



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIA E**  
**NANBIOTECNOLOGIA**

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITO INCORPORADO COM**  
***CARBON DOT* DERIVADO DE ÁCIDO CÍTRICO E ETILENODIAMINA**

**PEDRO EVERARDO FERREIRA MELO**

**BRASÍLIA**  
**2025**

PEDRO EVERARDO FERREIRA MELO

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITO INCORPORADO COM *CARBON*  
*DOT* DERIVADO DE ÁCIDO CÍTRICO E ETILENODIAMINA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia da Universidade de Brasília, como requisito final à obtenção do título de Doutor em Nanociência e Nanobiotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Juliano Alexandre Chaker.

Coorientador:

BRASÍLIA  
2025

## BANCA EXAMINADORA

Aprovado por:

---

Prof. Dr. Juliano Alexandre Chaker (Presidente)  
Faculdade de Ciências e Tecnologias em Saúde (FCTS) - Universidade de Brasília  
(UnB)  
Membro Interno

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo  
Embrapa Instrumentação  
Membro Externo

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Elígenes Sampaio do Nascimento  
Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - SENAI  
Membro Externo

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Marcella Lemos Brettas Carneiro  
Instituto de Ciências Biológicas (IB) – Universidade de Brasília (UnB)  
Membro Interno

Aprovada em: 05/09/2025.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me permitido conquistar a oportunidade de realizar o curso de Doutorado e por me dar condições e força para conduzir as atividades da melhor maneira possível.

À minha família, minha mãe Meire Ferreira Melo e minha tia-avó materna Lourdes Melo, minhas filhas Bella, Isis, Hebbah e Penelope, meu namorado, grande amor e companheiro da vida Douglas Gomes e minha sogra maravilhosa Gerisma Gomes.

Ao meu namorado, Douglas Gomes, pela presença constante e pelo apoio incondicional em todos os momentos, antes e durante este curso. Obrigado por me fortalecer justamente quando a vontade de desistir se fazia presente, por me dar motivos para continuar e acreditar em mim. Você é meu maior orgulho, e tenho certeza de que sem sua companhia não teria conseguido superar tantas barreiras e enfrentar os infortúnios que surgiram nessa trajetória árdua. Sou profundamente grato por todo o cuidado, pelo zelo com minha saúde mental e por ser meu porto seguro nos dias mais sombrios e desafiadores. Te amo imensamente e desejo, de coração, ser para você tão maravilhoso quanto você é para mim.

Ao Atilson por todo o auxílio e orientações ao longo da parte experimental que foi realizada na FCTS/UnB, especialmente na ajuda com a concepção de um novo trabalho após o insucesso do primeiro e pela ajuda no aperfeiçoamento do artigo e interpretação de resultados mais complexos, e conseqüentemente por ter compartilhado seus conhecimentos para melhoria e publicação do trabalho.

Ao Kelvi Miranda por todo o apoio na execução dos experimentos, pelas reuniões de apoio no desenvolvimento da Tese e do Artigo, por me ouvir antes da minha defesa. Você foi muito importante, obrigado demais e te admiro muito amigo. Você é merecedor de muito sucesso.

A Patrícia Marques pelo apoio na produção do artigo, pelas boas palavras de apoio e de valorização do meu trabalho. Obrigado por ter me impulsionado e por ter me ouvido, beijos.

Ao meu orientador Juliano, pela orientação e ajuda no percurso do trabalho.

Aos companheiros do Programa de Pós-Graduação Aline, Bruno e Thalita de estudos em disciplinas e atividades no curso. Sucesso no desenvolvimento e conclusão do projeto de vocês. Que possamos alcançar nossos objetivos, bem como sucesso em nossas carreiras.

Aos queridos amigos da Embrapa Agroindústria Tropical, do Laboratório de Tecnologia da Biomassa (LTB) — Adriano, Alex, Aline, Camila, Carmélia, Daniel, Máira, Matheus, Priscila e Thobias — pela amizade, pelos momentos de descontração e pelas conversas edificantes que contribuíram para amenizar a ansiedade e o nervosismo ao longo desta trajetória. Agradeço, ainda, pelo apoio direto na realização das análises e no registro dos dados, os quais foram fundamentais para a consolidação deste trabalho.

Aos professores do Complexo de Nanociência Anderson Gomes, Clauri Lunardi e Marcelo Henrique por ensinamentos, auxílios e opiniões na pesquisa, boas conversas e trocas de experiências pessoais, apoio e torcida para a finalização do trabalho.

As Professoras e Pesquisadoras Elígenes Sampaio do Nascimento, Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo e Marcella Lemos Brettas Carneiro por aceitarem compor a banda de defesa, propondo-se a colaborar para a melhoria do trabalho desenvolvido.

As demais pessoas que contribuíram direta ou indiretamente e que por falta de memória neste momento eu tenha esquecido, sintam-se agradecidas.

Ao excelentíssimo Presidente da República Federativa do Brasil, Luís Inácio Lula da Silva, por acreditar no árduo trabalho executado nas universidades e centros de pesquisa por alunos e pesquisadores, e através do aumento de bolsas, investir, reconhecer e valorizar uma área essencial a todos no mundo.

À CAPES pelo suporte financeiro com a concessão da bolsa de demanda social que foi de extrema importância para a minha sobrevivência.

À Universidade de Brasília – UnB pelo espaço para realização das disciplinas, laboratórios e reagentes para a pesquisa e servidores para auxílio em análises.

Ao Programa de Pós-Graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia e professores pelos conhecimentos compartilhados e oportunidade de realização do curso de doutorado.

A TODOS, o meu mais **sincero** agradecimento, beijos de luz. 🙏❤️🌈

Dedico este trabalho aqueles que foram e são importantes em minha vida. Violeta Damasceno, Luiz Melo e Maria Ferreira de Melo (*in memoriam*), Douglas Gomes e minha mãe, Meire Melo.

*Este trabalho é fruto de dedicação incansável minha, onde cada obstáculo enfrentado se transformou em degrau para a construção deste resultado.*

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	18
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	21
<b>2.1 Embalagens</b>	21
<i>2.1.1 Embalagens e materiais alternativos</i>	23
<i>2.1.2 Embalagens ativas</i>	24
<b>2.2 Quitosana (CS)</b>	26
<b>2.3 Álcool polivinílico (PVA)</b>	29
<b>2.4 Nanopartículas de Carbono com propriedades funcionais (<i>Carbon dots - Cdots</i>)</b>	31
<i>2.4.1 Propriedades ópticas dos Carbon dots (Cdots)</i>	34
<b>3 OBJETIVOS</b>	36
<b>3.1 Objetivo geral</b>	36
<b>3.2 Objetivos específicos</b>	36
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b>	37
<b>4.1 Síntese da nanopartícula de carbono e produção do filme</b>	37
<i>4.1.1 Obtenção da nanopartícula de carbono (Carbon dot - Cdot)</i>	37
<i>4.1.2 Processo de elaboração do filme</i>	38
<b>4.2 Caracterização da nanopartícula de carbono (<i>Carbon dot</i>)</b>	40
<i>4.2.1 Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	40
<i>4.2.2 Difração de raios-X (DRX)</i>	40
<i>4.2.3 Propriedades ópticas</i>	41
<i>4.2.4 Potencial zeta (<math>\zeta</math>)</i>	41
<i>4.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	41
<b>4.3 Caracterização dos filmes</b>	41
<i>4.3.1 Caracterização química, estrutural e morfológica</i>	41
<i>4.3.1.1 Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	42
<i>4.3.1.2 Difração de raios-X (DRX)</i>	42
<i>4.3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	42
<i>4.3.1.4 Microscopia de força atômica (AFM)</i>	42
<i>4.3.2 Propriedades térmicas</i>	42

4.3.2.1	Análise termogravimétrica (TGA)	42
4.3.2.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	43
4.3.3	<i>Propriedades de filme</i>	43
4.3.3.1	Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	43
4.3.3.2	Ângulo de contato com água (AC)	43
4.3.3.3	Ensaio mecânicos	44
4.3.3.4	Atividade antioxidante (AA)	44
4.3.3.5	Colorimetria e propriedades ópticas	45
4.3.3.6	Viabilidade celular <i>in vitro</i>	46
4.3.3.7	Cinética de liberação <i>in vitro</i>	46
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	47
<b>5.1</b>	<b>Caracterização da nanopartícula de carbono (<i>Carbon dot</i>)</b>	47
5.1.1	<i>Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	47
5.1.2	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	49
5.1.3	<i>Propriedades ópticas</i>	51
5.1.4	<i>Potencial zeta (<math>\zeta</math>)</i>	54
5.1.5	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	55
<b>5.2</b>	<b>Caracterização dos filmes</b>	57
5.2.1	<i>Caracterização química, estrutural e morfológica</i>	57
5.2.1.1	<i>Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	57
5.2.1.2	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	61
5.2.1.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	62
5.2.1.4	<i>Microscopia de força atômica (AFM)</i>	65
5.2.2	<i>Propriedades térmicas</i>	68
5.2.2.1	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	68
5.2.2.2	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	70
5.2.3	<i>Propriedades de filme</i>	71
5.2.3.1	<i>Permeabilidade ao vapor de água (PVA)</i>	71
5.2.3.2	<i>Ângulo de contato com água (AC)</i>	73
5.2.3.3	<i>Ensaio mecânicos</i>	74
5.2.3.4	<i>Atividade antioxidante (AA)</i>	76

	11
5.2.3.5 Colorimetria e propriedades ópticas	78
5.2.3.6 Viabilidade celular <i>in vitro</i>	86
5.2.3.7 Cinética de liberação <i>in vitro</i>	88
<b>6 CONCLUSÕES</b>	91
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	93
<b>APÊNDICE A – Publicação de Artigo científico</b>	125

**LISTA DE QUADROS E TABELAS**

Tabela 1	Bandas e atribuições do espectro de FTIR do <i>Carbon dot</i> sintetizado.	49
Tabela 2	Bandas e atribuições das bandas identificadas no espectro de FTIR dos filmes NP0, NP10, NP30 e NP50.	60
Tabela 3	Rugosidades superficiais médias ( $R_a$ ) e médias quadradas da superfície ( $R_q$ ) dos filmes.	68
Tabela 4	Temperaturas de eventos térmicos de degradação e resíduos das massas a 600 °C de filmes.	69
Tabela 5	Temperaturas de transição e calor de fusão de filmes.	71
Tabela 6	Medidas de permeabilidade ao vapor de água dos filmes.	72
Tabela 7	Medidas dos ângulos de contato da água com a superfície dos filmes.	73
Tabela 8	Propriedades mecânicas dos filmes.	75
Tabela 9	Porcentagens de atividade antioxidante dos <i>Carbon dots</i> e dos filmes.	77
Tabela 10	Parâmetros do sistema CIELab que avaliam a cor dos filmes elaborados com <i>Carbon dots</i> .	79
Tabela 11	Bloqueio e transmitância de luz ultravioleta (UV) nos espectros e comprimento de onda $UV_A$ , $UV_B$ e $UV_C$ e Opacidade a 500 nm.	85

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1	Tipos de materiais plásticos classificados quanto a sua origem e biodegradabilidade.	22
Figura 2	Tipos de mecanismos e materiais e produtos utilizados em embalagens ativas para alimentos.	25
Figura 3	Estrutura química da quitosana (CS).	27
Figura 4	Estrutura química do álcool polivinílico (PVA).	30
Figura 5	Esquema ilustrativo das classificações e estruturas correspondentes dos <i>Carbon dots</i> (Cdots).	32
Figura 6	Esquema de síntese do <i>Carbon dot</i> baseado em ácido cítrico e etilenodiamina, exibindo os precursores, método assistido por micro-ondas (pirólise), purificação e armazenamento.	38
Figura 7	Esquema de produção dos filmes nanocompósitos com e sem incorporação de <i>Carbon dots</i> , exibindo o processo de mistura das soluções de partida de CS e PVA, o processo de fundição da solução filmogênica e a tecnologia de obtenção do filme, <i>casting</i> .	40
Figura 8	Espectro de FTIR do <i>Carbon dot</i> (Cdot) sintetizado a partir de ácido cítrico e etilenodiamina, indicando os principais grupos funcionais presentes na superfície da nanopartícula.	48
Figura 9	Difratograma de raios X do <i>Carbon dot</i> sintetizado, com foco na presença da fase predominantemente amorfa e evidencia da região de ordenamento estrutural.	51
Figura 10	Espectros de absorção UV-vis e de emissão de fluorescência do <i>Carbon dot</i> em diferentes comprimentos de onda de excitação, demonstrando as propriedades ópticas e o efeito da variação da excitação no perfil emissivo.	52
Figura 11	Solução aquosa contendo <i>Carbon dot</i> na concentração de 0,4 mg/mL compara a água sob iluminação natural interna com luzes fluorescentes de tonalidade fria (A) e sob radiação ultravioleta de 365 nm (B), destacando a emissão fotoluminescente característica das nanopartículas e a síntese bem sucedida.	54

- Figura 12 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do *Carbon dot* em diferentes escalas 5 nm (A) e 50 nm (B), acompanhadas do histograma de distribuição de tamanho de partícula, confirmando a morfologia esférica e a dimensão nanométrica específica para nanopartículas de carbono. 56
- Figura 13 Espectros de FTIR dos filmes NP0 contendo apenas a matriz polimérica, NP10 com concentração de *Carbon dots* (Cdots) de 0,14 mg/mL, NP30 com concentração de Cdots de 0,42 mg/mL e NP50 com concentração de Cdots de 0,71 mg/mL, com destaque para as bandas associadas aos materiais da matriz quitosana (CS) e álcool polivinílico (PVA). 59
- Figura 14 Difractogramas de raios X dos filmes NP0 contendo apenas a matriz polimérica, NP10 com concentração de *Carbon dots* (Cdots) de 0,14 mg/mL, NP30 com concentração de Cdots de 0,42 mg/mL e NP50 com concentração de Cdots de 0,71 mg/mL, evidenciando alterações na cristalografia dos materiais em função da incorporação de diferentes concentrações das nanopartículas. 62
- Figura 15 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das regiões superficial (NP0 contendo apenas a matriz polimérica: A<sub>1</sub>, NP10 com concentração de *Carbon dots* (Cdots) de 0,14 mg/mL: B<sub>1</sub>, NP30 com concentração de Cdots de 0,42 mg/mL: C<sub>1</sub> e NP50 com concentração de Cdots de 0,71 mg/mL: D<sub>1</sub>) após fixação nos *stubs* e transversal (NP0: A<sub>2</sub> e A<sub>3</sub>, NP10: B<sub>2</sub> e B<sub>3</sub>, NP30: C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub> e NP50: D<sub>2</sub> e D<sub>3</sub>) após fratura em nitrogênio líquido e fixação nas laterais dos *stubs* de frações de filmes mostrando a morfologia da superfície e sua homogeneidade. 64
- Figura 16 Micrografias topográficas de microscopia de força atômica em duas dimensões (2D) (NP0: a, NP10: b, NP30: c e NP50: d) e em três dimensões (3D) (NP0: a<sub>1</sub>, NP10: b<sub>1</sub>, NP30: c<sub>1</sub> e NP50: d<sub>1</sub>) dos filmes NP0 contendo apenas a matriz polimérica, NP10 com concentração de *Carbon dots* (Cdots) de 0,14 mg/mL, NP30 com concentração de Cdots de 0,42 mg/mL e NP50 com concentração de Cdots de 0,71 67

mg/mL, revelando diferenças na rugosidade e organização superficial conforme aumento gradual de *Carbon dots*.

- Figura 17 Aparência macroscópica dos filmes NP0 contendo apenas a matriz polimérica, NP10 com concentração de *Carbon dots* (Cdots) de 0,14 mg/mL, NP30 com concentração de Cdots de 0,42 mg/mL e NP50 com concentração de Cdots de 0,71 mg/mL, após a secagem, evidenciando transparência, uniformidade e coloração associada à incorporação progressiva do nanomaterial. 81
- Figura 18 Espectros de transmitância UV para os filmes NP0 contendo apenas a matriz polimérica, NP10 com concentração de *Carbon dots* (Cdots) de 0,14 mg/mL, NP30 com concentração de Cdots de 0,42 mg/mL e NP50 com concentração de Cdots de 0,71 mg/mL, acompanhados de imagens macroscópicas dos filmes sob iluminação natural interna com luzes fluorescentes de tonalidade fria e sob radiação ultravioleta de 365 nm (A) demonstrando o comportamento eficiente no bloqueio de radiações UV<sub>A</sub>, UV<sub>B</sub> e UV<sub>C</sub> e espectros de emissão de fluorescência dos filmes em diferentes comprimentos de onda de excitação (B), demonstrando as propriedades ópticas e o efeito da variação da excitação no perfil emissivo. 83
- Figura 19 Efeito na viabilidade celular de fibroblastos (*in vitro*) após exposição aos filmes NP0 contendo apenas a matriz polimérica, NP10 com concentração de *Carbon dots* (Cdots) de 0,14 mg/mL, NP30 com concentração de Cdots de 0,42 mg/mL e NP50 com concentração de Cdots de 0,71 mg/mL (A) e a soluções seriadas com *Carbon dot* isoladamente (B), demonstrando ausência de toxicidade significativa. 87
- Figura 20 Cinética de liberação dos *Carbon dots* (Cdots) em meio aquoso a partir do filme NP30 com concentração de Cdots de 0,42 mg/mL, evidenciando o perfil de liberação em função da concentração do nanomaterial incorporado. 89

## RESUMO

A demanda por alternativas sustentáveis a materiais convencionais de embalagens impulsiona a busca por materiais inusuais. Polímeros como quitosana (CS) e álcool polivinílico (PVA) destacam-se pela biocompatibilidade e capacidade de formação de filmes, embora apresentem limitações. A incorporação de nanomateriais, como *Carbon dots* (Cdots), tem surgido como método para adir propriedades ópticas, antioxidantes e de barreira. Este trabalho aborda o desenvolvimento de nanocompósitos à base de CS e PVA incorporados com Cdots sintetizados a partir de ácido cítrico e etilenodiamina, visando aplicações como filmes para embalagens de alimentos. A síntese assistida por micro-ondas utilizada para obtenção das nanopartículas foi bem sucedida quando observadas as características do material, bem como a elaboração dos filmes. O Cdot exibiu morfologia esférica majoritária, tamanho médio de 2,5 nm, estabilidade coloidal e grupos funcionais superficiais hidroxilas, amina e carbonila, características que conferiram alta hidrofiliabilidade, luminescência estável e comportamento óptico associado ao confinamento quântico. A incorporação dos Cdots às matrizes poliméricas resultou em filmes homogêneos, com compatibilidade química entre os constituintes, predomínio de caráter amorfo e incremento na estabilidade térmica em função da concentração de nanopartículas incorporadas. As análises ópticas demonstraram que os nanocompósitos que contêm Cdots exibem propriedades fotoluminescentes e elevada capacidade de bloqueio de radiação ultravioleta diretamente relacionada a concentração de nanopartículas na matriz, abrangendo as regiões de radiação UV<sub>A</sub>, UV<sub>B</sub> e especialmente UV<sub>C</sub>, o que inferiu funcionalidade ao filme que atua como barreira de luz sendo classificado como embalagem ativa. Ensaio de atividade antioxidante revelaram efeito proporcional ao teor de Cdots incorporado, enquanto os testes de viabilidade celular *in vitro* confirmaram a ausência de citotoxicidade significativa, tanto para os Cdots isolados em solução, quanto para os filmes. Os estudos de cinética de liberação indicaram desprendimento estável e em baixas concentrações, dentro dos limites de segurança estabelecidos internacionalmente para materiais em contato com alimentos. Dessa forma, os resultados obtidos confirmam que os nanocompósitos desenvolvidos apresentam propriedades estruturais, ópticas, antioxidantes e de segurança biológica que os qualificam como potenciais materiais ativos e sustentáveis para embalagens alimentícias.

Palavras-chave: Nanocompósito; Embalagem de alimentos; *Carbon dots* (Cdots); Barreira de Luz Ultravioleta (UV); Fotoproteção.

## ABSTRACT

The demand for sustainable alternatives to conventional packaging materials is driving the search for innovative materials. Polymers such as chitosan (CS) and polyvinyl alcohol (PVA) stand out for their biocompatibility and film-forming capabilities, although they have limitations. The incorporation of nanomaterials, such as carbon dots (Cdots), has emerged as a method for adding optical, antioxidant, and barrier properties. This work addresses the development of nanocomposites based on CS and PVA incorporated with Cdots synthesized from citric acid and ethylenediamine, targeting applications such as food packaging films. The microwave-assisted synthesis used to obtain nanoparticles was successful when considering the material characteristics and film production. The Cdots exhibited a predominantly spherical morphology, an average size of 2.5 nm, colloidal stability, and surface functional groups of hydroxyl, amine, and carbonyl, characteristics that conferred high hydrophilicity, stable luminescence, and optical behavior associated with quantum confinement. The incorporation of Cdots into polymer matrices resulted in homogeneous films with chemical compatibility between the constituents, a predominance of amorphous character, and increased thermal stability depending on the concentration of incorporated nanoparticles. Optical analyses demonstrated that the nanocomposites containing Cdots exhibit photoluminescent properties and high ultraviolet radiation blocking capacity, directly related to the nanoparticle concentration in the matrix, covering the UV<sub>A</sub>, UV<sub>B</sub>, and especially UV<sub>C</sub> radiation regions. This inferred that the film functions as a light barrier, classifying it as active packaging. Antioxidant activity assays revealed an effect proportional to the incorporated Cdot content, while in vitro cell viability tests confirmed the absence of significant cytotoxicity for both the isolated Cdots in solution and the films. Release kinetic studies indicated stable release at low concentrations, within the internationally established safety limits for materials in contact with food. Thus, the results obtained confirm that the developed nanocomposites exhibit structural, optical, antioxidant, and biological safety properties that qualify them as potential active and sustainable materials for food packaging.

Keywords: Nanocomposite; Food packaging; Carbon dots (Cdots); Ultraviolet (UV) Light Barrier; Photoprotection.

## 1 INTRODUÇÃO

Embalagens de alimentos desempenham um papel crucial na preservação, proteção e apresentação de produtos alimentícios, contribuindo para a segurança alimentar e a conveniência do consumidor. Os plásticos convencionais oriundos de petroquímicos aplicados em embalagens convencionais por sua vez, executam papel proeminente no cenário global deste tipo de produto. Estes materiais são amplamente utilizados devido à sua versatilidade, leveza, durabilidade e capacidade de moldagem em diferentes formatos. No entanto, desafios ambientais relacionados à reciclagem e ao descarte adequado destes têm gerado uma crescente demanda sobre a necessidade de alternativas mais sustentáveis, o que impulsiona pesquisas e inovações na indústria de embalagens. Nos últimos anos, pesquisadores têm direcionado seu interesse para filmes funcionais a base de polímeros sustentáveis e com alegações de biodegradabilidade e maior segurança ambiental (WU et al., 2024; RAGAB et al., 2024; LI et al., 2024).

Estes materiais demonstraram potencialidades que despertaram o interesse da comunidade científica e conseqüentemente tem ocorrido o direcionamento de pesquisas ao desenvolvimento de filmes funcionais produzidos a partir dos biopolímeros. Esses materiais surgem como alternativas promissoras aos polímeros derivados do petróleo, cujo uso generalizado em embalagens implica sérios impactos ambientais, sobretudo pela ausência de biodegradabilidade (GALÍĆ, 2021). Diferentemente dos polímeros de origem petroquímica, os biopolímeros oferecem atributos adicionais, como elevada biocompatibilidade, capacidade de transporte e liberação de compostos ativos e, em alguns casos, propriedades antioxidantes e antimicrobianas (BHARGAVA, SHARANAGAT, MOR & KUMAR, 2020; EZATI et al., 2023). Porém, apresentam deficiências em propriedades de resistência mecânica e barreira a gases e umidade em particular quando utilizados em matriz produzida apenas com um biopolímero, esses materiais apresentam acentuadas vulnerabilidades (SUMIT, 2012). Para melhorar tais limitações, o uso de blendas poliméricas tem se mostrado uma estratégia eficiente, simples e acessível, permitindo a combinação de propriedades de materiais distintos que podem ter suas propriedades compartilhadas em um único material (WANG et al., 2014).

A quitosana (CS) é um dos biopolímeros mais explorados nesse contexto por ser um material abundante na natureza e apresentar diversas fontes de obtenção. Este biopolímero é obtido pela desacetilação parcial da quitina, polissacarídeo natural amplamente disponível, a CS é um polímero linear que apresenta grupos amino e

hidroxila em sua estrutura, conferindo-lhe alta reatividade química. Além de ser abundante, exibe características valiosas como biodegradabilidade, biocompatibilidade, baixa toxicidade e atividade antimicrobiana, o que a torna um material de interesse em diversas aplicações (KALANTARI et al., 2020; SHARMA et al., 2020). Entretanto, apresenta desvantagens como fragilidade, baixa resistência mecânica e alta permeabilidade ao vapor de água, fatores que restringem seu uso isolado em matriz de filmes de alimentos (WANG et al., 2023). Nesse sentido, a combinação da CS com outros polímeros tem sido proposta para a produção de materiais com desempenho otimizado.

Entre os polímeros de maior destaque para associação com a quitosana encontra-se o álcool polivinílico (PVA). Este polímero biodegradável e biocompatível, obtido a partir da hidrólise do poli (acetato de vinila), apresenta boa solubilidade em água, capacidade de formação de ligações de hidrogênio, resistência química e viabilidade econômica (IMRE, RENNER & PUKÁNSZKY, 2014; WAHBA, 2020; WANG et al., 2023; WEN et al., 2023). Apesar de ser considerado um bioplástico semicristalino de interesse, o PVA também possui limitações, como baixa barreira ao vapor de água e ausência de propriedades bioativas (OUN, SHIN & RHIM, 2022; ABDULLAH & DONG, 2019; KHAN et al., 2023). Assim, a formulação de blendas entre CS e PVA surge como alternativa eficaz para a criação de materiais com propriedades complementares, explorando o potencial de cada polímero de forma integrada (YASSIN, 2020).

Mais recentemente, a incorporação de nanomateriais em matrizes poliméricas tem ampliado as possibilidades de aplicação em embalagens ativas. Estruturas como pontos de carbono (Cdots) e estruturas metal-orgânicas (MOFs) demonstraram resultados promissores, conferindo novas funcionalidades e melhorando o desempenho dos filmes (KHAN et al., 2023; RIAHI et al., 2023a; RIAHI et al., 2023b). Para revestimentos e filmes destinados ao contato com alimentos, espera-se que os materiais sejam sustentáveis, biodegradáveis e biocompatíveis, além de apresentarem propriedades desejáveis, como barreira ao oxigênio e à umidade, proteção contra radiação ultravioleta e, quando possível, atividades antioxidante e antimicrobiana (MARELLI et al., 2016; RYDZ et al., 2018).

Os pontos de carbono, descobertos em meados de 2004, têm despertado crescente interesse por se tratar de nanomateriais fluorescentes com grande potencial de aplicação (KANG & LEE, 2019; XU et al., 2004). Estudos demonstram que sua incorporação em filmes poliméricos pode reforçar propriedades mecânicas, ópticas e funcionais

(SAPALIDIS et al., 2018; ZHAO et al., 2020a). Estruturalmente, os Cdots são nanoesferas de 1 a 10 nm, compostas por um núcleo de carbono nanocristalino (hibridização  $sp^2$ ) recoberto por uma camada amorfa ( $sp^3$ ) (ORNELAS-HERNÁNDEZ, GARDUNO-ROBLES & ZEPEDA-MORENO, 2022; XIE et al., 2022). Destacam-se por sua alta solubilidade, baixa toxicidade, biocompatibilidade, estabilidade térmica e fotoluminescente, além da abundância de grupos funcionais reativos em sua superfície, como amino ( $-NH_2$ ), hidroxila ( $-OH$ ), carboxila ( $-COOH$ ) e carbonila ( $-C=O$ ) (ÇALHAN et al., 2018; FENG et al., 2020; LIU, LI & YANG, 2020). Embora métodos de síntese complexos e pouco sustentáveis ainda sejam relatados, rotas como a síntese térmica, hidrotérmica e assistida por micro-ondas têm se mostrado alternativas práticas, econômicas e ambientalmente mais adequadas (SIMSEK et al., 2019; GUO et al., 2016).

Devido ao custo relativamente baixo de produção e ao leque de propriedades promissoras, os Cdots têm se consolidado como uma plataforma nanométrica multifuncional capaz de agregar características ópticas, químicas e biológicas a matrizes poliméricas biocompatíveis. Apesar desse potencial, ainda há um número limitado de estudos sobre sua aplicação em embalagens para alimentos, o que evidencia um campo emergente de investigação científica (ALAS et al., 2022).

Por apresentarem vantagens econômicas quanto ao processo de síntese e promissoras propriedades ópticas, químicas e biológicas, os Cdots atraíram interesse científico por ser um material nanométrico multifuncional com possibilidade de agregar propriedades em matrizes poliméricas biocompatíveis. Há uma baixa variedade de artigos sobre a atuação destes nanomateriais incorporados aos polímeros na área de embalagens para alimentos (ALAS et al., 2022). Desta forma, considerando as propriedades dos Cdots e as poucas informações sobre sua aplicabilidade em filmes de alimentos, o trabalho objetivou a síntese de nanopartículas de carbono (Cdot) derivado de Etilenodiamina e Ácido cítrico integrado a uma combinação polimérica de álcool polivinílico (PVA) e quitosana (CS). Foram investigadas propriedades mecânicas, térmicas, ópticas, estruturais e morfológicas, além da caracterização do Cdot sintetizado.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Embalagens

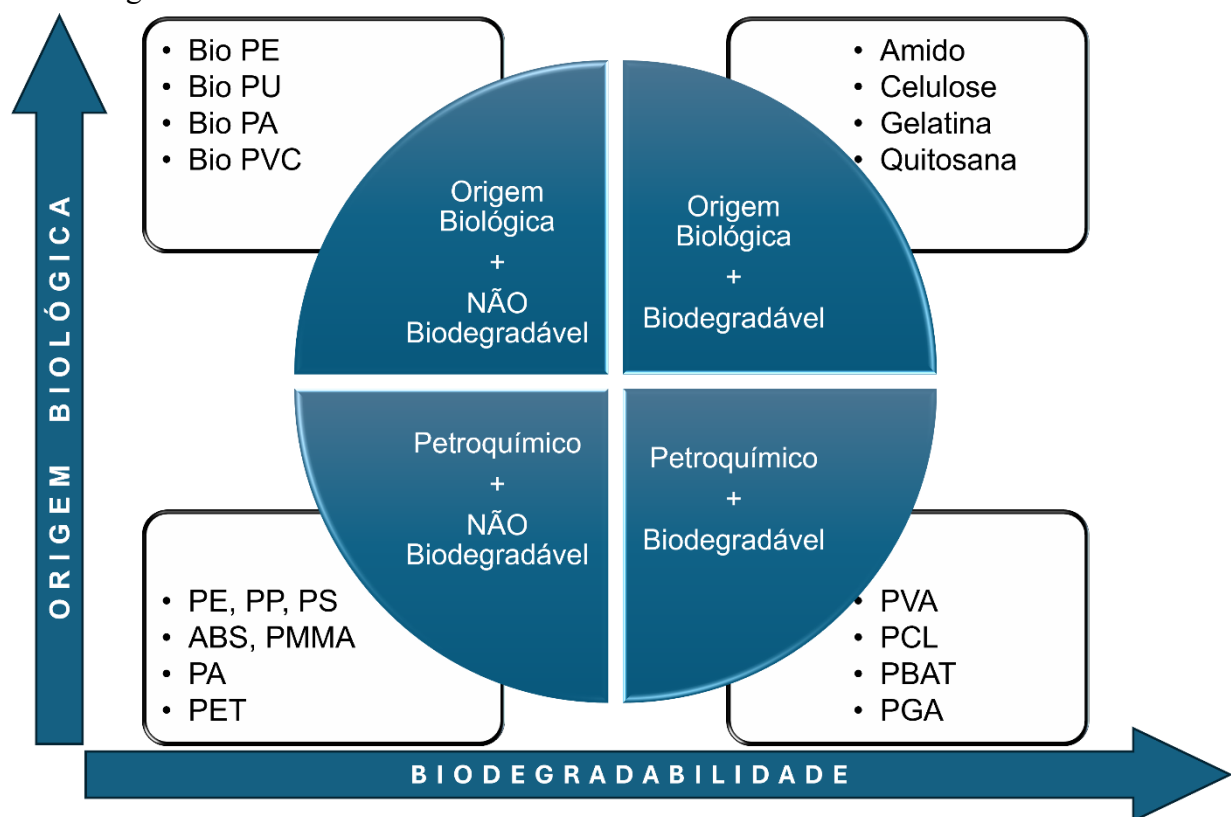
Embalagens para alimentos possuem importantes e essenciais funções na preservação de alimentos, pois criam uma camada de proteção em volta do produto. A embalagem não atua apenas para preservar e garantir qualidade e segurança, mas também para expansão da vida útil dos alimentos com ação contra danos químicos, biológicos, ambientais ou físicos no transporte e armazenamento (HAGHIGHI et al., 2020; ZHU, WANG & ZHANG, 2022; SILVEIRA et al., 2020). A aplicabilidade de materiais convencionais, baseados em matérias primas fósseis, ainda é amplamente usual, onde os tipos mais comuns são o polietileno, polipropileno, poliestireno, poli (cloro de vinila) e o poli (tereftalato de etileno) (TOKIWA et al., 2009).

Os plásticos convencionais utilizados para embalagens causam distúrbios ambientais em diversos ecossistemas, acumulando-se no meio ambiente devido a necessidade de extensos períodos para sua degradação. O uso crescente e descontrolado destes materiais acarreta a situação grave de poluição para a terra, cursos de água, oceanos e os seres vivos em geral (KEHINDE et al., 2020). Supõe-se que aproximadamente 40% do petróleo produzido no mundo seja aplicado para a produção de plásticos, destes em média 50% são para materiais de embalagens (PENG et al., 2021). É preciso observar também os diversos problemas ambientais, entre eles os microplásticos e nanoplásticos oriundos desses materiais não biodegradáveis, que geram sérios problemas ecológicos como a sua acumulação em organismos vivos. Em vista de todo o potencial risco ambiental que estes materiais oferecem se faz necessário o desenvolvimento de biomateriais que sejam biodegradáveis e com baixa toxicidade para uso na área de embalagens de alimentos (GHASEMLOU et al., 2020).

Diante dos desafios ambientais, a comunidade científica tem intensificado os esforços na busca por alternativas sustentáveis e biodegradáveis aos materiais convencionais. Nesse contexto, destacam-se os biopolímeros, como a gelatina, o amido e a quitosana, que oferecem potencial para substituir polímeros de origem petroquímica (KHATUN, RIZWANA & MAJI, 2023; RATHOD et al., 2023; PARK et al., 2023). Os avanços atuais na área de ciência dos materiais proporcionaram mudanças significativas e diversas para o campo de materiais de embalagem de alimentos (SILVESTRE, DURACCIO & CIMMINO, 2011). Biopolímeros são constituídos de uma rede em cadeia de macromoléculas adquiridas de fontes naturais através da polimerização enzimática ou

química, com unidades menores denominadas monômeros (FEIG, TRAN & BAO, 2018). Estes compostos são motivos do desenvolvimento de diversas pesquisas por apresentarem vantagens de interesse para a substituição de plásticos convencionais. Indústrias de diversos setores e medicina, com foco especial na alimentícia, observam estes materiais como alternativa ao plástico convencional (JAYAKUMAR et al., 2022). Na Figura 1 estão expostos os tipos de materiais plásticos de embalagem quanto a sua origem (biológica ou petroquímica) e com relação a sua biodegradabilidade.

Figura 1 - Tipos de materiais plásticos classificados quanto a sua origem e biodegradabilidade.



**Fonte:** Adaptado de Moldblade, 2025.

A ausência de biodegradabilidade e de potencial para reciclagem, somada às crescentes preocupações ambientais e à demanda mundial por processos sustentáveis, impulsionou o avanço de pesquisas e o desenvolvimento de plásticos produzidos a partir de biopolímeros (JAYAKUMAR et al., 2022). Os biopolímeros podem ser divididos em quatro categorias, de acordo com sua origem: aqueles extraídos diretamente da biomassa;

os produzidos por síntese a partir de fontes microbianas; os sintetizados a partir de biomassa; e os obtidos por processos de síntese utilizando derivados do petróleo (SHANKAR & RHIM, 2018; SHANKAR, WANG & RHIM, 2018). Entre os exemplares mais estudados estão a quitosana, amido e celulose por exibirem uma origem ecologicamente correta, biocompatibilidade, não toxicidade, custo reduzido e biodegradabilidade (ROSSETO et al., 2019; WANKHADE, 2020). Porém, estes materiais demonstram propriedades desfavoráveis em aplicações para alguns tipos de produtos como estabilidade térmica reduzida, propriedades mecânicas insuficientes e susceptibilidade a gases e vapor (JAYAKUMAR et al., 2022).

### *2.1.1 Embalagens e materiais alternativos*

Regulamentações governamentais juntamente com as tendências dos consumidores influenciaram a indústria de embalagens para alimentos nos últimos anos a destinarem esforços na busca por materiais de embalagens biodegradáveis e ambientalmente sustentáveis (GRZEBIENIARZ et al., 2023). Estes materiais naturais podem ser obtidos preponderantemente das fontes renováveis como pecuária, agricultura ou piscicultura, sem gerar problemas ambientais e destinando a pesquisas materiais ricos em compostos com potencial aplicação. Sua possibilidade de emprego na indústria é ampla devido a sua natureza renovável, biodegradável, ambientalmente correta e não tóxica. (GARRIDO-ROMERO et al., 2022; HAZARIKA et al., 2014). Em virtude da fragilidade de algumas propriedades dos biopolímeros, em diversas pesquisas eles são combinados com outros materiais, seja de interesse ou que sofreram algum tipo de modificação previamente a aplicação. Essa mistura de materiais pode melhorar propriedades mecânicas e funcionais, com foco em aplicações específicas. A mistura de polímeros é uma inovação que surge como uma abordagem elementar para obtenção de novos materiais que apresentem uma diversidade de propriedades desejáveis para o filme. Sendo possível aproveitar e combinar características oferecidas por cada componente, perfazendo um método alternativo e financeiramente viável para criação de materiais novos (JAYAKUMAR et al., 2022; KHALID & ARIF, 2022; YASSIN, 2020).

