



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

Amanda Luísa Pessoa Ferreira

**Propriedades ópticas de filmes inteligentes à base de amido, antocianinas e
carbon dots para aplicação em alimentos como indicadores de frescor**

Florianópolis
2024

Amanda Luísa Pessoa Ferreira

Propriedades ópticas de filmes inteligentes à base de amido, antocianinas e carbon dots para aplicação em alimentos como indicadores de frescor

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Jessica Matos Fonseca
Coorientador: Me. Gabriel Coelho Leandro

Florianópolis

2024

Ficha de identificação da obra

Ferreira, Amanda Luísa Pessoa

Propriedades ópticas de filmes inteligentes à base de amido, antocianinas e carbon dots para aplicação em alimentos como indicadores de frescor / Amanda Luísa Pessoa Ferreira ; orientadora, Jéssica Matos Fonseca, coorientador, Gabriel Coelho Leandro, 2024.

70 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro
Tecnológico, Graduação em Engenharia de Alimentos,
Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. embalagem inteligente.
3. nanocompósito. 4. carbon dots. I. Fonseca, Jéssica
Matos. II. Leandro, Gabriel Coelho. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de
Alimentos. IV. Título.

Amanda Luísa Pessoa Ferreira

Propriedades ópticas de filmes inteligentes à base de amido, antocianinas e carbon dots para aplicação em alimentos como indicadores de frescor

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

Local Florianópolis, 08 de junho de 2024



Coordenador do Curso: Marco Di Luccio

Banca examinadora



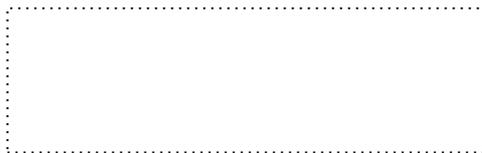
Prof.^a Dr.^a Jéssica de Matos Fonseca

Orientadora



Prof. Marcelo Lanza

Instituição Universidade Federal de Santa Catarina



Prof. Sergio Yesid Gómez González

Instituição Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 2024

Dedico esta minha conquista a todos que de alguma forma contribuíram para esta realização, em especial minha mãe, Liz e meu avô, Esmeraldo. Sem vocês essa jornada não seria possível. Também dedico a todos que me incentivaram de alguma forma e acreditaram nesta realização. Dedico ainda à minha avó, Edna, que não está mais entre nós, mas sempre sonhou com essa conquista junto comigo.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Liz Pessôa Ferreira, por sempre apoiar as minhas escolhas e me incentivar.

Aos meus amigos pelos momentos de distração necessários.

Ao André por não me deixar desistir.

À minha orientadora, Jessica Matos Fonseca, por me auxiliar, apoiar e pelas conversas esclarecedoras.

Ao PROFI pelos ensinamentos e espaço cedido.

A meus professores.

RESUMO

As embalagens inteligentes assumem um papel fundamental no monitoramento da qualidade e segurança dos alimentos durante toda a cadeia produtiva. Um dos tipos de embalagens inteligentes mais estudadas são as indicadoras de frescor, que possuem dispositivos, geralmente adesivos, produzidos a partir de biopolímeros e pigmentos naturais como as antocianinas. As antocianinas são pigmentos extraídos de vegetais, cuja cor varia do vermelho, roxo ao azul, e que mudam de cor conforme o pH do meio. Assim, filmes compósitos de biopolímeros e antocianinas são sensíveis à variação do pH do alimento, ocasionada pelo crescimento microbiano, e exibem como resposta a essa variação de pH a mudança de sua cor. No entanto, um dos principais desafios da aplicação desses materiais é a detecção precisa de alterações no frescor de alimentos como o camarão, que sofre variações sutis no pH, reduzindo contraste de variação de cor do filme e dificultando a percepção do consumidor. Para superar essa limitação, a inserção de carbon dots (CDs), nanopartículas de 1 – 10 nm com núcleo de carbono, a esses biocompósitos inteligentes se apresenta como uma solução promissora para aumentar o contraste de variação de cor desses filmes, devido à capacidade de absorção e emissão de luz dos CDs em comprimentos de onda dos espectros ultravioleta (UV, $\lambda = 200 - 400$ nm) e visível ($\lambda = 400 - 700$ nm). Assim, este trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar as propriedades ópticas de filmes inteligentes à base de amido de batata (biopolímero) e antocianinas, utilizando CDs para amplificar a variação de cor e a tonalidade desses filmes em resposta à mudança de pH do meio. Filmes foram produzidos por método casting, utilizando uma dispersão de amido de batata (3% m/m) como matriz, 8,55% m/m de extrato de antocianinas de uva (0,004 mg_{antocianinas}/g_{extrato}) e duas concentrações de carbon dots (1% e 2% m/m em relação ao polímero). Os filmes foram caracterizados quanto à espessura, absorção de luz, opacidade, variação de cor em resposta ao pH considerando a faixa de variação de pH do camarão (pH 6,5 para ideal a pH 7,85 para estragado) como modelo, estabilidade colorimétrica sob luz UV ($\lambda = 365$ nm) e ângulo de contato. Os principais resultados demonstraram que os filmes contendo 1% m/m CDs apresentaram acentuada variação de cor (ΔE^*) e mudança de tonalidade entre pH 6,5 – 7,5, comparados aos filmes com apenas antocianinas, que apresentaram uma estagnação do ΔE^* entre o pH 7,0 e pH 7,5 e uma menor inclinação da curva de tonalidade ao longo de toda a faixa de pH avaliada (pH 6 – 8). Os filmes contendo 2% m/m de CDs apresentaram maior instabilidade à luz UV ao longo de 14 dias (25°C, UR = 58%) caracterizada pelo aumento acentuado da ΔE^* , possivelmente devido à aglomeração de CDs na matriz. Os CDs aumentaram significativamente a capacidade dos filmes com antocianinas em detectar variações de pH, tornando-os promissores para aplicações em embalagens inteligentes para camarão mais eficientes e precisas, contribuindo para a redução de perdas de pescados e melhoria da segurança alimentar.

Palavras-chave: embalagem inteligente; nanocompósito; carbon dots

ABSTRACT

Smart packaging plays a fundamental role in monitoring food quality and safety throughout the production chain. One of the most studied types of smart packaging is freshness indicators, which have devices, usually adhesives, produced from biopolymers and natural pigments such as anthocyanins. Anthocyanins are pigments extracted from vegetables, whose color varies from red, purple to blue, and which change color depending on the pH of the medium. Thus, composite films of biopolymers and anthocyanins are sensitive to variations in the pH of the food, caused by microbial growth, and exhibit a change in color in response to this variation in pH. However, one of the main challenges in applying these materials is the accurate detection of changes in the freshness of foods such as shrimp, which undergo subtle variations in pH, reducing the contrast of the film's color variation and making consumer perception difficult. To overcome this limitation, the insertion of carbon dots (CDs), 1 – 10 nm nanoparticles with a carbon core, into these smart biocomposites presents itself as a promising solution to increase the color variation contrast of these films, due to the ability to absorption and emission of light from CDs at wavelengths of the ultraviolet (UV, $\lambda = 200 - 400$ nm) and visible ($\lambda = 400 - 700$ nm) spectrum. Thus, this work aimed to develop and characterize the optical properties of smart films based on potato starch (biopolymer) and anthocyanins, using CDs to amplify the color variation and tone of these films in response to changes in the pH of the medium. Films were produced by casting method, using a dispersion of potato starch (3% m/m) as matrix, 8.55% m/m of grape anthocyanin extract (0.004 mganthocyanins/gextrate) and two concentrations of carbon dots (1% and 2% m/m in relation to the polymer). The films were characterized in terms of thickness, light absorption, opacity, color variation in response to pH, considering the range of shrimp pH variation (pH 6.5 for ideal to pH 7.85 for spoiled) as a model, colorimetric stability under UV light ($\lambda = 365$ nm) and contact angle. The main results demonstrated that films containing 1% m/m CDs showed a marked variation in color (ΔE^*) and a change in tone between pH 6.5 – 7.5, compared to films with only anthocyanins, which showed a stagnation of ΔE^* between pH 7.0 and pH 7.5 and a lower slope of the tone curve throughout the entire pH range evaluated (pH 6 – 8). The films containing 2% m/m of CDs showed greater instability to UV light over 14 days (25°C, RH = 58%) characterized by a marked increase in ΔE^* , possibly due to the agglomeration of CDs in the matrix. CDs significantly increased the ability of anthocyanin films to detect pH variations, making them promising for applications in more efficient and precise smart packaging for shrimp, contributing to reducing fish losses and improving food safety.

Keywords: intelligent package; nanocomposite; carbon dots

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (a) Exemplos de vegetais ricos em antocianinas, juntamente com a estrutura molecular primária das antocianinas dessas plantas selecionadas e os constituintes das diferentes antocianinas. (b) Espectros de cor da antocianina de Hibisco, Glória da Manhã, Rosa e Wolfberry Preto respectivamente.	24
Figura 2: (a) representa discos de carbono compostos por folhas semelhantes a grafeno, formadas por anéis de carbono aromáticos ligados em um padrão de favo de mel. (b) os CDs são quase esféricos com um núcleo contendo estrutura cristalina de anéis de carbono e uma casca de carbono amorfo hibridizado sp^3	34
Figura 3: Representação esquemática da (a) síntese de CDs, (b) preparação de indicadores de papel baseados em CDs e (c) sua aplicação em embalagens de camarão.....	36
Figura 4: Imagem dos extratos de antocianinas obtidos a partir de casca de uva em pH 1 (a) e pH 4,5 (b)	41
Figura 5: Imagens de filmes fixados sobre lâmina de vidro para análise de goniometria	45
Figura 6: Espectro de absorção dos filmes controle e compósitos de 200 a 700 nm	47
Figura 7: Variação de coloração dos filmes em diferentes valores de pH	48
Figura 8: Variação total de cor (ΔE^*) dos filmes controle e compósitos em expostos à solução tampão com diferentes pH	49
Figura 9: Resposta Colorimétrica dos Filmes em Função do pH	49
Figura 10: Estabilidade da Resposta Colorimétrica de Filmes Inteligentes sob Exposição à Luz UV ao Longo do Tempo	51
Figura 11: Variação da Resposta Colorimétrica de Filmes Inteligentes sob Exposição à Luz UV	52
Figura 12: Variação total de cor por dias de exposição.....	52
Figura 13: Ângulo de contato (hidrofilicidade) dos filmes	54

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Tipos de indicadores de embalagens inteligentes	22
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Estudos sobre filmes inteligentes com antocianinas para aplicação em embalagens de alimentos	25
Tabela 2: Formulações testadas para a fabricação dos filmes de amido e antocianinas.....	42
Tabela 3: Formulações dos filmes de amido e compósitos	42
Tabela 4: Média das médias dos filmes, desvio padrão e teste Tukey	46
Tabela 5: Absorbância dos filmes controle e compósitos a diferentes comprimentos de onda e opacidade (Op)	48
Tabela 6 : ΔE médio, desvio padrão e análise Tukey	49
Tabela 7: Tukey - Ângulo Hue (médias) em diferentes valores de pH.....	50
Tabela 8: Ângulo de contato com água dos filmes de amido, antocianinas e carbon dots.	54

LISTA DE ABREVIATURAS

ANT	Antocianina
CDs	Carbon Dots
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1	EMBALAGEM PARA ALIMENTOS.....	20
3.2	EMBALAGENS INTELIGENTES	21
3.2.1	Embalagens com indicador colorimétrico à base de antocianina e sensível à variação de pH	23
3.3	CARBON DOTS.....	27
3.3.1	Características gerais	27
3.3.2	Síntese	31
3.3.3	Aplicação de carbon dots em embalagens inteligentes para alimentos	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	MATERIAIS.....	39
4.2	MÉTODOS	39
4.2.1	Síntese de Carbon Dots	39
4.2.2	Extração e quantificação de antocianinas	40
4.2.3	Fabricação dos filmes controle e compósitos	41
4.2.4	Caracterização dos filmes	42
4.2.4.1	<i>Espessura</i>	43
4.2.4.2	<i>Absorção de luz e opacidade.....</i>	43
4.2.4.3	<i>Variação de cor em função do pH.....</i>	43
4.2.4.4	<i>Estabilidade colorimétrica à luz UV</i>	44
4.2.4.5	<i>Ângulo de contato (hidrofilicidade).....</i>	44
4.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1	ESPESSURA.....	45
5.2	ABSORÇÃO E OPACIDADE	46
5.3	VARIAÇÃO DA COR EM FUNÇÃO DO PH	48
5.4	ESTABILIDADE COLORIMÉTRICA À LUZ UV.....	51

5.5	ÂNGULO DE CONTATO.....	53
6	CONCLUSÃO.....	56

1 INTRODUÇÃO

As embalagens inteligentes representam uma inovação significativa no setor de embalagens ao oferecerem informações detalhadas sobre o produto embalado, como frescor e rastreabilidade, através de indicadores inteligentes (Carmo, 2020). Ao contrário das embalagens convencionais que simplesmente protegem e contêm produtos, esses sistemas são capazes de avaliar ativamente a qualidade e segurança dos alimentos, transmitindo essas informações ao consumidor por meio de alterações visuais, como mudanças na cor (Cheng et al., 2022; Hoffmann et al., 2022; Baez et al., 2023).

