Nguyen, V. H. (2020). Engineering nanostructures of CuO-based photocatalysts for water treatment: Current progress and future challenges. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(11), 8424–8457. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.031>

Rajput, V., Minkina, T., Sushkova, S., Behal, A., Maksimov, A., Blicharska, E., Ghazaryan, K., Movsesyan, H., & Barsova, N. (2020). ZnO and CuO nanoparticles: a threat to soil organisms, plants, and human health. *Environmental Geochemistry and Health*, 42(1), 147–158. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00317-3>

Ravishankar, T. N., Vaz, M. D. O., & Teixeira, S. R. (2020). The effects of surfactant in the sol-gel synthesis of CuO/TiO₂ nanocomposites on its photocatalytic activities under UV-visible and visible light illuminations. *New Journal of Chemistry*, 44(5), 1888–1904. <https://doi.org/10.1039/c9nj05246a>

Reddy, J. P., Varada Rajulu, A., Rhim, J. W., & Seo, J. (2018). Mechanical, thermal, and water vapor barrier properties of regenerated cellulose/nano-SiO₂ composite films. *Cellulose*, 25(12), 7153–7165. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2059-x>

Rizzotto, F., Vasiljevic, Z. Z., Stanojevic, G., Dojcinovic, M. P., Jankovic-Castvan, I., Vujanecic, J. D., Tadic, N. B., Brankovic, G. O., Magniez, A., Vidic, J., & Nikolic, M. V. (2022). Antioxidant and cell-friendly Fe₂TiO₅ nanoparticles for food packaging application. *Food Chemistry*, 390, 133198. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133198>

Rodríguez-González, V., Obregón, S., Patrón-Soberano, O. A., Terashima, C., & Fujishima, A. (2020). An approach to the photocatalytic mechanism in the TiO₂-nanomaterials microorganism interface for the control of infectious processes. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vol. 270). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118853>

Saedi, S., Shokri, M., Kim, J. T., & Shin, G. H. (2021). Semi-transparent regenerated cellulose/ZnONP nanocomposite film as a potential antimicrobial food packaging material. *Journal of Food Engineering*, 307. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2021.110665>

Sahu, S. C., & Hayes, A. W. (2017). Toxicity of nanomaterials found in human environment. *Toxicology Research and Application*, 1, 239784731772635. <https://doi.org/10.1177/2397847317726352>

Salgado, P. R., di Giorgio, L., Musso, Y. S., & Mauri, A. N. (2021). Recent Developments in Smart Food Packaging Focused on Biobased and Biodegradable Polymers. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 5. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2021.630393>