Esses compósitos poliméricos podem conter em sua composição nanomateriais associados a compostos orgânicos ou inorgânicos, com grande aplicabilidade para a área de embalagens de alimentos. Os materiais nano aplicados em embalagens podem apresentar a função de reforço (RAGAB et al., 2024), bloqueio de raios ultravioleta

(ZHAO et al., 2022a), antimicrobiana e de (KUMAR, MUKHERJEE, & DUTTA, 2020), sensoriamento e detecção (YOUSEFI et al., 2019; SILVA-PEREIRA et al., 2015), antioxidante (JANANI et al., 2020; SILVA et al., 2018), conservantes de alimentos e absorvedores de gases (FERNÁNDEZ et al., 2010; PIRSA, 2021). Os nanomateriais são geralmente aplicados para propiciar melhorias em propriedades essenciais das embalagens como, as térmicas, de barreira a gases e/ou radiações e mecânicas sem que haja interferência negativa sobre a toxicidade ou biodegradabilidade do material (AL-TAYYAR, YOUSSEF & AL-HINDI, 2020; YOUSSEF & EL-SAYED, 2018).

Inevitavelmente, novas pesquisas que desenvolvem filmes funcionais surgem, buscando cada vez mais propriedades físicas aprimoradas, com incorporação de nanomateriais ou materiais funcionais com objetivo de aumentar a utilidade de filmes a base de biopolímeros (DALBANJAN et al., 2024; BASUMATARY et al., 2022). Observados os diversos recursos que nanomateriais e outros materiais podem possibilitar às embalagens quando combinados aos polímeros da matriz, estes revestimentos ou filmes podem então ser denominados como ativos ou melhorados (SHARMA et al., 2017). Essa denominação pode ser alegada, mas é dependente dos resultados obtidos pelos experimentos, pois se não há atividade evidente – seja ela biológica ou química – com o uso de agentes aplicados na matriz, que possam atuar de alguma forma, não será possível alcançar a denominação relacionada a atividade do filme.

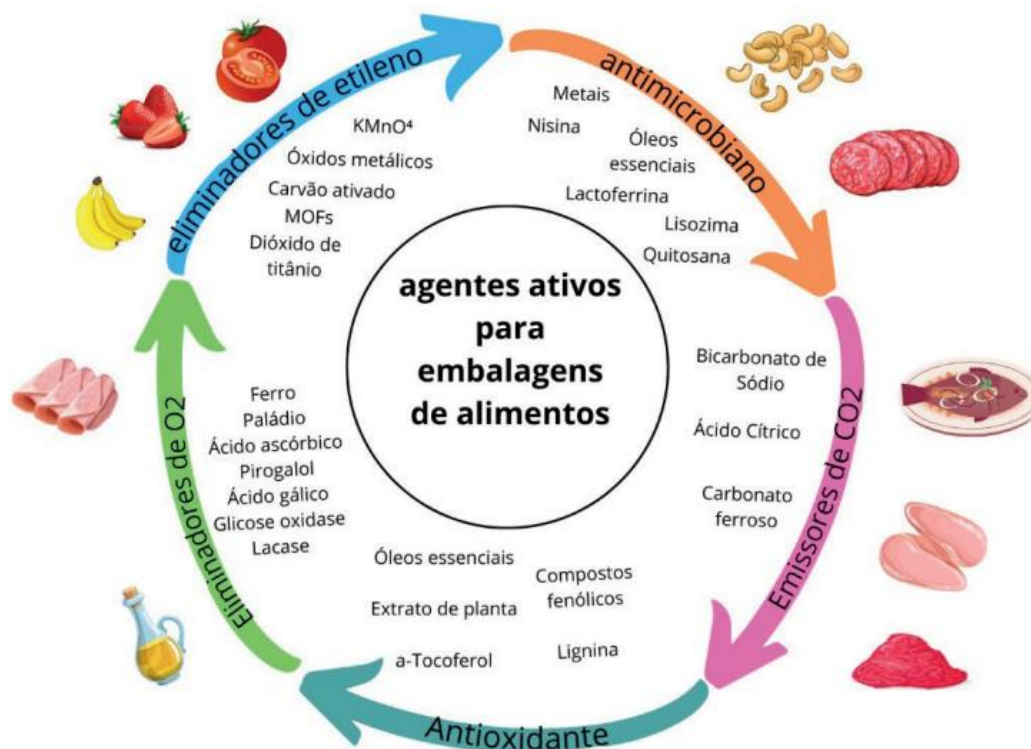
### *2.1.2 Embalagens ativas*

A inatividade das embalagens comuns foi, ao longo do tempo e do avanço de pesquisas na área, sendo substituída por novas funcionalidades que podem suprir a demanda de qualidade e segurança conferidos a embalagens ativas (PENG et al., 2024). As embalagens ativas, diferentemente das tradicionais de caráter passivo, são desenvolvidas para interagir intencionalmente com o produto, auxiliando na preservação de sua qualidade e no prolongamento de sua vida útil, especialmente em alimentos susceptíveis a deterioração. Essas embalagens podem atuar no controle de fatores que aceleram a deterioração, como oxidação, crescimento microbiano, absorção de umidade e a degradação causada pela radiação ultravioleta (UV), que podem provocar alterações físico-químicas e nutricionais nos produtos (SANTOS, SANTOS & PEREIRA, 2024). Considerando este tipo de embalagem, temos a aplicação de compostos que vão interagir intencionalmente com o produto que estiver contido com o objetivo de prolongar seu

tempo de prateleira (BARBOSA & KORZENOWSKI, 2023). Sua atuação está baseada comumente na absorção de compostos que possam deteriorar alimentos, na liberação de elementos que favoreçam a conservação do produto ou apenas a presença de agentes que vão evitar ou anular o crescimento microbiano no ambiente interno da embalagem (WAHAB et al., 2023). Na Figura 2 encontra-se esquematizada os diversos tipos de mecanismos de embalagens ativas e como atuam junto aos alimentos com os quais vão interagir na etapa de armazenamento.

Contudo os sistemas de embalagens ativas devem atender a alguns requisitos como biocompatibilidade, ser financeiramente viável, conveniente para uso, boa eficiência e apresentar estabilidade ao longo do transporte e armazenamento de alimentos e quando possível, ser ambientalmente sustentável. Tais requisitos são necessários para que o sistema alcance a devida qualidade e segurança a ser oferecida aos alimentos, independentemente do método de produção da embalagem (JUNG et al., 2020; HU et al., 2018; LIU et al., 2020; DUAN et al., 2021; HUANG et al., 2020; LI et al., 2021).

Figura 2 - Tipos de mecanismos e materiais e produtos utilizados em embalagens ativas para alimentos.



Fonte: Miranda e Sousa, 2024.

Os compostos inseridos no material de embalagem podem ser de origem natural ou sintética, devendo estes oferecerem propriedades adicionais, principalmente no que concerne a atividades antimicrobianas e antioxidantes (JAMRÓ & KOPEL, 2020). Independente da origem do componente que será inserido na matriz de filme para conter os produtos alimentícios, estes devem obrigatoriamente apresentarem segurança de uso e interação, além de ausência de toxicidade, especialmente se for um componente que possa, por algum motivo, migrar para os alimentos.

Este tipo de produto é financeiramente vantajoso por proporcionar que propriedades de volume dos revestimentos sejam mantidas, quase imutáveis, com a utilização de quantidades diminutas de compostos ativos que conferem eficácia (VASILE, 2018). A atividade executada pela embalagem será definida pela sua substância ativa (SA), que poderá exibir propriedades de liberação, bloqueio, absorção ou tamponamento (KUSWANDI & JUMINA, 2020; REHMAN et al., 2020). A incidência de luz solar, especialmente da radiação ultravioleta (UV), intensifica processos oxidativos nos alimentos, acelerando sua degradação (EZATI et al., 2023; TIKEKAR et al., 2011). Nesse contexto, a incorporação de absorvedores de UV em materiais de embalagem à base de quitosana torna-se fundamental para potencializar sua capacidade de proteção contra essa radiação. Contudo, a maioria dos antioxidantes e absorvedores de UV disponíveis comercialmente apresenta baixa solubilidade em água, o que dificulta tanto o enxerto químico quanto a mistura física com a matriz de quitosana (CHEN et al., 2023).

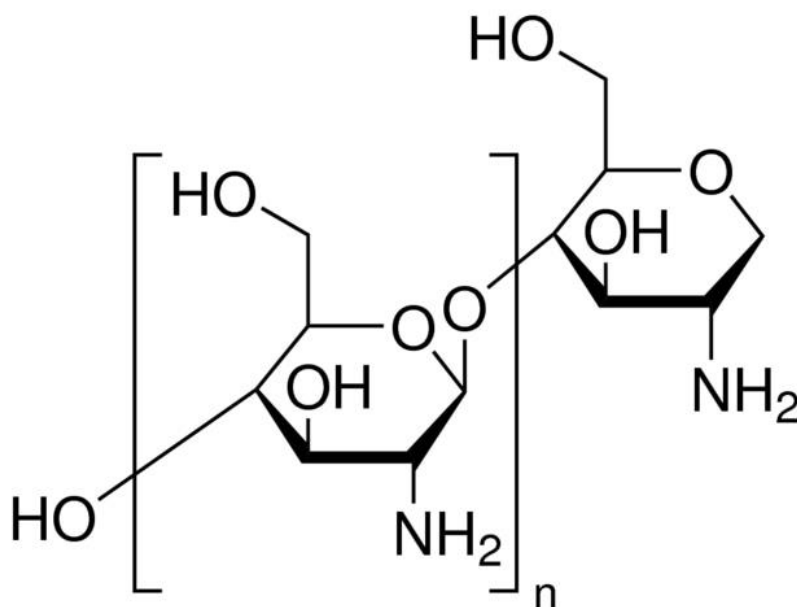
## 2.2 Quitosana (CS)

Considerada o segundo biopolímero mais abundante e o de origem animal mais encontrado na natureza, a quitosana é derivada da quitina, ambos copolímeros de D-glicosamina e N-acetil-D-glicosamina, respectivamente (HAGHIGHI et al., 2020). A quitosana é obtida por desacetilação (em graus diversificados) e considerada um polissacarídeo linear de *(1-4)-linked 2-amino-deoxy-β-D-glucan*. É diversa a disponibilidade de fontes de obtenção deste biopolímero, podendo ser principalmente obtidos de crustáceos marinhos (por exemplo, caranguejo, lagosta e camarão), artrópodes terrestres (como, besouros e braquiópodes), moluscos (como a lula) e inclusive de microrganismos (por exemplo, células de fungos) (VERLEE, MINCKE, & STEVENS, 2017; SALARI et al., 2018; PRIYADARSHI & RHIM, 2020; ZARGAR, ASGHARI, &

DASHTI, 2015; LAGO et al., 2014). A quitosana é direcionada para produção de embalagens devido sua ausência de toxicidade, biodegradabilidade, potencial antimicrobiano e antioxidante, biocompatibilidade para combinação com demais polímeros e boa capacidade de formação de filme e revestimento (YU et al., 2018; FORTUNATI et al., 2017; YU et al., 2022).

A quitosana possui três grupamentos funcionais em sua estrutura, o grupo amino/acetamido, grupos hidroxila primários e secundários nas posições C-2, C-3 e C-6 respectivamente (BERTH, DAUTZENBERG & PETER, 1998). A CS tem uma característica única de ser solúvel em solventes ácidos, com impossibilidade de solubilização em condições alcalinas. Porém, a versão do biopolímero de médio peso molecular pode ser solubilizada em pHs próximos a 7, podendo influenciar nas propriedades biológicas em razão de interações enzimáticas (TØMMERAAS et al., 2001). Estudos corroboram a compatibilidade diversificada de combinação, tanto com outros polímeros quanto com nanomateriais orgânicos e inorgânicos, e ainda sua atividade biológica na preservação de alimentos (ZHANG et al. 2017(a); HU, WANG & WANG, 2016). Este biopolímero possui grupos amina fortemente reativos na sua estrutura, e este fato proporciona a capacidade deste material de ser funcionalizado com compostos ativos (HASSANI et al., 2015; LIU et al., 2015).

Figura 3 - Estrutura química da quitosana (CS).



Fonte: Sigma aldrich.

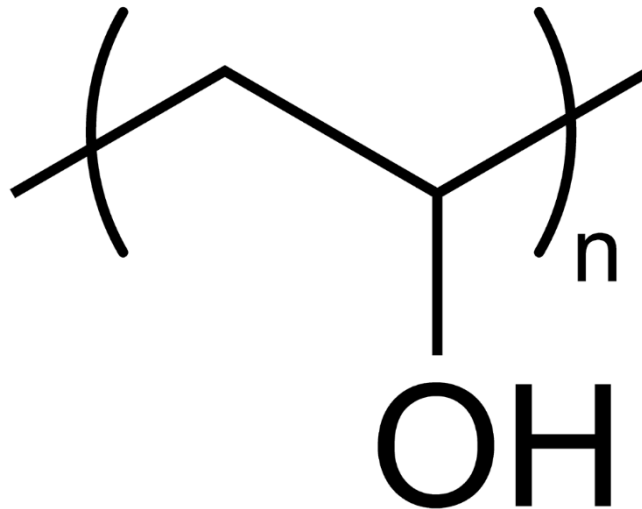
Revestimentos contendo como base a quitosana possuem a possibilidade de serem comestíveis, considerando também os demais componentes das formulações da embalagem. Além do mais, o biopolímero é classificado e reconhecido pela *Food and Drug Administration* (FDA) como segura (*Generally Recognized as Safe* - GRAS) e tem seu custo relativamente baixo, em virtude da grande disponibilidade de fontes (FORTUNATI et al., 2017; TEZOTTO-ULIANA et al., 2014; NIEKRASZEWICZ & NIEKRASZEWICZ, 2009). Entretanto, apesar de todas as suas possibilidades e vantagens tecnológicas, materiais a base de quitosana apresentam reduzida resistência mecânica por serem quebradiços e frágeis, em virtude de seu esqueleto polimérico rígido, ser composto por grandes quantidades de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares (GARTNER et al., 2011). Considerando as informações sobre o biomaterial, a quitosana pode ser considerada alternativa viável e produtiva, para aplicação em sistemas de embalagens para alimentos, destacando a aplicação para frutas. Para contornar as deficiências que a CS apresenta a literatura relata que é necessária a modificação por outros componentes. Nesse sentido, a mistura de polímeros surge como um método simples, porém eficiente para obtenção de materiais projetados com a convergência de propriedades de dois materiais (WAHBA, 2020; OLLIER, PEREZ & ALVAREZ, 2013; WANG et al., 2014).

Os avanços tecnológicos na área de biopolímeros possibilitaram a criação de versões poliméricas sintéticas, mas ecologicamente viáveis, como a policaprolactona (PCL), o ácido poliglicólico (PGA), o succinato de polibutileno (PBS) e o álcool polivinílico (PVA). Esses biopolímeros sintéticos apresentam vantagens significativas em relação aos de origem natural, destacando-se por suas melhores propriedades mecânicas e de barreira (SHANKAR & RHIM, 2018). Em pesquisas anteriores com o PVA, os resultados se mostraram muito promissores quando na perspectiva de melhora da propriedade mecânica de filmes de quitosana (IQBAL et al., 2020; WANG et al., 2015). É relatado que a melhora de propriedades mecânicas do filme proveniente da mistura ocorra baseada na formação de ligações de hidrogênio (KUMAR, 2000). Este bioplástico possui propriedade plastificante, implicando na elevação da elasticidade e melhora de propriedades de barreira de filmes baseado na combinação dos dois polímeros (WANG, QIAN e DING, 2018).

### 2.3 Álcool polivinílico (PVA)

O álcool polivinílico (PVA) é relatado como preferido para mistura com a quitosana (CS) por apresentar propriedades atrativas e forte caráter para formação de ligações de hidrogênio (OLLIER, PEREZ & ALVAREZ, 2013; WAHBA, 2020). O PVA é um polímero sintético amplamente investigado em virtude de seu potencial para diversas aplicações como biomédicas, produção de filmes e embalagens voltadas ao setor alimentício. Trata-se de um material biodegradável e de interesse de pesquisadores em razão do conjunto de propriedades, como biocompatibilidade com diversos materiais, ausência de toxicidade, elevada afinidade por água (hidrofilicidade), boa transparência, resistência mecânica, além de alta capacidade de formação de filmes e de barreira contra o oxigênio (XU et al., 2019; YANG et al., 2016). Porém somente a combinação entre polímeros não é suficientemente satisfatória para tentar contornar problemas estruturais de compósitos que combinam bioplásticos com biopolímeros. O PVA tem suas limitações quando possui elevada transmitância a luz e suscetibilidade do filme de PVA a água, restringindo sua aplicabilidade (CHEN et al., 2018). Diante disso nanomateriais carbonáceos tem surgido como alternativa para o reforço, especialmente mecânico, para esses materiais. É sabido que a introdução de nanomateriais em filmes com PVA é uma escolha interessante para elaboração de uma embalagem. Em virtude do bioplástico conter grupos de ligação de hidrogênio, o que o torna adequado para interagir com esse material nano, resultando na formação de ligações de hidrogênio que podem melhorar as propriedades funcionais do filme (TOYODA & YAMAMOTO, 2018; HU et al., 2016). Na Figura 4 está apresentado o esquema da fórmula química do PVA.

Figura 4 - Estrutura química do álcool polivinílico (PVA).



**Fonte:** Sigma aldrich.

Estudos relataram ao longo dos anos propriedades promissoras da mistura de PVA e CS (CHEN & HUANG, 2016; EL-HEFIAN, NASEF & YAHAYA, 2011; MORARIU, BERCEA & BRUNCHI, 2015; REDDY et al., 2016; NARASAGOUDR et al., 2020; JAISWAL, BUTOLA, & MAJUMDAR, 2023; RAGAB et al., 2024). Embalagens convencionais têm se mostrado insuficientes para atender algumas exigências atuais do setor alimentício, uma vez que geralmente não apresentam propriedades funcionais como atividade antimicrobiana, ação antioxidante e capacidade de bloqueio da radiação ultravioleta. Diante dessas limitações, tem-se intensificado o interesse no desenvolvimento de embalagens ativas por meio da incorporação de nanopartículas, que vêm sendo amplamente estudadas devido à sua elevada reatividade superficial e eficiência funcional (SUN et al., 2020). A conjugação de quitosana e álcool polivinílico pode ser classificada como compósito. E quando a essas misturas são adicionados nanomateriais, o compósito passa a ser chamado de nanocompósito (ABD-ELSALAM, 2020). A introdução de nanomateriais, como os pontos de carbono (Cdots) e as estruturas metal-orgânicas (MOFs), em sistemas de embalagens ativas formulados a partir de biopolímeros tem se consolidado como uma estratégia inovadora e eficiente para ampliar tanto a funcionalidade quanto o desempenho desses materiais (KHAN et al., 2023; RIAHI et al., 2023a; RIAHI et al., 2023b). A metodologia mais popular e com viabilidade técnica

eficiente é a incorporação de materiais ou substâncias adicionais aos filmes, com objetivo de melhorar o bloqueio de radiação Ultravioleta (UV), a estabilidade térmica e as propriedades mecânicas, bem como fornecer funcionalidades ativas como ação antioxidante. Ao seguir com a determinação do material a ser incorporado ao filme, é preciso levar em consideração parâmetros como biodegradabilidade, permeabilidade, resistência a tração e solubilidade, que são pontos críticos para consideração na qualidade de embalagens (CHISENGA, TOLESA & WORKNEH 2020).

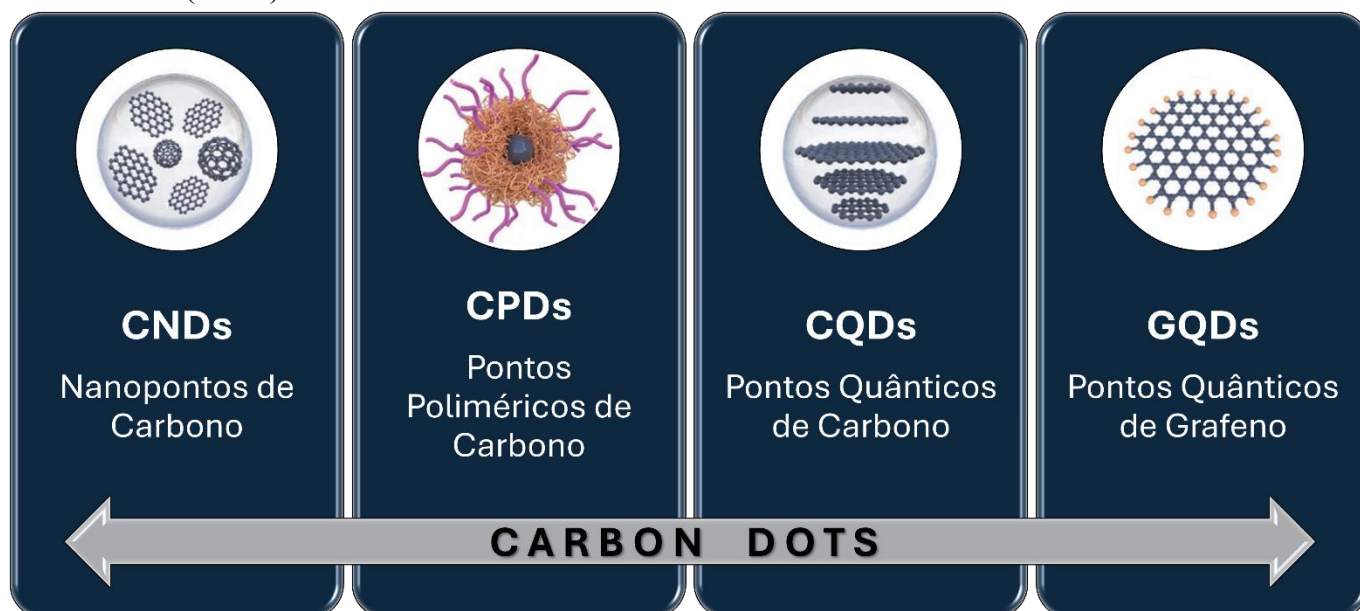
#### **2.4 Nanopartículas de carbono com propriedades funcionais (*Carbon dots* - Cdots)**

Nos últimos anos, os princípios da química verde, aliados à viabilidade econômica e à sustentabilidade ambiental, têm despertado crescente interesse de pesquisadores para a síntese de *Carbon dots* (Cdots) (XUE et al., 2015; LI et al., 2022). Os Cdots ou nanomateriais a base de carbono, são nanopartículas com propriedades fluorescentes, de dimensão zero, que apresentam tamanho médio de 10 nm, e foram caracterizadas pela primeira vez por Xu et. al. (2004). Estas nanopartículas destacam-se por suas fáceis e diversas rotas de síntese, estabilidade elétrica e química, baixa toxicidade, compatibilidade ambiental, elevada solubilidade em meio aquoso e propriedades fotoluminescentes favoráveis. Considerando a variedade de metodologias, essas são divididas em duas grandes abordagens *Top-Bottom* e *Bottom-Top*, sendo a primeira “de cima para baixo” ocorrendo com a obtenção por decomposição de materiais carbonáceos em condições severas e de processamento mais longo e a segunda “de baixo para cima” com a combinação de pequenas moléculas orgânicas (HE et al., 2022; WANG et al., 2022b). As abordagens bottom-top são metodologias mais vantajosas em virtude de apresentarem maior compatibilidade com requisitos da química verde, não utilização de reagentes tóxicos, consumo energético eficiente e custo financeiro reduzido (SIMÕES et al., 2024). Todas essas observações possibilitam a síntese de Cdots a partir de uma ampla gama de produtos, desde biomassa até reagentes sintéticos como pesquisas realizadas por Guo et. al. (2024), Sul, Ezati e Rhim (2023) e Li et. al. (2024).

Os *Carbon dots* envolvem uma variedade de nanomateriais de carbono fluorescentes dividida em quatro grupos que podem ser obtidos: nanopontos de carbono (CNDs), pontos poliméricos de carbono (CPDs), pontos quânticos de carbono (CQDs) e pontos quânticos de grafeno (GQDs) (CARBONARO et al., 2019; KOUTSOGIANNIS et al., 2020; LIU et al., 2019; ZHU et al., 2015). Na Figura 5 estão apresentados os quatro

tipos de nanopartículas que podem ser obtidas a partir das abordagens e precursores utilizados nas sínteses deste nanomaterial.

Figura 5 - Esquema ilustrativo das classificações e estruturas correspondentes dos *Carbon dots* (Cdots).



**Fonte:** Adaptado de Ai et al. (2021).

As características como dispersividade em meios aquosos, biocompatibilidade, fotoestabilidade, ausência de metais pesados nas estruturas, propriedades ópticas únicas e fluorescência no espectro do visível tornam os Cdots excepcionais, independente de seus precursores, como um novo grupo de nanopartículas excepcionais os tornam materiais promissores para diversas aplicações tecnológicas e biomédicas (LIN et al., 2022; ZHAO et al., 2021; ZHAO et al., 2023; HE et al., 2022; WANG et al., 2022b). Recentemente, a síntese de Cdots a partir de diversos precursores, sejam de fontes naturais ou sintéticas, despertou interesse de cientistas de alimentos devido a possibilidade de aumentar a estabilidade oxidativa de gorduras suscetíveis a oxidação lipídica (ZHAO et al., 2021; WANG et al., 2022a), prolongar a vida útil de produtos alimentícios (ZHAO et al., 2020a; ZHAO et al., 2022a) e desenvolver materiais de embalagem de alimentos com propriedades promissoras (MORADI et al., 2023; KHOSHKALAMPOUR, GHORBANI & GHASEMPOUR, 2023). Estes materiais podem ter uma ampla faixa de atuação como sensores de temperatura e de pH, agente antioxidante, reatividade a patógenos,

contaminantes e amônia etc (HUANGFU et al., 2021; LI et al., 2022; LIU et al., 2021; MOHAMMED & OMER, 2020; HADAVIFAR et al., 2025). Nesse contexto, fontes renováveis e de baixo custo, como sucos de frutas e resíduos vegetais — por exemplo, cascas de melancia, abacaxi e pepino — vêm sendo exploradas como matérias-primas para a produção desses nanomateriais, bem como ácidos orgânicos e reagentes nitrogenados (HIMAJA et al., 2014; LIM, SHEN & GAO, 2015). Entre as rotas sintéticas mais empregadas na abordagem *bottom-up* para obtenção de Cdots destacam-se a pirólise, a síntese ultrassônica, a carbonização hidrotérmica, a síntese solvotérmica e a irradiação por micro-ondas. Essas metodologias tendem a envolver processos e equipamentos acessíveis e simples, em particular quando se utiliza precursor verde (ARUL & SETHURAMAN, 2018; KANG et al., 2020).

O tamanho bastante reduzido (< 10 nm) proporciona uma facilidade de penetração por meio de filme sólidos e densos e camadas lipídicas, resultando em funcionalidades como ação antimicrobiana ou antioxidante (RUI et al., 2023). Pesquisas recentes indicam que os *Carbon Dots* apresentam notável atividade antioxidante, atribuída à atuação conjunta da transferência de elétrons e da presença de grupos funcionais em sua superfície, os quais contribuem significativamente para a neutralização de radicais livres (INNOCENZI & STAGI, 2023). Significativamente, como um novo nanomaterial os *Carbon dots* possuem muitos grupos que contêm oxigênio e assim tem um grande potencial de aprimoramento de propriedades funcionais de filmes de PVA. Além de conferir características amplamente corroboradas pela literatura de propriedades fluorescentes, antioxidantes e antimicrobianas (ZHAO et al., 2022a; GHIRARDELLO, RAMOS-SORIANO & GALAN, 2021; ZHANG et al., 2020; LIU et al., 2016).

Devido à presença de diversos grupos funcionais contendo oxigênio em sua estrutura, os *Carbon Dots* despontam como nanomateriais promissores para o aprimoramento das propriedades funcionais de filmes para embalagens de alimentos. Sua incorporação pode conferir características específicas aos materiais, como atividade antioxidante e propriedades fluorescentes (ZHANG et al., 2020; LIU et al., 2016). Devido a suas propriedades fotoluminescentes e as bases da literatura, é possível destinar seu uso para incorporação em embalagens de alimentos. Em particular aqueles que possuem compostos de fácil oxidação pela radiação ultravioleta, nas faixas UV<sub>A</sub>, UV<sub>B</sub> e UV<sub>C</sub>, e necessitam de material funcional para proteção e prolongamento da vida útil desses alimentos.

### 2.4.1 Propriedades ópticas dos Carbon dots (Cdots)

É observado que a fotoluminescência é uma das propriedades que mais são investigadas com a aplicação de *Carbon dots*, porém diversos estudos visam atualmente investigar outras propriedades como a de bloqueio de radiação ultravioleta (UV) e ação antioxidante (HE et al., 2022; YAO et al., 2019; HONG et al., 2024; ZHAO et al., 2022b; WU et al., 2024). A luminescência é classificada como um fenômeno físico-químico que gera emissão de luz do material com os Cdots submetidos a radiação, quando estas nanopartículas estão ativas. Quando o Cdot absorve o fóton, os elétrons migram a um estado de energia superior, ficando em situação de excitação, quando retorna para o estado de energia fundamental eles liberam o fóton absorvido pelo mecanismo de fluorescência (LIU, 2020). A emissão supracitada tem seus mecanismos ainda bastante estudados, porém na literatura se acredita que está relacionado a efeitos do confinamento quântico de domínios  $\pi$  conjugados (i), fluorescência molecular (ii), efeito de reticulação (iii) e estados de superfícies (iv) (LIU, 2020; LIU et al., 2019; ZHAO et al., 2020b; ZHAO et al., 2022b).

O confinamento quântico (CQ) estabelece uma região espacial restrita para o movimento dos elétrons em átomos ou partículas. A fluorescência dos *Carbon Dots* é afetada pelo CQ quando os domínios  $\pi$  ( $sp^2$ ) conjugados apresentam dimensões inferiores ao raio de excitação de Bohr ( $5,29 \times 10^{-11} \text{ m} = 0,529 \text{ \AA}$ ) (ZHAO et al., 2022b). Apesar de ser um mecanismo que justifique a luminescência de Cdots relatado por pesquisadores, não existem trabalhos substanciais que atribuem este modelo por existirem outros pontos que vão influenciar as propriedades ópticas como solvente, metodologia de síntese e tempo de processo. A emissão de fluorescência molecular dos *Carbon Dots* está associada tanto à presença de grupos fluoróforos em sua superfície quanto à possibilidade de ocorrência de impurezas formadas e adsorvidas resultantes do processo de síntese, fatores que influenciam suas características luminescentes (LIU et al., 2019). Zhao et. al. (2022b) relatam que sínteses que utilizam precursores como ácido cítrico combinados com ureia ou dietilenodiamina exibem emissão de caráter tipo estado molecular, incluindo Cdots preparados com base em carboidratos e fenilenodiamina. Segundo Ai et al. (2021), o mecanismo de luminescência relacionado à fluorescência molecular manifesta-se com maior facilidade em processos de síntese do tipo *bottom-up*, já que a geração dos *Carbon dots* resulta de reações envolvendo moléculas de baixa massa molecular.

A reticulação para os *Carbon Dots* geralmente ocorre em processos de síntese que empregam materiais poliméricos como precursores ou agentes de passivação. Nesses sistemas, os polímeros passam a formar uma estrutura semelhante a uma rede distribuída ao longo do núcleo dos Cdots, promovendo um efeito de reticulação polimérica em sua superfície. O efeito é relatado devido a ocorrência de vibrações e rotações das cadeias moleculares tornarem-se restritas, o que por sua vez favorece emissões radiativas dos Cdots com possibilidade de criação de novos níveis de energia com a aproximação dos grupos superficiais (ZHAO et al., 2022b). E por fim quanto ao efeito relativo ao estado de superfície de acordo com Liu et. al. (2019), o mecanismo de luminescência relacionado está diretamente ligado ao grau de oxidação e aos grupos funcionais presentes nessa região da nanopartícula. Assim, o aumento do nível de oxidação gera mais defeitos superficiais e redução na diferença energética entre as bandas de condução e valência, o que leva ao deslocamento da emissão dos Cdots para a faixa do vermelho (ZHAO et al., 2022b). Estudos demonstram que a fluorescência dos *Carbon Dots* é influenciada não apenas pelos grupos funcionais oxigenados presentes em sua superfície, mas também por aqueles derivados de nitrogênio, uma vez que tais grupos podem originar distintos cromóforos ou níveis energéticos (LIU et al., 2019). Dessa forma, grande parte da literatura científica atribui o mecanismo de luminescência dos Cdots ao estado de superfície, principalmente em razão da elevada diversidade de grupos funcionais existentes nessas nanopartículas (LIU et al., 2019; ZHAO et al., 2022b).

Diversos trabalhos na literatura relatam outras teorias e mostram que os mecanismos de luminescência dos Cdots dependem não só destes quatro fatores expostos, mas de vários outros (ZHAO et al., 2021; ZHAO et al., 2022a). O que de forma mais hegemônica se considera é que estas propriedades ópticas das nanopartículas de carbono dependem fortemente e essencialmente de seus precursores e as abordagens de síntese para sua obtenção. Considerando o exposto, o presente estudo propôs a integração dos polímeros quitosana e álcool polivinílico que apresentam propriedades distintas e complementares abordada ao longo da discussão, associada à incorporação de nanopartículas de carbono funcionais, obtidas por meio de uma rota sintética simples e economicamente viável, visando o desenvolvimento de um filme com elevado potencial para a preservação alimentos.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo geral**

Desenvolver e avaliar filmes nanocompósitos elaborados com quitosana (CS) e álcool polivinílico (PVA) incorporados com *Carbon dots* (Cdots) com propriedades ópticas e funcionais para preservação de compostos em produtos alimentícios, potencializando a qualidade e segurança de produtos em embalagens de alimentos.

#### **3.2 Objetivos específicos**

Estudar a aplicação de técnicas de caracterização dos *Carbon dots* e dos filmes;

Estudar a interação entre o nanomaterial sintetizado e os polímeros do filme;

Executar a síntese ecológica do *Carbon dot* com foco em obtenção de nanomaterial sustentável, atóxico e com rendimento significativo;

Desenvolver nanocompósito com boas propriedades de filme de alimentos e ópticas para aplicação como embalagem de alimentos;

Avaliar da toxicidade da nanopartícula e do revestimento *in vitro* para considerar futura aplicação e interação com organismos vivos;

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

O presente capítulo descreve de forma detalhada os procedimentos adotados para a síntese da nanopartícula de carbono (Cdots), bem como a obtenção e caracterização dos filmes nanocompósitos desenvolvidos com este nanomaterial neste trabalho. São apresentadas as etapas de síntese dos *Carbon dots* (Cdots) e sua incorporação à matriz polimérica formada por quitosana (CS) e álcool polivinílico (PVA).

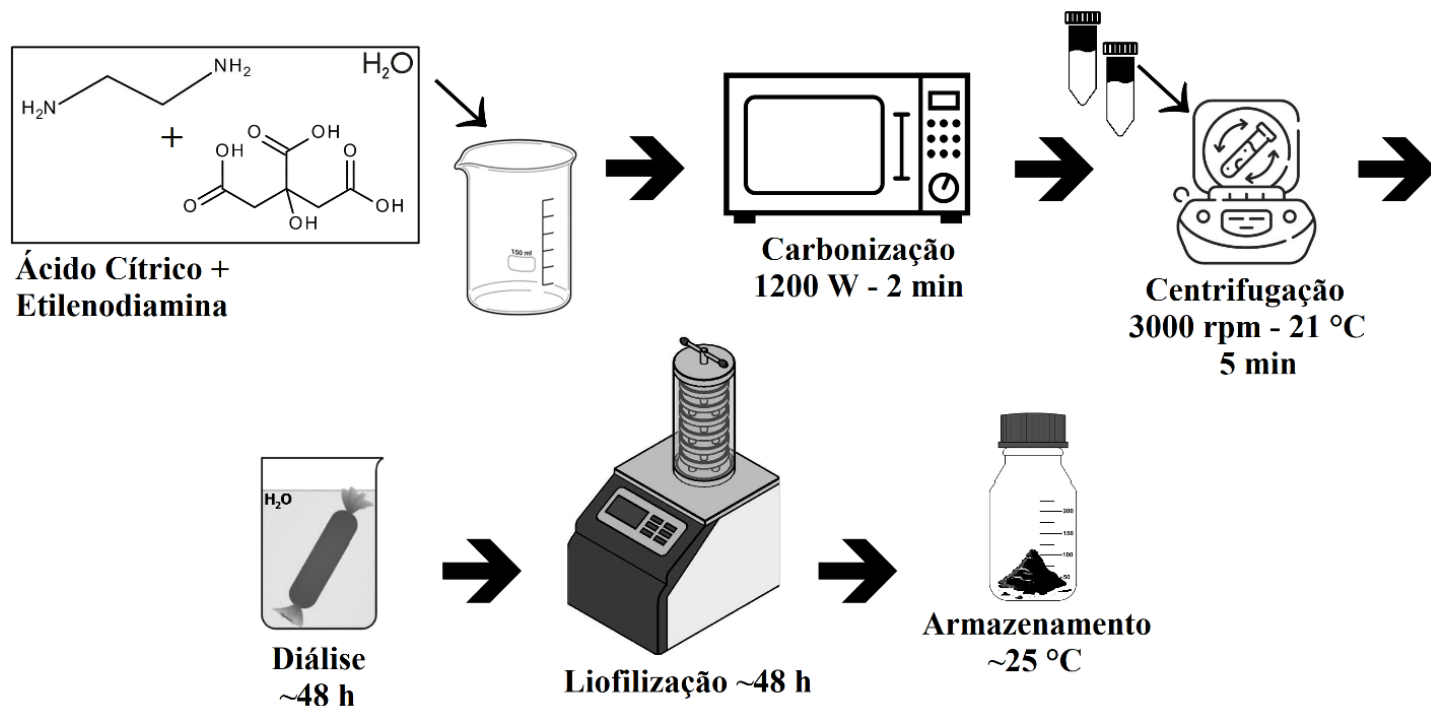
Na sequência, são especificados os métodos empregados para caracterização dos Cdots e dos filmes quanto aos aspectos estrutural, químico, térmico, óptico e funcional dos filmes obtidos, possibilitando compreender suas propriedades e desempenho esperado para aplicação como filme ativo para alimentos.