A utilização de biopolímeros, como o amido, emerge como uma alternativa promissora aos polímeros sintéticos tradicionais devido à sua biodegradabilidade e biocompatibilidade (Luchese, 2023). O amido, abundantemente disponível e não tóxico, não apenas reduz a pegada ambiental das embalagens, mas também se integra de forma eficiente à cadeia de reciclagem quando combinado com plásticos convencionais (Walter et al., 2005; Alexandre et al., 2021).

Pesquisas recentes exploram a combinação de biopolímeros, como o amido, com compostos naturais como as antocianinas e carbon dots, visando desenvolver materiais inteligentes que possam transformar indústrias como a de embalagens e biomedicina, alinhando-se à demanda crescente por soluções sustentáveis (Teixeira et al., 2021). Essas inovações não só promovem a sustentabilidade ambiental, mas também demonstram potencial para melhorar a eficiência e segurança dos produtos embalados, representando um avanço significativo no campo das embalagens inteligentes (Baez et al., 2023).

As antocianinas são pigmentos naturais solúveis em água encontrados em frutas, vegetais e flores, responsáveis por suas cores vermelhas, azuis e roxas. Quimicamente, esses compostos fenólicos possuem uma estrutura típica do tipo $C_6C_3C_6$ e são sensíveis ao pH, mudando de cor em diferentes condições ácidas ou alcalinas (Rodríguez-Amaya, 2016; Kalaiyarasan & Joseph, 2019). Além de sua função como corante, as antocianinas possuem propriedades antioxidantes, contribuindo para a saúde humana (Cardoso et al., 2011; Teixeira et al., 2021).

A aplicação das antocianinas em embalagens inteligentes pode ser feita de diversas formas, como adesivos ou etiquetas, que mudam de cor em resposta às variações de pH dos alimentos armazenados. Essa tecnologia oferece uma maneira

inovadora de monitorar a frescura dos produtos, fornecendo informações visuais aos consumidores sobre a qualidade e segurança dos alimentos (Brito-Pereira et al., 2022).

A utilização de antocianinas como indicadores colorimétricos em embalagens não apenas aumenta a atratividade estética dos produtos, mas também promove a sustentabilidade e a segurança alimentar. Essa tecnologia pode contribuir significativamente para a redução do desperdício de alimentos, fornecendo informações mais precisas sobre a vida útil dos produtos e garantindo a qualidade percebida pelo consumidor (Teixeira et al., 2021; Brito-Pereira et al., 2024). A sensibilidade ao pH das antocianinas permite sua aplicação eficaz como indicadores visuais de frescor, alinhando-se com a busca por soluções sustentáveis na indústria alimentícia e de embalagens (Kalaiyarasan & Joseph, 2019).

O uso de filmes à base de biopolímeros e antocianinas como indicadores de variação de pH em produtos cárneos e pescado apresenta um desafio significativo. A mudança de cor desses filmes, que indica a transição do alimento de fresco para estragado, muitas vezes é pouco perceptível, o que pode comprometer a sua eficácia em certos tipos de alimentos, como por exemplo, o camarão, cujo pH ideal é de 6,5 a 6,8 e o pH inadequado para consumo é a partir de 7,85 (BRASIL, 2019). e resultar em informações ambíguas sobre a qualidade do produto para o consumidor no momento da compra (Capello et al., 2021; Koop et al., 2022).

Diante dessa limitação, surge a necessidade de desenvolver novos materiais que possam aprimorar o desempenho dos filmes inteligentes à base de biopolímeros e antocianinas, visando garantir uma detecção mais precisa e confiável da deterioração dos alimentos (Garofalo et al., 2018; Yoshida et al., 2014). Estudos recentes têm explorado o uso de diferentes tipos de antocianinas e biopolímeros, como amido, celulose e quitosana, na produção de filmes inteligentes com maior sensibilidade e estabilidade de cor (Koop et al., 2022). Além disso, a incorporação de outros compostos naturais, como extratos de plantas, tem demonstrado potencial para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira desses filmes, tornando-os mais eficazes na detecção da deterioração de alimentos (Costa et al., 2020; Freire et al., 2022).

Os carbon dots emergem como uma solução inovadora para aprimorar filmes inteligentes à base de antocianinas, destacando-se por suas propriedades de fotoluminescência e versatilidade (Chen et al., 2021). São nanomateriais sustentáveis

derivados de fontes renováveis, com tamanho nanométrico (1 – 10 nm) e capacidade de absorver e emitir comprimentos de onda na região dos espectros UV ($\lambda = 200-400\text{nm}$) e visível ($\lambda = 400-700\text{ nm}$) (Ezati et al., 2022; Zhang et al., 2019). Essas características permitem que os carbon dots amplifiquem o contraste de cor dos filmes inteligentes contendo antocianinas em uma faixa específica de pH, possibilitando uma detecção mais precisa e sensível da deterioração dos alimentos.

Além de sua capacidade de amplificar o contraste de cor dos filmes inteligentes em conjunto com antocianina em uma faixa específica de pH, sua sustentabilidade e versatilidade os tornam candidatos ideais para aplicações inovadoras e sustentáveis em embalagens ativas e inteligentes (Uthirakumar et al., 2018; Zhang et al., 2020; Travlou et al., 2018).

Portanto, este estudo teve como objetivo aumentar o contraste de mudança de cor de filmes inteligentes de amido e antocianinas utilizando carbon dots (CDs) como um agente amplificador da sensibilidade desses filmes a uma faixa de pH de 6 a 8 com intervalo de 0,5 entre cada valor de pH.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar as propriedades ópticas de filmes inteligentes à base de amido de batata (biopolímero) e antocianinas, utilizando CDs para amplificar a variação de cor e a tonalidade desses filmes em resposta à mudança de pH do meio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1- Produzir filmes inteligentes à base de amido de batata, antocianinas e carbon dots sensíveis ao pH pelo processo casting.
- 2- Correlacionar a variação de cor e tonalidade dos filmes em diferentes valores de pH (6 – 8) utilizando um intervalo de variação de pH estreito de 0,5.
- 3- Caracterizar os filmes inteligentes quanto às propriedades ópticas: cor, absorção à luz UV, opacidade e estabilidade à luz UV.
- 4- Caracterizar os filmes inteligentes quanto à hidrofiliabilidade da sua superfície.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 EMBALAGEM PARA ALIMENTOS

As embalagens de alimentos desempenham um papel essencial na proteção e preservação dos alimentos ao longo de toda a cadeia produtiva, tendo como principal função isolar o alimento do meio externo. Projetadas não apenas para proteger contra danos físicos, químicos e biológicos, as embalagens de alimentos também fornecem informações vitais sobre o conteúdo, incluindo instruções de uso, ingredientes e informações nutricionais, além de auxiliar na praticidade para o consumidor e logística dos alimentos. Assim, as embalagens desempenham um papel fundamental na redução do desperdício de alimentos. Olivera; Borges, 2020).

Para Costa et al (2019), as principais funções das embalagens de alimentos incluem proteção, preservação e comunicação. A proteção refere-se à capacidade da embalagem de prevenir danos físicos e químicos, protegendo o alimento de contaminações externas. A preservação engloba manter a qualidade e o frescor dos alimentos, retardando os processos de deterioração. A comunicação, por sua vez, envolve transmitir informações importantes ao consumidor, como identidade do produto, ingredientes, prazo de validade e instruções de armazenamento e preparo.

Além dessas funções básicas, as embalagens de alimentos evoluíram para incorporar funções especiais, levando ao desenvolvimento de embalagens ativas e inteligentes. A embalagem ativa é projetada para interagir diretamente com o alimento ou com seu ambiente interno, prolongando a vida útil do produto e mantendo ou melhorando sua qualidade durante o armazenamento. Isto é conseguido através da incorporação de substâncias que podem absorver oxigênio, umidade, dióxido de carbono, etileno, ou emitir compostos antimicrobianos ou antioxidantes, criando condições favoráveis dentro da embalagem para preservar a qualidade dos alimentos (Costa et al., 2019).

Por outro lado, as embalagens inteligentes oferecem funcionalidades que vão além da contenção e preservação convencionais. Elas fornecem informações sobre o estado do produto ou do seu ambiente devido à inserção de dispositivos (e.g. adesivos, etiquetas, etc.) indicadores de variação de temperatura, umidade e de pH do produto, que alertam os consumidores sobre possíveis alterações qualidade ou segurança alimentar do produto ainda no mercado e antes da abertura da embalagem.

Essas embalagens utilizam tecnologias sensíveis a alterações físicas, químicas ou biológicas na embalagem ou no ambiente externo, permitindo o monitoramento em tempo real da qualidade dos alimentos (Olivera; Borges, 2020).

As embalagens de alimentos evoluíram para sistemas multifuncionais, além de suas funções tradicionais de proteção, preservação, comunicação e conveniência. Embalagens ativas interagem diretamente com o alimento, prolongando sua vida útil por meio de substâncias absorventes ou emissoras de compostos. Enquanto isso, embalagens inteligentes monitoram as condições do produto e ambiente, garantindo qualidade e segurança através de dispositivos sensíveis. Essas inovações têm o potencial de reduzir desperdícios, melhorar a segurança alimentar e oferecer maior conveniência aos consumidores, refletindo um campo promissor e essencial para a sustentabilidade na cadeia de alimentos.

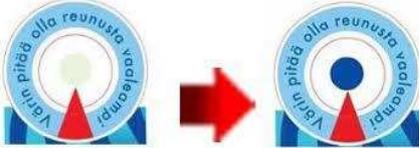
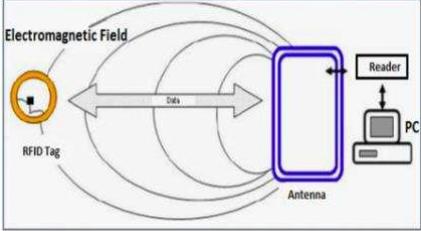
3.2 EMBALAGENS INTELIGENTES

Embora as embalagens tradicionais desempenhem funções essenciais como proteção e preservação de alimentos, a introdução de sensores e indicadores inteligentes representa um avanço significativo. Estes dispositivos são projetados para monitorar o ambiente interno da embalagem, detectando alterações na atmosfera ou no produto ao longo do tempo através de mudanças visuais, como cores que indicam a frescura ou a integridade do produto. Essa tecnologia não apenas melhora a conveniência para o consumidor, mas também pode reduzir desperdícios ao fornecer informações sobre a qualidade do produto desde a produção até o consumo (Kalpana et al., 2019; Müller; Schmid, 2019a).

Por outro lado, as embalagens inteligentes representam uma evolução além das funções tradicionais, incorporando capacidades dinâmicas que melhoram a interação entre o produto, a embalagem e o consumidor. Essas embalagens não apenas protegem e preservam, mas também comunicam informações cruciais sobre a segurança e integridade do produto ao longo de seu ciclo de vida, proporcionando maior transparência e confiança ao consumidor (Ongaratto; Vital; Prado, 2022).

Além disso, as embalagens inteligentes também podem ser categorizadas quanto a sua funcionalidade ou tecnologia específica empregada, como demonstra o Quadro 1.