- Samrot, A. v., Ram Singh, S. P., Deenadhayalan, R., Rajesh, V. V., Padmanaban, S., & Radhakrishnan, K. (2022). Nanoparticles, a Double-Edged Sword with Oxidant as Well as Antioxidant Properties—A Review. *Oxygen*, 2(4), 591–604. <https://doi.org/10.3390/oxygen2040039>
- Samsudin, E. M., Goh, S. N., Wu, T. Y., Ling, T. T., Hamid, S. B. A., & Juan, J. C. (2015). Evaluation on the photocatalytic degradation activity of reactive Blue 4 using pure anatase nano-TiO₂. *Sains Malaysiana*, 44(7), 1011–1019. <https://doi.org/10.17576/jsm-2015-4407-13>
- Santos, S. F. dos, Cardoso, R. de C. V., Borges, Í. M. P., Almeida, A. C. e, Andrade, E. S., Ferreira, I. O., & Ramos, L. do C. (2020). Post-harvest losses of fruits and vegetables in supply centers in Salvador, Brazil: Analysis of determinants, volumes and reduction strategies. *Waste Management*, 101, 161–170. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.007>
- Sanuja, S., Agalya, A., & Umapathy, M. J. (2015). Synthesis and characterization of zinc oxide-neem oil-chitosan bionanocomposite for food packaging application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 74, 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.11.036>
- Saravanakumar, K., Sathiyaseelan, A., Mariadoss, A. V. A., Xiaowen, H., & Wang, M. H. (2020). Physical and bioactivities of biopolymeric films incorporated with cellulose, sodium alginate and copper oxide nanoparticles for food packaging application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 153, 207–214. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.250>
- Saravanan, R., Gracia, F., & Stephen, A. (2017). *Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis* (pp. 19–40). https://doi.org/10.1007/978-3-319-62446-4_2
- Schaefer, D., & Cheung, W. M. (2018). Smart Packaging: Opportunities and Challenges. *Procedia CIRP*, 72, 1022–1027. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2018.03.240>
- Schaefer, D., & Cheung, W. M. (2018). Smart Packaging: Opportunities and Challenges. *Procedia CIRP*, 72, 1022–1027. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2018.03.240>
- Shankar, S., Wang, L. F., & Rhim, J. W. (2017). Preparation and properties of carbohydrate-based composite films incorporated with CuO nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 169, 264–271. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.025>
- Shima Jafarzadeh & Seid Mahdi Jafari (2020): Impact of metal nanoparticles on the mechanical, barrier, optical and thermal properties of biodegradable food packaging materials, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, DOI: 10.1080/10408398.2020.1783200
- Siripatrawan, U., & Kaewklin, P. (2018). Fabrication and characterization of chitosan-titanium dioxide nanocomposite film as ethylene scavenging and antimicrobial active food packaging. *Food Hydrocolloids*, 84, 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.04.049>
- Sivakumar, P., Gaurav Kumar, G. K., Sivakumar, P., & Renganathan, S. (2014). Synthesis and characterization of ZnS-Ag nanoballs and its application in photocatalytic dye

degradation under visible light. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 4(3).
<https://doi.org/10.1007/s40097-014-0107-0>

Štrbac, D., Aggelopoulos, C. A., Štrbac, G., Dimitropoulos, M., Novaković, M., Ivetić, T., & Yannopoulos, S. N. (2018). Photocatalytic degradation of Naproxen and methylene blue: Comparison between ZnO, TiO₂ and their mixture. *Process Safety and Environmental Protection*, 113, 174–183. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.10.007>

Sun, S., Zhang, X., Cui, J., Yang, Q., & Liang, S. (2019). Tuning Interfacial Cu-O Atomic Structures for Enhanced Catalytic Applications. In *Chemistry - An Asian Journal* (Vol. 14, Issue 17, pp. 2912–2924). John Wiley and Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/asia.201900756>

Teran, F. (2014). APLICAÇÃO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E HOMOGÊNEA PARA A REMOÇÃO DE COR EM EFLUENTES PROVENIENTES DE INDÚSTRIA DE PROCESAMENTO DE COURO. *Revista Monografias Ambientais*, 13(3).
<https://doi.org/10.5902/2236130813232>

Teymourpour, S., Abdorreza, M. N., & Nahidi, F. (2015). Functional, thermal, and antimicrobial properties of soluble soybean polysaccharide biocomposites reinforced by nano TiO₂. *Carbohydrate Polymers*, 134, 726–731. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.073>

Tirado-Kulieva, V. A., Sánchez-Chero, M., Palacios Jimenez, D. P., Sánchez-Chero, J., Ygnacio Santa Cruz, A. G., Minchán Velayarce, H. H., Pozo Suclupe, L. A., & Carbajal Garcia, L. O. (2022). A Critical Review on The Integration of Metal Nanoparticles in Biopolymers: An Alternative for Active and Sustainable Food Packaging. *Current Research in Nutrition and Food Science Journal*, 10(1), 01–18.
<https://doi.org/10.12944/CRNFSJ.10.1.01>

Tofail, S. A. M., Koumoulos, E. P., Bandyopadhyay, A., Bose, S., O'Donoghue, L., & Charitidis, C. (2018). Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities. *Materials Today*, 21(1), 22–37.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.07.001>

Vasile, C., & Baican, M. (2021). Progresses in Food Packaging, Food Quality, and Safety—Controlled-Release Antioxidant and/or Antimicrobial Packaging. *Molecules*, 26(5), 1263.
<https://doi.org/10.3390/molecules26051263>