### 4.1 Síntese da nanopartícula de carbono e produção do filme

#### 4.1.1 Obtenção da nanopartícula de carbono (*Carbon dot* - Cdot)

A nanopartícula *Carbon dot* (Cdot) foi sintetizada com base na metodologia proposta por Qu et al. (2012), com adaptações. Para a síntese, foram inicialmente pesados 3,0 g de ácido cítrico em um béquer, seguido da adição de 10 mL de água destilada para total solubilização do ácido. Em seguida foram adicionados 3,84 mL de etilenodiamina (ETDA), com agitação manual até a completa solubilização e ausência de cristais residuais. Esta mistura foi então submetida ao processo de carbonização assistido por micro-ondas, utilizando um forno micro-ondas convencional operando a potência de 1200 W por 2 minutos. O material pirolisado obtido, com aparência escura e consistência sólida, foi cuidadosamente macerado para homogeneização e, em seguida, solubilizado em aproximadamente 100 mL de água destilada. A suspensão foi então submetida a centrifugação a 1026 G, a 21 °C por 5 minutos em ultracentrífuga Hitache (CR22III) e o sobrenadante foi destinado ao processo de diálise por cerca de 48 horas, utilizando membranas de 3 kDa, com trocas frequentes da água, a fim de remover impurezas de baixo peso molecular e subprodutos residuais da síntese. Após o término da diálise, o volume purificado foi dividido em tubos Falcon de 50 mL, os quais foram congelados em -20 °C e, posteriormente, submetidos ao processo de liofilização por até 48 horas, resultando em um pó seco contendo os Cdots purificados. O material liofilizado foi então pesado e armazenado em recipiente apropriado até sua utilização nas formulações filmogênicas e posterior caracterização. O esquema ilustrativo da rota de síntese dos *Carbon Dots* utilizados neste trabalho está representado na Figura 6, destacando as principais etapas do processo.

Figura 6 - Esquema de síntese do *Carbon dot* baseado em ácido cítrico e etilenodiamina, exibindo os precursores, método assistido por micro-ondas (pirólise), purificação e armazenamento.



Fonte: Próprio autor.

#### 4.1.2 Processo de elaboração do filme

Para a elaboração dos filmes, foram empregadas metodologias previamente descritas por Pereira Jr., de Arruda e Stefani (2015), e por Sofla, Mortazavi e Seyfi (2020), com as devidas adaptações visando a otimização das propriedades do material final. Inicialmente, foram preparadas as soluções primárias dos polímeros constituintes: quitosana (CS) e álcool polivinílico (PVA). A solução de quitosana foi obtida pela solubilização de 1000 mg do polímero em 100 mL de solução aquosa de ácido acético a 1% (v/v), sob agitação constante, até completa dissolução do material. Paralelamente, a solução de PVA foi preparada por meio da adição de 3000 mg do polímero em 100 mL de água destilada, previamente aquecida a aproximadamente 85 °C, mantendo-se a agitação magnética contínua até a formação de uma solução homogênea e transparente. Para a formulação da solução filmogênica final, foram utilizados 49 mL da solução de quitosana e 21 mL da solução de PVA, mantendo-se a proporção de 7:3 (CS:PVA), previamente determinada com base em estudos da literatura citados inicialmente e em

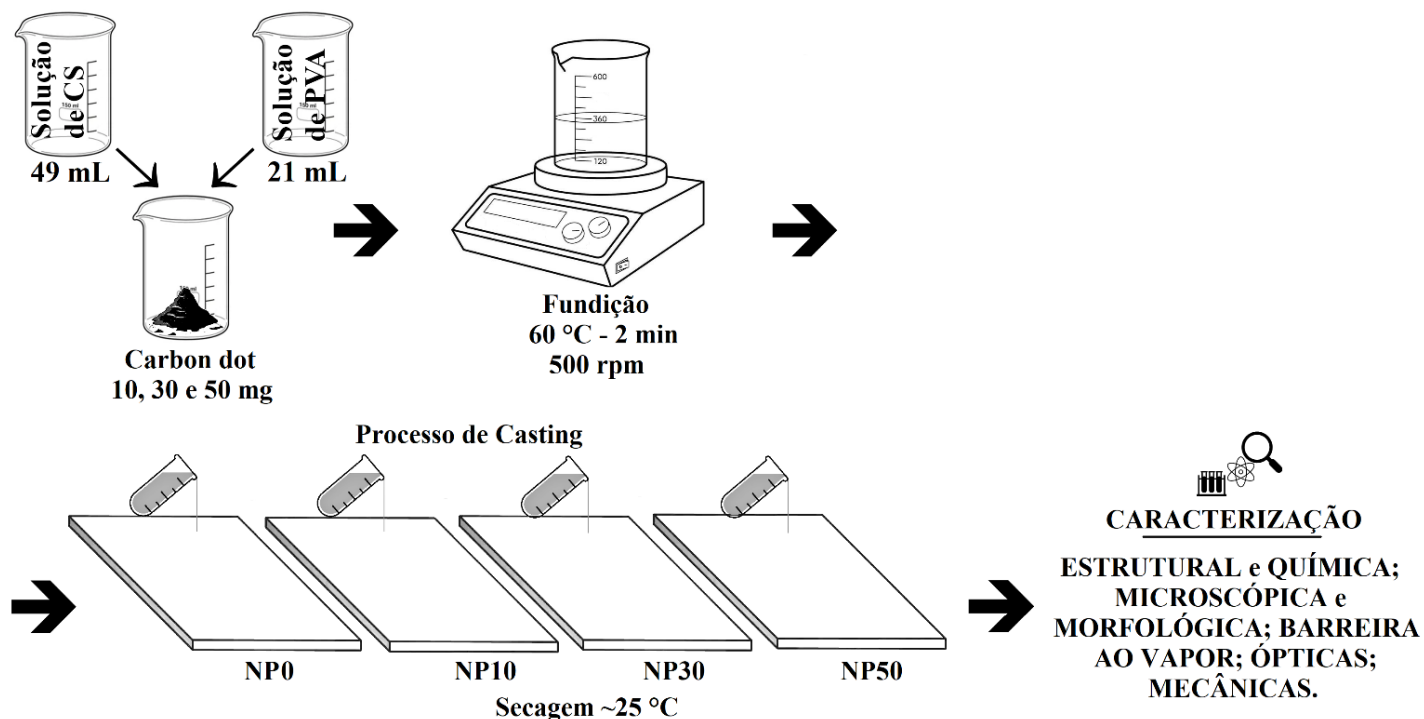
testes preliminares de compatibilidade e formação de filmes estáveis.

As amostras dos filmes foram nomeadas de acordo com a incorporação do nanomaterial, *Carbon Dots* (Cdots), utilizado como agente funcional. A amostra denominada NP0 refere-se ao filme controle, composto apenas pela matriz polimérica. Já as demais formulações receberam as seguintes denominações: NP10, contendo 10 mg de Cdots; NP30, com 30 mg; e NP50, com 50 mg de Cdots incorporados na solução filmogênica, estimados em relação ao peso em massa da quitosana respectivamente 1, 3 e 5% da massa da solução inicial (NP10 com 0,14 mg/mL, NP30 com 0,42 mg/mL e NP50 com 0,71 mg/mL). Essas concentrações foram definidas com base em estudos da literatura (MIN et al., 2022; LIU et al., 2024; HONG et al., 2024) e visaram avaliar o efeito da quantidade de nanomaterial sobre as propriedades ópticas, estruturais e funcionais dos filmes obtidos.

Inicialmente, a quantidade estabelecida de *Carbon Dots* (Cdots) foi pesada em balança analítica. Em seguida, procedeu-se à adição das soluções iniciais previamente preparadas, na proporção volumétrica estabelecida (CS:PVA), com o objetivo de solubilizar e promover a dispersão homogênea dos Cdots na matriz polimérica. A incorporação do nanomaterial à solução filmogênica foi realizada sob agitação magnética contínua, com aquecimento mantido a 60 °C por um período de 2 horas, garantindo a completa dispersão dos Cdots no meio. Após esse processo, a solução foi submetida à etapa de desgaseificação utilizando uma bomba de vácuo, com o intuito de remover bolhas de ar e evitar defeitos na superfície do filme durante a secagem. A solução foi então cuidadosamente vertida sobre placas de vidro previamente revestidas com filme de Mylar®, utilizando-se a técnica de casting para conformação do filme. A etapa de secagem foi conduzida em condições ambientais normais, com umidade relativa de aproximadamente 50% ± 5% e temperatura ambiente de 25 °C ± 2 °C, até a completa evaporação do solvente e formação do filme, aproximadamente 48 horas.

Após a secagem completa, os filmes obtidos foram fotografados para registro visual das amostras e, posteriormente, encaminhados às análises de caracterização físico-química, estrutural e funcional previstas no estudo. O esquema representativo do processo de obtenção do filme nanocompósito incorporado com *Carbon Dots* é apresentado na Figura 7, permitindo a visualização didática das etapas envolvidas na preparação do material.

Figura 7 - Esquema de produção dos filmes nanocompósitos com e sem incorporação de Carbono, exibindo o processo de mistura das soluções de partida de CS e PVA, o processo de fundição da solução filmogênica e a tecnologia de obtenção do filme, *casting*.



Fonte: Próprio autor.

## 4.2 Caracterização da nanopartícula de carbono (*Carbon dot*)

Após a síntese da nanopartícula de carbono, parte do material foi destinado para realização das técnicas de caracterização para investigação das propriedades e confirmação que o processo de síntese empregado foi bem sucedido.

### 4.2.1 Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros vibracionais no infravermelho da nanopartícula foram obtidos em espectrofotômetro Spectrum Two LiTa (modelo L16000300), para identificação de grupos funcionais presentes na amostra. Foram mensurados em modo de transmitância (%), com uso de módulo ATR com cristal de seleneto de zinco, na faixa de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $500\text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### 4.2.2 Difração de raios-X (DRX)

O padrão de difração de raios X para a nanopartícula de carbono foi obtida em difratômetro de raios X Rigaku (modelo Miniflex 600), aplicando radiação  $\text{CuK}\alpha$  40 kV e 40 mA, sob velocidade de  $10^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$ . O intervalo de ângulo utilizado foi de  $2\theta$  de 5 a  $80^\circ$  ao passo de  $0,02^\circ$ .

#### 4.2.3 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas foram avaliadas por absorção UV-vis em espectrofotômetro Hitachi U-3900H e as medidas de fluorescência mensuradas em espectrofotômetro de fluorescência Hitachi (modelo F-7000), respectivamente.

Em paralelo soluções com e sem nanopartículas de carbono solubilizadas foram expostas a iluminação interna ambiente e a luz ultravioleta (UV) com uso de lâmpada UVP UVGL-55 no comprimento de 365 nm (Analytik jena, US) e registradas em imagens.

#### 4.2.4 Potencial zeta ( $\zeta$ )

O potencial zeta foi estimado em mV determinado em analisador Zetasizer Nanoseries (Nano - ZS) (modelo ZEN3600) com preparo de suspensão solubilizando 40 mg de *Carbon dots* em 100 mL de água.

#### 4.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O tamanho e a morfologia das nanopartículas foram avaliados em Microscópio Eletrônico de Transmissão *Thermo scientific* equipado com EDS (modelo JEM-2100) realizado na Universidade de Goiás (UFG) aplicando aceleração de 200 kV após deposição de solução contendo *Carbon dots* em grids para análise no equipamento. O tamanho das nanopartículas foi mensurado via software de análise e processamento de imagens *Image J*.

### 4.3 Caracterização dos filmes

Todos os filmes produzidos (NP0, NP10, NP30 e NP50) foram extensivamente estudados por uso de diversas técnicas de caracterizações a fim de avaliar e garantir as propriedades de filmes para alimentos, visando sua aplicabilidade e inovação. As análises foram agrupadas para melhor associação dos resultados.

#### 4.3.1 Caracterização química, estrutural e morfológica

#### 4.3.1.1 Espectrofotometria no infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR)

Os espectros vibracionais no infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro Spectrum Two LiTa (modelo L16000300) com análise de todos os filmes para identificação dos grupos funcionais presentes e verificar a ocorrência de interação molecular entre os materiais. Os dados foram mensurados em modo transmitância (%), com uso de módulo ATR com cristal de seleneto de zinco, na faixa de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $500\text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.3.1.2 Difração de raios-X (DRX)

O padrão de difração de raios X foi obtido para todos os filmes estudados em difratômetro de raios X Rigaku (modelo Miniflex 600), aplicando radiação  $\text{CuK}\alpha$  40 kV e 40 mA, sob velocidade de  $10^\circ (2\theta)\text{ min}^{-1}$ . O intervalo de ângulo utilizado foi de  $2\theta$  de  $5$  a  $80^\circ$  ao passo de  $0,02^\circ$ .

#### 4.3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O aspecto morfológico dos filmes foi avaliado por microscopia eletrônica de varredura com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM 7001F) realizado no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM/IB – UnB). As amostras foram medidas em 10 KVA, com *spot size* 2,5. As amostras dos nanocompósitos foram fixadas sobre fitas de carbono condutoras coladas em suportes de alumínio (*stubs*), em seguida metalizadas com liga metálica ouro-platina de aproximadamente 5 nm. Para observação das seções transversais, os filmes foram previamente fraturados em nitrogênio líquido e depois os procedimentos de fixação em *stubs* foram realizados.

#### 4.3.1.4 Microscopia de força atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica (AFM) foi utilizada para avaliar os aspectos topográficos bi e tridimensionais dos filmes. As imagens foram obtidas em Microscópio EasyScan 2 Nanosurf a fim de avaliar a rugosidade da superfície. Por meio do *software Gwyddion* 2.66 as imagens topográficas bi e tridimensionais foram processadas, bem como obtidas as rugosidades superficiais médias ( $R_a$ ) e rugosidades médias quadradas da superfície ( $R_q$ ).

### 4.3.2 Propriedades térmicas

#### 4.3.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Para avaliação da estabilidade térmica dos nanocompósitos preparados, foram realizadas medidas termogravimétricas (TGA). As condições de análise em equipamento PerkinElmer (modelo TGA 4000) foram atmosfera de ar sintético com vazão de 20 mL.min<sup>-1</sup>, rampa de aquecimento de 20 - 600 °C e taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. O peso médio da amostra utilizado para a análise foi de aproximadamente 5 mg. Curvas de termogravimetria foram obtidas utilizando o software *OriginPro 9.1*.

#### 4.3.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As medidas de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas em analisador térmico Shimadzu (modelo DSC-60). A análise para os filmes foi realizada sob condições pré-definidas de atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>) com vazão de 30 mL.min<sup>-1</sup>, rampa de aquecimento de 30 - 400 °C e taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. A massa das amostras será em média de 5 mg e os resultados expressos em termogramas gerados e tratados utilizando o software *OriginPro 9.1*.

### 4.3.3 Propriedades de filme

#### 4.3.3.1 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade a água dos filmes foi avaliada em conformidade com o método gravimétrico E96/E96M-16 (ASTM, 2016). Foram montadas 8 células de permeação, cada uma com um disco de filme de 2 cm de diâmetro fixado com graxa de silicone sob compartimento contendo 2 mL de água destilada. O sistema foi acondicionado em dessecador vertical DCV040 (Arsec), contendo sílica gel que atuou como material dessecante em ambiente com condições de temperatura e umidade relativa controladas (28 °C / 55% U.R.). Para cada amostra foram produzidas oito células de permeação e cada célula foi pesada oito vezes ao longo de 24 horas em balança semi-analítica.

#### 4.3.3.2 Ângulo de contato com água (AC)

A medição do ângulo de contato com água nas superfícies dos filmes foi realizada em temperatura ambiente (25 °C), utilizando um analisador de ângulo de contato (modelo DMS-401, Kyowa Interface Science Co. Ltd., Tóquio). Para cada amostra, foi cuidadosamente depositada uma gota de água destilada com volume aproximado de 1 µL, aplicada diretamente sobre a superfície do filme. As imagens foram capturadas por uma câmera acoplada ao sistema, e os ângulos formados pela gota na interface com o material foram determinados por meio do software de análise de imagens GBX (New Technologies

Development), que permitiu a quantificação precisa do ângulo de contato em graus. As medições foram realizadas em quintuplicata para cada amostra, e os valores obtidos foram utilizados para o cálculo da média e do desvio padrão.

#### 4.3.3.3 Ensaio mecânicos

As propriedades mecânicas do filme (resistência à tração ( $\sigma$ ), alongação na ruptura ( $\epsilon$ ) e módulo de Young (E)) foram medidas de acordo com método D882-12 (ASTM, 2012), em máquina universal de ensaios Emic (modelo DL-300) com célula de carga de 100 N, separação inicial das garras de 40 mm e velocidade de deformação de 50 mm/min. Corpos de prova foram cortados em prensa estampadora Ceast (modelo pneumático) com medidas de 12 mm x 6 cm, acondicionados em dessecador com controle de temperatura e umidade ( $23 \pm 2$  °C e  $45 \pm 5\%$ ) por 48 horas antes do teste. Previamente 10 medições de espessura de cada corpo de prova foram obtidas em micrometro digital Mitutoyo (modelo quantumike IP65). As medidas de espessura dos corpos de prova foram utilizadas para estudo da espessura do filme.

#### 4.3.3.4 Atividade antioxidante (AA)

A atividade antioxidante dos *Carbon dots* (Cdots) e dos filmes foram avaliadas pelo método de redução do 2,2-difenil-1-picrilidrazil (DPPH) por absorção UV-vis no comprimento de onda de 517 nm realizada em leitora de Placas Varioskan LUX da *Thermo Scientific* com função de espectrofotômetro. As quantificações foram obtidas pelo método de curva de calibração padrão descrito por (MARINS et al., 2012).

Foi elaborada uma mistura metanólica na proporção de 100 mg de filme para 2 mL de metanol permanecendo sob agitação por 3 horas em temperatura ambiente (25 °C). Após a agitação a solução metanólica das amostras foi fracionada em triplicatas de 500  $\mu$ L cada e em seguida adicionado 2 mL de solução metanólica de DPPH 0,06 mM. Esta mistura foi agitada e permaneceu em repouso por 30 minutos à temperatura ambiente. Após o período, as soluções foram depositadas nas placas de 96 poços e inseridas no leitor de placas par determinar o DPPH remanescente da reação. Para o controle foi utilizado a solução metanólica de DPPH 0,6 mM e o branco apenas metanol. A atividade antioxidante foi mensurada utilizando a equação 1 e expressa em porcentagem (%AA).

$$AA (\%) = 100 \times \left( 1 - \frac{ABS_{amostra}}{ABS_{controle}} \right) \quad (1)$$

Onde  $A_{amostra}$  é a absorvância da solução metanólica contendo a amostra e  $A_{controle}$  é a solução de DPPH (controle), respectivamente. A atividade antioxidante foi mensurada em porcentagem de eliminação de radicais livres.

#### 4.3.3.5 Colorimetria e propriedades ópticas

A colorimetria dos filmes foi mensurada por meio do sistema CieLab, onde L é a luminosidade/brilho e as coordenadas de cromaticidade ( $a^*$  e  $b^*$ ), que variam respectivamente de verde a vermelho e de azul a amarelo. Foram realizadas em Espectrofotômetro Konica minolta (modelo CM-5), enquanto a diferença de cor ( $\Delta E$ ) foi calculada conforme a equação 2 (MOKRZYCKI e TATOL, 2011). Onde  $\Delta L$ ,  $\Delta a$  e  $\Delta b$  são a diferença entre cada valor de cor da amostra de filme e da placa padrão.

$$\Delta E = ((\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)^{1/2} \quad (2)$$

As propriedades de opacidade, bem como a de bloqueio de radiação ultravioleta (UV) e transmitância foram avaliadas, respectivamente, por metodologias descritas por Gontard e Guilbert (1994) com uso da equação 3, onde para opacidade o  $A_{500}$  é a absorvância em 500 nm e b a espessura em nm. As leituras foram obtidas com corpos de prova medindo 5 cm x 1 cm inseridos em célula para filme em um módulo de leitura para sólidos (ISR-2200) para espectrofotômetro Shimadzu Varian Cary 50 UV-vis (modelo UV-2400).

Para o bloqueio de UV Lyu, Gu, & Mao (2020) com adaptações, seguindo aplicações das equações 4, 5 e 6, respectivamente. Onde  $T_{UVA}$ ,  $T_{UVB}$  e  $T_{UVC}$  são as porcentagens de transmitância média nas respectivas regiões,  $\lambda$  e  $\Delta\lambda$  representam o comprimento de onda e a dispersão do comprimento de onda respectivamente e  $T_\lambda$  é a transmitância espectral;

$$Opacidade = \frac{A_{500}}{b} \quad (3)$$

$$S_{UVA} = 1 - T_{UVA} = 1 - \frac{\sum_{320}^{400} T_\lambda \times \Delta\lambda}{\sum_{320}^{400} \Delta\lambda} \times 100\% \quad (4)$$

$$S_{UVB} = 1 - T_{UVB} = 1 - \frac{\sum_{280}^{320} T_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{280}^{320} \Delta\lambda} \times 100\% \quad (5)$$

$$S_{UVC} = 1 - T_{UVC} = 1 - \frac{\sum_{200}^{280} T_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{200}^{280} \Delta\lambda} \times 100\% \quad (6)$$

#### 4.3.3.6 Viabilidade celular *in vitro*

A citotoxicidade dos filmes foi avaliada pelo ensaio de redução de tetrazólio MTT para determinar a viabilidade celular. A linhagem NIH3T3 foi cultivada em meio DMEM suplementado e mantida a 37 °C com 5% de CO<sub>2</sub>. As células foram semeadas em placas de 6 poços (3,0 × 10<sup>6</sup> células/poço) e incubadas por 24 h, 48 h e 72 h antes da exposição aos filmes (NP0, NP10, NP30, NP50). Após 24 h, 48 h e 72 h de contato, foi adicionada solução de MTT (5 mg/mL) e incubada por 3 h. O formazano formado foi solubilizado em DMSO e a absorbância medida a 570 nm.

Para avaliação dos *Carbon dots* (Cdots), as células foram cultivadas em placas de 96 poços (1,5 × 10<sup>6</sup> células/poço) e incubadas por 24 h. As diluições seriadas do Cdot (500–1,95 µg/mL) foram adicionadas e incubadas pelo mesmo período. O ensaio de MTT foi realizado conforme descrito anteriormente. Os dados de absorbância foram convertidos em porcentagem de viabilidade celular, analisados no *software GraphPad Prism*® 7.0 por ANOVA bidirecional com teste de *Tukey* (p < 0,05). Todos os experimentos foram conduzidos em triplicata.

#### 4.3.3.7 Cinética de liberação *in vitro*

A fim de avaliar o comportamento de liberação do Cdot pelo filme, foi realizado um estudo cinético de liberação do nanomaterial em meio aquoso. Para isso recortou-se um pedaço do filme NP30 com peso aproximado de 532 mg que em seguida foi imerso em 50 mL água destilada sem agitação e aquecimento. Alíquotas de 2 mL do volume total foram retiradas a partir do tempo zero e a cada 24 horas até o tempo total de 264 horas. O volume foi mantido constante em 50 mL com a adição de 2 mL de água a cada retirada de alíquotas. Após a coleta de todas as alíquotas a leitura foi realizada em espectrômetro UV-vis Hitachi (modelo U-3900-H) a 340 nm. Ao final do processo a massa de filme restante foi seca por 24 h a 105 °C para quantificar a massa perdida ao final do processo.

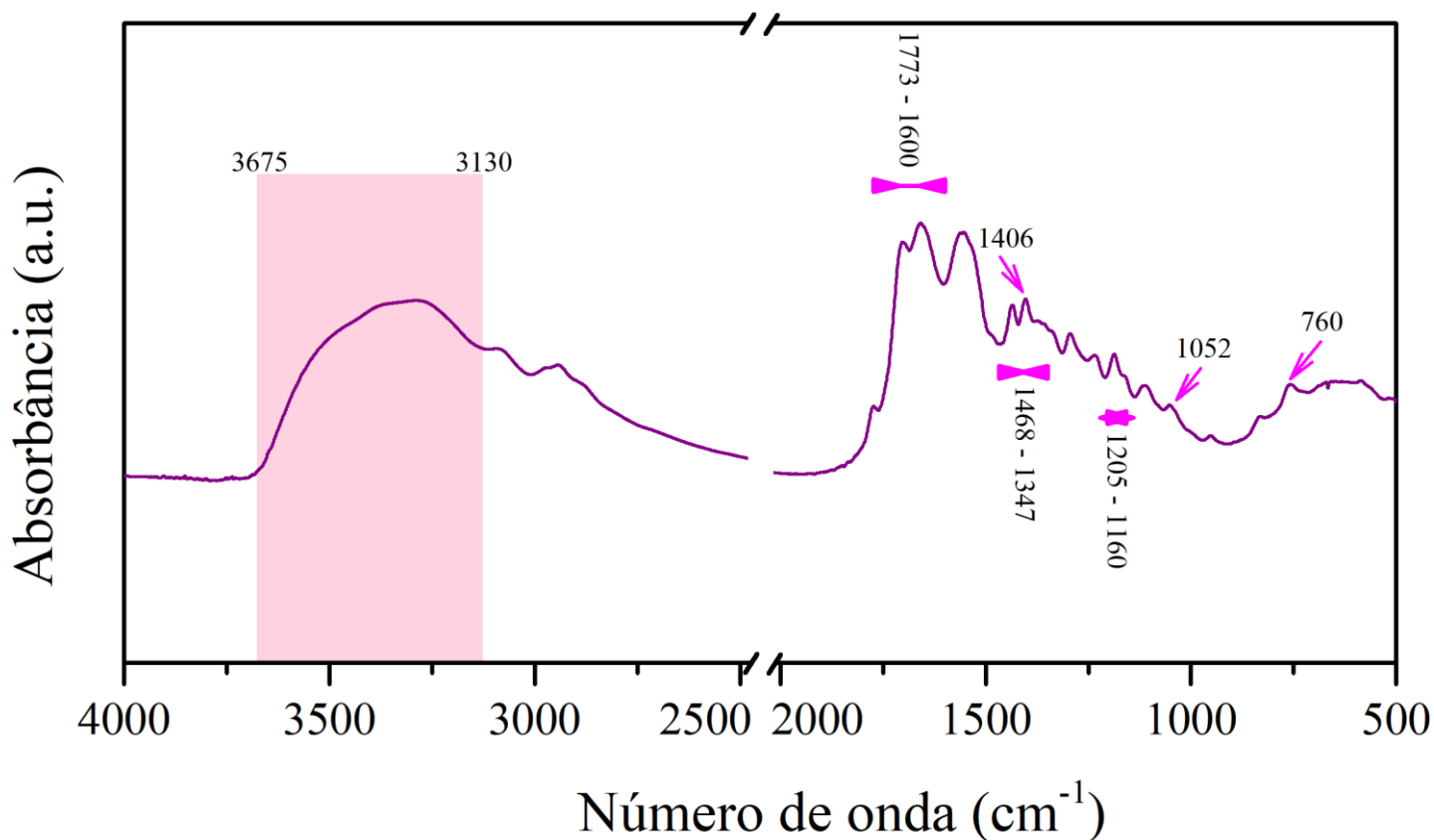
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização da nanopartícula de carbono (*Carbon dot*)

#### 5.1.1 Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O espectro resultante da análise da nanopartícula de carbono (Cdot) exibiu picos bastante característicos observados na literatura para este tipo de material, corroborando sua semelhança e propriedades aos demais materiais analisados por outros trabalhos. O espectro gerado está apresentado na Figura 8. O amplo intervalo entre bandas de absorção identificado em 3130 e 3675  $\text{cm}^{-1}$  pode ser referida as vibrações de estiramento dos grupos O – H e N – H, o que por sua vez está associada a característica da nanopartícula de apresentar elevada hidrofiliabilidade. Além da hidrofiliabilidade do nanomaterial, estes grupos funcionais também estão relacionados ao aumento da estabilidade em sistemas aquosos (ALAS et al., 2022). Esta propriedade foi verificada no processo de solubilização do nanomaterial quando misturadas as soluções iniciais de CS e PVA para produção dos filmes, bem como quando foi elaborada uma solução com Cdot em água e houve exposição a luz natural e luz ultravioleta (Figura 11). O trecho do espectro de 1600 – 1773  $\text{cm}^{-1}$  foi associado a vibração de estiramento C = O (QU et al., 2012). Nesta mesma região para nanopartículas de carbono oriundas de folhas de uva, Khoshkalampour, Ghorbani e Ghasempour (2023) indicaram vibração de estiramento C = O. O intervalo entre as bandas observado em 1347 – 1468  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuído na literatura a flexão plana de (CH<sub>2</sub>) o que corresponde ao observado para o espectro estudado (QU et al., 2012).

Figura 8 - Espectro de FTIR do *Carbon dot* (Cdot) sintetizado a partir de ácido cítrico e etilenodiamina, indicando os principais grupos funcionais presentes na superfície da nanopartícula.



Fonte: Próprio autor.

Em 1406 cm<sup>-1</sup> foi verificada a vibração de alongamento –OH, característico de amidas (PAVIA et al., 2014). Khoshkalampour, Ghorbani e Ghasempour (2023) identificaram no espectro de nanomaterial de carbono proveniente de folhas de uva, na banda em 1403 cm<sup>-1</sup> o estiramento de –OH. O intervalo no espectro observado em 1160 – 1205 cm<sup>-1</sup> é característico de ligação de estiramento C – NH – C de grupos amina presentes na superfície das nanopartículas. A presença desses grupos funcionais pode ser atribuída em particular ao uso de precursores nitrogenados, como a etilenodiamina aqui utilizada, que favorecem a formação de grupos amina na estrutura superficial das nanopartículas (ALAS et al., 2022). Para a banda identificada em 1052 cm<sup>-1</sup>, segundo a literatura, é possível atribuir a vibração de estiramento C – O, este representa um grupo funcional doador de elétrons que resultam em espécies estáveis. Isso ocorre após elétrons livres deixarem o domínio após a doação de prótons, influenciando na redução do surgimento de radicais livres (WU et al., 2024; WANG et al., 2022a). Wu et. al. (2024)

ainda relatam que grupos funcionais identificados nas bandas em 1406 e 1052  $\text{cm}^{-1}$  podem estar relacionados a capacidade de eliminação de radicais livres pelo nanomaterial. Na Tabela 1 estão todas as bandas identificadas para o espectro de Cdot sintetizado e suas respectivas referências.

Tabela 1 - Bandas e atribuições do espectro de FTIR do *Carbon dot* sintetizado.

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Referência
760	vibração aromática C – H ( $\text{CH}_2$ )	ALAS et al., 2022
1052	vibração de estiramento C – O	WU et al., 2024; WANG et al., 2022a
1160 – 1205	estiramento da ligação C – NH – C de grupos amina	ALAS et al., 2022
1406	vibração de alongamento –OH	PAVIA, 2014; KHOSHKALAMPOUR, GHORBANI E GHASEMPOUR, 2023
1347 – 1468	flexão plana de $\text{CH}_2$	QU et al., 2012
1600 – 1773	vibração de alongamento C = O	QU et al., 2012; KHOSHKALAMPOUR, GHORBANI E GHASEMPOUR, 2023
3130 – 3675	vibrações de estiramento O – H e N – H	QU et al., 2012; ALAS et al., 2022

Nota:  $\delta$  = flexão plana;  $\gamma$  = flexão fora do plano;  $\nu$  = alongamento/estiramento.

Por fim a banda em 760  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída a vibração de banda aromática  $\text{sp}^2$  C – H ( $\text{CH}_2$ ) (ALAS et al., 2022). Os resultados obtidos exibiram a existência de grupos hidroxila, amina e carbonila na estrutura do *Carbon dot*. Os dados são corroborados pela literatura e conferem ao nanomaterial sua propriedade de alta solubilidade, sem necessidade de alterações químicas adicionais e possibilidade de formação de ligações de hidrogênio com outros materiais (ALAS, et al., 2022; KHOSHKALAMPOUR, GHORBANI, & GHASEMPOUR, 2023).

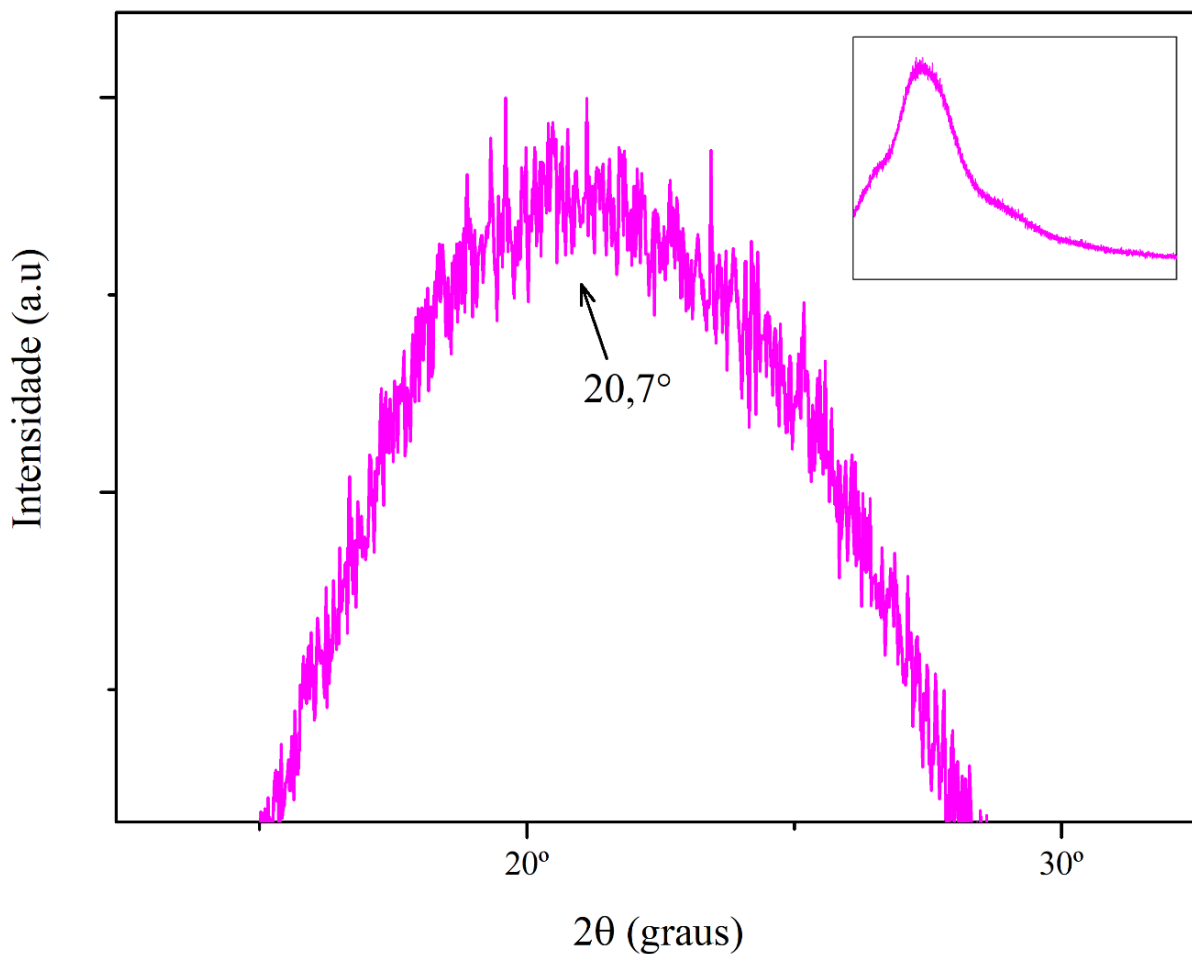
### 5.1.2 Difração de raios-X (DRX)

O difratograma gerado após análise dos *Carbon Dots* (Cdots) sintetizados está

apresentado na Figura 9. Observa-se um pico de difração amplo centrado em  $2\theta = 20,7^\circ$ , o que indica a presença de uma estrutura predominantemente amorfa ou com baixo grau de cristalinidade. Esse comportamento é típico de materiais carbonáceos com domínios grafíticos desorganizados, e está associado ao espaçamento entre planos (*d-spacing*) do carbono do tipo grafítico, particularmente relacionado ao plano (002), conforme descrito por Wang et. al. (2019). Resultados semelhantes foram reportados por Zhao et. al. (2022a), que observaram padrão de difração com características amorfas em *Carbon Dots* produzidos por diferentes rotas sintéticas, reforçando a presença de estruturas semicristalinas com regiões esparsas de empilhamento grafítico. Da mesma forma, Wang et. al. (2022a) sintetizaram nanopartículas de carbono utilizando ácido cítrico, ureia e ácido fítico como precursores, e identificaram um pico de difração amplo em  $2\theta = 22,1^\circ$ , o qual também foi atribuído ao plano (002) do grafite, compatível com a estrutura desordenada observada em materiais semelhantes aos Cdots obtidos neste trabalho a partir de ácido cítrico e etilenodiamina. O pico amplo em  $2\theta = 22^\circ$  e a atribuição (002) relativo à difração do plano grafítico são corroborados por Huang et. al. (2018).

Além disso, a largura e a baixa intensidade do pico observada no difratograma corroboram a dispersão e pequeno tamanho dos domínios cristalinos, características comuns em nanopartículas de carbono do tipo amorfo. Essa morfologia estrutural contribui para propriedades ópticas peculiares, como a fluorescência quântica, uma vez que a desordem estrutural e os defeitos superficiais influenciam diretamente nos estados eletrônicos dos Cdots. A ausência de picos adicionais definidos reforça a pureza do material, sem a presença de fases cristalinas residuais provenientes dos precursores utilizados. Portanto, o perfil difratométrico obtido está em consonância com a literatura e confirma a formação de nanomaterial carbonáceo.

Figura 9 - Difratoograma de raios X do *Carbon dot* sintetizado, com foco na presença da fase predominantemente amorfa e evidência da região de ordenamento estrutural.