Quadro 1: Tipos de indicadores de embalagens inteligentes

Tipo de indicador	Definição	Figuras
Indicadores Tempo-Temperatura (TTIs)	Esses indicadores fornecem informações sobre a exposição do produto às temperaturas ao longo do tempo, o que é essencial para produtos sensíveis à temperatura.	 <p data-bbox="1114 667 1359 698">Fonte: VITSAB™</p>
Indicadores de frescor	Esses indicadores reagem a mudanças na condição química do produto, como a presença de gases específicos produzidos por microrganismos deteriorantes, fornecendo uma indicação de frescor perceptível por mudança de cor do sistema inteligente.	 <p data-bbox="1011 1176 1425 1207">Fonte: Kuswandi et al (2013)</p>
Indicadores de gases	Projetados para monitorar os níveis de determinados gases dentro da embalagem, como oxigênio ou dióxido de carbono, que são críticos para embalagens com atmosfera modificada (MAP).	 <p data-bbox="1018 1576 1423 1666">Fonte: OLIVERA; BORGES, 2020</p>
Etiquetas RFID	As etiquetas de identificação por radiofrequência (RFID) são usadas para rastrear produtos em toda a cadeia de abastecimento,	

	oferecendo informações detalhadas sobre a jornada do produto, desde a produção até o consumo.	Fonte: Ahmed et al. (2018)
--	---	----------------------------

Fonte: Adaptado de Alexandrino (2012).

3.2.1 Embalagens com indicador colorimétrico à base de antocianina e sensível à variação de pH

As embalagens com indicador colorimétrico sensíveis às variações de pH são um tipo de embalagens inteligentes projetadas para indicar visualmente alterações de pH no ambiente interno da embalagem (*headspace*) através da sua mudança de cor correlacionada a um valor de pH. Esta inovação é particularmente relevante na indústria alimentar, onde alterações de pH podem sinalizar deterioração ou contaminação, afetando a segurança e a qualidade do produto (Bracht, 2021).

Essas embalagens podem incorporar indicadores colorimétricos sensíveis a variações de pH no ambiente interno, o que constitui uma forma eficaz de monitorar a qualidade e frescor dos alimentos (Teixeira; Soares; Stringheta, 2021). Esses indicadores podem ser integrados ao material da embalagem ou aplicados como rótulos ou adesivos. A mudança de cor observada nos indicadores é resultado de uma reação química reversível entre o composto sensível ao pH e as condições ambientais dentro da embalagem (Teixeira; Soares; Stringheta, 2021). Alternativamente, a mudança de cor pode ocorrer devido a uma alteração conformacional da molécula indicadora, que é induzida pelas variações de pH.

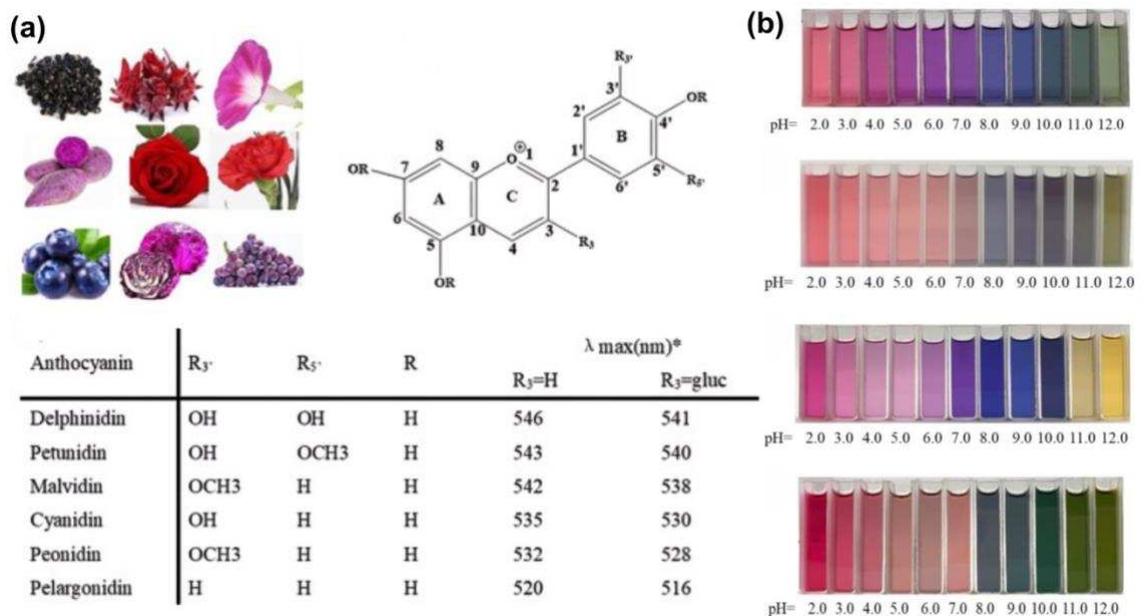
De acordo com Teixeira; Soares; Stringheta, 2021, existem essencialmente dois tipos de indicadores colorimétricos sensíveis a pH, os externos, aplicados na superfície externa da embalagem, e os internos, integrados ao material da embalagem e em contato direto com o produto. Essa tecnologia oferece uma forma visual imediata de verificar a condição do alimento embalado, alertando o consumidor sobre possíveis mudanças na qualidade e segurança do produto antes mesmo da sua abertura.

As antocianinas, um grupo de pigmentos solúveis em água encontrados em muitas frutas e flores, estão entre os compostos sensíveis ao pH mais amplamente estudados para uso em embalagens colorimétricas (KALAIYARASAN; JOSEPH, 2019). Sendo compostos fenólicos, possuem uma estrutura típica do tipo $C_6C_3C_6$ e

são conhecidos por possuírem ações antioxidante, antimutagênica, anticâncer, anti-inflamatória e antiobesidade (RODRIGUEZ-AMAYA, 2016; SIGURDSON; TANG; GIUSTI, 2017; WROLSTAD; GIUSTI; KALT, 2016).

A cor das antocianinas varia com o pH; por exemplo, aparecem vermelhos em condições ácidas e tornam-se azuis ou verdes à medida que o ambiente se torna mais alcalino (KALAIYARASAN; JOSEPH, 2019). A estrutura básica de uma molécula de antocianina está apresentada na Figura 1.

Figura 1: (a) Exemplos de vegetais ricos em antocianinas, juntamente com a estrutura molecular primária das antocianinas dessas plantas selecionadas e os constituintes das diferentes antocianinas. (b) Espectros de cor da antocianina de Hibisco, Glória da Manhã, Rosa e Wolfberry Preto respectivamente.



Fonte: Adaptado de: Xiaowei, H. et al. (2023);

Os tipos de antocianinas se diferenciam quanto ao número de grupos hidroxílicos presentes na molécula, grau de metilação destes grupos, natureza e número de açúcares ligados à molécula, posição dessas ligações, e à natureza e número de ácidos alifáticos ou aromáticos ligados aos açúcares na sua molécula (Teixeira; Soares; Stringheta, 2021).

Pesquisas recentes têm se concentrado na exploração desta propriedade para o desenvolvimento de embalagens que possam indicar o frescor e a segurança dos produtos alimentícios (KALAIYARASAN; JOSEPH, 2019), como podemos ver na

Tabela 1. Algumas fontes de antocianinas incluem amoras, repolho roxo, berinjela, uvas e jambolão. Diferentes grupos químicos podem estar ligados à estrutura principal do pigmento, como hidrogênio, açúcares, hidroxila e metoxila (RODRIGUEZ-AMAYA, 2016; SIGURDSON; TANG; GIUSTI, 2017; WROLSTAD; GIUSTI; KALT, 2016).

Tabela 1: Estudos sobre filmes inteligentes com antocianinas para aplicação em embalagens de alimentos

Artigo	Polímero	Fonte de Antocianina	Alimento
Gao et al. (2023)	Amido	Repolho roxo	Carne bovina
Huang et al. (2023)	Quitossana	Jabuticaba	Frutos do mar
Li et al. (2024)	Gelatina	Uva	Laticínios
Zhang et al. (2023)	Alginato	Amora	Vegetais frescos
Wang et al. (2024)	Celulose	Hibisco	Produtos de panificação
Chen et al. (2023)	Proteína de soja	Berinjela	Carnes processadas
Zhao et al. (2024)	Poli(ácido lático)	Açaí	Frutas frescas

A estabilidade das antocianinas é altamente dependente do pH do meio. Em soluções ácidas ($\text{pH} < 6$), as antocianinas apresentam-se na forma de sais de oxônio, exibindo uma coloração vermelha intensa (RODRIGUEZ-AMAYA, 2016; SIGURDSON; TANG; GIUSTI, 2017). Conforme o pH aumenta, a estrutura das antocianinas muda, passando por formas quinoidais de coloração púrpura e, em meio alcalino ($\text{pH} > 8$), assumem uma estrutura azulada que é menos estável (WROLSTAD; GIUSTI; KALT, 2016).

Entretanto, na faixa de pH entre 6,0 e 8,0, a variação de cor das antocianinas é relativamente pequena quando comparada às mudanças observadas em valores de pH mais ácidos ou alcalinos (KALAIYARASAN; JOSEPH, 2019). Portanto, a maioria dos estudos sobre a estabilidade de antocianinas em relação ao pH testam valores inteiros, como 6,0, 7,0 e 8,0, e não valores intermediários, pois nessa região as diferenças de coloração são menos pronunciadas (WROLSTAD; GIUSTI; KALT, 2016).

Apesar das aplicações promissoras das antocianinas em embalagens com indicadores colorimétricos sensíveis ao pH, existem limitações ao seu uso. Um dos

principais desafios é a sua estabilidade. As antocianinas podem ser sensíveis a outros fatores além do pH, como calor, luz e a presença de íons metálicos, o que pode afetar sua resposta colorimétrica e a sua confiabilidade como indicadores. À faixa de pH que compreende alterações na qualidade de vários produtos cárneos, por exemplo, pH 6,0 – 7,5, as antocianinas geralmente não apresentam alterações de cor visualmente perceptíveis que indiquem com clareza alteração da qualidade do alimento (Teixeira; Soares; Stringheta, 2021).

Embora as antocianinas ofereçam uma abordagem promissora para o desenvolvimento de embalagens com indicadores colorimétricos sensíveis ao pH, as suas limitações realçam a necessidade de mais investigação e desenvolvimento. Os esforços para melhorar a estabilidade, sensibilidade e visibilidade dos indicadores à base de antocianinas, bem como explorar outros compostos sensíveis ao pH, são essenciais para o avanço no campo das embalagens inteligentes e para satisfazer as diversas necessidades da indústria alimentar (Kalaiyarasan; Joseph, 2019).

Para superar os problemas de estabilidade associados às antocianinas, os investigadores estão a investigar várias técnicas de estabilização. O encapsulamento é uma abordagem promissora, onde as antocianinas são encapsuladas em nanopartículas ou polímeros para protegê-las da degradação causada por fatores ambientais. Estudos recentes exploraram o encapsulamento de antocianinas em matrizes de biopolímeros para maior estabilidade e resposta colorimétrica prolongada. Por exemplo, o estudo de Baéz et al (2023), demonstrou a integração bem-sucedida de indicadores à base de antocianina em filmes de quitosana, mostrando uma mudança de cor distinta em resposta às variações de pH, tornando-o uma opção viável para monitorar o frescor dos alimentos. Este método não só melhora a estabilidade das antocianinas, mas também pode aumentar a intensidade da cor e a sensibilidade às mudanças de pH. Por exemplo, foi demonstrado que a microencapsulação de antocianinas em polímeros biodegradáveis prolonga significativamente a sua vida útil e mantém a sua capacidade de resposta colorimétrica sob várias condições de armazenamento (Alexandrino, 2012).

Outra abordagem para melhorar o desempenho dos indicadores baseados em antocianinas é o desenvolvimento de materiais compósitos. Ao combinar antocianinas com outros compostos sensíveis ao pH ou materiais que oferecem propriedades complementares, é possível criar indicadores mais robustos e versáteis. Esses compósitos podem ser adaptados para aplicações específicas, oferecendo uma faixa

de detecção de variação de pH correlacionada a uma faixa mais ampla de variação de cor ou melhor visibilidade de alterações sob diferentes condições de iluminação (Teixeira; Soares; Stringheta, 2021). Alguns dos materiais que podem ser utilizados para essa finalidade são os *Carbon Dots* (CDs).

3.3 CARBON DOTS

3.3.1 Características gerais

Os *carbon dots* (CDs) são uma classe de nanomateriais que têm atraído atenção significativa nos últimos anos devido às suas propriedades únicas e várias aplicações como detecção de patógenos, partículas de reforço, geração de bioimagens, liberação de fármacos, fotocatalise, bloqueadores de radiação ultravioleta (UV), entre outras (Huaxin Liu et al. (2024) . Eles são caracterizados pelo seu pequeno tamanho, normalmente de 1 a 10 nm de diâmetro, e são compostos um núcleo de átomos de carbono dispostos numa estrutura quase esférica (Kalaiyarasan; Joseph, 2019).