Vejdan, A., Ojagh, S. M., Adeli, A., & Abdollahi, M. (2016). Effect of TiO₂ nanoparticles on the physico-mechanical and ultraviolet light barrier properties of fish gelatin/agar bilayer film. *LWT*, 71, 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.03.011>

Wang, L., Zhao, J., Liu, H., & Huang, J. (2018). Design, modification and application of semiconductor photocatalysts. In *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (Vol. 93, pp. 590–602). Taiwan Institute of Chemical Engineers.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.09.004>

Wang, Q., Wang, H., Zhang, T., Hu, Z., Xia, L., Li, L., Chen, J., & Jiang, S. (2021). Antibacterial Activity of Polyvinyl Alcohol/WO₃Films Assisted by Near-Infrared Light and

Its Application in Freshness Monitoring. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 69(3), 1068–1078. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c06961>

Wei, H., Seidi, F., Zhang, T., Jin, Y., & Xiao, H. (2021). Ethylene scavengers for the preservation of fruits and vegetables: A review. In *Food Chemistry* (Vol. 337). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127750>

Xing, Y., Yang, H., Guo, X., Bi, X., Liu, X., Xu, Q., Wang, Q., Li, W., Li, X., Shui, Y., Chen, C., & Zheng, Y. (2020). Effect of chitosan/Nano-TiO₂ composite coatings on the postharvest quality and physicochemical characteristics of mango fruits. *Scientia Horticulturae*, 263. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.109135>

Yadav, S., Mehrotra, G. K., & Dutta, P. K. (2021). Chitosan based ZnO nanoparticles loaded gallic-acid films for active food packaging. *Food Chemistry*, 334. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127605>

Yadav, H. M., Otari, S. v., Bohara, R. A., Mali, S. S., Pawar, S. H., & Delekar, S. D. (2014). Synthesis and visible light photocatalytic antibacterial activity of nickel-doped TiO₂ nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 294, 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.07.024>

Youssef, A. M., El-Sayed, S. M., El-Sayed, H. S., Salama, H. H., & Dufresne, A. (2016). Enhancement of Egyptian soft white cheese shelf life using a novel chitosan/carboxymethyl cellulose/zinc oxide bionanocomposite film. *Carbohydrate Polymers*, 151, 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.023>

Zare, Y. (2016). Study of nanoparticles aggregation/agglomeration in polymer particulate nanocomposites by mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 84, 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.01.020>

Zare, Y. (2016). The roles of nanoparticles accumulation and interphase properties in properties of polymer particulate nanocomposites by a multi-step methodology. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 91, 127–132. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.003>

Zare, Y., Rhee, K. Y., & Hui, D. (2017). Influences of nanoparticles aggregation/agglomeration on the interfacial/interphase and tensile properties of nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 122, 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.04.008>

Zhang, F., Wang, X., Liu, H., Liu, C., Wan, Y., Long, Y., & Cai, Z. (2019). Recent advances and applications of semiconductor photocatalytic technology. In *Applied Sciences (Switzerland)* (Vol. 9, Issue 12). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/app9122489>

Zhang, J., Tse, K., Wong, M., Zhang, Y., & Zhu, J. (2016). A brief review of co-doping. In *Frontiers of Physics* (Vol. 11, Issue 6). Higher Education Press. <https://doi.org/10.1007/s11467-016-0577-2>

Zhang, W., & Rhim, J. W. (2022). Titanium dioxide (TiO₂) for the manufacture of multifunctional active food packaging films. In *Food Packaging and Shelf Life* (Vol. 31). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100806>

Zhang, T., Wang, X., & Zhang, X. (2014). Recent progress in TiO₂-mediated solar photocatalysis for industrial wastewater treatment. In *International Journal of Photoenergy* (Vol. 2014). Hindawi Limited. <https://doi.org/10.1155/2014/607954>

Zhang, W., Roy, S., & Rhim, J. (2023). Copper-based nanoparticles for biopolymer-based functional films in food packaging applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 22(3), 1933–1952. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.13136>