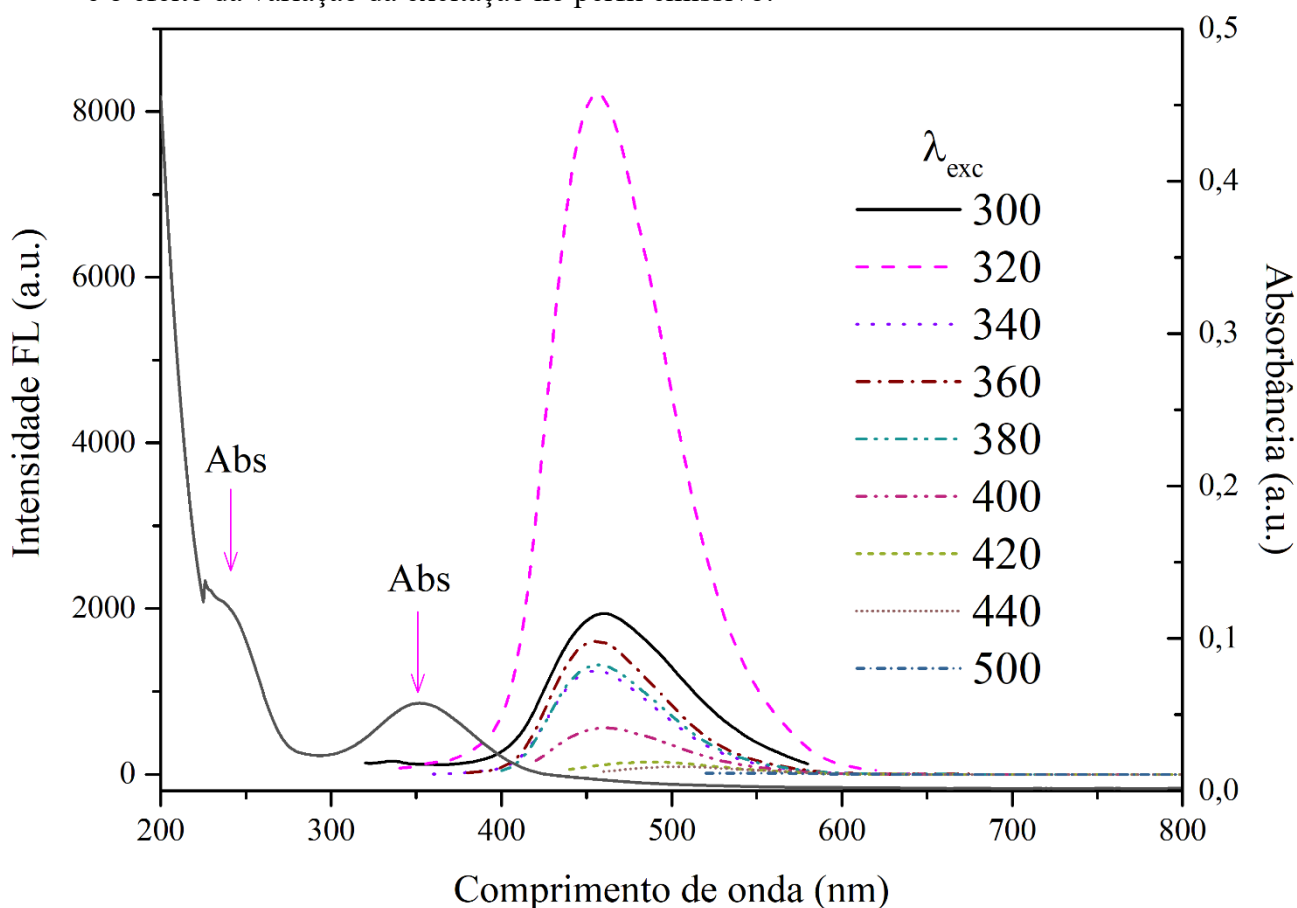
**Fonte:** Próprio autor.

### 5.1.3 Propriedades ópticas

O espectro de absorção UV-vis e fotoluminescência são apresentados na Figura 10 e a exposição das soluções contendo *Carbon dots* (Cdots) solubilizados e expostos a luz ambiente e a luz ultravioleta na Figura 10. Foi identificada uma absorção em 250 nm que está associada a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  das ligações C = C conjugadas, assim como reportado por Li et. al. (2024) quando sintetizaram Cdots a base de Espermidina. A banda de transição eletrônica  $\pi \rightarrow \pi^*$  encontrada no estudo de Zhao et. al. (2022a) com *carbon dots* sintetizados a partir de pasta de banana foi a mesma identificada neste estudo, porém o pico de absorção foi em 283 nm. Isso mostrou que a nanopartícula demonstra domínios  $sp^2$  C aromáticos, porém é destacada a dependência dos precursores e do método de síntese para uma maior ou menor quantidade desses compostos (ZHAO et al., 2021; ZHAO et al., 2022a). Considerando a absorção entre 300 e 400 nm, com pico máximo em

350 nm, pode ser atribuída a transições  $n \rightarrow \pi^*$  de ligações C = N. A literatura destaca o papel dos grupos nitrogenados — introduzidos por precursores como etilenodiamina — na modulação das propriedades ópticas dos nanomateriais (LI et al., 2024; WANG et al., 2016). Assim como o comportamento observado para a nanopartícula de carbono neste trabalho quanto a excitação e emissão, Zhang et. al. (2023) que sintetizaram Cdots de ácido cítrico e etilenodiamina pela síntese hidrotérmica simples, relataram o mesmo comportamento das suas partículas.

Figura 10 - Espectros de absorção UV-vis e de emissão de fluorescência do *Carbon dot* em diferentes comprimentos de onda de excitação, demonstrando as propriedades ópticas e o efeito da variação da excitação no perfil emissivo.

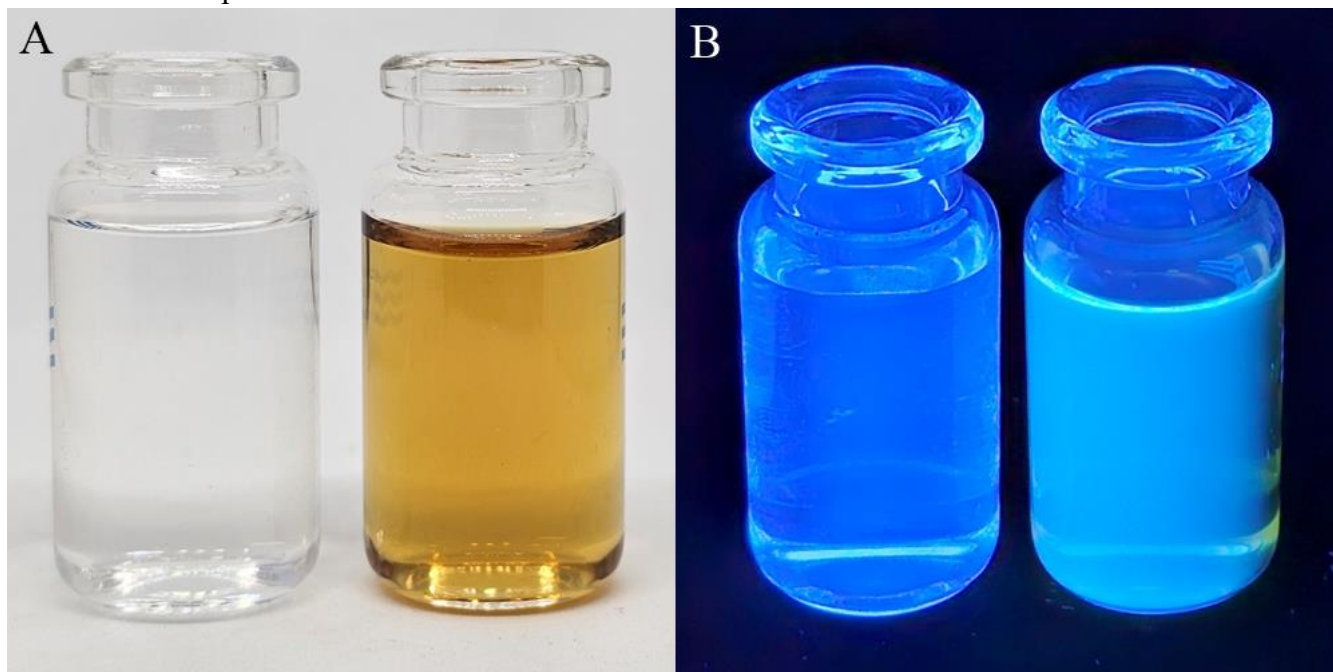


**Fonte:** Próprio autor.

A emissão luminescente de fluorescência exibe comportamento dependente do comprimento de excitação com redução da intensidade à medida que se aumenta o comprimento de onda de excitação, sendo corroborado por Lin et. al. (2022). O melhor resultado espectrofluométrico obtido neste estudo foi quando a emissão máxima foi

localizada em 455 nm quando excitado com o comprimento de onda de 320 nm. A emissão resultante ocorre na cor azul como pode ser observada na Figura 11, apresentando-se na cor marrom quando exposto a luz visível e quando seco se apresentou como um pó escuro e sem reação a exposição a qualquer das radiações. Esta emissão quando excitado pela luz UV de comprimento de onda de 365 nm é indicativo de que a síntese foi bem sucedida e retrata o efeito de confinamento quântico (ZHOU et al., 2017). Khoshkalampour, Ghorbani e Ghasempour (2023) observaram com sua nanopartícula de obtidas de folhas de uva um deslocamento do pico de fluorescência para caminhos de energia mais baixos e conseqüentemente sugerindo que a distribuição do tamanho de partícula é estreita. Enquanto os resultados visto neste estudo mostraram um caminho inverso, onde o pico de fluorescência está em nível de maior energia e a distribuição de tamanho de partícula é mais amplo e homogêneo conforme o gráfico em anexo na Figura 13(B). A nanopartícula exibiu um satisfatório rendimento quântico, visto que os precursores — ácido cítrico e etilenodiamina — não possuem, ou exibem em níveis muito reduzidos, propriedades luminescentes na faixa da luz visível e ultravioleta, assim como observado por Qu et. al. (2012).

Figura 11 - Solução aquosa contendo *Carbon dot* na concentração de 0,4 mg/mL compara a água sob iluminação natural interna com luzes fluorescentes de tonalidade fria (A) e sob radiação ultravioleta de 365 nm (B), destacando a emissão fotoluminescente característica das nanopartículas e a síntese bem sucedida.



**Fonte:** Próprio autor.

#### 5.1.4 Potencial zeta ( $\zeta$ )

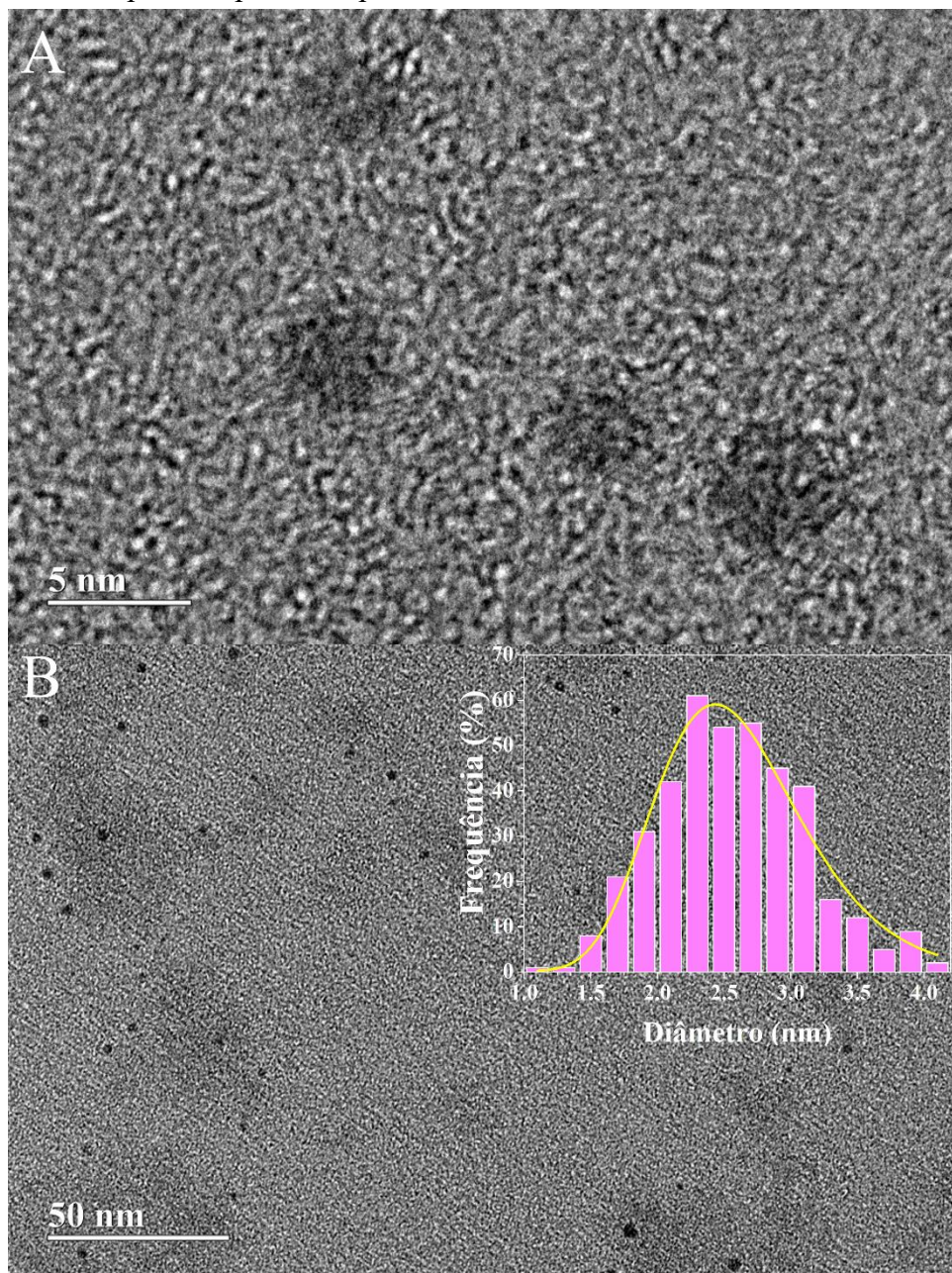
Para o *Carbon dot* (Cdot) sintetizado nesta pesquisa, o potencial zeta apresentou valor médio de -21,5 mV, indicando carga superficial negativa sendo adequado para estabilidade coloidal moderada. Este resultado corresponde ao que foi verificado com a elaboração dos filmes e avaliação microscópica, nanopartículas estáveis em solução e dispersas sem formação de aglomerados. Zhao et. al. (2022a) verificaram um Zeta em -12,4 mV e relataram que há presença de repulsão eletrostática que auxilia na estabilidade, mostrando que o *Carbon dot* aqui sintetizado exibe uma estabilidade ideal. Cargas superficiais com elevados potenciais zeta tendem a exibir comportamento de repulsão, estabilidade e dispersão, mantendo sua funcionalidade. Com valores absolutos distantes de zero exibem maior estabilidade (WU et al., 2024). Valores entre 20 e 30 mV sugerem que as partículas possuem repulsão eletrostática suficiente para reduzir a taxa de agregação, embora interações atrativas ocasionais ainda possam ocorrer ao longo do tempo (WU et al., 2024).

Li et. al. (2024) obtiveram carga de +40 mV para o Zeta de *Carbon dot*, porém assim como nesta pesquisa as partículas exibiram o mesmo comportamento e estrutura, mas com menor tamanho médio 2,5 nm (Figura 12.B). Apesar da carga superficial negativa do Cdot, os grupos amino da Etilenodiamina, assim como da Espermidina, podem ter sido transmitidos e sofreram condensação ao longo do processo de pirólise quando submetidos a síntese assistida por micro-ondas. Ambos os materiais são ricos em nitrogênio, e estes grupos funcionais influenciam na estrutura dos nanomateriais (HUANG et al., 2021).

#### 5.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias de MET estão apresentadas em duas escalas distintas: Figura 12(A) em 5 nm e a Figura 12(B) em escala de 50 nm e trazendo em anexo o histograma de tamanho de partículas. Após a síntese do nanomaterial, ele se apresentou na forma de pó escuro e inerte a radiação quando não solubilizado em solução aquosa. Os resultados observados nas micrografias da Figura 12 revelam que o *Carbon dot* (Cdot) apresentou boa e ampla dispersão, tamanho dentro da faixa nanométrica, formato majoritariamente esférico, confirmando a formação de um sistema monodisperso. Essas características confirmadas nesta análise reforçam o sucesso e a viabilidade do uso dos precursores (ácido cítrico e etilenodiamina), bem como da rota de síntese utilizada e a aplicabilidade do nanomaterial para o desenvolvimento de filmes. Em comparação com resultados observados em pesquisas de Zhao et. al. (2022a) com Cdots oriundos de pasta de banana e Wu et. al. (2024) quando sintetizaram *Carbon dots* de cenoura, ambos fonte de base alimentar, relataram resultados semelhantes aos encontrados aqui referente a dispersão, tamanho e formato das nanopartículas. Quando comparada a outros tipos de nanopartículas como a de lignina produzida por Worku et. al. (2024) temos melhores resultados quanto a todas as características de nanopartículas, especialmente quanto ao tamanho, onde o respectivo trabalho relatou 97,34 nm de acordo com o histograma.

Figura 12 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do *Carbon dot* em diferentes escalas 5 nm (A) e 50 nm (B), acompanhadas do histograma de distribuição de tamanho de partícula, confirmando a morfologia esférica e a dimensão nanométrica específica para nanopartículas de carbono.



**Fonte:** Próprio autor.

A análise do histograma de distribuição de tamanho de partícula revela que as nanopartículas exibiram diâmetro predominantemente na faixa de 2,0 a 3,0 nm, com valor médio aproximado de 2,5 nm. A curva de ajuste gaussiano (linha vermelha) demonstra uma distribuição relativamente estreita, indicando boa uniformidade morfológica e baixo

grau de polidispersão. Essa homogeneidade dimensional é desejável, pois está associada a propriedades físico-químicas mais reprodutíveis e a uma maior estabilidade coloidal. A presença majoritária de nanopartículas com dimensões inferiores a 3,0 nm sugere elevada razão superfície/volume, característica benéfica para aplicações que dependem de alta área superficial e comportamento quântico pronunciado. Zhang et. al. (2023) ao sintetizar Cdots de ácido cítrico e etilenodiamina por síntese hidrotérmica simples relataram que houve extensa variação de tamanho das nanopartículas, o que descaracteriza a alegação de serem Cdots reais. Enquanto, para nosso estudo as evidências obtidas permitem compreender que a obtenção de Cdots foi alcançada com sucesso. Quando comparada a nanopartícula derivada de café moído, o tamanho médio obtido por Min et. al. (2023) foi de 8,3 nm, enquanto obtivemos aqui uma média 2,5 nm o que é corroborado pelas micrografias de MET e o histograma de tamanho de partícula (Figura 13B - anexo). Quando solubilizado e exposto a luz ultravioleta de comprimento de onda de 365 nm houve a emissão da cor azul que é outra característica que confirma o sucesso da síntese e retrata o efeito de confinamento quântico (ZHOU et al., 2017).

## 5.2 Caracterização dos filmes

Nesta seção foram apresentadas e discutidas as características e propriedades dos filmes elaborados com a incorporação do *Carbon dot* (Cdots) a fim de obter um filme com boas propriedades para aplicação como embalagem.

### 5.2.1 Caracterização química, estrutural e morfológica

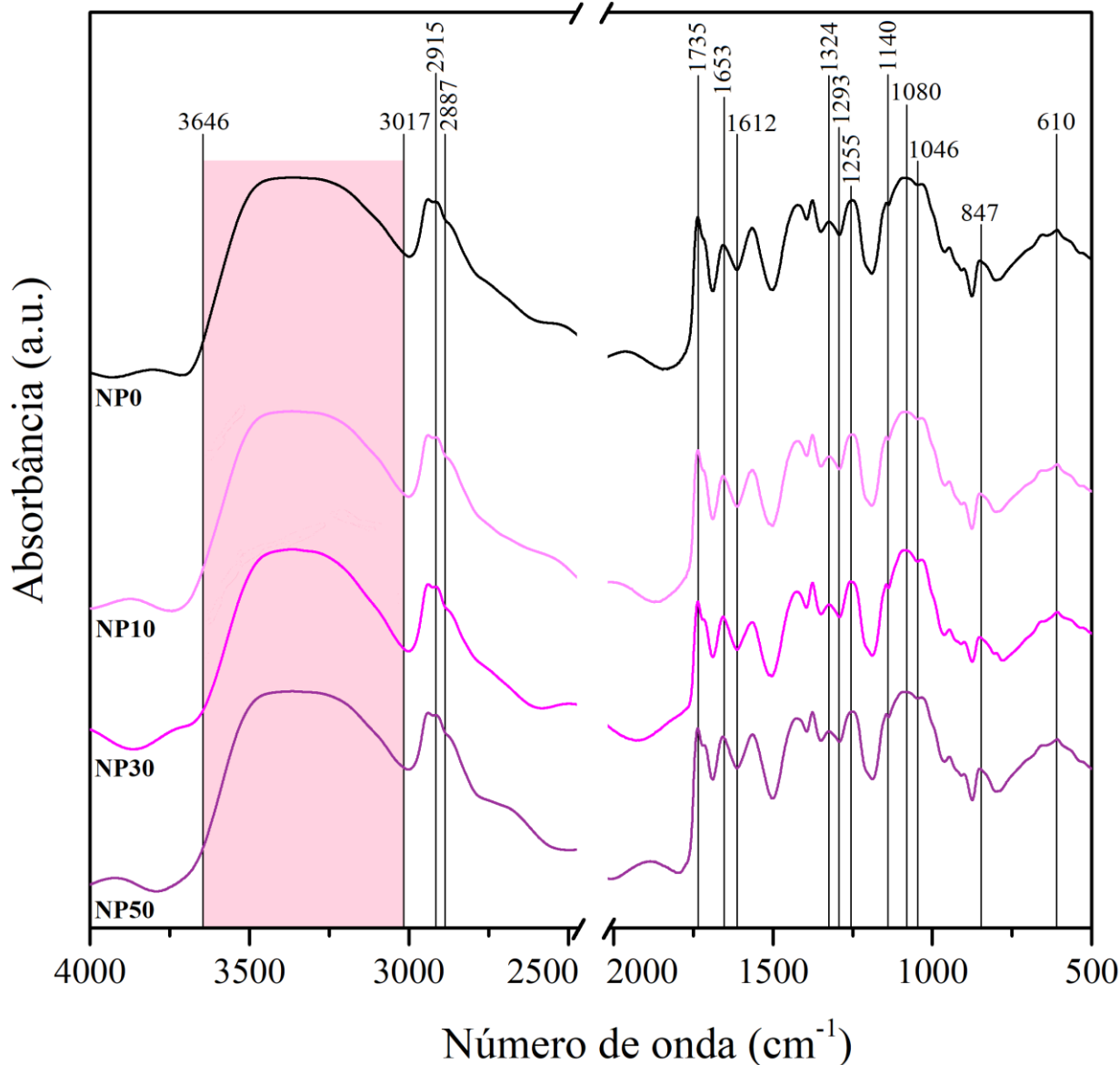
#### 5.2.1.1 Espectrofotometria no infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho foi empregada para investigar as interações funcionais, incluindo alongamento de ligações, modos vibracionais, surgimento de novas bandas e demais correlações entre os compostos constituintes das amostras dos filmes NP0, NP10, NP30 e NP50 (Figura 13). De modo geral, os espectros obtidos revelaram diferenças sutis nos picos de absorção entre o filme controle e aqueles contendo nanopartículas, o que pode ser atribuído à baixa concentração de *Carbon dots* (Cdots) incorporada à matriz polimérica. Em consequência, não foram observadas novas bandas de absorção, havendo apenas pequenas variações nas intensidades e nas larguras das bandas, comportamento semelhante foi descrito por Zhao et al. (2022a) e Xu et al. (2019) em estudos com Cdots incorporados a filmes de álcool polivinílico (PVA). As respectivas bandas localizadas em  $610\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2$ ),  $847\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ),  $1293\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}-$

O),  $1612\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{O}$ ),  $1653\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{N}-\text{H}$ ),  $2887\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ) e o intervalo em  $3017 - 3646\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{OH}$  e  $-\text{NH}_2$ ) são relatados como modos vibracionais de quitosana (CS), que por questões proporcionais está em maior concentração na matriz. Quanto as identificações observadas em  $1046\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}-\text{O}$ ),  $1255\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{C}$ ),  $1324\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2$ ) e  $2915\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2$ ) são descritas como interações entre os polímeros CS e PVA. E por fim as bandas aqui identificadas para  $1080\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}-\text{O}$ ),  $1140\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ ) e  $1735\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{O}$ ) são reportadas como sendo características do PVA, que em relação a CS está em menos concentração.

No trabalho realizado por Jiang et al. (2023), os espectros dos filmes apresentaram uma ampla banda em torno de  $3200\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à formação de pontes de hidrogênio entre a quitosana (CS) e o PVA. Bem como também relatado em outros trabalhos que bandas largas na região de  $3300\text{ cm}^{-1}$  são referentes a vibração de estiramento  $-\text{OH}$  resultante das ligações de hidrogênio formadas entre hidrogênio intramolecular e intermolecular (WORKU et al., 2024; JAISWAL, BUTOLA & MAJUMDAR, 2023). De forma comparativa, nos espectros obtidos neste estudo (Figura 14) essa mesma região mostrou-se mais alargada, sugerindo que os polímeros empregados apresentam compatibilidade adequada para a formação do filme. A ausência de alterações significativas entre os espectros reforça essa compatibilidade, enquanto as micrografias obtidas por microscopias e análise topográfica podem confirmar a boa compatibilidade dos componentes e a integridade estrutural do material, conforme também observado por Wu et al. (2018).

Figura 13 - Espectros de FTIR dos filmes NP0 contendo apenas a matriz polimérica, NP10 com concentração de *Carbon dots* (Cdots) de 0,14 mg/mL, NP30 com concentração de Cdots de 0,42 mg/mL e NP50 com concentração de Cdots de 0,71 mg/mL, com destaque para as bandas associadas aos materiais da matriz quitosana (CS) e álcool polivinílico (PVA).



**Fonte:** Próprio autor.

A partir da verificação da ausência de novas bandas do espectro, é possível concluir que a incorporação do Cdot não interferiu na compatibilidade entre os polímeros da matriz, possivelmente devido a sua concentração muito reduzida. A presença de grupos carboxílicos, hidroxilas e aminas são responsáveis pela facilitação da formação de interações intermoleculares como ligação de hidrogênio e de natureza eletrostática. Isso

pode ocorrer por esses grupos funcionais serem suscetíveis a sofrer protonação ou desprotonação com a variação do pH do meio, podendo interferir nas propriedades mecânicas. Comportamento similar ao observado aqui foi relatado por Wen et. al. (2021) ao utilizar ácido cítrico como agente de reticulação em filmes de PVA e carboximetilquitosana.

Tabela 2 - Bandas e atribuições das bandas identificadas no espectro de FTIR dos filmes NP0, NP10, NP30 e NP50.

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Material	Atribuição	Referência
1735	PVA	vibrações de alongamento C = O	ABDELGHANY, MENAZEA & ISMAIL, 2019
1140	PVA	vibração da estrutura C – C – C da cadeia principal	BHAT et al., 2021
1080	PVA	vibrações de estiramento C – O	LEVIĆ et al., 2014; BONILLA et al., 2014
2915	PVA/CS	vibração de flexão e alongamento –CH <sub>2</sub>	BHAT et al., 2021
1255	PVA/CS	estiramento de C – C	NARASAGOUDR et al., 2020
1046	PVA/CS	vibração de estiramento associada às ligações C – O	KHORASANI et al., 2019
3017 - 3646	CS	bandas de OH sobrepostas e vibrações de estiramento de NH <sub>2</sub> primária através do anel de carboidrato	WANG et al., 2017; WORKU et al., 2024
2887	CS	vibrações de alongamento assimétrico dos grupos CH <sub>2</sub> (banda discreta)	WANG et al., 2017
1653	CS	flexão de N – H (amida II)	YONG et al., 2022
1612	CS	vibrações de estiramento de ligações C = O	ALI et al., 2021
1293	CS	alongamento de C – O (amida I)	JIANG et al., 2023
847	CS	pico de vibração de C = C (grupo vinil terminal)	BAHT et al., 2021
610	CS	vibrações de alongamento dos grupos CH <sub>2</sub>	AWWAD et al., 2021

A CS nos filmes pode ser identificada pela presença e identificação de grupos hidroxila (–OH), amina (NH<sub>2</sub>) e amida (C = O) situados no espectro. A banda discreta observada em 610 cm<sup>-1</sup> é referida a vibrações de alongamento de grupos CH<sub>2</sub> (AWWAD et al., 2021). E na região conhecida como amida I, a banda em 1612 cm<sup>-1</sup> indica vibrações de estiramento de ligações C = O (ALI et al., 2021). Estas duas bandas sofreram interferência de nanopartícula de prata em estudo desenvolvido por Ragab et. al. (2024), enquanto neste trabalho o Cdote não influenciou nas bandas, preservando intensidade e

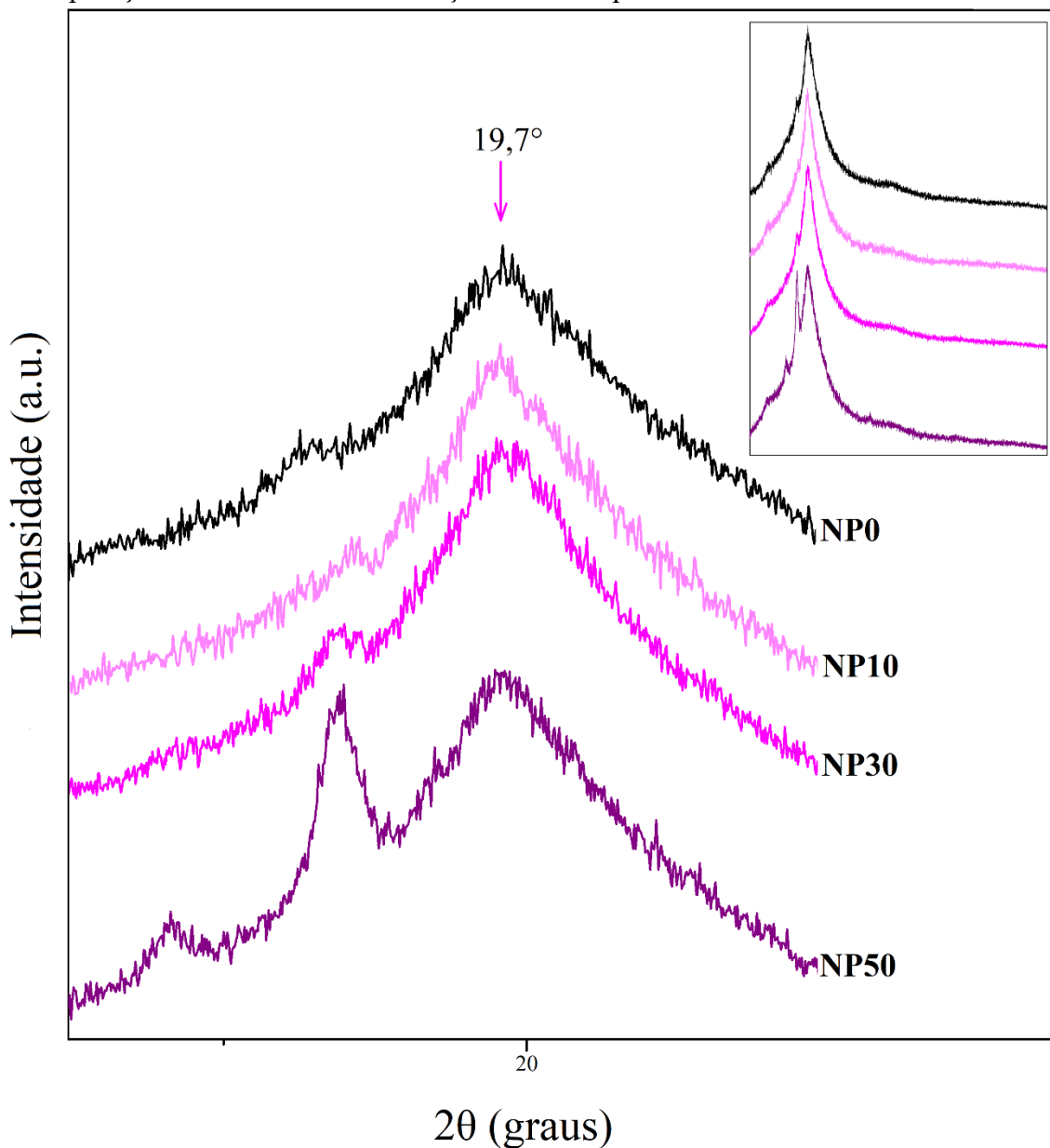
largura dos espectros, independente da concentração da nanopartícula. Proveniente do PVA, a banda em  $1080\text{ cm}^{-1}$  representa as vibrações de estiramento do C – O (LEVIĆ et al., 2014). As vibrações de alongamento C = O da banda em  $1735\text{ cm}^{-1}$  são referidas ao resíduo do grupo funcional acetato de vinil proveniente da estrutura principal do PVA (ABDELGHANY, MENAZEA & ISMAIL, 2019).

#### 5.2.1.2 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 14 exibe os padrões de difração de raios-X para cada filme desenvolvido no respectivo trabalho. Todas as amostras de filmes apresentaram pico expressivo em torno de  $2\theta = 19,7^\circ$  que são característicos da semi-cristalinidade do álcool polivinílico (PVA) e da estrutura hidratada da quitosana (CS) (TRIPATHI, MEHROTRA e DUTTA, 2010; BHAT et al., 2021). Picos relativos à conformação cristalina hidratada da CS pura, geralmente identificados em  $2\theta = 8$  e  $12^\circ$  não foram observados para nenhuma amostra, apesar da elevada concentração da CS na matriz. A solubilização da CS ocorre em meio ácido, isso faz com que ocorra interação entre ela e compostos ácidos com carboxilas como o *Carbon dot* (Cdot), essa interação influenciou positivamente no processo de cristalização das moléculas fazendo com que permanecessem em estado amorfo (XING et al., 2021; PAKRAVAN et al., 2011).

Jiang et. al. (2023) relataram em estudo com reticulação por ácido cítrico que a acidez interferiu fortemente na cristalização das cadeias de CS, bem como para o PVA. Estruturas amorfas atribuem a filmes boas características de resistência à tração, favorecendo sua aplicação como embalagem, logo foi possível inferir que o respectivo filme desenvolvido com incorporação de Cdot apresenta característica amorfa e isso propicia usabilidade como embalagem para alimentos. Na Figura 14, observam-se dois picos em  $2\theta = 14,5^\circ$  e  $17^\circ$ , os quais se tornam mais evidentes nas amostras à medida que é aumentada a concentração de Cdots na matriz. Esse comportamento pode ser atribuído à perturbação no arranjo cristalino regular da CS ocasionada pela presença das nanopartículas nos espaços intermoleculares. Apesar do desarranjo, estes picos não interferiram no caráter do filme, conferindo ao material um caráter predominantemente amorfo (JAWAD et al., 2017; ZHANG et al., 2021). De forma semelhante, Wang et. al. (2022a) identificaram picos em  $2\theta = 11,2^\circ$  e  $17,6^\circ$ , sendo possível inferir que o primeiro pico sofreu deslocamento para  $2\theta = 14,5^\circ$  neste estudo em função da natureza da nanopartícula, houve contribuição para o reforço do caráter amorfo dos filmes.

Figura 14 - Difratoogramas de raios X dos filmes NP0 contendo apenas a matriz polimérica, NP10 com concentração de *Carbon dots* (Cdots) de 0,14 mg/mL, NP30 com concentração de Cdots de 0,42 mg/mL e NP50 com concentração de Cdots de 0,71 mg/mL, evidenciando alterações na cristalografia dos materiais em função da incorporação de diferentes concentrações das nanopartículas.



Fonte: Próprio autor.

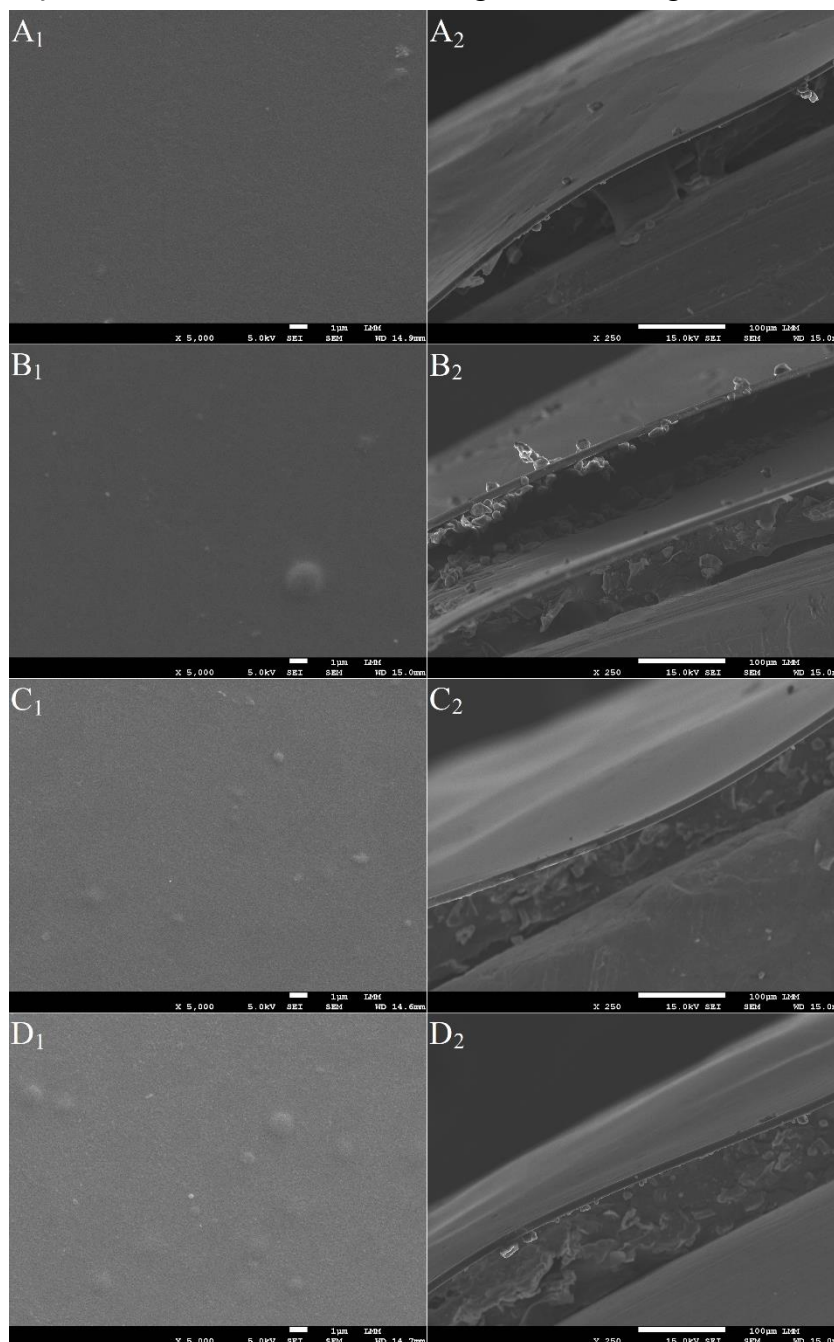
### 5.2.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 15 estão apresentadas as micrografias dos filmes produzidos com e sem a incorporação de nanopartículas de carbono, com ampliações de 5000 vezes para as regiões superficiais e ampliação de 250 vezes para as transversais. Foi possível observar

a partir da análise das imagens que todas as áreas superficiais (Figura 15 A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, C<sub>1</sub> e D<sub>1</sub>) exibiram estruturas homogêneas, uniformes e morfologicamente intactas após o processo de elaboração do filme com a técnica de casting, permanecendo lisas quando observada sem auxílio de equipamentos microscópicos e com ausência de poros. As regiões foram amplamente investigadas para que fosse verificado não apenas uma região, mas todo o recorte da amostra submetida a análise de MEV. Nenhum filme apresentou deformações, espaços vazios ou fissuras que pudessem comprometer sua resistência mecânica estrutural, bem como a incorporação gradativa de *Cabon dots* (Cdots) na matriz não foi capaz de alterar a morfologia do filme ou apresentar aglomerados nas regiões superficiais das amostras.