O núcleo de carbono dos CDs pode ser de natureza cristalina ou amorfa, enquanto a sua superfície pode ser composta por grupos químicos funcionalizáveis como hidroxila (-OH) e amino (-NH₂). A configuração dessas estruturas dependerá da matéria-prima (precursor) e do tipo de síntese utilizados para preparar os CDs. Os carbon dots (CDs) possuem diversas propriedades intrínsecas que os tornam materiais promissores para várias aplicações. O núcleo de carbono é responsável pelas propriedades ópticas, eletrônicas e catalíticas dos CDs, como fluorescência sintonizável, atividade fotocatalítica e condutividade elétrica (LIU et al., 2024). Por outro lado, os grupos funcionalizáveis na superfície dos CDs influenciam diretamente em suas propriedades gerais e aplicações, podendo ser gerenciados para melhorar a solubilidade, biocompatibilidade e funcionalidade desses nanomateriais (LADDHA et al., 2023).

Além disso, os CDs exibem outras características intrínsecas importantes, como boa estabilidade química e fotoquímica, permitindo seu uso em condições ambientais adversas (LIU et al., 2024). A biocompatibilidade dos CDs também foi demonstrada em estudos, tornando-os adequados para aplicações biomédicas como liberação de fármacos e detecção de patógenos (KALAIYARASAN; JOSEPH, 2019).

Essas propriedades únicas, aliadas à facilidade de síntese e funcionalização, tornam os CDs materiais versáteis com grande potencial para aplicações em diversas áreas, como energia, meio ambiente, biomedicina e sensoriamento (LIU et al., 2024; LADDHA et al., 2023).

Quanto às suas propriedades, a fotoluminescência é uma das mais notáveis dos CDs. Esse fenômeno refere-se à capacidade dos CDs de absorver energia luminosa maior com um menor comprimento de onda, como ultravioleta (UV, $\lambda = 200\text{-}400\text{ nm}$) e emitir energia luminosa em um comprimento de onda maior, como do espectro visível ($\lambda = 400\text{-}700\text{ nm}$). Quando essa emissão de luz ocorre em um tempo de decaimento de densidade muito pequeno ($\sim 10^{-8}\text{s}$), tem-se o fenômeno de fluorescência. A fotoluminescência dos CDs é atribuída principalmente ao seu efeito de confinamento quântico e aos grupos químicos funcionais presentes da superfície. O confinamento quântico, um comportamento observado em materiais em nanoescala, restringe o movimento dos pares de elétron e vacância, diminuindo a sua energia de *band gap*, energia entre a banda de valência e de condução, facilitando a mudança de níveis discretos de energia pelos elétrons. Quando os CDs absorvem fótons, os elétrons são excitados e rapidamente saltam para níveis de energia mais elevados. À medida que esses elétrons retornam ao seu estado fundamental, a energia é liberada na forma de luz, produzindo a fluorescência característica dos CDs (Liebana et al., 2017).

O mecanismo, segundo Kumar et al (2023), por trás da fotoluminescência dos CDs é complexo e pode ser influenciado por vários fatores, incluindo o tamanho dos pontos, a natureza dos grupos funcionais da superfície e a presença de defeitos no núcleo de carbono. A versatilidade no ajuste das propriedades fotoluminescentes dos CDs, alterando esses fatores, torna-os altamente desejáveis para aplicações que requerem propriedades ópticas específicas.

Outro ponto que vale ser salientado para Monje (2022), é de que ao contrário de muitos outros nanomateriais, os CDs são geralmente considerados de baixa toxicidade, o que os torna particularmente atraentes para aplicações biológicas. Sua biocompatibilidade e baixa toxicidade são atribuídas à sua composição à base de carbono e à presença de grupos funcionais biologicamente benignos. Estudos recentes têm investigado amplamente a toxicidade dos carbon dots (CDs), focando na interação com sistemas biológicos tanto in vitro quanto in vivo. Os resultados indicam que os CDs são geralmente biocompatíveis e apresentam baixa toxicidade

em diversas linhagens celulares e modelos animais, mesmo em doses elevadas e diferentes vias de administração (Wang et al., 2018; Liu et al., 2016; Zhang et al., 2016; Li et al., 2018). Análises histológicas e bioquímicas não revelaram danos significativos a órgãos vitais após exposição aos CDs (Zhang et al., 2016; Li et al., 2018). A funcionalização da superfície dos CDs pode ainda melhorar sua biocompatibilidade, reduzindo interações adversas com biomoléculas (Chen et al., 2017). Esses achados sugerem que os CDs são promissores para aplicações biomédicas como liberação de fármacos, bioimagem e terapia fotodinâmica, mas são necessários mais estudos para avaliar sua segurança a longo prazo e comportamento *in vivo*.

Um aspecto notável do perfil de segurança dos CDs é a sua capacidade de serem metabolizados e excretados por organismos vivos, reduzindo o risco de acumulação e toxicidade associada. Por exemplo, um estudo publicado em 2023 investigou as vias de biodistribuição e excreção de CDs em ratos, demonstrando que os pontos foram eficientemente eliminados do corpo sem causar toxicidade significativa durante um período de várias semanas (Uthirakumar, 2018).

Além disso, pesquisas sobre a absorção celular e a citotoxicidade dos CDs mostraram que essas nanopartículas não induzem morte celular significativa nem perturbam a função celular em concentrações normalmente usadas para imagens ou aplicações terapêuticas. Isto indica um perfil de segurança favorável, que é essencial para o desenvolvimento de CDs em aplicações médicas e biológicas (Toigo, 2020).

Dessa forma, os CDs destacam-se como uma classe de nanomateriais com excepcionais propriedades fotoluminescentes e baixo perfil de toxicidade. Sua estrutura única e a capacidade de modulação de suas propriedades ópticas e funcionais os tornam altamente versáteis para uma ampla variedade de aplicações. A investigação em curso sobre a sua segurança e biocompatibilidade apoia ainda mais o seu potencial como material promissor em nanotecnologia, bioimagem, entre outros.

Para Zhao et al (2023), a exploração de CDs vai além de sua impressionante fotoluminescência e baixa toxicidade, investigando os meandros de sua relação estrutura-função e o amplo espectro de suas aplicações. À medida que a investigação nesta área avança, as características únicas dos CDs oferecem caminhos promissores para a inovação em vários campos, incluindo distribuição de medicamentos, monitorização ambiental e optoeletrônica.

Um dos aspectos mais interessantes da pesquisa de CDs é a capacidade de adaptar suas propriedades por meio de técnicas avançadas de funcionalização. Ao modificar os grupos de superfície dos CDs, os cientistas podem projetar nanopartículas com afinidades específicas para certas moléculas, propriedades fotoluminescentes aprimoradas ou maior estabilidade sob várias condições. Esta sintonização é crucial para o desenvolvimento de CDs para aplicações específicas, como a detecção específica de biomarcadores em sistemas biológicos complexos ou a criação de marcadores fluorescentes estáveis para estudos de imagem de longo prazo (Monje et al., 2023).

Além disso, a funcionalização dos CDs pode aumentar a sua solubilidade e biocompatibilidade, tornando-os mais adequados para aplicações biomédicas. Por exemplo, ao anexar moléculas de polietilenoglicol (PEG) à superfície dos CDs, os investigadores podem melhorar o seu tempo de circulação na corrente sanguínea, reduzindo a opsonização e aumentando o seu potencial como transportadores de medicamentos ou agentes de imagem (Toigo, 2020).

As aplicações ambientais dos CDs são vastas, desde a detecção de poluentes e metais pesados na água até o monitoramento de mudanças de pH no solo. Sua alta sensibilidade, seletividade e estabilidade em diversas condições ambientais tornam os CDs candidatos ideais para sistemas de monitoramento e detecção em tempo real. Além disso, a sua baixa toxicidade e biocompatibilidade permitem a sua utilização em ecossistemas sem efeitos adversos, apoiando práticas sustentáveis de monitorização ambiental (Perumal *et al.*, 2021).

No domínio biomédico, as propriedades fotoluminescentes dos CDs têm sido exploradas para bioimagem e diagnóstico. Sua fluorescência brilhante pode ser usada para rastrear a distribuição de medicamentos no corpo ou para obter imagens de tipos específicos de células ou tecidos, fornecendo informações valiosas sobre processos biológicos e mecanismos de doenças. Além disso, a capacidade dos CDs de converter luz em calor tem sido explorada para terapia fototérmica, uma estratégia de tratamento minimamente invasiva para câncer e outras doenças (Baez et al., 2023).

Apesar das perspectivas promissoras dos CDs, existem limitações e desafios que precisam ser abordados. A reprodutibilidade dos métodos de síntese e a escalabilidade dos processos de produção são questões críticas que impactam a viabilidade comercial dos CDs. Alcançar uma distribuição uniforme de tamanhos e

uma funcionalização consistente na produção em larga escala continua a ser um desafio, afetando a pureza e a qualidade do produto final (Monje et al., 2021).

Além disso, embora os CDs sejam geralmente considerados de baixa toxicidade, a biocompatibilidade a longo prazo e o potencial impacto ambiental do uso generalizado requerem uma investigação mais aprofundada. Garantir que os CDs não se acumulem nos sistemas biológicos ou no ambiente é crucial para a sua aplicação segura na medicina e na indústria (Laddha et al., 2023).

O futuro da pesquisa sobre CDs reside em enfrentar esses desafios e, ao mesmo tempo, explorar novas aplicações e funcionalidades. O desenvolvimento de métodos de síntese ecológicos e econômicos, a melhoria do controle sobre as propriedades dos CDs e a expansão da nossa compreensão de suas interações com sistemas biológicos são áreas-chave de foco. À medida que a base de conhecimento em torno dos CDs cresce, também aumenta o potencial para soluções inovadoras para os desafios atuais nos cuidados de saúde, na monitorização ambiental e na ciência dos materiais (Toigo, 2020).

3.3.2 Síntese

A síntese de CDs é uma área central de pesquisa dentro da nanotecnologia, com foco no desenvolvimento de métodos eficientes, escaláveis e ecologicamente corretos para a produção dessas versáteis nanopartículas. Duas abordagens principais dominam a síntese de CDs: métodos *top-down* e *bottom-up*, cada um com seus mecanismos e vantagens distintas (Kumar et al., 2023).

O método de Síntese *Top-Down* (descendente) envolve a decomposição de estruturas maiores de carbono em partículas menores em nanoescala. Este método normalmente emprega processos físicos ou químicos, como ablação a laser, descarga de arco ou oxidação eletroquímica, para clivar materiais carbonáceos maiores em CDs. Embora as abordagens de cima para baixo possam produzir CDs com tamanhos pequenos e alta pureza, os métodos geralmente exigem equipamentos caros, alto consumo de energia e podem resultar em menor rendimento e menos controle sobre a funcionalização da superfície (Schiavo; Machado; Lima, 2023).

Por outro lado, o método de Síntese *Bottom-Up* (ascendente), envolve a montagem de CDs a partir de moléculas menores ou precursoras. Esta abordagem inclui métodos como síntese hidrotérmica ou solvotérmica, síntese assistida por micro-

ondas e pirólise. A estratégia *bottom-up* permite maior controle do tamanho, de grupos funcionais de superfície e de propriedades ópticas dos CDs, muitas vezes resultando em maior rendimento e nanopartículas mais uniformes (Nascimento, 2022).

Entre as abordagens ascendentes, a Síntese Hidrotérmica Assistida por Micro-ondas se destaca como particularmente vantajosa. Este método combina os benefícios da síntese hidrotérmica, como o uso de água como solvente verde e condições de reação relativamente suaves, com a eficiência e o aquecimento uniforme proporcionados pela irradiação de micro-ondas. A síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas pode reduzir significativamente o tempo de reação, aumentar o rendimento e melhorar as propriedades fotoluminescentes dos CDs em comparação com os métodos hidrotérmicos tradicionais (Schiavo; Machado; Lima, 2023).

Para Schiavo, Machado e Lima, (2023), alguns pontos positivos são apontados, tais como a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas de CDs de frutas cítricas combina as vantagens das condições hidrotérmicas com o aquecimento uniforme e rápido proporcionado pela irradiação por micro-ondas. Esta sinergia não só acelera o processo de síntese, mas também promove a formação de CDs com tamanho uniforme e propriedades luminescentes melhoradas. O aquecimento rápido auxilia na carbonização eficiente da matéria orgânica dos extratos cítricos e na formação de estruturas cristalinas de CD, essenciais para uma fotoluminescência de alta qualidade.

Além disso, esta abordagem conduz à produção em larga escala, um fator crítico para a aplicação comercial de CDs. A capacidade de produzir altos rendimentos de CDs em um período de tempo mais curto e com menor consumo de energia em comparação aos métodos convencionais torna a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas economicamente viável e ambientalmente sustentável (Schiavo; Machado; Lima, 2023).

Segundo Nascimento (2022), a escolha de matérias-primas e precursores é fundamental na síntese de CDs, impactando sua funcionalidade, biocompatibilidade e potenciais aplicações. Recentemente, tem havido um interesse crescente na utilização de precursores naturais, particularmente de fontes vegetais, devido à sua disponibilidade, baixo custo e grupos funcionais inerentes que podem ser explorados para posterior funcionalização.

As frutas cítricas, com seu rico conteúdo de carbono e grupos funcionalizados -COOH, surgiram como uma excelente fonte de precursores para a síntese de CD. Os

grupos -COOH presentes nos extratos cítricos podem facilitar a funcionalização dos CDs, aumentando sua solubilidade, biocompatibilidade e interação com moléculas alvo. Isso não só torna os CDs mais versáteis para diversas aplicações, mas também se alinha com os princípios da química verde ao utilizar matérias-primas naturais, até mesmo seus resíduos, como os agroindustriais, para a sua síntese (Monje et al., 2021).

Os grupos -COOH presentes nos precursores cítricos são particularmente vantajosos para a síntese de CDs. Estes grupos funcionais não só facilitam a solubilidade dos CDs em vários solventes, mas também fornecem locais reativos para futuras modificações químicas. Através da funcionalização direcionada, os CDs podem ser projetados para possuir propriedades específicas, como maior fotoestabilidade, dispersibilidade em água ou capacidade de ligação a biomoléculas específicas. Essa adaptabilidade torna os CDs sintetizados a partir de frutas cítricas ideais para uma ampla gama de aplicações, desde sistemas de distribuição de medicamentos e agentes de bioimagem até sensores ambientais e dispositivos optoeletrônicos (Carmo, 2020).

Estudos demonstraram que CDs sintetizados a partir de frutas cítricas e seus resíduos como a casca apresentam notáveis propriedades fotoluminescentes, com aplicações potenciais em bioimagem, detecção de moléculas e como fotocatalisadores. A utilização de extratos cítricos simplifica o processo de síntese, pois esses precursores naturais contêm tanto a fonte de carbono quanto os grupos funcionais necessários para a formação e passivação dos CDs (Carmo, 2020).

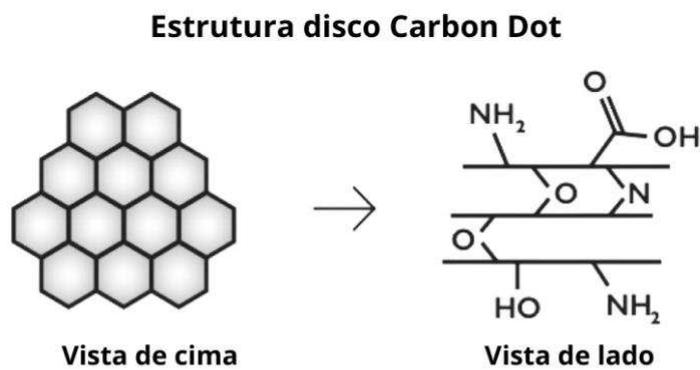
Dessa forma, a síntese de pontos de carbono através de métodos hidrotérmicos assistidos por micro-ondas utilizando frutas cítricas como precursores representa uma abordagem promissora e sustentável. Este método aproveita a eficiência e uniformidade do aquecimento por micro-ondas e o aspecto da química verde do uso de precursores naturais, levando à produção de CDs funcionalizados com propriedades aprimoradas e potencial de aplicação mais amplo. A exploração de precursores vegetais para a síntese de CD não só faz avançar o campo dos nanomateriais, mas também contribui para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e ambientalmente amigáveis (Nascimento, 2022).

Embora a síntese de CDs utilizando frutas cítricas e métodos hidrotérmicos assistidos por micro-ondas apresente inúmeras vantagens, vários desafios permanecem. Uma das principais preocupações é a reprodutibilidade do processo de

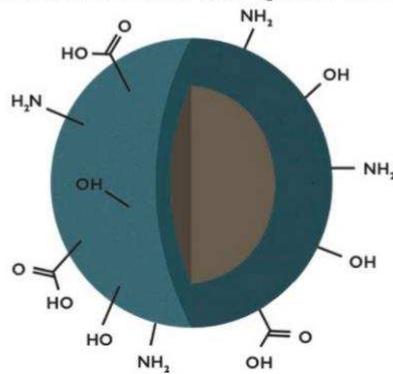
síntese, uma vez que variações na composição dos precursores naturais podem afetar as propriedades dos CDs resultantes. Enfrentar este desafio requer uma compreensão mais profunda da relação entre a composição do precursor e as características dos CDs, bem como o desenvolvimento de protocolos padronizados para preparação de precursores e síntese de CD (Nascimento, 2022).

Além disso, são necessárias mais pesquisas para explorar todo o potencial dos CDs para aplicações específicas. Isto inclui estudos sobre a biocompatibilidade e toxicidade dos CDs em sistemas biológicos, a estabilidade dos CDs sob diversas condições ambientais e a otimização de técnicas de funcionalização para aumentar a especificidade e sensibilidade dos CDs para aplicações específicas (Carmo, 2020).

Figura 2: (a) representa discos de carbono compostos por folhas semelhantes a grafeno, formadas por anéis de carbono aromáticos ligados em um padrão de favo de mel. (b) os CDs são quase esféricos com um núcleo contendo estrutura cristalina de anéis de carbono e uma casca de carbono amorfo hibridizado sp^3 .



Estrutura Carbon Dot Quase Esfera



3.3.3 Aplicação de carbon dots em embalagens inteligentes para alimentos

Os carbon dots (CDs) surgiram como um nanomaterial versátil com amplas aplicações na indústria alimentícia, desde a detecção de patógenos até o aprimoramento de soluções de embalagens ativas e inteligentes. As suas propriedades únicas, incluindo fotoluminescência, capacidade antimicrobiana e antioxidante, e baixa toxicidade, tornam-nos particularmente adequados para aplicações que visam garantir a segurança alimentar, prolongar o prazo de validade e fornecer informações sobre o estado dos produtos alimentares (Souza, 2021).

Para Felix (2020), no domínio da segurança e análise alimentar, os CDs têm sido utilizados como agentes para a identificação de patógenos, oferecendo um meio rápido e sensível para detectar a contaminação microbiana. Suas propriedades fotoluminescentes permitem a marcação de micro-organismos específicos, facilitando sua fácil identificação sob microscopia de fluorescência ou através de outros métodos de detecção fotoluminescente. Esta aplicação é essencial para manter a segurança microbiológica em produtos alimentares e prevenir doenças de origem alimentar.

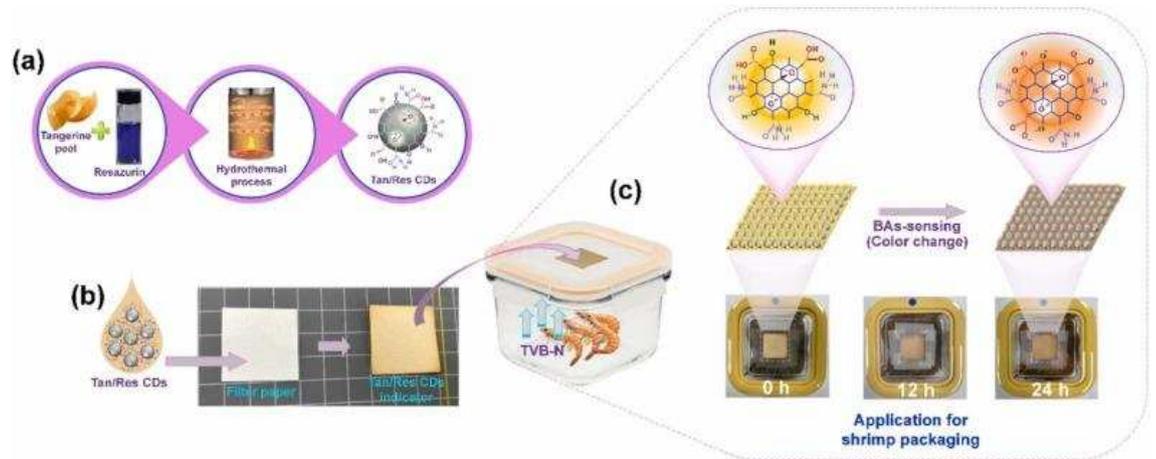
Além da detecção de patógenos, os CDs encontraram aplicações em embalagens ativas, onde suas propriedades antimicrobianas, antivirais e antioxidantes podem contribuir diretamente para a preservação da qualidade dos alimentos. Ao integrar os CDs nos materiais de embalagem, é possível inibir o crescimento de microrganismos nocivos, neutralizar vírus, retardar os processos de oxidação que levam à deterioração e catalisar a degradação do gás etileno, responsável por acelerar o amadurecimento e a decomposição de muitas frutas e vegetais. Além disso, os CDs oferecem proteção UV, protegendo os produtos alimentícios da radiação ultravioleta prejudicial que podem degradar certos nutrientes e afetar a qualidade dos alimentos (Almeida et al., 2015). Estudos recentes também têm explorado o uso de CDs em embalagens ativas para monitorar a qualidade e segurança de alimentos (Almeida et al., 2015; Liu et al., 2024)

A incorporação de CDs em embalagens inteligentes, especialmente em filmes sensíveis ao pH, representa um avanço significativo no monitoramento da qualidade e segurança dos alimentos. Os CDs, quando combinados com outros corantes – sintéticos ou naturais – melhoram o desempenho dos filmes indicadores, proporcionando mudanças de cor visualmente mais perceptíveis em resposta a

alterações do pH do alimento, o qual pode indicar uma possível deterioração ou contaminação.

Estudos recentes destacaram a incorporação bem-sucedida de CDs em matrizes poliméricas para criar filmes de embalagens inteligentes com resposta colorimétrica superior (Figura 3). Ezati et al. (2023) desenvolveram tiras responsivas ao pH integradas com resazurina e CDs para monitorar a frescura de camarões. Nesse sistema, os CDs atuam como indicadores colorimétricos, mudando de cor em resposta a alterações no pH do alimento, que é um importante indicador de deterioração. Esses filmes são capazes de detectar pequenas alterações no pH, oferecendo uma indicação visual do frescor e da segurança dos alimentos embalados. Um estudo descrito por Wagh, R.V. et al. (2023) relatou a fabricação de filmes de embalagens inteligentes utilizando extrato de Brassica oleracea (BO) e carbon dots (CDs) derivados de resíduos biológicos. A incorporação de CDs e BO no filme de nanofibras de celulose (CNF) resultou em propriedades aprimoradas, como bloqueio UV e capacidade antibacteriana. Os filmes desenvolvidos monitoraram a frescura de alimentos em tempo real, demonstrando mudanças visuais distintas e quantificáveis. Outro estudo de Yuan, G., Zhang, Y., Zhang, L., Fan, J., & Li, Y. (2021) destacou a incorporação bem-sucedida de carbon dots (CDs) e antocianinas em filmes de carragena para embalagens inteligentes. O estudo otimizou a resposta colorimétrica dos filmes, melhorando propriedades como ângulo de contato com água, permeabilidade ao vapor de água e bloqueio UV. Além disso, os filmes compostos demonstraram capacidade antioxidante e antibacteriana, promovendo o desenvolvimento de embalagens inteligentes multifuncionais e eficazes. Além disso, foi demonstrado que a integração de CDs melhora não apenas as propriedades sensoriais da embalagem, como sensibilidade e visibilidade à mudança de cor, mas também propriedades mecânicas e estruturais. Por exemplo, os filmes que contêm CD apresentam frequentemente maior resistência à tração, flexibilidade e propriedades de barreira contra gases e umidade, contribuindo para a eficácia global e durabilidade da embalagem (Teixeira; Soares; Stringheta, 2021).

Figura 3: Representação esquemática da (a) síntese de CDs, (b) preparação de indicadores de papel baseados em CDs e (c) sua aplicação em embalagens de camarão.