Há uma presença de corpos estranhos aos componentes do filme localizados em sua superfície, perceptíveis principalmente nas micrografias das áreas transversais (Figura 15 A<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> e D<sub>2</sub>) podendo ser inferidas a sujidades em suspensão no ar e que acabaram depositadas ao longo do processo de secagem ou em virtude da manipulação das amostras após a secagem ou pré-análise e acabaram permanecendo fixas na superfície do filme. Este resultado é indicativo que os polímeros PVA e CS possuem excelente compatibilidade e capacidade de formação de filmes para uso como embalagem de alimentos. As fortes ligações de hidrogênio entre os grupos -OH presente no PVA e os grupos -NH<sub>2</sub> da CS formadas ao longo do processo de fundição são responsáveis por esta compatibilização (BHATT, THAKUR & NUNE, 2023). Wu et. al. (2024) não obtiveram sucesso na produção de filmes acima de 2% de concentração de Cdot com base na massa de quitosana, devido ao filme apresentar deformidades que comprometiam sua aplicabilidade e aqui não foram observados danos estruturais que impossibilitasse o uso do filme.

Figura 15 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das regiões superficial com aproximação de 5000x (NP0 contendo apenas a matriz polimérica: A<sub>1</sub>, NP10 com concentração de *Carbon dots* (Cdots) de 0,14 mg/mL: B<sub>1</sub>, NP30 com concentração de Cdots de 0,42 mg/mL: C<sub>1</sub> e NP50 com concentração de Cdots de 0,71 mg/mL: D<sub>1</sub>) após fixação nos *stubs* e transversal com aproximação de 250x (NP0: A<sub>2</sub>, NP10: B<sub>2</sub>, NP30: C<sub>2</sub> e NP50: D<sub>2</sub>) após fratura em nitrogênio líquido e fixação nas laterais dos *stubs* de frações de filmes exibindo a morfologia e sua homogeneidade.



Fonte: Próprio autor.

Ao observar as micrografias das seções transversais (Figura 15 A<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> e D<sub>2</sub>) de todas as amostras, estas sugerem uma excelente compatibilidade e compactação entre os componentes da matriz (PVA e CS), já observada na avaliação de micrografias superficiais, mesmo para os que possuem incorporação da nanopartícula de até 5% p/p de CS. Não há presença de poros ou pontas irregulares e rachaduras, mesmo após a fratura com nitrogênio líquido as regiões mostraram-se lisas e uniformes. A adição do *carbon dot* na matriz polimérica apresentou impactos mínimos, ou até nulos, na homogeneidade do filme, isso pode ser corroborado pela alta hidrofiliicidade devido as bandas dos grupos -OH e -NH identificados nos espectros de FTIR (Tabela 1), respectivos à natureza hidrofílica do material. A boa compactação é demonstrada pelas médias de espessuras dos ensaios mecânicos (Tabela 8) de todas as amostras avaliadas NP0, NP10, NP30 e NP50 respectivamente 8, 13, 20 e 15 mm.

Bueno et. al. (2021) em suas imagens transversais relataram diversos problemas estruturais na matriz de PVA, CS e Zeína que impossibilita a aplicabilidade como embalagem, enquanto o filme desenvolvido nesta pesquisa apresentou boas características para este tipo de aplicação, destacando a compatibilidade e homogeneidade entre os componentes.

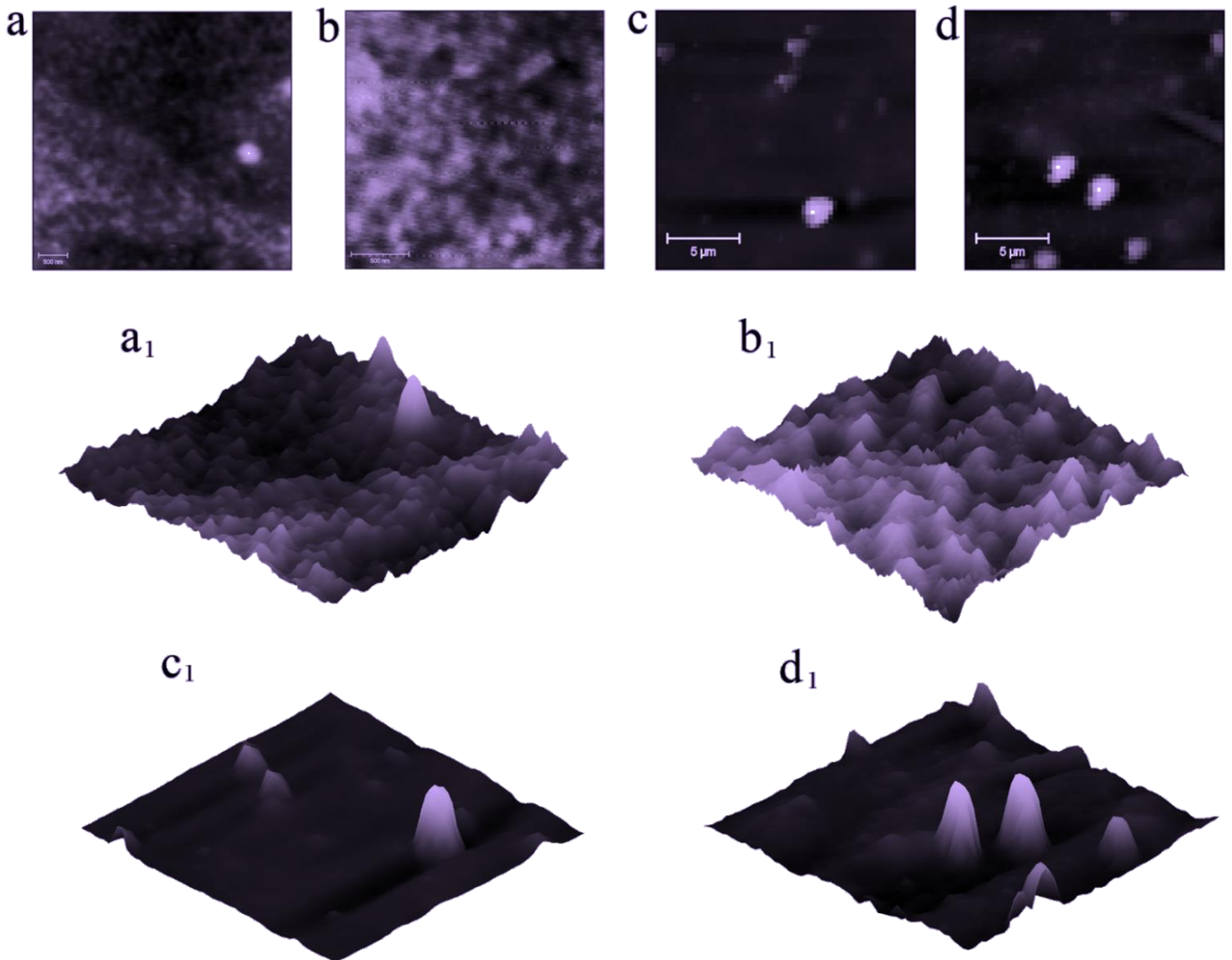
#### 5.2.1.4 Microscopia de força atômica (AFM)

Na Figura 16 estão apresentadas as imagens topográficas geradas via software *Gwyddion 2.66* dos filmes nas dimensões bidimensional (Figura 16 NP0: a, NP10: b, NP30: c e NP50: d) e tridimensional (Figura 16 NP0: a<sub>1</sub>, NP10: b<sub>1</sub>, NP30: c<sub>1</sub> e NP50: d<sub>1</sub>). Assim como observado nas micrografias de MEV (Figura 15) as amostras não apresentaram irregularidades estruturais, em particular quando consideramos a presença de deformidades, fissuras, espaços vazios que comprometem o desempenho mecânico. Foi percebido a presença de materiais estranhos aos componentes do filme, confirmando o que o MEV exibiu quando avaliadas as micrografias. Na Tabela 3 estão expostas as rugosidades superficiais médias ( $R_a$ ) e rugosidades médias quadráticas ( $R_q$ ) dos filmes. A presença de sujidades e materiais estranhos pode ser a principal interferência no aumento da rugosidade média quadrática ( $R_q$ ) das amostras NP30 e NP50. A redução da rugosidade observada entre o NP0 e a NP10, pode estar relacionada ao alto grau de hidrofiliicidade do Cdot, visto que a solubilidade em água do material incorporado é alta e este apresenta grupos funcionais (Tabela 1) que tanto conferem esta propriedade quanto a possibilidade

de ligações de hidrogênio, resultando em boa dispersão na matriz e compactação com forças de ligação mais fortes (HONG et al., 2024).

Wu et. al. (2024) quando incorporaram mais de 2% de nanopontos de carbono em relação ao peso de quitosana em filmes, observaram aumento progressivo de suas rugosidades média e média quadrática ( $R_a$  e  $R_q$ ), o que para o filme aqui estudado não se mostrou prejudicial, mas com a mesma tendência observada. Diferentemente do estudo relatado, aqui não foram observados pontos de aglomeração de nanopartículas, nem nas micrografias de MEV e nas topografias bi e tridimensionais de AFM, estando os resultados consistentes. Em estudo com nanopartículas metálicas, Ragab et. al. (2024) ao incorporarem o material em matriz de quitosana (CS) e álcool polivinílico (PVA), perceberam que houve aumento de estruturas poligonais diversas na superfície e aumento de rugosidade, com numerosos nanosinalizadores. Além de relatarem o tamanho médio das nanopartículas que foi de 15 a 20 nm, exibindo também grande variação no histograma.

Figura 16 - Micrografias topográficas de microscopia de força atômica em duas dimensões (2D) (NP0: a, NP10: b, NP30: c e NP50: d) e em três dimensões (3D) (NP0: a<sub>1</sub>, NP10: b<sub>1</sub>, NP30: c<sub>1</sub> e NP50: d<sub>1</sub>) dos filmes NP0 contendo apenas a matriz polimérica, NP10 com concentração de *Carbon dots* (Cdots) de 0,14 mg/mL, NP30 com concentração de Cdots de 0,42 mg/mL e NP50 com concentração de Cdots de 0,71 mg/mL, revelando diferenças na rugosidade e organização superficial conforme aumento gradual de *Carbon dots*.



**Fonte:** Próprio autor.

Nesta pesquisa foi possível manter a atividade do *Carbon dot* (Cdot) inserido na matriz mesmo após a secagem do solvente, considerando o nanomaterial como ativo e atuante na proteção contra degradação de compostos fotodegradáveis de alimentos

(Tabela 11), este efeito pode ser percebido na imagem da exposição dos filmes a luz ultravioleta (Figura 22). A grande concentração de Cd na matriz de filmes, além dos 5% utilizados, pode aumentar a rugosidade topográfica do material e inevitavelmente conferir desvantagens em propriedades, como redução acentuada na resistência mecânica. Wu et al. (2024) relatam o Cd sintetizado a partir de cenouras em sua pesquisa, houve aumento progressivo das rugosidades ( $R_q$  e  $R_a$ ), o que conseqüentemente pode incidir em problemas como redução da barreira contra gases e umidade, comprometimento de propriedades mecânicas e favorecer crescimento microbiano nos espaços vazios nas áreas rugosas.

Tabela 3 - Rugosidades superficiais médias ( $R_a$ ) e médias quadradas da superfície ( $R_q$ ) dos filmes.

<b>Amostra</b>	<b>Rugosidade superficial média (<math>R_a</math>) (nm)</b>	<b>Rugosidade média quadrada (<math>R_q</math>) (nm)</b>
<b>NP0</b>	1,83	2,26
<b>NP10</b>	1,14	1,43
<b>NP30</b>	7,92	18,88
<b>NP50</b>	13,06	24,20

### 5.2.2 Propriedades térmicas

#### 5.2.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Na Tabela 4 encontram-se as informações de temperatura dos picos de degradação para cada um dos três grandes eventos de degradação para os filmes com comportamentos térmicos similares e as porcentagens de massa residual em 600 °C. O primeiro evento ocorre a partir de 50 °C seguindo até aproximadamente 150 °C. Este evento está relacionado a perda de umidade adsorvida na superfície, materiais voláteis e algum possível resíduo de ácido acético com massa variável de 7,69% entre as amostras (MENG et al., 2018). Na segunda e maior etapa de degradação ocorre entre 220 – 360 °C. Neste evento ocorre quebra ou perda de grupos hidroxila da cadeia lateral do álcool polivinílico (PVA) e a degradação da quitosana (CS) com a perda da cadeia principal e dos anéis de piranose que resultam na geração de água, monóxido e dióxido de carbono, com perda de massa média 68,89% (LEE et al., 2023; ALOUI et al., 2016; YIN et al., 2016; GALVIS-SÁNCHEZ et al., 2016; LEISTNER et al., 2015). A última fase de degradação inicia por volta de 390 °C, correspondendo a decomposição da cadeia principal do PVA e da CS com a quebra de ligação glicosídica e desidratação dos grupos funcionais hidroxila

adjacentes em virtude da decomposição termo-oxidativa das cadeias com variação média de massa de 9,30% (ALOUÍ et al., 2016; BONILLA et al., 2014; LEE et al., 2023).

O resíduo de massa aos 600 °C variou entre 18 e 27% entre as amostras exibindo diferença significativa, com maiores quantidades para amostras como a NP30 (23,61 %) e NP50 (27,93%) que possuem maior concentração de nanopartículas, podendo assim ser inferido que este material é estável a temperaturas elevadas e influência na estabilidade térmica do filme. Wang et. al. (2022a) reportou que para filmes de CS com incorporação de nanopartículas de carbono o resíduo a 600 °C aumentou significativamente em relação ao resíduo de filme sem o nanomaterial.

Resultados reportados por Narasagoudr et. al. (2020) para filmes de PVA e CS incorporado com rutina mostraram perda de massa alta no primeiro e no terceiro evento diferente do que foi observado aqui, logo o filme com Cdot tende a exibir melhor estabilidade térmica. Yang et. al. (2023) incorporaram nanopartículas de prata em blendas de PVA e CS e observaram que esse material foi capaz de ser mais resistente ao calor e devido a escala nano ter resultado no aumento de interações intermoleculares. Deste modo, é possível inferir que a escala nano foi um dos aspectos responsáveis pela estabilidade do filme. Sendo possível considerar que no espectro de FTIR grupos responsáveis pela formação de ligações fortes foram reportados e podem ter contribuído para a estabilidade térmica do material.

Tabela 4 - Temperaturas de eventos térmicos de degradação e resíduos das massas a 600 °C de filmes.

<b>Amostra</b>	<b>T (Pico 1) (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>	<b>T (Pico 2) (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>	<b>T (Pico 3) (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>	<b>Resíduo a 600 °C (%)</b>
<b>NP0</b>	89,76	8,52	297,85	71,34	468,12	7,98	18,92
<b>NP10</b>	90,13	7,88	304,62	69,45	472,89	9,16	21,78
<b>NP30</b>	89,88	7,41	308,47	68,02	475,36	9,84	23,61
<b>NP50</b>	90,02	6,95	310,24	66,77	478,11	10,25	27,93

A temperatura inicial de degradação do segundo evento é maior para o NP50 (310,2 °C), com maior concentração de Cdot, esta demanda energética maior pode ser atribuída a nanopartícula, assim como visto por Yang et. al. (2023). Yang et. al. (2023) inferiram em seu trabalho com nanopartículas de prata em filme de PVA e CS que o tamanho das partículas (20 nm) contribuíam para a estabilidade térmica devido a

ocupação dos vazios intermoleculares, interagindo e formando ligações. Para este trabalho é possível inferir que a estabilidade térmica foi obtida considerando os grupos funcionais na superfície do Cdot e pelo tamanho bastante reduzido de 2,5 nm, que ocupam mais facilmente os espaços intermoleculares e são capazes de formar ligações fortes e manter a estabilidade. Outro indicativo em relação ao trabalho supracitado foram os resíduos a 600 °C, que aqui permaneceram superiores aos observados por Yang et. al. (2023).

Considerando a matriz polimérica, é possível inferir forte interação entre os grupos hidroxila do PVA e os grupos amino presentes nas cadeias de CS, ocorrendo por meio de pontes de hidrogênio. Como consequência dessa interação molecular, a decomposição desses grupos revela-se mais energeticamente demandante, promovendo estabilidade térmica, conforme relatado por Zhuang et al. (2020). O teor de residual a 600 °C encontrado no estudo é superior ao observado por Yang et. al. (2016) para filmes de PVA e CS com nanopartícula de lignina. O residual aqui observado é 10 % maior quando comparado a um nanomaterial de origem natural, apresentando maior quantidade com aumento da concentração de nanopartículas no filme. Cdots possuem capacidade de captura de moléculas de água, mantendo a estabilidade térmica com ligações de hidrogênio geradas com a matriz (JHA et al., 2020; KHOSHKALAMPOUR et al., 2023). A degradação que ocorre após 400 °C continua significativa em relação ao filme NP0, pois com o aumento da concentração de Cdot a estabilidade térmica e tende a melhorar. Assim como observado por Zhao et. al. (2022a) com filme de PVA e incorporação de Cdot, foi relatado correlação similar para o aumento da quantidade de nanopartículas e da estabilidade do filme.

#### 5.2.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão ( $T_m$ ) estão dispostas na Tabela 5, bem como as entalpias do processo. As  $T_g$  dos filmes foram avaliadas com o objetivo de demonstrar a compatibilidade dos materiais poliméricos (LAMARRA, RIVERO & PINOTTI, 2020). Estas temperaturas investigadas para os filmes se mostraram bastante discretas e pouco variáveis entre as amostras, revelando um comportamento de redução à medida que se aumentou a concentração de *Carbon dots* (Cdots). A temperatura de transição vítrea influencia diretamente a flexibilidade do filme, quanto maior mais rígidos e quebradiços são os produtos (BODNAR et al., 2005; OSTROWSKA-CZUBENKO & GIERSZEWSKA-DRUŻYŃSKA, 2009). Estudos com filmes a base de quitosana (CS)

ou álcool polivinílico (PVA) puros em matrizes exibiram  $T_g$  inversamente proporcionais, uma vez que para CS foi em  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  e para o PVA acima de  $50\text{ }^\circ\text{C}$  (TANIGAWA et al., 2008; JIANG et al., 2022). Jiang et. al. (2023) ao estudarem filmes de PVA e CS variando suas proporções, perceberam que a  $T_g$  dos filmes estiveram abaixo de  $10\text{ }^\circ\text{C}$ .

Em estudo com filmes de PVA, CS e goma arábica incorporados com Cdots derivados de flor de hibisco Alamer et. al. (2025) relatam que a  $T_g$  foi reduzida à medida que a concentração de nanopartículas aumentou. Os pesquisadores relataram que este comportamento está relacionado a dispersão das nanopartículas na estrutura do filme. Com isso é possível inferir que o Cdot aqui aplicado está disperso na matriz, além de resultados obtidos com o MET do Cdot e microscópicos dos filmes. Narasagoudr et. al. (2020) estudaram filmes de PVA e CS com rutina, e observaram valores de  $T_g$  variando até  $61\text{ }^\circ\text{C}$ . Diferentes materiais e suas origens podem influenciar parâmetros como a  $T_g$ , conferindo ou não maior demanda energética para degradação. O Cdot como observado na termogravimetria conferiu aos filmes uma significativa estabilidade térmica.

Considerando a entalpia de transição vítrea ( $\Delta H_g$ ) na Tabela 5, foi visto um aumento para a NP10 seguido de redução para as demais amostras. Este comportamento pode ser justificado devido ao enfraquecimento das ligações inter e intramoleculares da cadeia com o excesso de nanopartículas. O comportamento verificado para a entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) indicou a promoção da característica amorfa do material causada pela incorporação da nanopartícula, verificado na pesquisa de Alamer et. al. (2025) comportamento semelhante, com redução da entalpia e índice de cristalinidade.

Tabela 5 - Temperaturas de transição e calor de fusão de filmes.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_g</math> (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	<b><math>\Delta H_g</math> (J/g)</b>	<b><math>T_m</math> (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	<b><math>\Delta H_m</math> (J/g)</b>	<b>Degradação (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>
<b>NP0</b>	82.15	157.40	255.34	21.88	> 400
<b>NP10</b>	80.32	168.20	252.87	20.27	> 400
<b>NP30</b>	77.48	143.10	247.91	31.03	> 400
<b>NP50</b>	74.63	143.50	242.63	18.47	> 400

### 5.2.3 Propriedades de filme

#### 5.2.3.1 Permeabilidade ao vapor de água (WVP)

A permeabilidade do vapor de água é bastante variável quando avaliada em filmes a base de biopolímeros puros e blendas poliméricas, sendo esta perda de umidade um fator determinante para a qualidade de embalagens para alimentos. Este parâmetro sofre

influência direta da solubilidade em água e da difusividade no interior dos materiais dos filmes (WU et al., 2024; RAMBABU et al., 2019). Na Tabela 6 estão apresentados os valores da permeabilidade ao vapor de água dos filmes. É notável o aumento e a diferença entre o NP0 e o NP10. Esta concentração de Cdot não foi capaz de reter a umidade, possivelmente pela quantidade de grupamentos hidrofílicos como hidroxilas (-OH) e aminos (-NH<sub>2</sub>) o que por sua vez aumentou a interação com as partículas de água permitindo a permeação na matriz (EZATI et al., 2022). Na pesquisa de Min et. al. (2023) em filmes de PVA e gelatina com Cdots foi observado o mesmo comportamento. Wu et. al. (2024) quando aplicaram *Carbon dot* (Cdot) de fonte alimentar em filmes de amido, relataram permeabilidade de vapor com desempenho próximo do visto neste estudo com 1% de nanopartículas incorporadas.

Tabela 6 - Medidas de permeabilidade ao vapor de água dos filmes.

Amostra	Permeabilidade ao vapor de água (g/kPa.h.m <sup>2</sup> )	
	Média	Desvio padrão
NP0	0,208	± 0,002 <sup>b</sup>
NP10	0,342	± 0,004 <sup>a</sup>
NP30	0,274	± 0,011 <sup>c</sup>
NP50	0,260	± 0,009 <sup>c</sup>

Nota: Letras diferentes dentro de uma coluna representam a diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

O efeito mais eficiente para retenção do vapor foi do filme NP50, podendo ser justificado pela alta concentração de Cdot e sua dispersão na matriz ocupou mais eficientemente os espaços intersticiais da matriz impedindo a permeação. Li et. al. (2024) observaram que altas concentrações de Cdot realmente tendem a exibir resultados melhores para retenção da umidade e auxilia a amenizar efeitos da desidratação de alimentos. Como visto neste estudo, concentrações acima de 3% de Cdot podem evitar a permeação do vapor, por apresentar melhor dispersão das nanopartículas e consequentemente reduzindo a área ativa para passagem do vapor na matriz (KIM et al., 2022). O que por sua vez corrobora o valor alto para o ângulo de contato das amostras NP30 e NP50 que apresentam as maiores concentrações de Cdot (Tabela 7), assim exibindo tendência ao comportamento hidrofóbico. Wu et. al. (2024) e Li et. al. (2024) ao incorporarem concentrações crescentes de nanopartícula, viram a permeabilidade

aumentar, enquanto para este estudo a permeabilidade tendeu a redução. A importância de a embalagem apresentar boa capacidade de barreira ao vapor de água está relacionada ao fato de influenciar diretamente na qualidade de frutas frescas e vegetais, impedindo sua desidratação e consequente melhor preservação (LI et al., 2024).

### 5.2.3.2 Ângulo de contato com água (AC)

Na Tabela 7 estão dispostos os valores de Ângulo de contato da água com a superfície dos filmes. Os valores de ângulo obtidos não diferiram significativamente ( $p < 0,05$ ) entre si para os filmes NP0, NP1 e NP30, exibiram um valor médio de  $74^\circ$  indicando ser uma superfície hidrofílica em razão de ser  $< 90^\circ$ . Apesar dos filmes exibirem numericamente resultado menor que  $90^\circ$ , é possível perceber um aumento discreto no valor à medida que se aumenta a concentração de *Carbon dots* (Cdots). Em virtude da hidrofílicidade indicada pelo grau do ângulo, é inferido ao filme limitação de sua aplicabilidade, sendo destinado a alimentos secos e frutas (LI et al., 2024; GARAVAND et al., 2017). Hong et. al. (2024) ao incorporarem Cdots oriundo de bactérias e dopado com enxofre em matriz de álcool polivinílico (PVA) relatou que o ângulo mostrou valores médios de  $52^\circ$ , exibindo maior hidrofílicidade em relação aos filmes aqui estudados. Ao passo que Li et. al. (2024) observaram em seu estudo valores acima de  $80^\circ$  para o ângulo em filmes de PVA e carragenina reforçados com Cdots de Espermidina.

Tabela 7 - Medidas dos ângulos de contato da água com a superfície dos filmes.

Amostras	Ângulo de contato com a água (Graus)	
	Média	Desvio padrão
NP0	72,20	$\pm 1,91^b$
NP10	74,22	$\pm 0,40^{ab}$
NP30	74,54	$\pm 1,81^{ab}$
NP50	75,48	$\pm 1,43^a$

Nota: Letras diferentes dentro de uma coluna representam a diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

A hidrofílicidade de filmes que contém polímeros de origem natural pode ser explicada devido a presença de grupos como hidroxila (-OH) e amino (-NH<sub>2</sub>) (EZATI, PRIYADARSHI e RHIM, 2022). Min et. al. (2023) relataram que o ângulo de contato de sua pesquisa reduziu para  $44,5^\circ$  em filme de PVA e gelatina com Cdots a base de café

moído, resultado do aumento de grupos hidrofílicos com a incorporação da nanopartícula e conseqüente maior interação com a água. Estes grupos foram identificados nos espectros de FTIR dos filmes (Tabela 2), bem como corroborados na literatura, e esta observação pode estar relacionada ao fato do ângulo ser menor que 90°. Enquanto o Cdot desta pesquisa induziu tendência a uma característica mais hidrofóbica com o aumento da concentração. Isto reforça que as propriedades do Cdot irão variar conforme o seu precursor, método de síntese e respectivas alterações feitas em sua superfície (WU et al, 2024).

### 5.2.3.3 Ensaio mecânicos

A Tabela 8 exibe os dados relativos as propriedades mecânicas dos filmes, módulo de Young (E), alongamento na ruptura ( $\epsilon$ ) e resistência a Tração ( $\sigma$ ) e suas espessuras (mm). Essas propriedades são essenciais ao bom desempenho das embalagens de alimentos devendo exibir boa resistência e durabilidade para resistirem a efeitos estáticos e dinâmicos diversos. Esses materiais precisam demonstrar bom desempenho ao longo do manuseio, transporte e armazenamento de produtos alimentícios (ADILAH & HANANI, 2019; LI et al., 2023). O comportamento da espessura dos filmes mostrou um padrão coerente e positivo com a integração progressiva dos *Carbon dots* (Cdots) na matriz, obtendo valor máximo para o NP50 de 0,017 mm, comportamento ratificado e descrito por Bao et. al. (2023) e Min et. al. (2023) em matriz de filmes com Cdots. Alamer et. al. (2025) com filmes de quitosana (CS), álcool polivinílico (PVA) e goma arábica com Cdots de flor de hibisco relataram o mesmo comportamento para a espessura.

Foi observado um comportamento inversamente proporcional entre resistência à tração ( $\sigma$ ) e alongamento na ruptura ( $\epsilon$ ), comportamento relatado também por Li et. al. (2024) para filmes de PVA e carragenina com incorporação de pontos de carbono de espermidina. O filme NP30 mostrou ( $\sigma$ ) de 57,7 MPa, sendo superior as resistências obtidas por diferentes matrizes poliméricas estudadas por Li et. al. (2024), Wu et. al. (2024) e Jaiswal, Butola e Majumdar (2023). Valores altos de ( $\sigma$ ) podem ser relacionados as interações entre grupamentos amino e hidroxilas livres da CS juntamente com grupos hidroxila do PVA. A presença desse tipo de interação ocorre devido as hidroxilas do PVA apresentarem um dipolo na ligação O – H, enquanto grupos amino possuem um nitrogênio com elétrons livres, promovendo uma interação tipo dipolo-dipolo que intensifica as interações moleculares (KHAN et al., 2016). Contudo, quando se acrescenta o Cdot, que apresenta grupamentos tipo amina, carboxila e hidroxila, ocorre um aumento exponencial

em interações cruzadas, indicando assim que o excesso de Cdots fragiliza o filme reduzindo a resistência. O que pode explicar o valor da ( $\sigma$ ) para o NP50 ser reduzida, a concentração de pontos de carbono saturada na matriz não permite a formação destas ligações suficientemente fortes para elevar a resistência do material. Outra perspectiva apresentada por Alamer et. al.(2025) quando relataram dados de ( $\sigma$ ) para filmes de PVA, CS e goma arábica com Cdots de flor de hibisco está relacionada ao aumento da rigidez do filme pelo excesso de nanopartículas que influenciou a espessura do filme resultando em 11 MPa de resistência.

Tabela 8 - Propriedades mecânicas dos filmes.

Amostra	Espessura (mm)		(E) (MPa)		$(\epsilon)$ (%)		$(\sigma)$ (MPa)	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
<b>NP0</b>	0,008	$\pm 0,002^a$	2740	$\pm 356^{ab}$	5,15	$\pm 1,62^a$	51,59	$\pm 6,97^b$
<b>NP10</b>	0,013	$\pm 0,001^c$	2825	$\pm 245^a$	3,23	$\pm 0,23^a$	51,08	$\pm 3,22^b$
<b>NP30</b>	0,015	$\pm 0,002^{bc}$	2784	$\pm 435^{ab}$	3,48	$\pm 0,40^{ab}$	57,74	$\pm 4,60^b$
<b>NP50</b>	0,017	$\pm 0,002^b$	2127	$\pm 139^b$	2,78	$\pm 0,48^b$	39,40	$\pm 4,13^a$

Nota: E: Módulo de Young;  $\epsilon$ : Alongamento na ruptura;  $\sigma$ : Resistência a Tração. Letras diferentes dentro de uma coluna representam a diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

Segundo Sulthan, Reghunadhan e Sambhudevan (2023) a CS não reforça a matriz de PVA, o que leva a redução da resistência. A existência de grupos acetamido na posição C-2 de unidades de N-acetil-D-glucosamina na CS promove a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares muito fortes, resultando em uma baixa solubilidade e influenciando a resistência do material. Essa observação pode ser inferida ao baixo valor para o ( $\epsilon$ ) de aproximadamente 3% para os filmes com *Carbon dots* (Cdots), com destaque para o NP50 (2,78%). Worku et. al. (2024) também perceberam redução para este dado da análise em uma matriz de PVA e CS. Datta, Parchea e Surówka (2017) relatam que a adição de plastificante natural à matriz eleva os valores de ( $\epsilon$ ), melhorando a flexibilidade do material, também corroborado por pesquisa realizada por Mariana et. al. (2021). Até a concentração de Cdots de 3% foi observado uma progressão significativa nas propriedades mecânicas dos filmes, porém no NP50 a massa de Cdot pareceu interferir negativamente na estrutura. Wang et. al. (2022a) atribuem o comprometimento da resistência e da elasticidade dos filmes a aglomeração induzida pela elevada concentração de Cdots, sem necessariamente formação de aglomerados, mas devido a saturação. Wu

et. al. (2024) observaram o mesmo comportamento para a alongamento na ruptura ( $\epsilon$ ) e resistência a Tração ( $\sigma$ ) em filmes de amido com Cdots de oriundos de cenoura.

O modulo de elasticidade (E) para matrizes puras como o PVA ou CS quando comparado com a combinação dos dois em uma matriz apresenta diferenças significativas. Isto ocorre pelo favorecimento à formação de interações entre as cadeias poliméricas dos seus constituintes, fortalecendo a estrutura da rede e, conseqüentemente, modificando as propriedades de tração da matriz polimérica (MIRI et al., 2015; BONILLA et al., 2014; KHALILI et al., 2022; ABDOLRAHIMI, SEIFI E RAMEZANZADEH, 2018). O valor obtido para o (E) com o NP30 foi de 2784 MPa, enquanto Ragab et. al. (2024) ao incorporar a mesma massa de nanopartículas de prata em matriz de PVA e CS obtiveram um valor bem reduzido (1338 MPa). Este efeito pode estar relacionado ao fato do tamanho das partículas na estrutura do filme, que exibiram tamanho no médio de 15 a 20 nm, sendo quase oito vezes maior que os Cdots aqui estudados. Assim como Jaiswal, Butola e Majumdar (2023) ao doparem a matriz de PVA e CS com nanopartículas de Óxido de Zinco (ZnO) obtiveram um baixo módulo em relação a matriz com Cdot aqui explorada sem menção de dados obtidos e com tamanho de partícula de 10 a 30 nm, muito maior que o Cdot. A nanopartícula de carbono mostrou ter uma boa dispersão na matriz em diversas análises aqui expostas, ~~inferindo assim menores~~ não afetando as características primárias de cada polímero utilizado. Em estudo realizado com nanopartículas de lignina com a mesma matriz estudada aqui, resultados para o módulo elástico foram próximos aos observados para os Cdots aplicados neste trabalho, ainda assim relatado com menor valor comparado ao filme puro de PVA (YANG et al., 2016). Hong et. al. (2024) relataram o perfil observado aqui para o estudo com Cdots onde o módulo elástico sofreu decaimento quando comparadas as amostras finais analisadas, ~~aqui neste~~ estudo os filmes NP30 e NP50.

#### 5.2.3.4 Atividade antioxidante (AA)

A Tabela 9 apresenta os percentuais de atividade antioxidante (AA) obtidos para os *Carbon dots* (Cdots) e para os filmes desenvolvidos, determinados pelo método de redução do radical DPPH. Ação antioxidante atua na prevenção de danos aos processos biológicos ocasionados por radicais livres, onde ocorre doação de elétrons livres tornando-os abnóxios (BALIYAN et al., 2022). Ao avaliar os resultados referentes à ação antioxidante, mensurada via redução do radical DPPH, o Cdot exibiu 42,37% de capacidade de inibição de radicais. Esse desempenho evidencia que o material apresenta

uma ação significativa, atribuída principalmente à presença de grupos funcionais na superfície. Entre esses grupos, destacam-se aqueles contendo oxigênio, como hidroxilas atuando como doadoras de hidrogênio, cuja presença foi confirmada no espectro de FTIR pelas bandas em 1406 e 1052  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 8), em concordância com a descrição de Wu et al. (2024). Apesar de o valor obtido ser inferior ao de outros estudos, como os de Wu et al. (2024), Hong et al. (2024) e Zhao et al. (2022), é importante salientar que nesses casos os Cdots foram sintetizados a partir de precursores de origem alimentar, o que pode ter contribuído para a maior porcentagem de atividade antioxidante observada. Os resultados para os filmes indicam que a presença do Cdots na formulação conferiu significativa ação antioxidante aos filmes. Foi verificada uma relação diretamente proporcional entre o aumento da quantidade de nanopartículas incorporadas e o incremento da AA, sendo que o filme NP50 registrou o maior valor, 63,25%, representando quase 10% de elevação em relação ao filme NP0, com ausência de Cdots. Conforme discutido anteriormente, a escolha do precursor utilizado na síntese do Cdot vai influenciar os tipos e quantidades de grupamentos funcionais presentes na superfície das partículas, bem como a metodologia da síntese e facultativas modificações superficiais. Dessa forma, Cdots com precursores de origem alimentar podem conter grupos de maior reatividade, favorecendo a neutralização de radicais livres. Min et al. (2023) relataram a propriedade antioxidante para Cdot provenientes de borra de café, exibindo valor máximo de 35%, mostrando ser reduzido em relação ao sintetizado em nosso estudo. O efeito antioxidante do Cdot pode estar relacionado ao fato deste possuir em sua superfície grupos funcionais com oxigênio livre, destacando ação da hidroxila superficial, atuando como doadores e receptores de elétrons, mecanismo denominado transporte de elétrons, envolvidos nas reações de neutralização de radicais livres (KOSHY et al, 2021; LIU et al., 2017; EZATI et al., 2022; WU et al., 2024).

Tabela 9 - Porcentagens de atividade antioxidante dos *Carbon dots* e dos filmes.