Fonte: Ezati et al., 2023

Para Alexandrino (2012), um avanço notável é o desenvolvimento de filmes compostos que combinam CDs com corantes naturais extraídos de frutas ou vegetais. Esses compósitos aproveitam as propriedades fotoluminescentes dos CDs, capacidade de absorção e emissão de luz em comprimentos de onda diferentes, e as capacidades de mudança de cor dos corantes naturais para criar indicadores de qualidade alimentar altamente sensíveis e ecologicamente corretos. A sinergia entre CDs e corantes naturais melhora o desempenho do filme, ampliando a variação do espectro de cores visíveis dos filmes em função da variação de pH, a estabilidade sob diversas condições de armazenamento e garante a compatibilidade com produtos alimentícios. O estudo de Zhao et al. (2022) e Wagh et al. (2023) também destaca o uso de CDs combinados com corantes naturais, como as antocianinas, em filmes para embalagens inteligentes. Esses materiais aproveitam as propriedades dos CDs, como baixa toxicidade e atividades antibacterianas, junto com as capacidades fotoluminescentes e de mudança de cor dos corantes naturais.

Assim, a aplicação de CDs em embalagens inteligentes para alimentos está abrindo caminho para soluções de embalagens mais sofisticadas, sensíveis e sustentáveis. Ao melhorar a comunicação visual da qualidade e segurança dos alimentos através de filmes indicadores melhorados, os CDs contribuem para a redução do desperdício alimentar, para aumentar a confiança do consumidor e para o avanço geral das tecnologias de embalagens inteligentes. À medida que a investigação continua a explorar e a refinar estas aplicações, o potencial dos CDs para revolucionar as embalagens de alimentos permanece vasto, prometendo um futuro

onde as embalagens inteligentes sejam parte integrante das estratégias de segurança e preservação dos alimentos (Felix, 2022).

A integração de CDs em sistemas de embalagem inteligentes representa um salto à frente na forma como monitorizamos e interagimos com produtos alimentares embalados. Esta abordagem inovadora não só melhora a segurança e o prazo de validade dos alimentos, mas também se alinha com as crescentes exigências dos consumidores por transparência e sustentabilidade nas embalagens de alimentos. A multifuncionalidade dos CDs, especialmente em combinação com outros materiais, abre novos caminhos para o desenvolvimento de soluções de embalagens inteligentes que possam informar ativamente os consumidores sobre o estado dos seus alimentos, transformando potencialmente a indústria alimentar (Felix, 2022).

A aplicação de CDs em embalagens inteligentes melhora significativamente a experiência do consumidor, fornecendo dicas visuais simples sobre a qualidade dos alimentos. Por exemplo, filmes de embalagens que incorporam CDs podem mudar de cor para indicar a presença de patógenos, deterioração ou exposição a temperaturas inadequadas. Este feedback instantâneo permite aos consumidores tomar decisões informadas sobre a segurança e a frescura dos seus alimentos, reduzindo o risco de doenças de origem alimentar e minimizando o desperdício alimentar (Souza, 2021).

Além disso, a capacidade dos CDs de responder a gatilhos específicos, como alterações de pH, permite o desenvolvimento de soluções de embalagem altamente direcionadas. Por exemplo, os CDs podem ser projetados para reagir aos níveis específicos de pH associados à deterioração de certos produtos alimentícios, permitindo embalagens personalizadas que podem indicar o frescor de carnes, laticínios, peixes e produtos com alta precisão (Almeida et al., 2015).

Apesar das aplicações promissoras dos CDs em embalagens inteligentes, vários desafios ainda precisam ser enfrentados. Uma das principais preocupações é a escalabilidade dos métodos de produção de CDs e sua incorporação em materiais de embalagem. O desenvolvimento de processos de fabricação em larga escala e econômicos que mantenham a qualidade e a funcionalidade dos CDs é crucial para sua ampla adoção na indústria de embalagens (Alexandrino, 2012).

Além disso, são necessárias mais pesquisas para compreender completamente a estabilidade e segurança a longo prazo dos CDs em aplicações de embalagens de alimentos. Embora os CDs sejam geralmente considerados de baixa toxicidade, avaliar a sua potencial migração para produtos alimentares e as

implicações para a saúde humana é essencial para garantir a segurança de soluções de embalagens inteligentes (Souza, 2021).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Para obtenção do extrato de antocianina, foi utilizada a casca da variedade de uva (*Vitis vinifera*), que foi adquirida no comércio de Florianópolis. As uvas foram lavadas com água destilada e tiveram sua casca removida da polpa manualmente. Posteriormente, a casca foi congelada a -50 °C, liofilizada utilizando o equipamento Liotop L 101, moída em um moinho de facas de aço inoxidável (Tecnal TE-631/2, São Paulo, Brasil) e armazenada em frascos escuros a 4 °C até o momento de uso, conforme descrito em Leandro (2024).

Para a síntese de carbon dots (CDs) foi utilizada casca de laranja 'Pera' (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) como precursor e fonte de carbono.

Amido comercial de batata, água destilada e glicerol foram utilizados como matriz biopolimérica, solvente e agente plastificante, respectivamente, para a fabricação dos filmes de amido e filmes compósitos de amido-antocianinas e amido-antocianinas-CDS.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Síntese de Carbon Dots

Os CDs utilizados neste trabalho foram cedidos gentilmente pelo laboratório parceiro neste trabalho de pesquisa PROCER (Laboratório de Processamento Cerâmico), localizado no EQA/UFSC, sendo sintetizados via rota hidrotermal assistida por micro-ondas e caracterizados por Velasco (2023).

De acordo com Velasco (2023), as laranjas foram sanitizadas, descascadas e as cascas, fontes de carbono, foram secas em estufa a 60°C por 16 horas até atingirem peso constante e foram moídas com moinho de facas até se transformarem em pó. A reação foi conduzida utilizando um reator de micro-ondas Antoon Par Monowave 300. Cada amostra de 1 g de fonte de carbono foi adicionada à água

deionizada como solvente, na concentração de 100 g/L. Cada amostra foi aquecida a 180°C por 20 minutos, respectivamente. Posteriormente, as amostras foram purificadas por centrifugação a 4.500 RPM durante 15 minutos, seguida de filtração com papel filtro de porosidade 2 µm. As amostras foram armazenadas em condições protegidas da luz para análises posteriores.

4.2.2 Extração e quantificação de antocianinas

A extração das antocianinas foi realizada de acordo com o método descrito por Li et al. (2019), com pequenas modificações. Para este extrato foi necessário água acidificada (1% HCl, m/v), pó da casca de uva liofilizada e 10 Erlenmeyer de 250mL. Após colocar 50 mL de água acidificada e 1g de pó da uva em cada Erlenmeyer, as misturas foram agitadas em uma incubadora shaker a 40°C por 80 minutos, utilizando uma rotação de 100 rpm. Em seguida, o extrato foi filtrado para separar o pó da uva residual (refinado) do extrato.

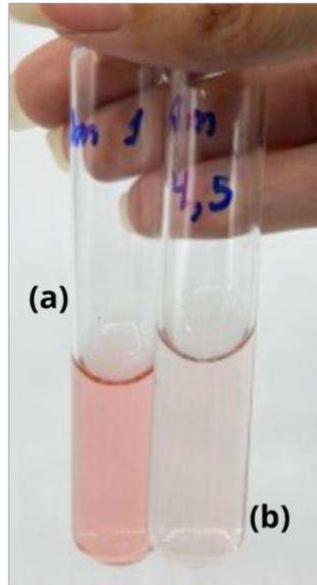
As antocianinas presentes no extrato foram quantificadas em triplicatas, diluindo alíquotas de 0,5 ml do extrato em 4,5 ml de tampão de cloreto de potássio 0,020 M (pH = 1,0) e 4,5 ml de tampão de acetato de sódio 0,4 M (pH = 4,5), em tubos de ensaio separados (Figura 4). A mistura foi homogeneizada em vórtex e **após 20 minutos em repouso**, realizou-se a medição de absorvância de cada amostra nos comprimentos de onda (λ) de 520nm e 699nm para pH 1 e pH 4,5, utilizando um espectrofotômetro. A concentração de antocianinas monoméricas totais (TAC), expressa em mg de equivalente de cianidina-3-glicosídeo/L, foi quantificada conforme proposto por Giusti & Wrolstad (2001) utilizando a equação (1):

$$TAC = \frac{[(A_{520} - A_{699})_{pH=1,0} - (A_{520} - A_{699})_{pH=4,5}]M_{\omega}DF}{\epsilon L} \quad (1)$$

Onde, A_{520} e A_{699} são as absorvâncias medidas a $\lambda = 520\text{nm}$ e $\lambda = 699\text{nm}$, respectivamente, M_{ω} é a massa molecular da cianidina-3-glicosídeo (449,2 g/mol), DF é o fator de diluição (10), ϵ é o coeficiente de extinção molar (26.900 L/(cm·mol)), L é o comprimento do caminho óptico (1 cm). Água destilada foi usada como branco (Capello et al., 2019).

O TAC médio foi obtido a partir da média aritmética das 3 amostras quantificadas.

Figura 4: Imagem dos extratos de antocianinas obtidos a partir de casca de uva em pH 1 (a) e pH 4,5 (b)



4.2.3 Fabricação dos filmes controle e compósitos

Para obtenção dos filmes controle, contendo apenas amido e glicerol, foram utilizadas uma dispersão de 3% m/m de amido em água e 15% m/m de glicerol em relação ao polímero. Inicialmente, o amido foi dissolvido em água em um béquer e aquecido em banho-maria a 90°C por 30 minutos para sua gelatinização, sob agitação mecânica a 600 rpm. Após esse tempo, o peso foi verificado para compensar a evaporação de água, adicionando-se mais água para manter o peso inicial. Em seguida, o glicerol foi adicionado à dispersão e homogeneizado, sendo então 15g de dispersão vertidos em placas de Petri de acrílico com diâmetro de 9 cm. As dispersões filmogênicas em placas foram secas em capela à temperatura ambiente por 48h para secagem e formação dos filmes.

Após a secagem, os filmes foram cuidadosamente removidos das placas e armazenados em dissecadores a UR = 58% (NaBr) e UR = 3% (sílica gel) para análises subsequentes.

Para obtenção dos filmes amido-antocianinas (ANT), a dispersão de amido, após gelatinizada e resfriada a 40°C, foi adicionada de extrato de antocianina e homogeneizada por 30 min a 600 rpm. Quatro pré-testes (Tabela 3) foram realizados para o ajuste da formulação filmogênica ideal, caracterizada pela facilidade de destaque do filme das placas de Petri e distribuição visualmente homogênea de seus componentes.

Tabela 2: Formulações testadas para a fabricação dos filmes de amido e antocianinas.

Componentes	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
TAC (mg/g)*	0,005	0,005	0,004	0,003
Extrato (g)*	11	11	8,55	6,41
Água (g)	89	89	91,45	93,59
Amido (g)	3	3,3	3,3	3,3
Glicerol (g)	0,6	0,49	0,49	0,49

*Considerando a densidade do extrato aproximadamente 1,0 g/ml (densidade da água a 25°C).

Dentre as formulações testadas, verificou-se que o filme proveniente do teste 3 foi o mais adequado para os propósitos do estudo por formar filmes mais homogêneos, e com maior facilidade de destaque das placas.

Os procedimentos adotados para a fabricação dos filmes foram semelhantes aos descritos anteriormente para a preparação dos filmes com antocianinas, adicionando-se a dispersão de CDs à dispersão filmogênica seguida de homogeneização mecânica a 600 rpm. As quantidades empregadas em 100g podem ser consultadas na Tabela 5 a seguir.

Tabela 3: Formulações dos filmes de amido e compósitos

Componentes	Controle	ANT	ANT-CDs-1%	ANT-CDs-2%
CDs (g)	0	0	2,75	5,5
Extrato de antocianinas (g)	0	8,55	8,55	8,55
Água (g)	100	91,45	88,7	85,95
Amido (g)	3	3,3	3,3	3,3
Glicerol (g)	0,6	0,49	0,49	0,49

4.2.4 Caracterização dos filmes

4.2.4.1 *Espessura*

A espessura dos filmes foi determinada utilizando-se um micrometro digital (0,001 mm, Mitutoyo®) a partir da média aritmética da espessura média de 5 amostras de filmes de cada formulação, que tiveram 10 medidas tomadas aleatoriamente em cada filme.