Amostra	Atividade antioxidante (%)	
	Média	Desvio
<i>Carbon dot</i>	43,62	$\pm 3,74^d$
NP0	57,65	$\pm 0,48^c$
NP10	58,11	$\pm 0,56^c$
NP30	60,46	$\pm 0,12^b$

<b>NP50</b>	63,39	$\pm 0,70^a$
-------------	-------	--------------

É amplamente reconhecido que a oxidação de compostos presentes em alimentos é um dos principais fatores responsáveis pela sua deterioração, contribuindo para o aumento do desperdício. Nesse contexto, a incorporação de agentes antioxidantes em filmes e revestimentos desponta como uma estratégia promissora para retardar ou minimizar os efeitos desse processo, atuando no controle da degradação oxidativa (KUAI et al., 2021). A baixa atividade antioxidante verificada para o filme NP0 pode ser atribuída à presença de grupos amino provenientes da quitosana (CS) e de hidroxilas livres do álcool polivinílico (PVA) na matriz, ambos com capacidade de neutralizar radicais livres (MIHALCA et al., 2021; LIU et al., 2017; WU et al., 2024). Min et. al. (2023) observaram, por exemplo, que filmes de PVA e gelatina apresentaram eficiência antioxidante de apenas 5,8%, mas, quando incorporados com Cdots extraídos de sementes de toranja, essa propriedade foi significativamente ampliada conforme discutido anteriormente. De forma semelhante, Liu et al. (2024) incorporaram Cdots provenientes de pitaya em filmes de PVA e amido de milho, obtendo, para a maior concentração de nanopartículas, uma ação antioxidante de 45,61%. No presente estudo, o filme com maior teor de Cdots apresentou 63,25% de atividade antioxidante, indicando desempenho superior. Esse resultado sugere que a formulação desenvolvida favorece maior disponibilidade e liberdade de atuação das nanopartículas na neutralização de radicais livres. Essa eficiência observada evidencia o potencial dos filmes produzidos em inibir reações oxidativas durante o armazenamento de alimentos, uma vez que os Cdots participam de reações redox e estabilizam espécies reativas de oxigênio por meio de seus grupos funcionais superficiais, além dos que estão presentes na matriz. Quando dispersos de forma homogênea na matriz polimérica, esses grupos contribuem para prolongar a vida útil dos produtos alimentícios (ZHAO et al., 2023; LIU et al., 2024).

#### 5.2.3.5 Colorimetria e propriedades ópticas

A cor das embalagens deve ser considerada enquanto aspecto estético com influência na qualidade dos alimentos, com relação direta com apelo ao consumidor final por possibilitar melhor exibição do que está contido. A adição intencional de nanomateriais ativos em filmes interfere na sua aparência e pode conferir-lhe propriedades funcionais (AGARWAL et al., 2020). A Tabela 10 exibe os dados referentes as coordenadas de cor do sistema CIELab (L, a\* e b\*) e a variação de cor das amostras

( $\Delta E$ ). A mistura da solução filmogênica com os *Carbon dots* (Cdots) inevitavelmente alterou a cor da solução, antes transparente, para um tom marrom mais claro, e à medida que a concentração de Cdots aumentou a cor ficou mais intensa. Após a secagem e remoção da base onde se formou, as análises de cor foram realizadas e revelaram o que pode ser observado macroscopicamente que houve influência com redução progressiva do valor da luminosidade (L) entre as amostras, mas sem diferenças significativas entre a NP30 e NP50 ( $p > 0,05$ ). O que por sua vez denota que o Cdot influenciou na visibilidade através do filme, mas sem comprometer a transparência (Figura 17) e ainda exibiu valores com tendência ao negativo para a coordenada  $a^*$  (verde) e na coordenada  $b^*$  para o positivo (amarelo), podendo ser observado na Tabela 10 e Figura 17. De acordo com Khoshgozaran-Abras et al. (2012), características ópticas das embalagens, incluindo a coloração, exercem influência direta na atratividade do alimento, podendo favorecer sua aceitação pelo consumidor e valorizar sua apresentação visual.

Tabela 10 – Parâmetros do sistema CIELab que avaliam a cor dos filmes elaborados com *Carbon dots*.

Amostras	Colorimetria							
	L		$a^*$		$b^*$		$\Delta E$	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
NP0	82,67	$\pm 0,51^b$	-0,36	$\pm 0,02^a$	-1,44	$\pm 0,07^d$	-	-
NP10	75,82	$\pm 0,09^a$	-0,62	$\pm 0,02^b$	0,46	$\pm 0,03^c$	6,90	$\pm 0,45^b$
NP30	75,01	$\pm 0,05^c$	-0,80	$\pm 0,05^c$	2,95	$\pm 0,01^b$	7,88	$\pm 0,55^{ab}$
NP50	74,49	$\pm 0,11^c$	-1,12	$\pm 0,03^d$	8,10	$\pm 0,05^a$	9,14	$\pm 0,58^a$

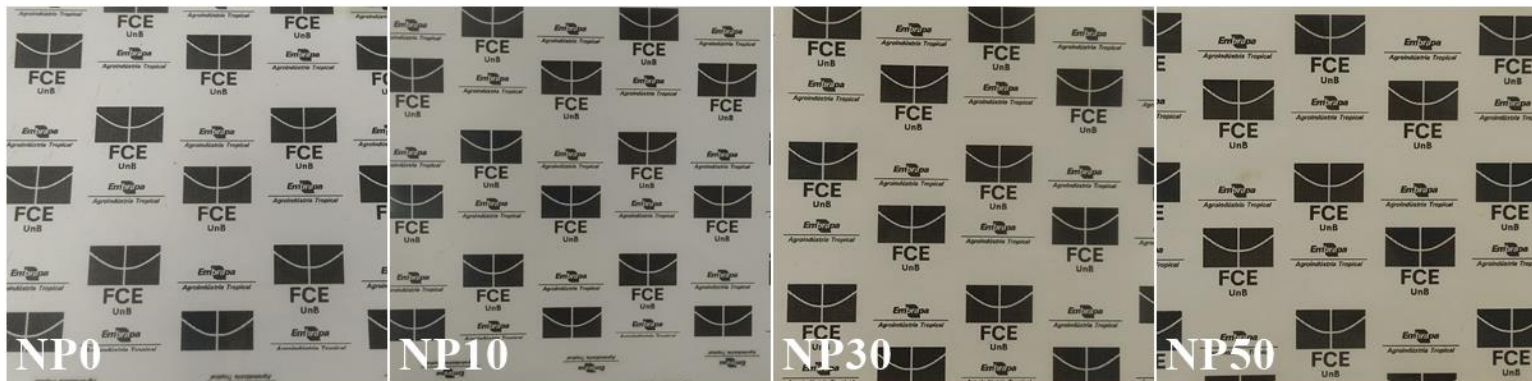
Nota: **L**: Luminosidade, variando de 0 a 100;  **$a^*$** : Coordenada vermelho (+a) até verde (-a);  **$b^*$** : Coordenada amarelo (+b) até azul (-b). Letras diferentes dentro de uma coluna representam a diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

Hong et. al. (2024) produziram pontos de carbono dopados com enxofre e observaram valores de luminosidade reduzirem com o aumento progressivo da concentração de Cdots. Foi relatado pelos pesquisadores que o filme exibiu cor amarela com incorporação da nanopartícula, comportamento que foi observado mais intensamente para a amostra NP50, mas sem prejuízos para a transparência do material para ambos os estudos. Apesar dos valores de variação de cor ( $\Delta E$ ) estarem superiores a 5 o que indica diferença significativa entre os demais filmes e o NP0, as amostras que apresentaram

maior diferença entre si foram as amostras NP10 e NP50, as quantidades mínima e máxima de concentração do Cdot, respectivamente. Para o filme NP50 os valores de  $\Delta E$  elevados são enfatizados em virtude da cor amarela, o que para a literatura essas mudanças podem ser também ocasionadas devido a capacidade da quitosana (CS) em formar interações intermoleculares, aderindo às superfícies carregadas negativamente (LIMA et al., 2017; SILVA et al., 2016). Shahid-ul-islam, Butola e Majumdar (2023) evidenciaram em seus experimentos com filmes de álcool polivinílico (PVA) e CS com adição de nanopartículas de óxido de zinco uma coloração e variação de cor similar ao visto neste estudo, incluindo a preservação da transparência dos filmes. O expressivo aumento da coordenada  $b^*$  (amarelo  $\leftrightarrow$  azul) para o amarelo está também relacionado ao aumento gradual de incorporação do Cdot, pois com este aumento o filme exibiu coloração marrom com mais intensidade que as demais. Esta coordenada, assim como a  $a^*$  exibiram diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre todas as amostras, porém para  $a^*$  os valores foram menos expressivos para a cor verde do que para  $b^*$  na cor amarela. A mesma tendência para as coordenadas de cor ( $a^*$  e  $b^*$ ) foram relatados por Min et al. (2023) e Hong et. al. (2024) com a incorporação do Cdot em filmes com diferentes matrizes.

Na Figura 17 está apresentado o aspecto visual geral do filme quando observado sem auxílio de equipamentos de microscopia. Todos exibiram transparência qualitativa ideal, cor marrom-amarelo à medida que se aumentou a concentração de Cdot e ausência de defeitos estruturais evidentes. Ao se comparar as amostras NP0 e NP50, a diferença de coloração fica mais evidente, o que foi corroborado no teste de colorimetria (Tabela 10). Não houve perda de transparência, mantendo a nitidez e a possibilidade de visualização de informações quando visto através do filme. Atendendo assim a necessidade de promoção e exposição de produtos que estejam contidos em caso de aplicação do filme. Min et al. (2023) em sua pesquisa relataram os mesmos resultados com incorporação de Cdots em filmes de PVA e gelatina.

Figura 17 - Aparência macroscópica dos filmes NP0 contendo apenas a matriz polimérica, NP10 com concentração de *Carbon dots* (Cdots) de 0,14 mg/mL, NP30 com concentração de Cdots de 0,42 mg/mL e NP50 com concentração de Cdots de 0,71 mg/mL, após a secagem, evidenciando transparência, uniformidade e coloração associada à incorporação progressiva do nanomaterial.



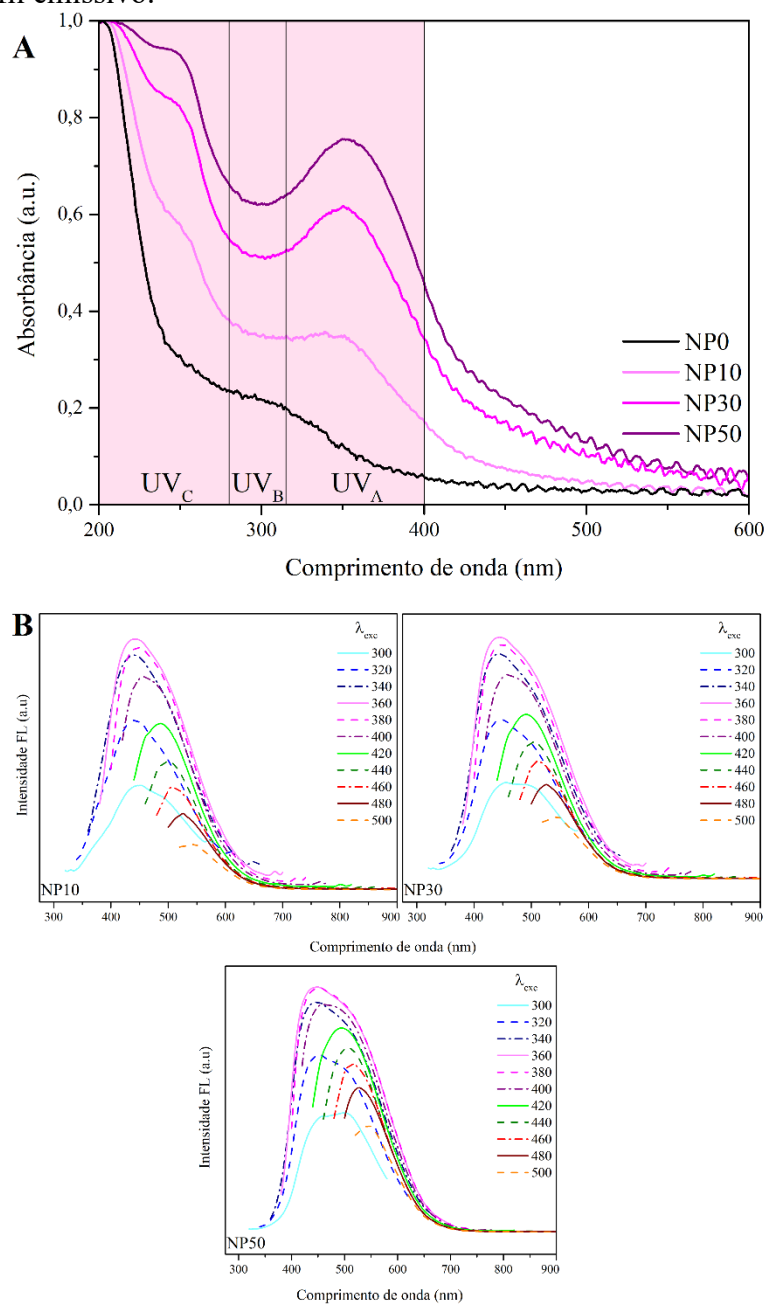
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 18 estão apresentados os espectros de transmitância UV-vis dos filmes, com anexo das imagens de exposição dos filmes a luz natural e a luz ultravioleta (UV) de comprimento de onda 365 nm (A) e os espectros de fotoluminescência (B). As regiões destacadas na Figura 18(A) são regiões de radiação mais relevantes para aplicações em embalagens. Essas regiões são particularmente importantes, pois estão associadas à geração de radicais livres e outras reações, os quais podem comprometer a qualidade dos alimentos (BIGI et al., 2021). A partir das imagens anexadas na Figura 18(A) foi possível inferir que as nanopartículas de carbono (Cdot) mantiveram-se ativas quando incorporadas a matriz, mesmo após a finalização a secagem, como pode ser observado na quando os filmes foram expostos a luz comum e ultravioleta (UV) de comprimento de onda de 365 nm (Figura 18.A) e dos dados de fotoluminescência (Figura 18.B). Wu et. al. (2024) observaram a mesma resposta para filmes de amido com *carbon dots*, o que pode ser corroborado com os espectros de emissão de fluorescência para o Cdot (Figura 11), quando exibem variação na região respectiva de luz UV. A formação de ligações cruzadas entre os polímeros da cadeia da matriz pode ser uma das responsáveis por ocasionar um maior envolvimento de nanopartículas impedindo agregação destas, assim como evidenciado para filmes contendo nanopartículas de prata (ALI et al., 2019), além do tamanho facilitar a dispersão na matriz.

A partir da Figura 18(B) é possível inferir que houve distribuição uniforme do

Cdot na matriz dos filmes NP10, NP30 e NP50 de acordo com a emissão fluorescente bem dispersa, homogênea e sem indicação de pontos de aglomeração. Aspectos observados via análises microscópicas de MEV e AFM. Os filmes aqui produzidos apresentaram transparência ideal e propriedades fluorescentes ativas, o que segundo Li et al. (2024) são adequados para uso como embalagens antifalsificação. Os resultados de fotoluminescência (PL) evidenciam a preservação das propriedades ópticas de emissão dos Cdots incorporados à matriz do filme. Observa-se um comportamento de emissão dependente do comprimento de onda de excitação, com variações que abrangeram desde a região do azul até o amarelo, o que está de acordo com os dados observados pela análise colorimétrica no sistema CIELab discutida anteriormente. Complementarmente, foi possível inferir que os Cdots exibiram dispersão ideal e de boa qualidade na matriz polimérica, favorecida pelos grupamentos químicos presentes em sua superfície. Essa interpretação foi sustentada pela preservação da resposta fotoluminescente mesmo após a evaporação do solvente, visto que, quando isolados em fase sólida, os Cdots normalmente são submetidos ao efeito de *quenching* de luminescência, o que faz com que seja anulada sua capacidade de exibir emissão óptica (ZHOU et al., 2019). Segundo Qu et al. (2012) a resposta fluorescente é fortemente extinta quando as soluções contendo Cdots são depositadas sob superfícies como vidro, metal, sílico ou plástico em virtude da formação de aglomerados. Tendo em vista essa observação, os resultados verificados para os filmes mostraram comportamento oposto e positivo para alegação de sua funcionalidade.

Figura 18 - Espectros de transmitância UV para os filmes NP0 contendo apenas a matriz polimérica, NP10 com concentração de *Carbon dots* (Cdots) de 0,14 mg/mL, NP30 com concentração de Cdots de 0,42 mg/mL e NP50 com concentração de Cdots de 0,71 mg/mL, acompanhados de imagens macroscópicas dos filmes sob iluminação natural com luzes fluorescentes de tonalidade fria e sob radiação ultravioleta de 365 nm (A) demonstrando o comportamento eficiente no bloqueio de radiações UVA, UVB e UVC e espectros de emissão de fluorescência dos filmes em diferentes comprimentos de onda de excitação (B), demonstrando as propriedades ópticas e o efeito da variação da excitação no perfil emissivo.



Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 11 estão apresentados os dados referentes a capacidade dos filmes em bloquear a radiação UV em suas principais faixas prejudiciais a produtos alimentícios ( $UV_A$  (315 – 400 nm),  $UV_B$  (280 – 315 nm) e  $UV_C$  (200 – 280 nm)), suas transmitâncias e a opacidade. A opacidade dos filmes (Tabela 11) exibiu um comportamento coerente com a incorporação do Cdot realizada na matriz do filme, ao aumentar gradualmente a concentração a opacidade foi elevada. O comportamento deste parâmetro pode ser corroborado pelo alto bloqueio de radiação UV (Tabela 11) e pela alteração nos parâmetros de cor e variação de cor (Tabela 10) reduzindo a dispersão de luz com altas concentrações de Cdot, em particular para as amostras NP30 e NP50. As altas concentrações também favorecem uma maior dispersão e ocupação dos vazios intermoleculares pelo nanomaterial em toda a matriz. Yang et al. 2023 relataram que com uso de nanopartículas de prata os filmes de PVA e CS exibiram opacidade crescente com o aumento da incorporação do nanomaterial. Comportamento semelhante também foi observado para filme bioativo de PVA e CS estudado por Narasagoudr et. al. (2020) onde alta concentração de rutina deixou o filme mais opaco. Min et al. (2023) em estudo com Cdots não avaliaram a opacidade diretamente, porém os resultados de transparência reduziram com aumento da incorporação de nanopartículas e a cor do filme exibiu comportamento semelhante ao visto neste trabalho.

A luz UV é responsável pela fotodegradação de diversos compostos nutricionais em alimentos, o que faz com que a embalagem que bloqueia essa incidência agregue mais qualidade ao produto, preservando-os (LI et al., 2021). Dado o fato, embalagens de alimentos podem possuir a capacidade de evitar que ocorra a produção de radicais livres que vão influenciar negativamente a qualidade de alimentos com compostos sensíveis a radiação (BIGI et al., 2021). O desempenho quanto a redução da passagem da radiação no intervalo das faixas  $UV_A$ ,  $UV_B$  e  $UV_C$  aumenta gradativamente com a incorporação do Cdot (Tabela 11), porém a melhor eficiência que o filme obteve foi para a faixa que possui maior energia e oferece maior prejuízo a alimentos, a região  $UV_C$ . As amostras NP30 e NP50 obtiveram bloqueio de  $UV_C$  superior a 80% seguidos de uma baixa transmitância, ou seja, não permitindo que toda a luz ultrapassasse o filme. Assim como neste estudo, Li et. al. (2024) obtiveram valores de proteção de UV muito próximos dos obtidos aqui, ao aplicar um *carbon dot* de estrutura simples.

Neste estudo e no de Li et. al. (2024) não se utilizam materiais de fonte alimentar para síntese de nanomateriais de carbono para embalagens, não desviando sua utilidade

primordial. Zhao et. al. (2022a) obtiveram Cdots de fonte alimentar para filmes de PVA e relataram resultados de bloqueio de UV de aproximadamente 98%. Para o estudo de bloqueio de UV é significativamente eficiente por se tratar de um nanomaterial simples sem grupos fenólicos ou aromáticos e de fonte não natural.

Tabela 11 - Bloqueio e transmitância de luz ultravioleta (UV) nos espectros e comprimento de onda UV<sub>A</sub>, UV<sub>B</sub> e UV<sub>C</sub> e Opacidade a 500 nm.

<b>Amostra</b>		<b>T<sub>UVA</sub></b>	<b>S<sub>UVA</sub></b>	<b>T<sub>UVB</sub></b>	<b>S<sub>UVB</sub></b>	<b>T<sub>UVC</sub></b>	<b>S<sub>UVC</sub></b>	<b>Opacidade T<sub>500</sub> (%)</b>
<b>NP0</b>	Média	95,44	4,56	83,27	16,73	56,75	43,25	1,49
	Desvio	1,49 <sup>a</sup>	1,49 <sup>d</sup>	1,82 <sup>a</sup>	1,82 <sup>d</sup>	1,69 <sup>d</sup>	1,69 <sup>d</sup>	0,14 <sup>a</sup>
<b>NP10</b>	Média	66,02	33,98	61,54	38,46	32,67	67,33	5,04
	Desvio	0,17 <sup>b</sup>	0,17 <sup>c</sup>	0,16 <sup>b</sup>	0,16 <sup>c</sup>	0,37 <sup>c</sup>	0,37 <sup>c</sup>	0,32 <sup>c</sup>
<b>NP30</b>	Média	44,96	55,04	46,35	53,65	17,95	82,05	5,95
	Desvio	0,45 <sup>c</sup>	0,45 <sup>b</sup>	0,34 <sup>c</sup>	0,34 <sup>b</sup>	0,41 <sup>b</sup>	0,41 <sup>b</sup>	1,27 <sup>bc</sup>
<b>NP50</b>	Média	33,03	66,97	37,25	62,75	11,47	88,53	8,05
	Desvio	2,85 <sup>d</sup>	2,85 <sup>a</sup>	2,87 <sup>d</sup>	2,87 <sup>a</sup>	1,41 <sup>a</sup>	1,41 <sup>a</sup>	1,21 <sup>b</sup>

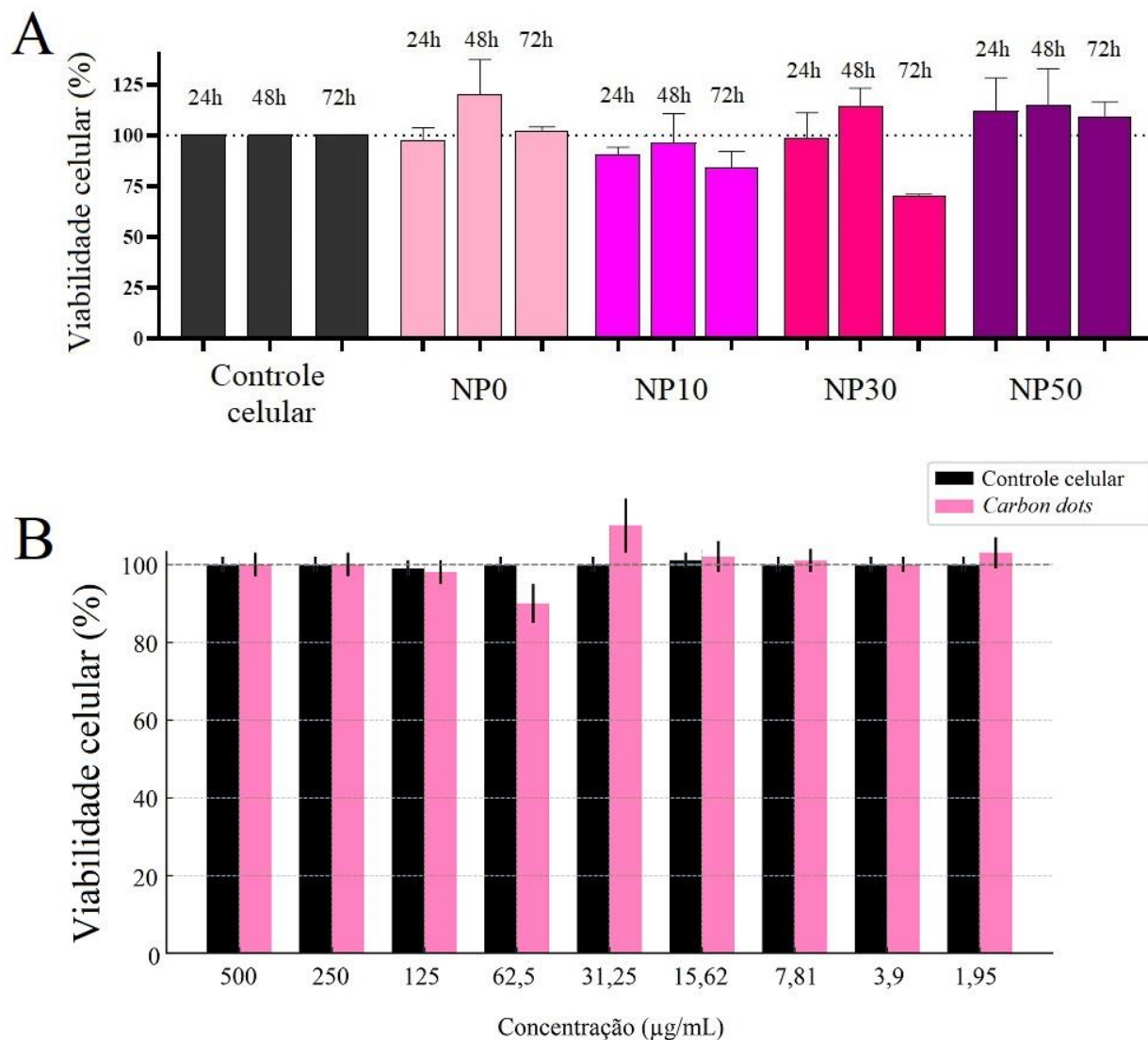
Nota: Faixas de radiação UV<sub>A</sub> (315 a 400 nm), UV<sub>B</sub> (280 a 315 nm) e UV<sub>C</sub> (200 a 280 nm); T<sub>UVA</sub>, T<sub>UVB</sub> e T<sub>UVC</sub> referem-se à transmitância em cada faixa espectral; S<sub>UVA</sub>, S<sub>UVB</sub> e S<sub>UVC</sub> referem-se ao bloqueio da radiação UV em cada faixa espectral. Letras diferentes dentro de uma coluna representam a diferença significativa (p < 0,05).

Lyu, Gu e Mao (2020) incorporaram café liofilizado em filmes de PVA e obtiveram bloqueio de UV acima de 99%, em contrapartida o nanomaterial de carbono aqui sintetizado exibiu resultados significantes tendo em vista sua composição e precursores. Por não conter em sua estrutura grupamentos fenólicos e aromáticos o nanomaterial não foi capaz de atingir valores superiores a 90% de bloqueio de UV, sendo necessária uma funcionalização em estudos futuros. O interesse por materiais que apresentem ação bloqueadora de luz UV sustentáveis cresceu devido à química verde e à economia circular logo, o desenvolvimento de materiais biodegradáveis, não tóxicos e de baixo custo é essencial para a proteção de alimentos contra radiação UV, especialmente nas faixas UV<sub>A</sub>, UV<sub>B</sub> e UV<sub>C</sub> (RAGAUSKAS et al., 2014). Worku et. al. (2024) avaliaram a transmitância dos filmes com nanopartículas de lignina e indicaram a proteção UV em virtude de picos de absorção sem quantificar por metodologia efetiva a capacidade de bloqueio de UV.

#### 5.2.3.6 Viabilidade celular *in vitro*

Os resultados dos ensaios de viabilidade celular (MTT) dos filmes e dos *Carbon dots* (Cdots) em interação com fibroblastos estão apresentados na Figura 19. O ensaio de viabilidade celular dos filmes Figura 19(A) demonstra que não apresentaram toxicidade para fibroblastos após 24 e 48 horas, mantendo uma viabilidade celular acima de 90%, mesmo para a concentração mais elevada de Cdots inserida na matriz do filme. Além disso, a análise estatística não revelou diferenças significativas entre os filmes testados e o grupo controle, reforçando a biocompatibilidade dos materiais. Esses achados estão em concordância com Da Silva et. al. (2023), que relataram viabilidade celular superior a 85% em fibroblastos tratados com filmes contendo Cdots derivados de limão. Quanto ao comportamento observado para as 72 horas, o decaimento da viabilidade pode estar relacionado a proliferação celular excessiva que ocorreu em todas as amostras, mas com destaque para os filmes NP10 e NP30. Essa excessiva proliferação pode ocasionar tanto falta de espaço para acomodação das células quanto esgotamento de nutrientes, o que consequentemente ocasionará a morte de células e assim indicar um resultado falso negativo para viabilidade. Hong et. al. (2024) quando avaliaram a viabilidade de células em contato com o filme e Cdots baseados em células de *Pseudomonas aeruginosa* relataram que não houve inviabilidade. Assim como visto para este estudo, não houve interferência no crescimento e proliferação dos fibroblastos, exibindo resultados em ambos os estudos que confirmam a biocompatibilidade.

Figura 19 - Efeito na viabilidade celular de fibroblastos (*in vitro*) após exposição aos filmes NP0 contendo apenas a matriz polimérica, NP10 com concentração de *Carbon dots* (Cdots) de 0,14 mg/mL, NP30 com concentração de Cdots de 0,42 mg/mL e NP50 com concentração de Cdots de 0,71 mg/mL (A) e a soluções seriadas com *Carbon dot* isoladamente (B), demonstrando ausência de toxicidade significativa.



**Fonte:** Próprio autor.

A Figura 19(B) apresenta os resultados do ensaio de MTT para as nanopartículas de carbono em diferentes concentrações. Observa-se que as nanopartículas não demonstraram toxicidade, mesmo na maior concentração testada (500 µg/mL), sugerindo uma excelente biocompatibilidade dos Cdots com os precursores ácido cítrico e etilenodiamina. Estudos prévios já reportaram a baixa toxicidade desses nanomateriais, mesmo em altas concentrações (USMAN et al., 2020). Acredita-se que essa baixa

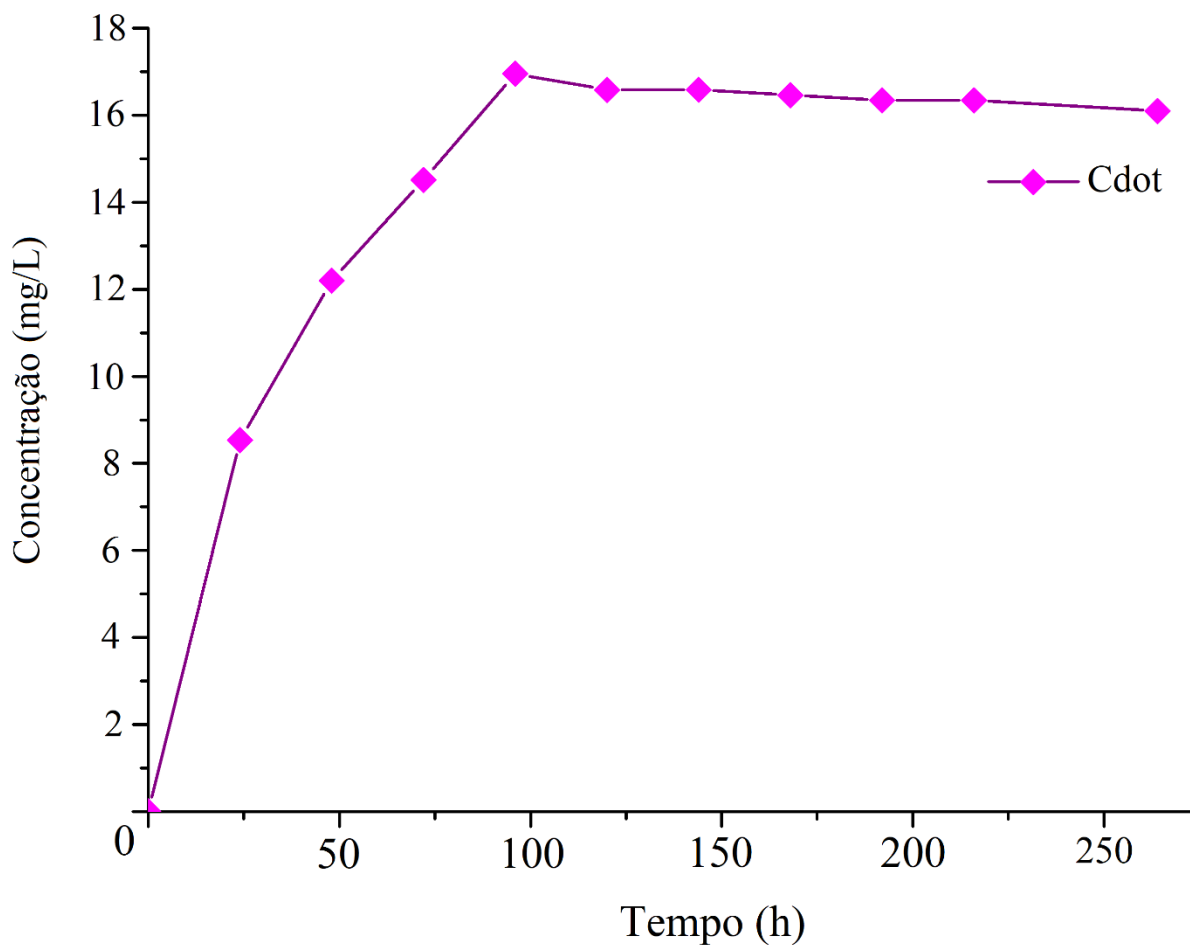
toxicidade esteja relacionada à presença de grupos funcionais como carboxila, hidroxila e amina na superfície dos Cdots, além da ausência de moléculas mais complexas (ZHENG et al., 2015; LI et al., 2018; USMAN et al., 2020). Os resultados obtidos com esta caracterização revelam que o Cdot pode ser denominado como nanomaterial sustentável por não necessitar de fontes alimentares para sua produção, biocompatível com biopolímeros e com baixa toxicidade (>80%) se apresentando como um nanomaterial compatível para a aplicação em embalagens de alimentos (PRIYADARSHI, EZATI & RHIM, 2022; MIN et al., 2023).

#### 5.2.3.7 Cinética de liberação *in vitro*

Na Figura 20 está o gráfico da cinética de liberação para o filme NP30. A cinética de liberação da nanopartícula a partir da imersão da matriz polimérica do filme foi importante para avaliar o comportamento em relação ao desprendimento do nanomaterial em meio aquoso. Considerando ainda os resultados de viabilidade celular (Figura 20) a fim de ponderar possível toxicidade e danos a estrutura do filme. Ao longo de 264 horas de acompanhamento, o filme permaneceu intacto dentro do meio aquoso ao qual estava sendo analisado, sem apresentar alteração na cor da solução, ou seja, em visualização macroscópica não foi possível verificar liberação acentuada de Cdots. Ao avaliar a cinética, é possível perceber que aproximadamente em 100 h de imersão (4,1 dias) a liberação torna-se estável e não há mais variação desta quantidade.

Baseando-se pelos resultados obtidos para a viabilidade celular (Figura 19) podemos concluir que o Cdot não ofereceu riscos tóxicos quando exposto ao meio celular, puro e na matriz polimérica estudada. Ao final do acompanhamento da cinética de liberação, o sistema aquoso foi drenado e o filme recuperado para avaliar a perda de massa para este período. Foi constatado que quase 50 % de massa foi perdida solubilizada, resultando após secagem a 105 °C por 24 h apenas 227 mg, sugerindo que não foi liberado apenas Cdots, mas outros componentes da matriz como álcool polivinílico (PVA) ou quitosana (CS).

Figura 20 - Cinética de liberação dos *Carbon dots* (Cdots) em meio aquoso a partir do filme NP30 com concentração de Cdots de 0,42 mg/mL, evidenciando o perfil de liberação em função da concentração do nanomaterial incorporado.



**Fonte:** Próprio autor.

Li et. al. (2024) realizaram avaliação semelhante para seus filmes de PVA e carragenina com Cdots de espermidina. Foi percebido que há liberação de Cdots pela matriz quando em contato com meio aquoso, porém não em quantidades que sugiram toxicidade, relatou. Nesta pesquisa a quantidade máxima estimada de liberação foi de 0,84 mg/L, o que por sua vez quando se observa o volume da solução filmogênica, a área de placa onde o filme foi produzido e a concentração de Cdots utilizada, a migração não ultrapassa o limite máximo internacional estimado em 10mg/dm<sup>2</sup> (OMEROVIC et al., 2021). Logo, o Cdot aqui sintetizado não exibe toxicidade (Figura 19) e não é liberado em quantidades que sugiram toxicidade, resultando assim em um filme apto a ser aplicado para embalagem de alimentos. Min, Ezati e Rhim (2022) avaliaram filmes de gelatina com Cdots de casca de batata em distintos meios aquosos. E relataram a liberação de

nanopartículas exibiu variação conforme a % de etanol do meio e exibiu dependência da concentração de Cdots na matriz, quanto maior, mais liberação. Neste estudo não foi possível verificar este comportamento, mas a liberação foi constante até atingir uma estabilidade. Para melhor avaliação de parâmetros de interação e toxicidade das nanopartículas e dos filmes, faz-se necessário mais avaliações biológicas, incluindo experimentos *in vivo*.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo evidenciam que a síntese dos *Carbon Dots* (Cdots), a partir de ácido cítrico e etilenodiamina, foi bem-sucedida, originando nanopartículas com tamanho médio de 2,5 nm, elevada estabilidade coloidal, boa dispersão e presença de grupos funcionais hidroxila, amina e carbonila. Tais atributos conferem ao nanomaterial propriedades amplamente descritas na literatura, como elevada hidrofiliabilidade, manutenção da luminescência mesmo após a evaporação do solvente e comportamento óptico característico do confinamento quântico. Esses achados corroboram o potencial de aplicação dos Cdots em matrizes poliméricas voltadas a embalagens alimentícias.

A incorporação gradual dos Cdots na matriz de quitosana (CS) e álcool polivinílico (PVA) resultou em filmes homogêneos, isentos de defeitos estruturais e de aglomeração de nanopartículas, conforme evidenciado pelas análises microscópicas e topográficas. Os espectros de FTIR e os difratogramas de DRX indicaram compatibilidade entre os polímeros, bem como predominância de caráter amorfo, condição favorável para o desempenho mecânico requerido em aplicações de embalagens. Ademais, a eficiente dispersão dos Cdots foi confirmada pela manutenção da resposta fotoluminescente e pela maior estabilidade térmica, demonstrada pelo incremento do resíduo de massa a 600 °C e pelo deslocamento das temperaturas de degradação em função do teor de nanopartículas incorporado.

Do ponto de vista funcional, os filmes apresentaram desempenho satisfatório frente à barreira de vapor de água, destacando-se o NP50, que exibiu maior retenção de umidade devido à dispersão eficiente dos Cdots na matriz. Os ensaios mecânicos mostraram que a resistência à tração e o módulo elástico foram potencializados até determinada concentração de nanopartículas (NP30), embora o excesso (NP50) tenha provocado leve redução dessas propriedades em razão da saturação da matriz.

As análises de atividade antioxidante evidenciaram o papel dos Cdots na neutralização de radicais livres com desempenho atribuído à presença de grupos funcionais com oxigênio livre, principalmente as hidroxilas. De forma complementar, os filmes apresentaram elevada capacidade de bloqueio da radiação UV<sub>A</sub>, UV<sub>B</sub> e, especialmente, UV<sub>C</sub>, mantendo transparência e nitidez e propriedades ópticas estáveis. Tais características reforçam o potencial dos filmes em retardar processos de oxidação em alimentos, prolongando sua vida útil.

Em síntese, os filmes desenvolvidos demonstraram excelente desempenho

estrutural, térmico, óptico e funcional, confirmando a viabilidade da aplicação dos Cdots como reforço ativo em matrizes de álcool polivinílico (PVA) e quitosana (CS). Os resultados obtidos indicam não apenas a segurança e a estabilidade do nanomaterial, mas também sua aplicabilidade prática como alternativa sustentável para embalagens ativas, capazes de associar proteção contra radiação ultravioleta (UV), atividade antioxidante e propriedades mecânicas adequadas. Estudos futuros são necessários para incorporação de melhorias e análises microbiana e de aplicação em produtos alimentícios, além de novos testes que comprovem sua ausência de toxicidade em maiores concentrações.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELGHANY, A. M.; MENAZEA, A. A.; ISMAIL, A. M. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of Chitosan/Polyvinyl Alcohol blend doped with Hibiscus Sabdariffa L. extract. **Journal of Molecular Structure**, v. 1197, p. 603-609, 2019.

ABD-ELSALAM, K. A. Multifunctional hybrid nanomaterials for sustainable agri-food and ecosystems: a note from the editor. In: Multifunctional hybrid nanomaterials for sustainable agri-food and ecosystems. **Elsevier**, p. 1-19, 2020.

ABDOLRAHIMI, M., SEIFI, M., & RAMEZANZADEH, M. H. Study the effect of acetic acid on structural, optical and mechanical properties of PVA/chitosan/MWCNT films. **Chinese Journal of Physics**, v. 56, n. 1, p. 221-230, 2018.

ABDULLAH, Z. W., & DONG, Y. Biodegradable and water resistant poly (vinyl) alcohol (PVA)/starch (ST)/glycerol (GL)/halloysite nanotube (HNT) nanocomposite films for sustainable food packaging. **Frontiers in Materials**, v. 6, p. 58, 2019.

AGARWAL, S., HOQUE, M., BANDARA, N., PAL, K., & SARKAR, P. Synthesis and characterization of tamarind kernel powder-based antimicrobial edible films loaded with geraniol. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 26, p. 100562, 2020.

ALAMER, H. A., SHAWIR, S. M., KAMEL, R. M., SALAMA, A. M., & SAKR, H. Biodegradable films based on gum arabic, chitosan, and polyvinyl alcohol incorporating Hibiscus flower-derived carbon dots impact the postharvest quality of Barhi dates. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 308, p. 142723, 2025.

ALAS, M. Ö., DOGAN, G., YALCIN, M. S., OZDEMIR, S., & GENÇ, R. Multicolor emitting carbon dot-reinforced PVA composites as edible food packaging films and coatings with antimicrobial and UV-blocking properties. **ACS Omega**, v. 7, n. 34, p. 29967-29983, 2022.

ALI, Z. I., MOSALLAM, F. M., SOKARY, R., AFIFY, T. A., & BEKHIT, M. Radiation synthesis of ZnS/chitosan nanocomposites and its anti-bacterial activity. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 101(3), 379-390, 2021.

ALOUI, H., KHWALDIA, K., HAMDI, M., FORTUNATI, E., KENNY, J. M., BUONOCORE, G. G., & LAVORGNA, M. Synergistic effect of halloysite and cellulose nanocrystals on the functional properties of PVA based nanocomposites. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 3, p. 794-800, 2016.

AI, L., SHI, R., YANG, J., ZHANG, K., ZHANG, T., & LU, S. Efficient combination of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and CDs for enhanced photocatalytic performance: A review of synthesis, strategies, and applications. **Small**, v. 17, n. 48, p. 2007523, 2021.

AL-TAYYAR, N. A., YOUSSEF, A. M., & AL-HINDI, R. R. Antimicrobial packaging efficiency of ZnO-SiO<sub>2</sub> nanocomposites infused into PVA/CS film for enhancing the shelf life of food products. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 25, p. 100523, 2020.

ARUL, V., & SETHURAMAN, M. G. Facile green synthesis of fluorescent N-doped carbon dots from *Actinidia deliciosa* and their catalytic activity and cytotoxicity applications. **Optical Materials**, v. 78, p. 181-190, 2018.

ASTM. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. D882-01. **In Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia: American Society for Testing and Materials. p. 162-170, 2001.

ASTM. Standard test method for water vapor transmission of materials. E96-00. **In Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia: American Society for Testing and Materials. p. 907-914, 2000.

AWWAD, N. S., ABD EL-KADER, M. F. H., IBRAHIUM, H. A., ASNAG, G. M., & MORSI, M. A. Green synthesis of different ratios from bimetallic gold: Silver nanoparticles core@ shell via laser ablation scattered in Chitosan-PVA matrix and its

electrical conductivity behavior. **Composites Communications**, 24, 100678, 2021.

BALIYAN, S., MUKHERJEE, R., PRIYADARSHINI, A., VIBHUTI, A., GUPTA, A., PANDEY, R. P., & CHANG, C. M. Determination of antioxidants by DPPH radical scavenging activity and quantitative phytochemical analysis of *Ficus religiosa*. **Molecules**, v. 27, n. 4, p. 1326, 2022.

BAO, J., HU, Y., FARAG, M. A., HUAN, W., WU, J., YANG, D., & SONG, L. Carbon dots, cellulose nanofiber, and essential oil nanoemulsion from *Torreya grandis* aril added to fish scale gelatin film for tomato preservation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 245, p. 125482, 2023.

BARBOSA, E. G.; KORZENOWSKI, C.. Embalagens ativas e suas aplicações na conservação de alimentos. **Dissertação** (Especialização em Inovação de Alimentos e Bebidas) - Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2023.

BASAVEGOWDA, N., & BAEK, K. H. Synergistic antioxidant and antibacterial advantages of essential oils for food packaging applications. **Biomolecules**, v. 11, n. 9, p. 1267, 2021.

BASUMATARY, I. B., MUKHERJEE, A., KATIYAR, V., & KUMAR, S. Biopolymer-based nanocomposite films and coatings: Recent advances in shelf-life improvement of fruits and vegetables. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 62, n. 7, p. 1912-1935, 2022.

BEHERA, K., WANI, F. A., BHAT, A. R., JUNEJA, S., BANJARE, M. K., PANDEY, S., & PATEL, R. Behavior of lysozyme within ionic liquid-in-water microemulsions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 326, p. 115350, 2021.

BERTH, G., DAUTZENBERG, H., & PETER, M. G. Physico-chemical characterization of chitosans varying in degree of acetylation. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, n. 2-3, p. 205-216, 1998.

BERTOLUZZA, A., FAGNANO, C., MORELLI, M. A., GOTTARDI, V., & GUGLIELMI, M. Raman defect peaks in the spectra of Na<sub>2</sub>O silica gels evolving toward glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 82, n. 1-3, p. 127-136, 1986.

BHARGAVA, N., SHARANAGAT, V. S., MOR, R. S., & KUMAR, K. Active and intelligent biodegradable packaging films using food and food waste-derived bioactive compounds: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 105, p. 385-401, 2020.

BHAT, V. G., NARASAGOUDR, S. S., MASTI, S. P., CHOUGALE, R. B., & SHANBHAG, Y. Hydroxy citric acid cross-linked chitosan/guar gum/poly (vinyl alcohol) active films for food packaging applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, 177, pp. 166-175, 2021.

BIGI, F., HAGHIGHI, H., SIESLER, H. W., LICCIARDELLO, F., & PULVIRENTI, A. Characterization of chitosan-hydroxypropyl methylcellulose blend films enriched with nettle or sage leaf extract for active food packaging applications. **Food Hydrocolloids**, v. 120, p. 106979, 2021.

BODNAR, M., HARTMANN, J. F., & BORBELY, J. Preparation and characterization of chitosan-based nanoparticles. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 5, p. 2521-2527, 2005.

BOLAND, J. S., DAVIDSON, P. M., & WEISS, J. Enhanced inhibition of *Escherichia coli* O157: H7 by lysozyme and chelators. **Journal of food protection**, v. 66, n. 10, p. 1783-1789, 2003.

BONILLA, J., FORTUNATI, E. L. E. N. A., ATARÉS, L., CHIRALT, A., & KENNY, J. M. Physical, structural and antimicrobial properties of poly vinyl alcohol–chitosan biodegradable films. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 463-470, 2014.

BRYDSON, J. A. **Plastics materials**. Elsevier, 1999.

BUJOK, S., PETER, J., HALECKÝ, M., ECORCHARD, P., MACHÁLKOVÁ, A., MEDEIROS, G. S., ... & BENEŠ, H. Sustainable microwave synthesis of biodegradable active packaging films based on polycaprolactone and layered ZnO nanoparticles.

**Polymer Degradation and Stability**, v. 190, p. 109625, 2021.

CARBONARO, C. M., CORPINO, R., SALIS, M., MOCCI, F., THAKKAR, S. V., OLLA, C., & RICCI, P. C. On the emission properties of carbon dots: reviewing data and discussing models. **C**, v. 5, n. 4, p. 60, 2019.

CHEN, C. K., & HUANG, S. C. Preparation of reductant-responsive N-maleoyl-functional chitosan/poly (vinyl alcohol) nanofibers for drug delivery. **Molecular Pharmaceutics**, v. 13, n. 12, p. 4152-4167, 2016.

CHEN, C. W., XIE, J., YANG, F. X., ZHANG, H. L., XU, Z. W., LIU, J. L., & CHEN, Y. J. Development of moisture-absorbing and antioxidant active packaging film based on poly (vinyl alcohol) incorporated with green tea extract and its effect on the quality of dried eel. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 42, n. 1, p. e13374, 2018.

CHEN, H., DUAN, X., XU, J., WANG, B., XIANG, S., & WANG, X. Thermal-assisted synthesis of ferulic acid-chitosan complex in water and its application as safe antioxidant. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 227, p. 384-390, 2023.

CHISENGA, S. M., TOLESA, G. N., & WORKNEH, T. S. Biodegradable food packaging materials and prospects of the fourth industrial revolution for tomato fruit and product handling. **International Journal of Food Science**, v. 2020, n. 1, p. 8879101, 2020.

ÇALHAN, S. D., ALAŞ, M. Ö., AŞIK, M., KAYA, F. N. D. & GENÇ, R. One-pot synthesis of hydrophilic and hydrophobic fluorescent carbon dots using deep eutectic

solvents as designer reaction media. **Journal of Materials Science**, v. 53, p. 15362-15375, 2018.

DA SILVA, L. E., CALADO, O. L. D. L., DE OLIVEIRA SILVA, S. F., DA SILVA, K. R. M., ALMEIDA, J. H., DE OLIVEIRA SILVA, M., ... & BARBOSA, C. D. Lemon-derived carbon dots as antioxidant and light emitter in fluorescent films applied to nanothermometry. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 651, p. 678-685, 2023.

DALBANJAN, N. P., EELAGER, M. P., KORGAONKAR, K., GONAL, B. N., KADAPURE, A. J., ARAKERA, S. B., & KUMAR, S. P. Descriptive review on conversion of waste residues into valuable bionanocomposites for a circular bioeconomy. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 39, p. 101265, 2024.

DUAN, N., LI, Q., MENG, X., WANG, Z., & WU, S. Preparation and characterization of k-carrageenan/konjac glucomannan/TiO<sub>2</sub> nanocomposite film with efficient anti-fungal activity and its application in strawberry preservation. **Food Chemistry**, v. 364, p. 130441, 2021.

EL MIRI, N., ABDELOUAHDI, K., ZAHOUILY, M., FIHRI, A., BARAKAT, A., SOLHY, A., & EL ACHABY, M. Bio-nanocomposite films based on cellulose nanocrystals filled polyvinyl alcohol/chitosan polymer blend. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 22, 2015.

EL-HEFIAN, E. A., NASEF, M. M., & YAHAYA, A. H. Mechanical, thermal and surface investigations of chitosan/agar/PVA ternary blended films. **Journal of Chemistry**, v. 8, p. S105-S112, 2011.

EZATI, P., KHAN, A., PRIYADARSHI, R., BHATTACHARYA, T., TAMMINA, S. K., & RHIM, J. W. Biopolymer-based UV protection functional films for food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 142, p. 108771, 2023.

EZATI, P., PRIYADARSHI, R., & RHIM, J. W. Prospects of sustainable and renewable

source-based carbon quantum dots for food packaging applications. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 33, p. e00494, 2022.

EZATI, P., RHIM, J. W., MOLAEI, R., PRIYADARSHI, R., & HAN, S. Cellulose nanofiber-based coating film integrated with nitrogen-functionalized carbon dots for active packaging applications of fresh fruit. **Postharvest Biology and Technology**, v. 186, p. 111845, 2022.

FEIG, V. R., TRAN, H., & BAO, Z. Biodegradable polymeric materials in degradable electronic devices. **ACS central science**, v. 4, n. 3, p. 337-348, 2018.

FENG, T., TAO, S., YUE, D., ZENG, Q., CHEN, W. & YANG, B. Recent advances in energy conversion applications of carbon dots: from optoelectronic devices to electrocatalysis. **Small**, v. 16, ed. 31, p. 2001295, 2020.

FERNÁNDEZ, A., PICOUET, P., & LLORET, E. Cellulose-silver nanoparticle hybrid materials to control spoilage-related microflora in absorbent pads located in trays of fresh-cut melon. **International Journal of Food Microbiology**, v. 142, n. 1-2, p. 222-228, 2010.

FORTUNATI, E., GIOVANALE, G., LUZI, F., MAZZAGLIA, A., KENNY, J. M., TORRE, L., & BALESTRA, G. M. Effective postharvest preservation of kiwifruit and romaine lettuce with a chitosan hydrochloride coating. **Coatings**, v. 7, n. 11, p. 196, 2017.

GALIĆ, K. Food Packaging Selection. **Packaging Materials and Processing for Food, Pharmaceuticals and Cosmetics**, p. 317-346, 2021.

GALVIS-SÁNCHEZ, A. C., SOUSA, A. M., HILLIOU, L., GONÇALVES, M. P., & SOUZA, H. K. Thermo-compression molding of chitosan with a deep eutectic mixture for biofilms development. **Green Chemistry**, v. 18, n. 6, p. 1571-1580, 2016.

GARAVAND, F., ROUHI, M., RAZAVI, S. H., CACCIOTTI, I., & MOHAMMADI, R. Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 687-707, 2017.

GARRIDO-ROMERO, M., AGUADO, R., MORAL, A., BRINDLEY, C., & BALLESTEROS, M. From traditional paper to nanocomposite films: Analysis of global research into cellulose for food packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 31, p. 100788, 2022.

GARTNER, C., LÓPEZ, B. L., SIERRA, L., GRAF, R., SPIESS, H. W., & GABORIEAU, M. Interplay between structure and dynamics in chitosan films investigated with solid-state NMR, dynamic mechanical analysis, and X-ray diffraction. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 4, p. 1380-1386, 2011.

GHASEMLOU, M., DAVER, F., IVANOVA, E. P., & ADHIKARI, B. Synthesis of green hybrid materials using starch and non-isocyanate polyurethanes. **Carbohydrate polymers**, v. 229, p. 115535, 2020.

GHIRARDELLO M., RAMOS-SORIANO J., GALAN M. C. Carbon dots as an emergent class of antimicrobial agents. **Nanomaterials**, 11(8), 1877, 2021.

GONTARD, N., & GUILBERT, S. Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. In: **Food packaging and preservation**. Boston, MA: Springer US, p. 159-181, 1994.

GRZEBIENIARZ, W., BISWAS, D., ROY, S., & JAMRÓZ, E. Advances in biopolymer-based multi-layer film preparations and food packaging applications. **Food packaging and shelf life**, v. 35, p. 101033, 2023.

GUO, B., LIU, G., YE, W., XU, Z., LI, W., ZHUANG, J., ... & DONG, H. Multifunctional carbon dots reinforced gelatin-based coating film for strawberry

preservation. **Food Hydrocolloids**, v. 147, p. 109327, 2024.

GUO, Y., ZHANG, L., CAO, F., & LENG, Y. Thermal treatment of hair for the synthesis of sustainable carbon quantum dots and the applications for sensing Hg<sup>2+</sup>. **Scientific Reports**, 6 (1), n. 35795, 2016.

HADAVIFAR, S., ABEDI-FIROOZJAH, R., BAHRAMIAN, B., JAFARI, N., SADEGHI, S. M., MAJNOUNI, S., ... & TAVASSOLI, M. Multifunctional performance of chitosan/soy protein isolation-based films impregnated carbon dots/anthocyanin derived from purple hull pistachio for tracking and extending the shelf life of fish. **Food hydrocolloids**, v. 159, p. 110678, 2025.

HAGHIGHI, H., LICCIARDELLO, F., FAVA, P., SIESLER, H. W., & PULVIRENTI, A. Recent advances on chitosan-based films for sustainable food packaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 26, p. 100551, 2020.

HASSANI, S., LAOUINI, A., FESSI, H., & CHARCOSSET, C. Preparation of chitosan–TPP nanoparticles using microengineered membranes–Effect of parameters and encapsulation of tacrine. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 482, p. 34-43, 2015.

HAZARIKA, A., MANDAL, M., & MAJI, T. K. Dynamic mechanical analysis, biodegradability and thermal stability of wood polymer nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 60, p. 568-576, 2014.

HE, C., XU, P., ZHANG, X., & LONG, W. The synthetic strategies, photoluminescence mechanisms and promising applications of carbon dots: Current state and future perspective. **Carbon**, v. 186, p. 91-127, 2022.

HIMAJA, A. L., KARTHIK, P. S., SREEDHAR, B., & SINGH, S. P. Synthesis of carbon dots from kitchen waste: conversion of waste to value added product. **Journal of fluorescence**, v. 24, n. 6, p. 1767-1773, 2014.

HONG, S. J., RIAHI, Z., SHIN, G. H., & KIM, J. T. Pseudomonas aeruginosa-derived carbon dots doped with sulfur as active packaging materials for fresh food preservation. **Food Bioscience**, v. 57, p. 103506, 2024.

HU, B., CHEN, L., LAN, S., REN, P., WU, S., LIU, X., ... & DING, F. Layer-by-layer assembly of polysaccharide films with self-healing and antifogging properties for food packaging applications. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, n. 7, p. 3733-3740, 2018.

HU, M., GU, X., HU, Y., DENG, Y., & WANG, C. PVA/carbon dot nanocomposite hydrogels for simple introduction of Ag nanoparticles with enhanced antibacterial activity. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 301, n. 11, p. 1352-1362, 2016.

HUANG, B., HE, J., BIAN, S., ZHOU, C., LI, Z., XI, F., ... & DONG, X. Biting et al. S-doped graphene quantum dots as nanophotocatalyst for visible light degradation. **Chinese Chemical Letters**, v. 29, n. 11, p. 1698-1701, 2018.

HUANG, H. H., ANAND, A., LIN, C. J., LIN, H. J., LIN, Y. W., HARROUN, S. G., & HUANG, C. C. LED irradiation of halogen/nitrogen-doped polymeric graphene quantum dots triggers the photodynamic inactivation of bacteria in infected wounds. **Carbon**, v. 174, p. 710-722, 2021.

HUANG, G., LI, Y., QIN, Z., LIANG, Q., XU, C., & LIN, B. Hybridization of carboxymethyl chitosan with MOFs to construct recyclable, long-acting and intelligent antibacterial agent carrier. **Carbohydrate Polymers**, v. 233, p. 115848, 2020.

HUANGFU, S., JIN, G., SUN, Q., LI, L., YU, P., WANG, R., & ZHANG, L. The use of crude carbon dots as novel antioxidants for natural rubber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 186, p. 109506, 2021.

IMRE, B., RENNER, K., & PUKÁNSZKY, B. Interactions, structure and properties in

poly (lactic acid)/thermoplastic polymer blends. **Express Polymer Letters**, v. 8, n. 1, p. 2-14, 2014.

IQBAL, D. N., TARIQ, M., KHAN, S. M., GULL, N., IQBAL, S. S., AZIZ, A., ... & IQBAL, M. Synthesis and characterization of chitosan and guar gum based ternary blends with polyvinyl alcohol. **International journal of biological macromolecules**, v. 143, p. 546-554, 2020.

JANANI, N., ZARE, E. N., SALIMI, F., & MAKVANDI, P. Antibacterial tragacanth gum-based nanocomposite films carrying ascorbic acid antioxidant for bioactive food packaging. **Carbohydrate polymers**, v. 247, p. 116678, 2020.

JAYAKUMAR, A., RADOOR, S., KIM, J. T., RHIM, J. W., NANDI, D., PARAMESWARANPILLAI, J., & SIENGCHIN, S. Recent innovations in bionanocomposites-based food packaging films—A comprehensive review. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 33, p. 100877, 2022.

JAWAD, A. H., NAWI, M. A., MOHAMED, M. H., & WILSON, L. D. Oxidation of chitosan in solution by photocatalysis and product characterization. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 25, p. 828-835, 2017.

JIANG, S., QIAO, C., WANG, X., LI, Z., & YANG, G. Structure and properties of chitosan/sodium dodecyl sulfate composite films. **RSC advances**, v. 12, n. 7, p. 3969-3978, 2022.

JIANG, S., QIAO, C., LIU, R., LIU, Q., XU, J., & YAO, J. Structure and properties of citric acid cross-linked chitosan/poly (vinyl alcohol) composite films for food packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 312, p. 120842, 2023.

JUNG, S., CUI, Y., BARNES, M., SATAM, C., ZHANG, S., CHOWDHURY, R. A., ... & AJAYAN, P. M. Multifunctional bio-nanocomposite coatings for perishable fruits. **Advanced Materials**, v. 32, n. 26, p. 1908291, 2020.

KALANTARI, K., MOSTAFAVI, E., SALEH, B., SOLTANTABAR, P., & WEBSTER, T. J. Chitosan/PVA hydrogels incorporated with green synthesized cerium oxide nanoparticles for wound healing applications. **European Polymer Journal**, v. 134, p. 109853, 2020.

KANG, C., HUANG, Y., YANG, H., YAN, X. F., & CHEN, Z. P. A review of carbon dots produced from biomass wastes. **Nanomaterials**, v. 10, n. 11, p. 2316, 2020.

KANG, Z., & LEE, S. T. Carbon dots: advances in nanocarbon applications. **Nanoscale**, v. 11, n. 41, p. 19214-19224, 2019.

KEHINDE, O., RAMONU, O. J., BABAREMU, K. O., & JUSTIN, L. D. Plastic wastes: environmental hazard and instrument for wealth creation in Nigeria. **Heliyon**, v. 6, n. 10, p. e05131, 2020.

KHALID, M. Y., & ARIF, Z. U. Novel biopolymer-based sustainable composites for food packaging applications: A narrative review. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 33, p. 100892, 2022.

KHALILI, H., SALIM, M. H., TLEMCANI, S. E. J., MAKHLOUF, R., HASSANI, F. Z. S. A., Ablouh, H., ... & El Achaby, M. Bio-nanocomposite films based on cellulose nanocrystals filled polyvinyl alcohol/alginate polymer blend. **Journal of Fibers and Polymer Composites**, v. 1, n. 2, p. 77-96, 2022.

KHAN, A., EZATI, P., KIM, J. T., & RHIM, J. W. Biocompatible carbon quantum dots for intelligent sensing in food safety applications: Opportunities and sustainability. **Materials Today Sustainability**, v. 21, p. 100306, 2023.

KHAN, M. I. H., ISLAM, J. M., KABIR, W., RAHMAN, A., MIZAN, M., RAHMAN, M. F., ... & KHAN, M. A. Development of hydrocolloid Bi-layer dressing with bio-adhesive and non-adhesive properties. **Materials Science and Engineering: C**, v. 69, p.

609-615, 2016.

KHATUN, B., DAS, J., RIZWANA, S., & MAJI, T. K. Biodegradable polymers-a greener approach for food packaging. **Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science**, p. 317-369, 2023.

KHORASANI, M. T., JOORABLOO, A., ADELI, H., MANSOORI-MOGHADAM, Z., & MOGHADDAM, A. Design and optimization of process parameters of polyvinyl (alcohol)/chitosan/nano zinc oxide hydrogels as wound healing materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 207, p. 542-554, 2019.

KHOSHKALAMPOUR, A., GHORBANI, M., & GHASEMPOUR, Z. Cross-linked gelatin film enriched with green carbon quantum dots for bioactive food packaging. **Food Chemistry**, v. 404, p. 134742, 2023.

KIM, W., HAN, T., GWON, Y., PARK, S., KIM, H., & KIM, J. Biodegradable and flexible nanoporous films for design and fabrication of active food packaging systems. **Nano Letters**, v. 22, n. 8, p. 3480-3487, 2022.

KOSHY, R. R., KOSHY, J. T., MARY, S. K., SADANANDAN, S., JISHA, S., & POTHAN, L. A. Preparation of pH sensitive film based on starch/carbon nano dots incorporating anthocyanin for monitoring spoilage of pork. **Food Control**, v. 126, p. 108039, 2021.

KOUTSOGIANNIS, P., THOMOUE, E., STAMATIS, H., GOURNIS, D., & RUDOLF, P. Advances in fluorescent carbon dots for biomedical applications. **Advances in Physics: X**, v. 5, n. 1, p. 1758592, 2020.

KUAI, L., LIU, F., CHIOU, B. S., AVENA-BUSTILLOS, R. J., MCHUGH, T. H., & ZHONG, F. Controlled release of antioxidants from active food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 120, p. 106992, 2021.

- KUMAR, M. N. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 46, n. 1, p. 1-27, 2000.
- KUMAR, S., MUKHERJEE, A., & DUTTA, J. Chitosan based nanocomposite films and coatings: Emerging antimicrobial food packaging alternatives. **Trends in Food Science & Technology**, v. 97, p. 196-209, 2020.
- KUSWANDI, B., JUMINA. Active and intelligent packaging, safety, and quality controls. **Fresh-cut fruits and vegetables**, p. 243-294, 2020.
- LAGO, M. A., SENDÓN, R., DE QUIRÓS, A., SANCHES-SILVA, A., COSTA, H. S., SÁNCHEZ-MACHADO, D. I., ... & PASEIRO, P. Preparation and characterization of antimicrobial films based on chitosan for active food packaging applications. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, n. 10, p. 2932-2941, 2014.
- LAMARRA, J., RIVERO, S., & PINOTTI, A. Nanocomposite bilayers based on poly (vinyl alcohol) and chitosan functionalized with gallic acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 146, p. 811-820, 2020
- LEE, S. J., GWAK, M. A., CHATHURANGA, K., LEE, J. S., KOO, J., & PARK, W. H. Multifunctional chitosan/tannic acid composite films with improved anti-UV, antioxidant, and antimicrobial properties for active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 136, p. 108249, 2023.
- LEISTNER, M., ABU-ODEH, A. A., ROHMER, S. C., & GRUNLAN, J. C. Water-based chitosan/melamine polyphosphate multilayer nanocoating that extinguishes fire on polyester-cotton fabric. **Carbohydrate Polymers**, v. 130, p. 227-232, 2015.
- LEVIĆ, S., OBRADOVIĆ, N., PAVLOVIĆ, V., ISAILOVIĆ, B., KOSTIĆ, I., MITRIĆ, M., ... & NEDOVIĆ, V. Thermal, morphological, and mechanical properties of ethyl vanillin immobilized in polyvinyl alcohol by electrospinning process. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 118, p. 661-668, 2014.

LI, F., ZHU, S., DU, Y., ZHE, T., MA, K., LIU, M., & WANG, L.  
Carrageenan/polyvinyl alcohol composite film reinforced with spermidine carbon dots:  
An active packaging material with dual-mode antibacterial activity. **International  
Journal of Biological Macromolecules**, v. 266, p. 131343, 2024.

LI, P., SUN, L., XUE, S., QU, D., AN, L., WANG, X., & SUN, Z. Recent advances of  
carbon dots as new antimicrobial agents. **SmartMat**, v. 3, n. 2, p. 226-248, 2022.

LI, S., SUN, J., YAN, J., ZHANG, S., SHI, C., MCCLEMENTS, D. J., ... & LIU, F.  
Development of antibacterial nanoemulsions incorporating thyme oil: Layer-by-layer  
self-assembly of whey protein isolate and chitosan hydrochloride. **Food Chemistry**, v.  
339, p. 128016, 2021.

LI, Y., LIU, W., SUN, C., ZHENG, M., ZHANG, J., LIU, B., ... & XU, N. Hybrids of  
carbon dots with subunit B of ricin toxin for enhanced immunomodulatory activity.  
**Journal of Colloid and Interface Science**, v. 523, p. 226-233, 2018.

LIM, S. Y., SHEN, W., & GAO, Z. Carbon quantum dots and their applications.  
**Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 1, p. 362-381, 2015.

LIMA, J. R., GARRUTI, D. D. S., BRUNO, L. M., ARAÚJO, Í. M. S., NOBRE, A. C.  
O., & GARCIA, L. G. S. Replacement of peanut by residue from the cashew nut kernel  
oil extraction to produce a type paçoca candy: Cashew kernel oil extraction residue.  
**Journal of Food Processing and Preservation**, 41(2), e12775, 2017.

LIN, W., HUANG, G., YANG, W., ZENG, S., LUO, X., HUANG, J., & LI, Z. A dual-  
function chitosan packaging film for simultaneously monitoring and maintaining pork  
freshness. **Food Chemistry**, v. 392, p. 133242, 2022.

LIU, F., ANTONIOU, J., LI, Y., YI, J., YOKOYAMA, W., MA, J., & ZHONG, F.  
Preparation of gelatin films incorporated with tea polyphenol nanoparticles for

enhancing controlled-release antioxidant properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, n. 15, p. 3987-3995, 2015.

LIU, F., ZHANG, X., LING, P., LIAO, J., ZHAO, M., MEI, L., ... & WANG, F. Immunomodulatory effects of xanthan gum in LPS-stimulated RAW 264.7 macrophages. **Carbohydrate Polymers**, v. 169, p. 65-74, 2017

LIU, M. L., CHEN, B. B., LI, C. M., & HUANG, C. Z. Carbon dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications. **Green Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 449-471, 2019.

LIU, M. Optical properties of carbon dots: a review. **Nanoarchitectonics**, p. 1-12, 2020.

LIU, M., WANG, F., LIANG, M., SI, Y., YU, J., & DING, B. In situ green synthesis of rechargeable antibacterial N-halamine grafted poly (vinyl alcohol) nanofibrous membranes for food packaging applications. **Composites Communications**, v. 17, p. 147-153, 2020.

LIU, Y., WANG, P., FERNANDO, K. S., LECROY, G. E., MAIMAITI, H., HARRUFF-MILLER, B. A., ... & SUN, Y. P. Enhanced fluorescence properties of carbon dots in polymer films. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 29, p. 6967-6974, 2016.

LYU, Y., GU, X., & MAO, Y. Green composite of instant coffee and poly (vinyl alcohol): an excellent transparent UV-shielding material with superior thermal-oxidative stability. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 18, p. 8640-8648, 2020.

MARELLI, B., BRENCKLE, M. A., KAPLAN, D. L., & OMENETTO, F. G. Silk fibroin as edible coating for perishable food preservation. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 25263, 2016.

MARINS, J. T., CERQUEIRA, M. A., VICENTE, A. A. Influence of  $\alpha$ -tocopherol on

physicochemical properties of chitosan – based films. **Food Hydrocolloids**, n.27 p. 220-227, 2012.

MENG, F., ZHOU, Y., LIU, J., WU, J., WANG, G., LI, R., & ZHANG, Y. Thermal decomposition behaviors and kinetics of carrageenan-poly vinyl alcohol bio-composite film. **Carbohydrate polymers**, v. 201, p. 96-104, 2018.

MIHALCA, V., KEREZSI, A. D., WEBER, A., GRUBER-TRAUB, C., SCHMUCKER, J., VODNAR, D. C., ... & POP, O. L. Protein-based films and coatings for food industry applications. **Polymers**, v. 13, n. 5, p. 769, 2021.

MIN, S., EZATI, P., & RHIM, J. W. Gelatin-based packaging material incorporated with potato skins carbon dots as functional filler. **Industrial Crops and Products**, v. 181, p. 114820, 2022.

MIN, S., EZATI, P., YOON, K. S., & RHIM, J. W. Gelatin/poly (vinyl alcohol)-based functional films integrated with spent coffee ground-derived carbon dots and grapefruit seed extract for active packaging application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 231, p. 123493, 2023.

MIRANDA, M. L. D., & SOUSA, J. L. O. A Importância das Embalagens ativas e Inteligentes para um Planeta Sustentável. **Em Engenharia de Alimentos: tópicos físicos, químicos e biológicos - Volume 1** (p. 10–20). Editora Científica Digital, 2024.

MOHAMMED, L. J., & OMER, K. M. Carbon dots as new generation materials for nanothermometer. **Nanoscale Research Letters**, v. 15, n. 1, p. 182, 2020.

MOKRZYCKI, W. S., & TATOL, M. Colour difference  $\Delta E_A$  survey. **Mach. Graph. Vis.**, v. 20, n. 4, p. 383-411, 2011.

MORADI, M., MOLAEI, R., KOUSHEH, S. A., T. GUIMARÃES, J., & MCCLEMENTS, D. J. Carbon dots synthesized from microorganisms and food by-

products: active and smart food packaging applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 63, n. 14, p. 1943-1959, 2023.

MORARIU, S., BERCEA, M., & BRUNCHI, C. E. Effect of cryogenic treatment on the rheological properties of chitosan/poly (vinyl alcohol) hydrogels. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 45, p. 11475-11482, 2015.

NARASAGOUDR, S. S., HEGDE, V. G., CHOUGALE, R. B., MASTI, S. P., VOOTLA, S., & MALABADI, R. B. Physico-chemical and functional properties of rutin induced chitosan/poly (vinyl alcohol) bioactive films for food packaging applications. **Food Hydrocolloids**, v. 109, p. 106096, 2020.

NIEKRASZEWICZ, B., & NIEKRASZEWICZ, A. The structure of alginate, chitin and chitosan fibres. In: Handbook of textile fibre structure. **Woodhead Publishing**, p. 266-304, 2009.

OLLIER, R. P., PEREZ, C. J., & ALVAREZ, V. A. Preparation and characterization of micro and nanocomposites based on poly (vinyl alcohol) for packaging applications. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 20, p. 7088-7096, 2013.

ORNELAS-HERNÁNDEZ, L. F., GARDUNO-ROBLES, A., & ZEPEDA-MORENO, A. A brief review of carbon dots–silica nanoparticles synthesis and their potential use as biosensing and theragnostic applications. **Nanoscale Research Letters**, v. 17, n. 1, p. 56, 2022.

OUN, A. A., SHIN, G. H., & KIM, J. T. Antimicrobial, antioxidant, and pH-sensitive polyvinyl alcohol/chitosan-based composite films with aronia extract, cellulose nanocrystals, and grapefruit seed extract. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 213, p. 381-393, 2022.

PAKRAVAN, M., HEUZEY, M. C., & AJJI, A. A fundamental study of chitosan/PEO electrospinning. **Polymer**, v. 52, n. 21, p. 4813-4824, 2011.

PARK, J. J., CHOI, Y. H., SIM, E. J., LEE, E., YOON, K. C., & PARK, W. H. Biodegradable poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) films coated with tannic acid as an active food packaging material. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 35, p. 101009, 2023.

PENG, Q.; BAO, F.; TANG, M.; ZHONG, F.; LI, W.; DENG, J.; LIN, Q.; YAN, M.; ZUBERI, Z. Advances in dual-functional packaging: Visual monitoring of food freshness using plant essential oils and pHsensitive natural pigments. **Food Control**, v. 160, 2024.

PENG, Y., WU, P., SCHATUP, A. T., & ZHANG, Y. Plastic waste release caused by COVID-19 and its fate in the global ocean. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 118, n. 47, p. e2111530118, 2021.

PEREIRA JR, V. A., DE ARRUDA, I. N. Q., & STEFANI, R. Active chitosan/PVA films with anthocyanins from Brassica oleraceae (Red Cabbage) as Time–Temperature Indicators for application in intelligent food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 43, p. 180-188, 2015.

PIRSA, S. Nanocomposite base on carboxymethylcellulose hydrogel: Simultaneous absorbent of ethylene and humidity to increase the shelf life of banana fruit. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 193, p. 300-310, 2021.

PRIYADARSHI, R., EZATI, P., & RHIM, J. W. Synthesis, properties and food packaging applications of sulfur quantum dots: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 20, n. 6, p. 3993-4008, 2022.

PRIYADARSHI, R., & RHIM, J. W. Chitosan-based biodegradable functional films for food packaging applications. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 62, p. 102346, 2020.

QU, S., WANG, X., LU, Q., LIU, X., & WANG, L. A biocompatible fluorescent ink based on water-soluble luminescent carbon nanodots. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 49, p. 12215-12218, 2012.

RAGAB, H. M., DIAB, N. S., OBEIDAT, S. T., ALGHAMDI, A. M., KHALED, A. M., FAREA, M. O., & MORSI, M. A. Improving the optical, thermal, mechanical, electrical properties and antibacterial activity of PVA-chitosan by biosynthesized Ag nanoparticles: Eco-friendly nanocomposites for food packaging applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 264, p. 130668, 2024.

RAGAUSKAS, A. J., BECKHAM, G. T., BIDDY, M. J., CHANDRA, R., CHEN, F., DAVIS, M. F., ... & WYMAN, C. E. Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. **Science**, v. 344, n. 6185, p. 1246843, 2014.

RAMBABU, K. et al. Mango leaf extract incorporated chitosan antioxidant film for active food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, p. 1234– 1243, 2019.

RATHOD, N. B., BANGAR, S. P., ŠIMAT, V., & OZOGUL, F. Chitosan and gelatine biopolymer-based active/biodegradable packaging for the preservation of fish and fishery products. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 58, n. 2, p. 854-861, 2023.

REDDY, A. B., MANJULA, B., JAYARAMUDU, T., SADIKU, E. R., ANAND BABU, P., & PERIYAR SELVAM, S. 5-Fluorouracil loaded chitosan–PVA/Na<sup>+</sup> MMT nanocomposite films for drug release and antimicrobial activity. **Nano-micro Letters**, v. 8, n. 3, p. 260-269, 2016.