4.2.4.2 *Absorção de luz e opacidade*

A absorção de luz dos filmes na faixa de comprimento de onda de 200 a 700 nm foi avaliada utilizando um espectrofotômetro UV-VIS USB4000 Ocean Optics® no modo “Multi Wavelength Analysis”. Filmes controle, contendo apenas amido, foram utilizados como branco. Foram avaliados também a absorção em comprimentos de onda ultravioleta (UV) específicos, UV-A (320 nm) e UV-B (280 nm), e de luz visível (530nm) para cálculo da opacidade a partir da Eq. (2)

$$op = \frac{Abs\ 530nm}{e} \quad (2)$$

Onde, *Abs 530nm* é a absorção a 530nm e *e* é a espessura (mm) dos filmes.

O pico de absorção referente às antocianinas foi analisado a 530nm.

4.2.4.3 *Varição de cor em função do pH*

Esta análise foi conduzida para investigar a sensibilidade do filme como indicador, utilizando soluções tampão com pH variando entre 6; 6,5; 7; 7,5; 8. Cinco amostras de filme foram cortadas em dimensões de 2 x 2 cm. Cada amostra foi imersa em um béquer contendo aproximadamente 50 ml da respectiva solução tampão, seguida de um período de imersão padronizado de 1 minuto para induzir a mudança de cor.

Posteriormente, os filmes foram secos em capela para simular o processo de fabricação, e as cores foram analisadas utilizando um colorímetro. Foram registrados

os parâmetros L^* (luminosidade: 100% (+) ou claro a 0% ou (-) escuro), a^* (vermelho ou (+a) à verde ou (-a)), b^* (amarelo ou (+b) à azul ou (-b)) e o ângulo *hue* (h°). Esses parâmetros permitiram avaliar como a presença dos CDs influencia a tonalidade do filme em diferentes condições de pH, comparativamente ao filme contendo apenas antocianina.

A variação ou diferença total de cor (ΔE^*) e a tonalidade (ângulo *hue*, h°) dos filmes foram definidos como parâmetros fundamentais para avaliar a diferença de contraste de cor entre diferentes formulações de filmes em um mesmo pH (6 – 8) e entre filmes de mesma formulação após sensibilização em diferentes pH. Utilizando o filme exposto à solução de pH 6 como padrão, os parâmetros L^* , a^* e b^* obtidos pelo software foram utilizados para calcular a diferença total de cor (ΔE^*) pela Eq. (3):

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (3)$$

Onde $\Delta L^* = L^*_{\text{amostra}} - L^*_{\text{controle}}$, $\Delta a^* = a^*_{\text{amostra}} - a^*_{\text{controle}}$ e $\Delta b^* = b^*_{\text{amostra}} - b^*_{\text{controle}}$.

O ângulo *hue* (h°), foi obtido pela equação (4):

$$h(\circ) = \tan^{-1} \left\{ \frac{a^*}{b^*} \right\} \quad (4)$$

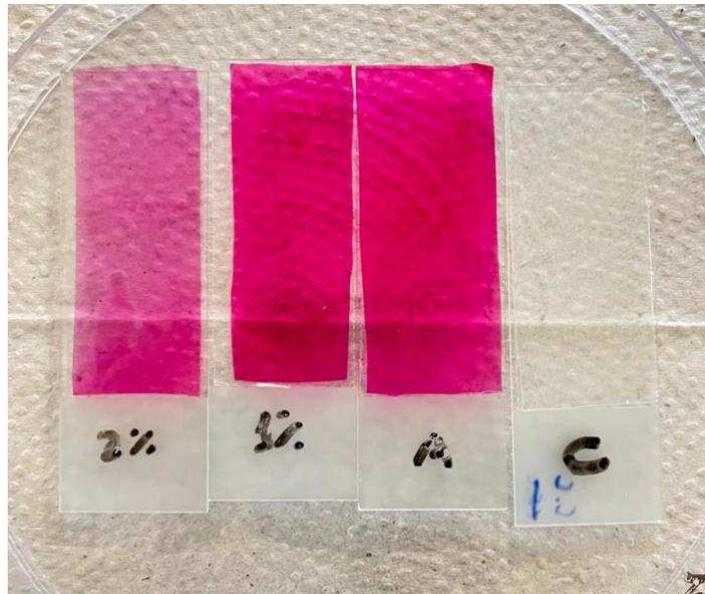
4.2.4.4 Estabilidade colorimétrica à luz UV

Amostras de filmes foram fixados em lâminas de vidro e armazenados em uma câmara (UR = 58% a $23 \pm 2^\circ\text{C}$) equipada com um ventilador para homogeneização e uma luz UV-A (Osram DULUX®L Blue UV-A, 24 W, $\lambda = 365 \text{ nm}$), sendo sua superfície exposta a uma intensidade de radiação de $9,8 \text{ mWcm}^{-2}$ por 14 dias. A estabilidade dos filmes foi monitorada pela variação total de cor (ΔE^*), calculada através a equação 3, para o cálculo das variações ΔL^* , Δa^* e Δb^* .

4.2.4.5 Ângulo de contato (hidrofilicidade)

A hidrofiliçidade dos filmes foi analisada por goniometria medindo-se o ângulo de contato dos filmes com água. Amostras de filme (1 cm x 3 cm), previamente armazenados a UR = 58%, foram fixadas com fita dupla face sobre lâminas de vidro (Figura 5) e, em seguida, uma gota de 5 μ L de água destilada foram depositados sobre o filme com auxílio de uma pipeta automática. Foram tomadas pelo menos 5 medidas de ângulo de contato (θ) para cada filme utilizando o equipamento goniômetro Ramé-Hart 250, sendo os resultados expressos a partir da média aritmética das medidas.

Figura 5: Imagens de filmes fixados sobre lâmina de vidro para análise de goniometria



4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todas as análises foram realizadas pelo menos em triplicata e os resultados obtidos neste trabalho foram analisados estatisticamente utilizando análise de variância (ANOVA) e teste Tukey de múltiplas comparações ($\alpha = 0,05$) (programa Statistica, versão 13.0).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESPESSURA

Dados de espessura dos filmes controle e compósitos estão apresentados na Tabela 6. A incorporação de extrato de antocianinas e CDs reduziu significativamente a espessura do filme de amido. Algumas hipóteses para explicar esse fenômeno incluem o aumento de interações químicas entre os componentes da matriz sólida (biopolímero, antocianinas e CDs), o que pode favorecer a compactação da matriz sólida e um aumento na densidade do filme. Andretta (2018) avaliou filmes de amido com adição de resíduo de mirtilo. Os resultados mostraram que a presença do resíduo alterou significativamente as propriedades dos filmes, incluindo uma redução na espessura.

Devido ao seu pequeno tamanho, os CDs desempenham o papel de agente preenchedor, possivelmente contribuindo também para o aumento da resistência mecânica. Análises futuras das propriedades mecânicas serão conduzidas para investigar esta hipótese. Em um estudo realizado por Moreira (2017), o autor destacou que CDs derivados de caldo de cana-de-açúcar e funcionalizados com cuprizona se mostraram promissores como agentes de preenchimento em matrizes poliméricas, resultando na melhoria de suas propriedades mecânicas.

Tabela 4: Média das médias dos filmes, desvio padrão e teste Tukey

	Resultados
Controle	0,11 ± 0,01 a
ANT	0,09 ± 0,01 ab
ANT-CD-1%	0,10 ± 0,00 ab
ANT-CD-2%	0,09 ± 0,01 b

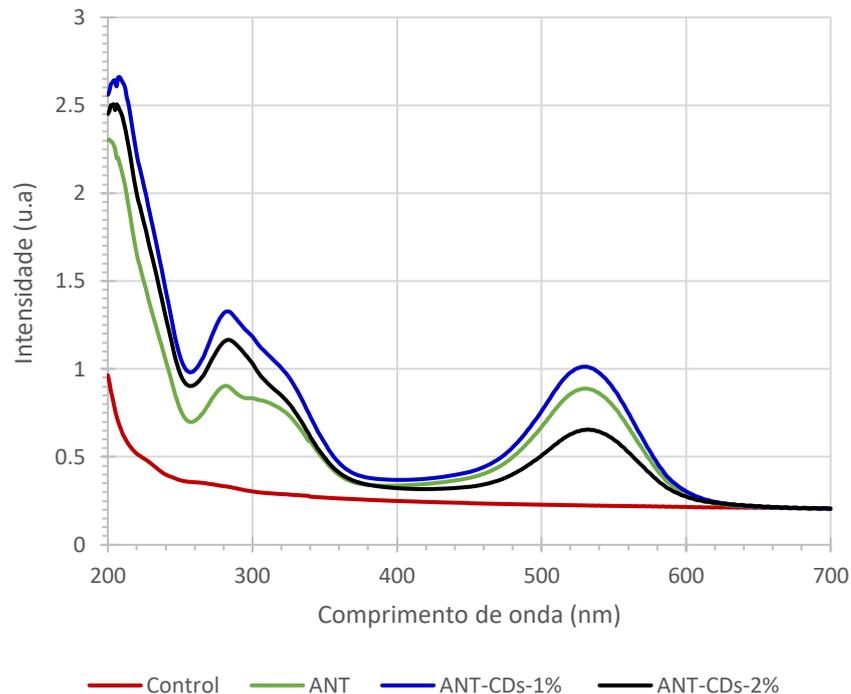
*Médias com letras diferentes são significativamente diferentes ao nível de $\alpha=0,05$ ($p \leq 0,05$). Todos os valores foram expressos como média \pm desvio padrão ($n= 5$).

5.2 ABSORÇÃO E OPACIDADE

É observado na Figura 6 e na Tabela 7, que a adição de antocianina aumentou a absorbância de luz dos filmes controle no espectro UV (250 – 350 nm) e no espectro visível (480 – 580). Essa absorção é aumentada ao adicionar 1% de CDs e diminuída a 2% de CDs.

O efeito de absorbância tanto da luz UV quanto visível demonstra ser dependente da concentração de CDs. A curva de absorbância para ANT-CDs-2% exibe um pico menor do que a curva para ANT-CDs-1%. Isso pode indicar uma aglomeração no ANT-CDs-2%, o que dificulta a absorção da radiação pelo filme. Liu et al. (2024) afirmam que a aglomeração de carbon dots nos filmes pode prejudicar a absorção de radiação devido à presença de compostos aromáticos maiores nos frameworks estruturais dos carbon dots, que compactam a arquitetura microestrutural dos filmes e reduzem sua afinidade por moléculas de água. Além disso, a estrutura molecular típica dos carbon dots pode induzir um efeito de rede cruzada nos filmes, limitando a mobilidade das moléculas de vapor de água e diminuindo a permeabilidade ao vapor de água.

Figura 6: Espectro de absorção dos filmes controle e compósitos de 200 a 700 nm



A opacidade dos filmes com antocianina calculada a 530 nm não foi afetada significativamente pela adição de CDs 1% (Tabela 7). Em contrapartida, a incorporação de 2% de CDs resultou na redução da opacidade e da espessura dos filmes, além de apresentar uma maior variabilidade na média, enfatizando possíveis aglomerações dos CDs na matriz polimérica.

Tabela 5: Absorbância dos filmes controle e compósitos a diferentes comprimentos de onda e opacidade (Op)

Amostras	Absorbância			
	280nm	320nm	530nm	Op=(530nm/εmm)
CONT	0,38 ± 0,01 c	0,34 ± 0,01 d	0,27 ± 0,01 c	2,48 ± 0,09 c
ANT	1,18 ± 0,04 b	1,05 ± 0,04 b	1,17 ± 0,03 a	12,63 ± 0,37 a
ANT + CD1%	1,48 ± 0,01 a	1,17 ± 0,02 a	1,18 ± 0,02 a	11,44 ± 0,23 a
ANT + CD2%	1,15 ± 0,03 b	0,85 ± 0,01 c	0,75 ± 0,08 b	7,26 ± 0,84 b

*Médias dentro de uma mesma coluna com letras diferentes são significativamente diferentes ao nível de $\alpha=0,05$ ($p \leq 0,05$). Todos os valores foram expressos como média \pm desvio padrão ($n = 3$).

5.3 VARIAÇÃO DA COR EM FUNÇÃO DO PH

Nas Figuras 7 e na Tabela 8, é possível observar que os filmes apenas com antocianinas (ANT) apresentaram uma maior uma maior variação de total de cor (ΔE^*) comparado aos filmes contendo CDs em um mesmo pH e para um mesmo filme em diferentes valores de pH. No entanto, os filmes com apenas antocianinas apresentaram uma estagnação da ΔE^* entre os valores de pH 7 e 7,5, que são valores críticos para determinação da qualidade de alimentos, como produtos cárneos.