REHMAN, A., JAFARI, S. M., AADIL, R. M., ASSADPOUR, E., RANDHAWA, M. A., & MAHMOOD, S. Development of active food packaging via incorporation of biopolymeric nanocarriers containing essential oils. **Trends in Food Science & Technology**, v. 101, p. 106-121, 2020.

RIAHI, Z., HONG, S. J., RHIM, J. W., SHIN, G. H., & KIM, J. T. High-performance multifunctional gelatin-based films engineered with metal-organic frameworks for active food packaging applications. **Food Hydrocolloids**, v. 144, p. 108984, 2023(a).

RIAHI, Z., KHAN, A., RHIM, J. W., SHIN, G. H., & KIM, J. T. Gelatin/poly (vinyl alcohol)-based dual functional composite films integrated with metal-organic frameworks and anthocyanin for active and intelligent food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 249, p. 126040, 2023.

ROSSETO, M., RIGUETO, C. V., KREIN, D. D., BALBÉ, N. P., MASSUDA, L. A., & DETTMER, A. Biodegradable polymers: opportunities and challenges. **Organic Polymers**, p. 110-119, 2019.

RYDZ, J., MUSIOŁ, M., ZAWIDLAK-WĘGRZYŃSKA, B. & SIKORSKA, W., Present and future of biodegradable polymers for food packaging applications. **Biopolymers for Food Design**, pp.431-467, 2018.

SALARI, M., KHIABANI, M. S., MOKARRAM, R. R., GHANBARZADEH, B., & KAFIL, H. S. Development and evaluation of chitosan based active nanocomposite films containing bacterial cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, v. 84, p. 414-423, 2018.

SANTOS, C. T. DOS; SANTOS, G. A. DOS; PEREIRA, A. M. EMBALAGENS ATIVAS ANTIMICROBIANAS: PERSPECTIVAS E DESAFIOS DE AVALIAÇÃO DA EFICÁCIA. Em: Avanços, Inovações e Saberes em Ciência e Tecnologia de Alimentos - Volume 2. [s.l.] **Editora Científica Digital**, p. 41–60, 2024.

SAPALIDIS, A., SIDERATOU, Z., PANAGIOTAKI, K. N., SAKELLIS, E., KOUVELOU, E. P., PAPAGEORGIOU, S., & KATSAROS, F. Fabrication of antibacterial poly (vinyl alcohol) nanocomposite films containing dendritic polymer functionalized multi-walled carbon nanotubes. **Frontiers in Materials**, v. 5, p. 11, 2018.

SEOMOLDBLADE. **Moldagem por Injeção com Bioplásticos e Materiais de Origem Biológica**. 2023. Disponível em: <<https://moldblade.com/pt-pt/moldagem-por-injecao-com-bioplasticos-e-materiais-de-origem-biologica/>>. Acesso em: 8 ago. 2025.

SHAHID-UL-ISLAM, J. V., BUTOLA, B. S.; MAJUMDAR, A. Production of PVA-chitosan films using green synthesized ZnO NPs enriched with dragon fruit extract envisaging food packaging applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 252, p. 126457, 2023.

SHANKAR, S., & RHIM, J. W. Effects of poly (butylene adipate-co-terephthalate) coating on the water resistant, mechanical, and antibacterial properties of Kraft paper. **Progress in Organic Coatings**, v. 123, p. 153-159, 2018.

SHANKAR, S., WANG, L. F., & RHIM, J. W. Incorporation of zinc oxide nanoparticles improved the mechanical, water vapor barrier, UV-light barrier, and antibacterial properties of PLA-based nanocomposite films. **Materials Science and Engineering: C**, v. 93, p. 289-298, 2018.

SHARMA, C., DHIMAN, R., ROKANA, N., & PANWAR, H. Nanotechnology: an untapped resource for food packaging. **Frontiers in Microbiology**, v. 8, p. 1735, 2017.

SHARMA, R. P., RAUT, S. D., KADAM, A. S., MULANI, R. M., & MANE, R. S. In-vitro antibacterial and anti-biofilm efficiencies of chitosan-encapsulated zinc ferrite nanoparticles. **Applied Physics A**, v. 126, p. 1-9, 2020.

SILVA, N. H., VILELA, C., ALMEIDA, A., MARRUCHO, I. M., & FREIRE, C. S. Pullulan-based nanocomposite films for functional food packaging: Exploiting lysozyme nanofibers as antibacterial and antioxidant reinforcing additives. **Food Hydrocolloids**, v. 77, p. 921-930, 2018.

SILVA, P. L., GOMES, A. M. M., RICARDO, N. M. P. S., & MACHADO, T. F.

Preparation and characterization of phosphorylated starch blends with chitosan and polyvinyl alcohol. **Quimica Nova**, 2016.

SILVA-PEREIRA, M. C., TEIXEIRA, J. A., PEREIRA-JÚNIOR, V. A., & STEFANI, R. Chitosan/corn starch blend films with extract from *Brassica oleraceae* (red cabbage) as a visual indicator of fish deterioration. **LWT-Food Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 258-262, 2015.

SILVEIRA, V. A. I., MARIM, B. M., HIPÓLITO, A., GONÇALVES, M. C., MALI, S., KOBAYASHI, R. K. T., & CELLIGOI, M. A. P. C. Characterization and antimicrobial properties of bioactive packaging films based on polylactic acid-sophorolipid for the control of foodborne pathogens. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 26, p. 100591, 2020.

SILVESTRE, C., DURACCIO, D., & CIMMINO, S. Food packaging based on polymer nanomaterials. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 12, p. 1766-1782, 2011.

SIMÕES, R., RODRIGUES, J., NETO, V., MONTEIRO, T., & GONÇALVES, G. Carbon dots: A bright future as anticounterfeiting encoding agents. **Small**, v. 20, n. 28, p. 2311526, 2024.

SIMSEK, S., ALAS, M. O., OZBEK, B., & GENC, R. Fluorescent carbon dots from *Nerium oleander*: effects of physical conditions and the extract types. **Journal of Fluorescence**, v. 29, p. 853-864, 2019.

SOFLA, M. S. K., MORTAZAVI, S., & SEYFI, J. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/chitosan blends plasticized and compatibilized by glycerol/polyethylene glycol. **Carbohydrate Polymers**, v. 232, p. 115784, 2020.

SUL, Y., EZATI, P., & RHIM, J. W. Preparation of chitosan/gelatin-based functional films integrated with carbon dots from banana peel for active packaging application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 246, p. 125600, 2023.

SUN, J., JIANG, H., WU, H., TONG, C., PANG, J., & WU, C. Multifunctional bionanocomposite films based on konjac glucomannan/chitosan with nano-ZnO and mulberry anthocyanin extract for active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 107, p. 105942, 2020.

TEZOTTO-ULIANA, J. V., FARGONI, G. P., GEERDINK, G. M., & KLUGE, R. A. Chitosan applications pre-or postharvest prolong raspberry shelf-life quality. **Postharvest Biology and Technology**, v. 91, p. 72-77, 2014.

TIKEKAR, R. V., ANANTHESWARAN, R. C., ELIAS, R. J., & LABORDE, L. F. Ultraviolet-induced oxidation of ascorbic acid in a model juice system: Identification of degradation products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 15, p. 8244-8248, 2011.

TØMMERAAS, K., VÅRUM, K. M., CHRISTENSEN, B. E., & SMIDSRØD, O. Preparation and characterisation of oligosaccharides produced by nitrous acid depolymerisation of chitosans. **Carbohydrate Research**, v. 333, n. 2, p. 137-144, 2001.

TOKIWA, Y., CALABIA, B. P., UGWU, C. U., & AIBA, S. Biodegradability of plastics. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 10, n. 9, p. 3722-3742, 2009.

TOYODA, N., & YAMAMOTO, T. Dispersion of carbon nanofibers modified with polymer colloids to enhance mechanical properties of PVA nanocomposite film. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 556, p. 248-252, 2018.

TRIPATHI, S., MEHROTRA, G. K., & DUTTA, P. K. Preparation and physicochemical evaluation of chitosan/poly (vinyl alcohol)/pectin ternary film for food-packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 3, p. 711-716, 2010.

VASILE, C. Polymeric nanocomposites and nanocoatings for food packaging: A review.

**Materials**, v. 11, n. 10, p. 1834, 2018.

VERLEE, A., MINCKE, S., & STEVENS, C. V. Recent developments in antibacterial and antifungal chitosan and its derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v. 164, p. 268-283, 2017.

WAHAB, D. N. A.; SIDDIQUE, M. B. M.; CHEW, J. J.; SU, H. T.; KHAIRUDDIN, N.; KHAERUDINI, D. S.; HOSSAIN, M. S.; SUNARSO, J. Characterization of starch biofilm reinforced with cellulose microfibers isolated from Musa Saba' midrib residue and its application as an active packaging film. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 140, n. 48, 2023.

WAHBA, M. I. Enhancement of the mechanical properties of chitosan. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, v. 31, n. 3, p. 350-375, 2020.

WANG, B., CAI, H., WATERHOUSE, G. I., QU, X., YANG, B., & LU, S. Carbon dots in bioimaging, biosensing and therapeutics: a comprehensive review. **Small Science**, v. 2, n. 6, p. 2200012, 2022(b).

WANG, H., QIAN, J., & DING, F. Emerging chitosan-based films for food packaging applications. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 2, p. 395-413, 2018.

WANG, H., ZHANG, R., ZHANG, H., JIANG, S., LIU, H., SUN, M., & JIANG, S. Kinetics and functional effectiveness of nisin loaded antimicrobial packaging film based on chitosan/poly (vinyl alcohol). **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 64-71, 2015.

WANG, J., SONG, S., GAO, S., MUCHAKAYALA, R., LIU, R., & MA, Q. Mg-ion conducting gel polymer electrolyte membranes containing biodegradable chitosan: Preparation, structural, electrical and electrochemical properties. **Polymer Testing**, 62, 278-286, 2017.

WANG, L., LIU, X., QI, P., SUN, J., JIANG, S., LI, H., ... & ZHANG, S. Enhancing the thermostability, UV shielding and antimicrobial activity of transparent chitosan film by carbon quantum dots containing N/P. **Carbohydrate Polymers**, v. 278, p. 118957, 2022(a).

WANG, L., MU, R. J., LI, Y., LIN, L., LIN, Z., & PANG, J. Characterization and antibacterial activity evaluation of curcumin loaded konjac glucomannan and zein nanofibril films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 113, p. 108293, 2019.

WANG, S., COLE, I. S., ZHAO, D., & LI, Q. The dual roles of functional groups in the photoluminescence of graphene quantum dots. **Nanoscale**, v. 8, n. 14, p. 7449-7458, 2016.

WANG, S., REN, J., LI, W., SUN, R., & LIU, S. Properties of polyvinyl alcohol/xylan composite films with citric acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, p. 94-99, 2014.

WANG, Y., CHEN, S., YAO, Y., WU, N., XU, M., YIN, Z., ... & TU, Y. Effects of citric acid crosslinking on the structure and properties of ovotransferrin and chitosan composite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 229, p. 268-281, 2023.

WANKHADE, V. Animal-derived biopolymers in food and biomedical technology. In: *Biopolymer-Based Formulations*. **Elsevier**, p. 139-152, 2020.

WEN, F., LI, P., YAN, H., & SU, W. Turmeric carbon quantum dots enhanced chitosan nanocomposite films based on photodynamic inactivation technology for antibacterial food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 311, p. 120784, 2023.

WEN, L., LIANG, Y., LIN, Z., XIE, D., ZHENG, Z., XU, C., & LIN, B. Design of multifunctional food packaging films based on carboxymethyl chitosan/polyvinyl alcohol crosslinked network by using citric acid as crosslinker. **Polymer**, v. 230, p. 124048, 2021.

WORKU, L. A., TADESSE, M. G., BACHHETI, A., PANDEY, D. P., CHANDEL, A. K., EWUNTU, A. W., & BACHHETI, R. K. Experimental investigations on PVA/chitosan and PVA/chitin films for active food packaging using Oxytenanthera abyssinica lignin nanoparticles and its UV-shielding, antimicrobial, and antiradical effects. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 254, p. 127644, 2024.

WU, Y., ZHANG, J., HU, X., HUANG, X., ZHANG, X., ZOU, X., & SHI, J. Preparation of edible antibacterial films based on corn starch/carbon nanodots for bioactive food packaging. **Food Chemistry**, v. 444, p. 138467, 2024.

WU, Y., YING, Y., LIU, Y., ZHANG, H., & HUANG, J. Preparation of chitosan/poly vinyl alcohol films and their inhibition of biofilm formation against Pseudomonas aeruginosa PAO1. **International journal of biological macromolecules**, v. 118, p. 2131-2137, 2018.

XIE, W., YU, X., TIAN, T., JIANG, C., YIN, M., WU, W., ... & WU, D. Synthesis and photoluminescence mechanism of multicolored nitrogen-doped carbon nanodots and their application in polymer self-assemblies. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 4, n. 7, p. 4784-4795, 2022.

XING, G., SHAO, L., DU, Y., TAO, H., & QI, C. Citric acid crosslinked chitosan/poly (ethylene oxide) composite nanofibers fabricated by electrospinning and thermal treatment for controlled drug release. **Cellulose**, v. 28, p. 961-971, 2021.

XU, F., SHI, L., CHEN, W., CAO, S., SU, X., & YANG, Z. Effect of blue light treatment on fruit quality, antioxidant enzymes and radical-scavenging activity in strawberry fruit. **Scientia Horticulturae**, v. 175, p. 181-186, 2014.

XU, L., ZHANG, Y., PAN, H., XU, N., MEI, C., MAO, H., ... & XU, C. Preparation and performance of radiata-pine-derived polyvinyl alcohol/carbon quantum dots fluorescent films. **Materials**, v. 13, n. 1, p. 67, 2019.

XU, X., RAY, R., GU, Y., PLOEHN, H. J., GEARHEART, L., RAKER, K., & SCRIVENS, W. A. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 40, p. 12736-12737, 2004.

XUE, M., ZOU, M., ZHAO, J., ZHAN, Z., & ZHAO, S. Green preparation of fluorescent carbon dots from lychee seeds and their application for the selective detection of methylene blue and imaging in living cells. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 3, n. 33, p. 6783-6789, 2015.

YAN, F., JIANG, Y., SUN, X., BAI, Z., ZHANG, Y., & ZHOU, X. Surface modification and chemical functionalization of carbon dots: a review. **Microchimica Acta**, v. 185, p. 1-34, 2018.

YANG, D., LIU, Q., GAO, Y., WAN, S., MENG, F., WENG, W., & ZHANG, Y. Characterization of silver nanoparticles loaded chitosan/polyvinyl alcohol antibacterial films for food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 136, p. 108305, 2023.

YANG, W., OWZAREK, J. S., FORTUNATI, E., KOZANECKI, M., MAZZAGLIA, A., BALESTRA, G. M., ... & PUGLIA, D. Antioxidant and antibacterial lignin nanoparticles in polyvinyl alcohol/chitosan films for active packaging. **Industrial crops and products**, v. 94, p. 800-811, 2016.

YAO, B., HUANG, H., LIU, Y., & KANG, Z. Carbon dots: a small conundrum. **Trends in Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 235-246, 2019.

YASSIN, A. Y. Dielectric spectroscopy characterization of relaxation in composite based on (PVA–PVP) blend for nickel–cadmium batteries. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 21, p. 19447-19463, 2020.

YENEALEM, D. G., YALLEW, W. W., & ABDULMAJID, S. Food safety practice and

associated factors among meat handlers in Gondar town: a cross-sectional study.

**Journal of Environmental and Public Health**, v. 2020, 2020.

YILMAZ, A., BOZKURT, F., CICEK, P. K., DERTLI, E., DURAK, M. Z., & YILMAZ, M. T. A novel antifungal surface-coating application to limit postharvest decay on coated apples: Molecular, thermal and morphological properties of electrospun zein–nanofiber mats loaded with curcumin. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 37, p. 74-83, 2016.

YIN, M., CHEN, X., LI, R., HUANG, D., FAN, X., REN, X., & HUANG, T. S. Preparation and characterization of antimicrobial PVA hybrid films with N-halamine modified chitosan nanospheres. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 46, 2016.

YONG, H., LIU, J., KAN, J., & LIU, J. Active/intelligent packaging films developed by immobilizing anthocyanins from purple sweetpotato and purple cabbage in locust bean gum, chitosan and  $\kappa$ -carrageenan-based matrices. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 211, p. 238-248, 2022.

YOUSEFI, H., SU, H. M., IMANI, S. M., ALKHALDI, K., M. FILIPE, C. D., & DIDAR, T. F. Intelligent food packaging: A review of smart sensing technologies for monitoring food quality. **ACS sensors**, v. 4, n. 4, p. 808-821, 2019.

YOUSSEF, A. M., & EL-SAYED, S. M. Bionanocomposites materials for food packaging applications: Concepts and future outlook. **Carbohydrate polymers**, v. 193, p. 19-27, 2018.

YU, D., YU, Z., ZHAO, W., REGENSTEIN, J. M., & XIA, W. Advances in the application of chitosan as a sustainable bioactive material in food preservation. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 62, n. 14, p. 3782-3797, 2022.

YU, Z., LI, B., CHU, J., & ZHANG, P. Silica in situ enhanced PVA/chitosan

biodegradable films for food packages. **Carbohydrate Polymers**, v. 184, p. 214-220, 2018.

ZARGAR, V., ASGHARI, M., & DASHTI, A. A review on chitin and chitosan polymers: structure, chemistry, solubility, derivatives, and applications. **ChemBioEng reviews**, v. 2, n. 3, p. 204-226, 2015.

ZHANG, L., ZHANG, Z., CHEN, Y., MA, X., & XIA, M. Chitosan and procyanidin composite films with high antioxidant activity and pH responsivity for cheese packaging. **Food Chemistry**, v. 338, p. 128013, 2021.

ZHANG, M., LONG, X., MA, Y., & WU, S. Re-discussion on the essence of the ultra-bright fluorescent carbon dots synthesized by citric acid and ethylenediamine. **Optical Materials**, v. 135, p. 113311, 2023.

ZHANG, X., WANG, H., NIU, N., CHEN, Z., LI, S., LIU, S. X., & LI, J. Fluorescent poly (vinyl alcohol) films containing chlorogenic acid carbon nanodots for food monitoring. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 8, p. 7611-7620, 2020.

ZHANG, X., XIAO, G., WANG, Y., ZHAO, Y., SU, H., & TAN, T. Preparation of chitosan-TiO<sub>2</sub> composite film with efficient antimicrobial activities under visible light for food packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 169, p. 101-107, 2017(a).

ZHAO, B., MA, H., ZHENG, M., XU, K., ZOU, C., QU, S., & TAN, Z. A. Narrow-bandwidth emissive carbon dots: A rising star in the fluorescent material family. **Carbon Energy**, v. 4, n. 1, p. 88-114, 2022(b).

ZHAO, L., ZHANG, M., MUJUMDAR, A. S., ADHIKARI, B., & WANG, H. Preparation of a novel carbon dot/polyvinyl alcohol composite film and its application in food preservation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 14, n. 33, p. 37528-37539, 2022(a).

ZHAO, L., ZHANG, M., WANG, H., & DEVAHASTIN, S. Effect of carbon dots in combination with aqueous chitosan solution on shelf life and stability of soy milk.

**International journal of food microbiology**, v. 326, p. 108650, 2020(a).

ZHAO, L., ZHANG, M., WANG, H., & DEVAHASTIN, S. Effects of carbon dots in combination with rosemary-inspired carnosic acid on oxidative stability of deep frying oils. **Food Control**, v. 125, p. 107968, 2021.

ZHAO, Q., SONG, W., ZHAO, B., & YANG, B. Spectroscopic studies of the optical properties of carbon dots: recent advances and future prospects. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 4, n. 2, p. 472-488, 2020(b).

ZHAO, W. B., LIU, K. K., WANG, Y., LI, F. K., GUO, R., SONG, S. Y., & SHAN, C. X. Antibacterial carbon dots: mechanisms, design, and applications. **Advanced Healthcare Materials**, v. 12, n. 23, p. 2300324, 2023.

ZHOU, D., JING, P., WANG, Y., ZHAI, Y., LI, D., XIONG, Y., ... & ROGACH, A. L. Carbon dots produced via space-confined vacuum heating: maintaining efficient luminescence in both dispersed and aggregated states. **Nanoscale Horizons**, v. 4, n. 2, p. 388-395, 2019.

ZHOU, W., ZHUANG, J., LI, W., HU, C., LEI, B., & LIU, Y. Towards efficient dual-emissive carbon dots through sulfur and nitrogen co-doped. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 32, p. 8014-8021, 2017.

ZHU, P., WANG, Y., & ZHANG, X. Preparation and characterization of electrospun nanofibre membranes incorporated with an ethanol extract of *Capparis spinosa* L. as a potential packaging material. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 32, p. 100851, 2022.

ZHU, S., SONG, Y., ZHAO, X., SHAO, J., ZHANG, J., & YANG, B. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. **Nano Research**, v. 8,

n. 2, p. 355-381, 2015.



## Chitosan and polyvinyl alcohol nanocomposite incorporated with Carbon dots: A proposal for packaging

Pedro Everardo Ferreira Melo<sup>a,d,\*</sup>, Atilson Oliveira da Silva<sup>d</sup>,  
Kelvi Wilson Evaristo Miranda<sup>b</sup>, Patrícia Marques de Farias<sup>c</sup>, Bruno Iles<sup>a</sup>,  
Walberson da Silva Reatgui<sup>a</sup>, Marcelo Henrique Sousa<sup>a,d</sup>, Juliano Alexandre Chaker<sup>a,d</sup>

<sup>a</sup> Postgraduate Program in Nanoscience and Nanobiotechnology, Institute of Biological Sciences – University of Brasília (UnB), Darcy Ribeiro University Campus, Block E s/n 1st floor, UnB Institute of Biology - Administration - Asa Norte, DF, 70910-900, Brazil

<sup>b</sup> Laboratory of Research and Innovation in Plant Products and Packaging, Department of Food Engineering, Federal University of Ceara, 60356-000, Brazil

<sup>c</sup> Laboratory of Multidisciplinary Practices for Sustainability (LAMPS), Institute of Nutrition, State University of Rio de Janeiro - UERJ, R. São Francisco Xavier, 524, Maracanã, Rio de Janeiro, 20550-013, Brazil

<sup>d</sup> Green Nanotechnology Group (NAVE) – UnB Ceilândia - Faculty of Health Sciences and Technologies, University of Brasília (UnB) - Ceilândia Sul University Campus - Metropolitan Center - Brasília, DF, 72220-275, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Nanocomposites  
Food packaging  
Carbon dots (Cdots)  
Polyvinyl alcohol/chitosan films  
UV protection

### ABSTRACT

Packaging materials are essential for food preservation, and multifunctional materials are increasingly being explored for their development. This study proposed the incorporation of Carbon dots (Cdots), obtained from ethylenediamine and citric acid, in polyvinyl alcohol (PVA) and chitosan (CS) films and evaluated the structural, mechanical and optical properties for functional food packaging. The PVA/CS films incorporated with Cdots showed excellent structural, thermal and optical performance. Their high efficiency in blocking UV radiation, especially in the UVC range, reaching more than 80 % blocking for high concentrations of the nanomaterial, stands out. The films maintained adequate transparency and a homogeneous structure, without the formation of agglomerates. Mechanical analyses indicated good tensile strength and improved thermal stability. In addition, cytotoxicity tests demonstrated the safety of the material, proving its viability for contact with food. The integration of Cdots did not compromise the integrity of the polymer matrix, making these films a sustainable alternative for food packaging. The results reinforce the potential of these nanocomposites to extend the shelf life of packaged products, protecting them against photoinduced degradation.

### 1. Introduction

Food packaging materials play a crucial role in preserving, protecting, and presenting food products, contributing to food safety and consumer convenience. Conventional plastics, in turn, have played a prominent role in the global food packaging landscape. They are widely used due to their versatility, lightweight nature, durability, and ability to be molded into different shapes. However, environmental challenges related to recycling and proper disposal have driven an increasing demand for more sustainable alternatives, fostering innovations in the packaging industry. In recent years, researchers have focused their interest on functional films based on biodegradable polymers. These materials have shown promising potential to replace petroleum-derived

polymers, which pose significant environmental risks due to their non-biodegradability [1]. Research has concentrated on biopolymer-based films, as they exhibit additional properties that synthetic polymers lack. These include, but are not limited to, high biocompatibility, the ability to transport and release functional compounds and, in some cases, antioxidant and antibacterial characteristics [2,3]. The use of polymers derived from natural resources is limited, especially when simple materials are employed, due to mechanical deficiencies and moisture sensitivity [4]. To achieve customized properties, polymer blending represents a relatively accessible and straightforward approach, often proving to be highly effective in obtaining materials with desirable combined properties [5].

Chitosan (CS) is a copolymer derived from chitin, a naturally

\* Corresponding author. Postgraduate Program in Nanoscience and Nanobiotechnology, Institute of Biological Sciences – University of Brasília (UnB), Darcy Ribeiro University Campus, Block E s/n 1st floor, UnB Institute of Biology - Administration - Asa Norte, DF, 70910-900, Brazil.

E-mail address: [pedro.everardo@aluno.unb.br](mailto:pedro.everardo@aluno.unb.br) (P.E.F. Melo).

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2025.128755>

Received 4 March 2025; Received in revised form 13 June 2025; Accepted 29 June 2025

Available online 30 June 2025

0032-3861/© 2025 Elsevier Ltd. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

- chitosan nanospheres, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016), <https://doi.org/10.1002/app.44204>.
- [61] L. Zhuang, X. Zhi, B. Du, S. Yuan, Preparation of elastic and antibacterial chitosan-citric membranes with high oxygen barrier ability by in situ cross-linking, *ACS Omega* 5 (2020) 1086–1097, <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03206>.
- [62] J. Lamarra, S. Rivero, A. Pinotti, Nanocomposite bilayers based on poly(vinyl alcohol) and chitosan functionalized with gallic acid, *Int. J. Biol. Macromol.* 146 (2020) 811–820, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.049>.
- [63] H.A. Alamer, S.M.S. Shawir, R.M. Kamel, A.-M. Salama, H. Sakr, Biodegradable films based on gum Arabic, chitosan, and polyvinyl alcohol incorporating hibiscus flower-derived carbon dots impact the postharvest quality of barhi dates, *Int. J. Biol. Macromol.* 308 (2025) 142723, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.142723>.
- [64] H. Xu, Q. Qian, X. Chang, S. Ge, S. Xu, R. Wang, Y. Xu, Z. Luo, Y. Shan, S. Ding, A new nanohybrid particle reinforced multifunctional active packaging film for efficiently preserving postharvest fruit, *Food Hydrocoll.* 144 (2023) 109017, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.109017>.
- [65] M. Bodnar, J.F. Hartmann, J. Borbely, Preparation and characterization of chitosan-based nanoparticles, *Biomacromolecules* 6 (2005) 2521–2527, <https://doi.org/10.1021/bm0502258>.
- [66] J. Ostrowska-Czubenko, M. Gierszewska-Drużyńska, Effect of ionic crosslinking on the water state in hydrogel chitosan membranes, *Carbohydr. Polym.* 77 (2009) 590–598, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.01.036>.
- [67] F. Li, T. Zhe, K. Ma, Y. Zhang, R. Li, Y. Cao, M. Li, L. Wang, One stone two birds: multifunctional flavonol nanocrystals enable food packaging to both preserve freshness and visually monitor freshness, *Chem. Eng. J.* 453 (2023) 139760, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139760>.
- [68] W. Yang, J.S. Owczarek, E. Fortumati, M. Kozanecki, A. Mazzaglia, G.M. Balestra, J.M. Kenny, L. Torre, D. Puglia, Antioxidant and antibacterial lignin nanoparticles in polyvinyl alcohol/chitosan films for active packaging, *Ind. Crops Prod.* 94 (2016) 800–811, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.061>.
- [69] N. El Miri, K. Abdelouhdi, M. Zahouily, A. Fihri, A. Barakat, A. Solhy, M. El Achaby, Bio-nanocomposite films based on cellulose nanocrystals filled polyvinyl alcohol/chitosan polymer blend, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015), <https://doi.org/10.1002/app.42004>.
- [70] H. Khalili, M. Hamid Salim, S.J. Tlemcani, R. Makhlof, F. Z.S.A. Hassani, H. Ablouh, Z. Kassab, M. El Achaby, Bio-nanocomposite films based on cellulose nanocrystals filled polyvinyl alcohol/alginate polymer blend, *Journal of Fibers and Polymer Composites* 1 (2022) 77–96, <https://doi.org/10.55043/jfpc.v1i2.56>.
- [71] M. Abdolrahimi, M. Seifi, M.H. Ramezanzadeh, Study the effect of acetic acid on structural, optical and mechanical properties of PVA/chitosan/MWCNT films, *Chin. J. Phys.* 56 (2018) 221–230, <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2017.12.018>.
- [72] Shahid-ul-Islam, V. Jaiswal, B.S. Butola, A. Majumdar, Production of PVA-Chitosan films using green synthesized ZnO NPs enriched with dragon fruit extract envisaging food packaging applications, *Int. J. Biol. Macromol.* 252 (2023) 126457, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126457>.
- [73] Y. Liu, S. Wang, W. Lan, Fabrication of antibacterial chitosan PVA blended film using electrospray technique for food packaging applications, *Int. J. Biol. Macromol.* 107 (2018) 848–854, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.09.044>.
- [74] L.A. Worku, M.G. Tadesse, A. Bachheti, D.P. Pandey, A.K. Chandel, A.W. Ewuntu, R.K. Bachheti, Experimental investigations on PVA/Chitosan and PVA/Chitin films for active food packaging using Oxytenanthera abyssinica lignin nanoparticles and its UV-shielding, antimicrobial, and antiradical effects, *Int. J. Biol. Macromol.* 254 (2024) 127644, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127644>.
- [75] M.I.H. Khan, J.M.M. Islam, W. Kabir, A. Rahman, M. Mizan, M.F. Rahman, J. Amin, M.A. Khan, Development of hydrocolloid Bi-layer dressing with bio-adhesive and non adhesive properties, *Mater. Sci. Eng. C* 69 (2016) 609–615, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.029>.
- [76] S. Agarwal, M. Hoque, N. Bandara, K. Pal, P. Sarkar, Synthesis and characterization of tamarind kernel powder-based antimicrobial edible films loaded with geraniol, *Food Packag. Shelf Life* 26 (2020) 100562, <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100562>.
- [77] S. Min, P. Ezati, K.S. Yoon, J.-W. Rhim, Gelatin/Poly(vinyl alcohol)-based functional films integrated with spent coffee ground-derived carbon dots and grapefruit seed extract for active packaging application, *Int. J. Biol. Macromol.* 231 (2023) 123493, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123493>.
- [78] N. Koca, V.M. Balasubramanian, W.J. Harper, High pressure effects on the microstructure, texture, and color of white brined cheese, *J. Food Sci.* 76 (2011), <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02201.x>.
- [79] A. Mehta, L. Kumar, L. Serventi, J.D. Morton, D.D. Torrico, Bacterial cellulose infusion: a comprehensive investigation into textural, tribological and temporal sensory evaluation of ice creams, *Int. J. Biol. Macromol.* 281 (2024) 136510, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.136510>.
- [80] R. Goyeneche, M.V. Agüero, S. Roura, K. Di Scala, Application of citric acid and mild heat shock to minimally processed sliced radish: color evaluation, *Postharvest Biol. Technol.* 93 (2014) 106–113, <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2014.02.011>.
- [81] F. Bigi, H. Haghghi, H.W. Siesler, F. Licciardello, A. Pulvirenti, Characterization of chitosan-hydroxypropyl methylcellulose blend films enriched with nettle or sage leaf extract for active food packaging applications, *Food Hydrocoll.* 120 (2021) 106979, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106979>.
- [82] D. Zhou, P. Jing, Y. Wang, Y. Zhai, D. Li, Y. Xiong, A.V. Baranov, S. Qu, A. L. Rogach, Carbon dots produced via space confined vacuum heating: maintaining efficient luminescence in both dispersed and aggregated states, *Nanoscale Horiz* 4 (2019) 388–395, <https://doi.org/10.1039/C9NH00247A>.
- [83] S.S. Narasagoudr, V.G. Hegde, R.B. Chougale, S.P. Masti, S. Vootla, R. B. Malabadi, Physico-chemical and functional properties of rutin induced chitosan/poly (vinyl alcohol) bioactive films for food packaging applications, *Food Hydrocoll.* 109 (2020) 106096, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106096>.
- [84] A.J. Ragauskas, G.T. Beckham, M.J. Bidy, R. Chandra, F. Chen, M.F. Davis, B. H. Davison, R.A. Dixon, P. Gilna, M. Keller, P. Langan, A.K. Naskar, J.N. Saddler, T.J. Tschaplinski, G.A. Tuskan, C.E. Wyman, Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery, *Science* (2014) 344, <https://doi.org/10.1126/science.1246843>, 1979.
- [85] L. Saidi, Y. Wang, P.R. Wich, C. Selomulya, Polysaccharide based edible films — strategies to minimize water vapor permeability, *Curr. Opin. Food Sci.* 61 (2025) 101258, <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2024.101258>.
- [86] R. Kandra, S. Bajpai, Synthesis, mechanical properties of fluorescent carbon dots loaded nanocomposites chitosan film for wound healing and drug delivery, *Arab. J. Chem.* 13 (2020) 4882–4894, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.12.010>.
- [87] P. Marques de Farias, L. Barros de Vasconcelos, M.E. da Silva Ferreira, E.G. Alves Filho, V.A.A. De Freitas, D.R. Tapia-Blácido, Nopal cladode as a novel reinforcing and antioxidant agent for starch-based films: a comparison with lignin and propolis extract, *Int. J. Biol. Macromol.* 183 (2021) 614–626, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.143>.
- [88] W. Kim, T. Han, Y. Gwon, S. Park, H. Kim, J. Kim, Biodegradable and flexible nanoporous films for design and fabrication of active food packaging systems, *Nano Lett.* 22 (2022) 3480–3487, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c00246>.
- [89] E. Athanasopoulou, F. Bigi, E. Maurizzi, E.L.E. Karellou, C.S. Pappas, A. Quartieri, T. Tsiromi, Synthesis and characterization of polysaccharide- and protein-based edible films and application as packaging materials for fresh fish fillets, *Sci. Rep.* 14 (2024) 517, <https://doi.org/10.1038/s41598-024-51163-y>.
- [90] F. Garavand, M. Rouhi, S.H. Razavi, I. Cacciotti, R. Mohammadi, Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: a review, *Int. J. Biol. Macromol.* 104 (2017) 687–707, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.06.093>.
- [91] P. Ezati, R. Priyadarshi, J. W. Rhim, Prospects of sustainable and renewable source-based carbon quantum dots for food packaging applications, *Sustain. Mater. Technol.* 33 (2022) e00494, <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00494>.
- [92] M. Usman, Y. Zaheer, M.R. Younis, R.E. Demirdögen, S.Z. Hussain, Y. Sarwar, M. Rehman, W.S. Khan, A. Ihsan, The effect of surface charge on cellular uptake and inflammatory behavior of carbon dots, *Colloid Interface Sci Commun* 35 (2020) 100243, <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100243>.
- [93] X. Zheng, D. Shao, J. Li, Y. Song, Y. Chen, Y. Pan, S. Zhu, B. Yang, L. Chen, Single and repeated dose toxicity of citric acid-based carbon dots and a derivative in mice, *RSC Adv.* 5 (2015) 91398–91406, <https://doi.org/10.1039/C5RA18391J>.
- [94] 2024.
- [95] R. Priyadarshi, P. Ezati, J. W. Rhim, Synthesis, properties and food packaging applications of sulfur quantum dots: a review, *Environ. Chem. Lett.* 20 (2022) 3993–4008, <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01495-w>.
- [96] L.E. da Silva, O.L. de L. Calado, S.F. de Oliveira Silva, K.R.M. da Silva, J. Henrique Almeida, M. de Oliveira Silva, R. da S. Viana, J.N. de Souza Ferro, J. de Almeida Xavier, Cíntya D.A.E.S. Barbosa, Lemon-derived carbon dots as antioxidant and light emitter in fluorescent films applied to nanothermometry, *J. Colloid Interface Sci.* 651 (2023) 678–685, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.07.124>.
- [97] Z. Liu, M. Cui, R. Weng, H. E. H. Li, S. Hati, L. Hu, H. Mo, Incorporation of carbon dots into polyvinyl alcohol/corn starch based film and its application on shiitake mushroom preservation, *Int. J. Biol. Macromol.* 280 (2024) 135998, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.135998>.
- [98] F. Liu, X. Zhang, P. Ling, J. Liao, M. Zhao, L. Mei, H. Shao, P. Jiang, Z. Song, Q. Chen, F. Wang, Immunomodulatory effects of xanthan gum in LPS-Stimulated RAW 264.7 macrophages, *Carbohydr. Polym.* 169 (2017) 65–74, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.003>.
- [99] L. Kuai, F. Liu, B.-S. Chiou, R.J. Avena-Bustillos, T.H. McHugh, F. Zhong, Controlled release of antioxidants from active food packaging: a review, *Food Hydrocoll.* 120 (2021) 106992, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106992>.
- [100] V. Mihalca, A.D. Kerezi, A. Weber, C. Gruber-Traub, J. Schmucker, D.C. Vodnar, F.V. Dulf, S.A. Soeaci, A. Fărcaș, C.I. Mureșan, R. Siharoschi, O.L. Pop, Protein-based films and coatings for food industry applications, *Polymers* 13 (2021) 769, <https://doi.org/10.3390/polym13050769>.
- [101] P. Ezati, J. W. Rhim, R. Molaci, R. Priyadarshi, S. Roy, S. Min, Y.H. Kim, S. G. Lee, S. Han, Preparation and characterization of B, S, and N-doped glucose carbon dots: antibacterial, antifungal, and antioxidant activity, *Sustain. Mater. Technol.* 32 (2022) e00397, <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00397>.
- [102] L. Zhao, M. Zhang, A.S. Mujumdar, H. Wang, Application of carbon dots in food preservation: a critical review for packaging enhancers and food preservatives, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 63 (2023) 6738–6756, <https://doi.org/10.1080/10408398.2022.2039896>.
- [103] R. Gurny, E. Doelker, N.A. Peppas, Modelling of sustained release of water-soluble drugs from porous, hydrophobic polymers, *Biomaterials* 3 (1982) 27–32, [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(82\)90057-6](https://doi.org/10.1016/0142-9612(82)90057-6).