Neste sentido, observa-se que os filmes ANT-CDs-1%, apesar de apresentarem menor ΔE^* , exibiram um aumento deste parâmetro de forma acentuada e sem estagnação, indicando uma variação de cor estatisticamente diferente, mais sensível e mais perceptível entre os valores de pH 7 e 7,5.

Os filmes ANT-CDs-2%, apesar de apresentarem uma oscilação da ΔE^* ao longo da faixa de pH analisada, apresenta além do aumento acentuado da ΔE^* a partir do pH 7, também apresenta uma diminuição significativa da ΔE^* entre os valores de pH 6,5 e 7 (Tabela 8).

Figura 7: Variação de coloração dos filmes em diferentes valores de pH

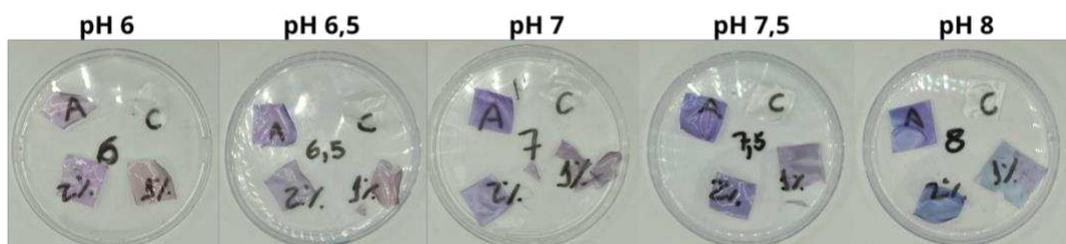


Figura 8: Variação total de cor (ΔE^*) dos filmes controle e compósitos em expostos à solução tampão com diferentes pH

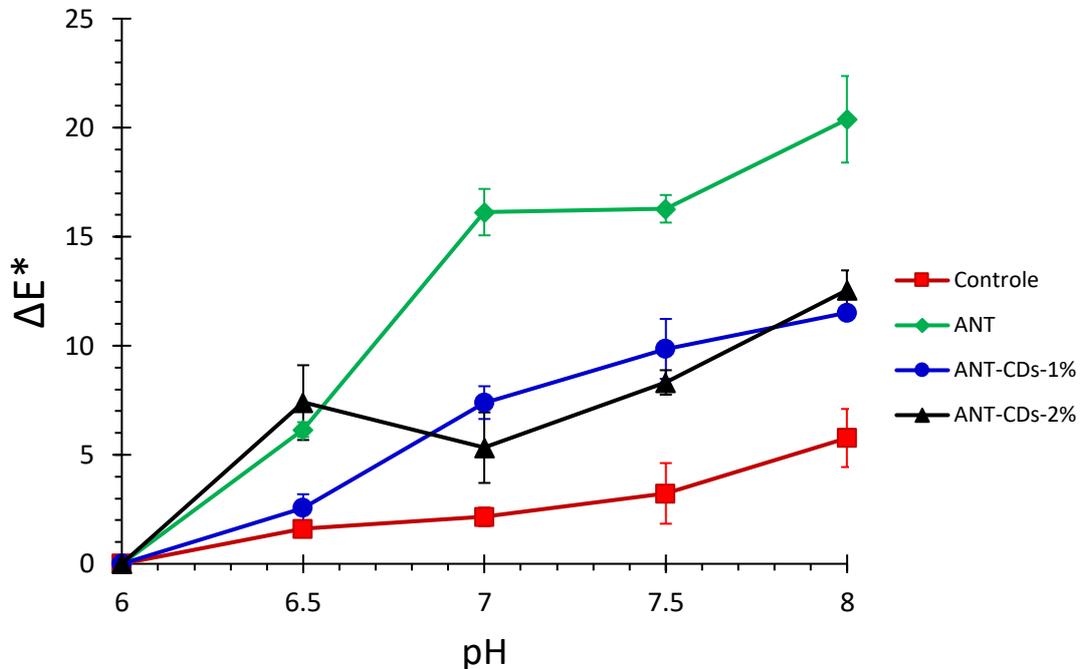


Tabela 6 : ΔE médio, desvio padrão e análise Tukey

Filmes				
pH	Controle	ANT	ANT-CDs-1%	ANT-CDs-2%
6	0 dD	0 dD	0 eD	0 dD
6,5	1,60 ± 0,37 cdA	6,16 ± 0,34 cB	2,56 ± 0,63 dA	7,39 ± 1,71 cdB
7	2,15 ± 0,43 cD	16,13 ± 1,06 bA	7,39 ± 0,75 cB	5,33 ± 1,62 cC
7,5	3,23 ± 1,39 cB	16,28 ± 0,63 bA	9,857 ± 1,37 bC	8,318 ± 0,56 bC
8	5,77 ± 1,33 aC	20,38 ± 1,99 aA	11,52 ± 0,17 aB	12,55 ± 0,90 aB

*As letras minúsculas identificam a comparação entre médias de diferentes valores de pH para um mesmo filme e letras maiúsculas são a comparação entre médias de filmes diferentes para um mesmo valor de pH. Médias com letras diferentes são significativamente diferentes ao nível de $\alpha=0,05$ ($p \leq 0,05$). Todos os valores foram expressos como média \pm desvio padrão ($n = 5$).

Figura 9: Resposta Colorimétrica dos Filmes em Função do pH

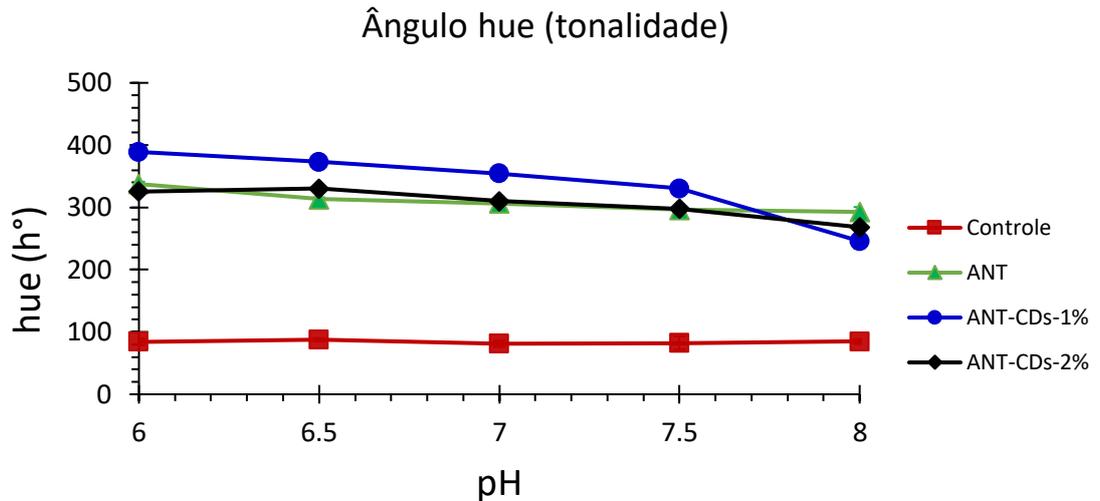


Tabela 7: Tukey - Ângulo Hue (médias) em diferentes valores de pH

pH	Controle	ANT	ANT-CDs-1%	ANT-CDs-2%
6	84,10 dD	337,55 aB	389,05 dA	325,81 aC
6,5	87,65 dD	313,28 bC	373,16 eA	330,46 aB
7	81,16 dD	306,44 bC	354,19 aA	310,02 bB
7,5	82,43 dD	296,32 cB	330,39 bA	297,83 cB
8	84,68 dD	292,75 cA	245,80 cC	268,22 dAB

*As letras minúsculas identificam a comparação entre médias de diferentes valores de pH para um mesmo filme e letras maiúsculas são a comparação entre médias de filmes diferentes para um mesmo valor de pH. Médias com letras diferentes são significativamente diferentes ao nível de $\alpha=0,05$ ($p \leq 0,05$). Todos os valores foram expressos como média \pm desvio padrão ($n = 5$).

A análise de tonalidade dos filmes em resposta ao pH revela padrões distintos entre as diferentes formulações estudadas. O filme ANT-CD-1% demonstrou uma sensibilidade significativa ao pH, exibindo os maiores valores de ângulo hue até o pH 7,5 e acompanhado de um maior declínio da curva de tonalidade ao longo com o aumento do pH. Esta sensibilidade sugere que pequenas variações no pH podem ter um maior impacto na coloração do filme com 1% de CDs do que nos demais, indicando uma faixa crítica onde a tonalidade é mais instável. A partir do pH 8, observou-se um declínio acentuado no ângulo hue, indicando uma mudança perceptível na coloração do filme para tons menos intensos ou distintos.

Por outro lado, os filmes contendo antocianina e 2% de CDs apresentaram uma mudança tonalidade menos intensa ao longo das diferentes condições de pH testadas, sugerindo uma resistência à mudança de tonalidade com a variação do pH do alimento, o que é essencial para aplicações dos indicadores de frescor. Ezati et al. (2023) desenvolveram filmes contendo CDs de tangerina e resazurina (Tan/Res CDs),

que exibiram uma mudança de cor de amarelo para laranja conforme o pH aumentava, indicando uma resposta sensível ao pH. Esses CDs mostraram capacidade de detectar amônia com um limite de detecção de $0,84 \mu\text{M}$, com a intensidade de fluorescência diminuindo proporcionalmente ao aumento da concentração. Os indicadores em papel baseados em Tan/Res CDs demonstraram uma mudança de cor de amarelo para marrom, destacando seu potencial como indicador de frescor em tempo real na embalagem de camarão.

5.4 ESTABILIDADE COLORIMÉTRICA À LUZ UV

Na análise da estabilidade colorimétrica dos filmes sob exposição à luz UV (Figura 10), os filmes com 2% de CDs demonstraram a maior variação total de cor ao longo do tempo de exposição à luz UV. Isso corrobora análises anteriores que sugeriram uma maior suscetibilidade desse filme à degradação, possivelmente devido à aglomeração desses componentes.

Figura 10: Estabilidade da Resposta Colorimétrica de Filmes Inteligentes sob Exposição à Luz UV ao Longo do Tempo

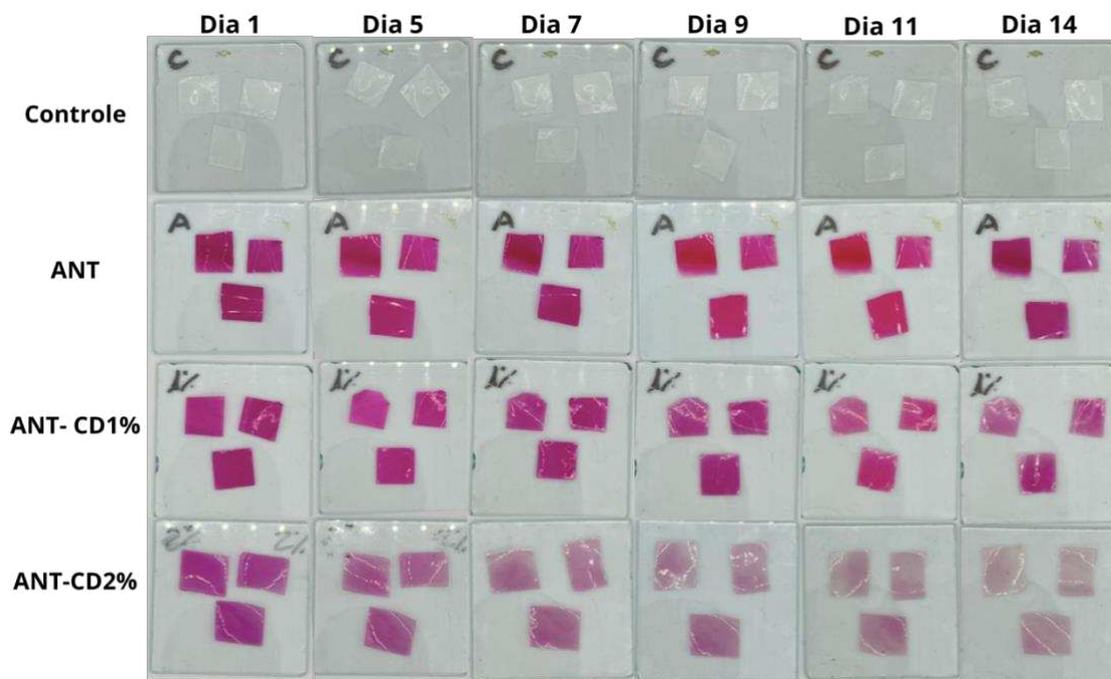
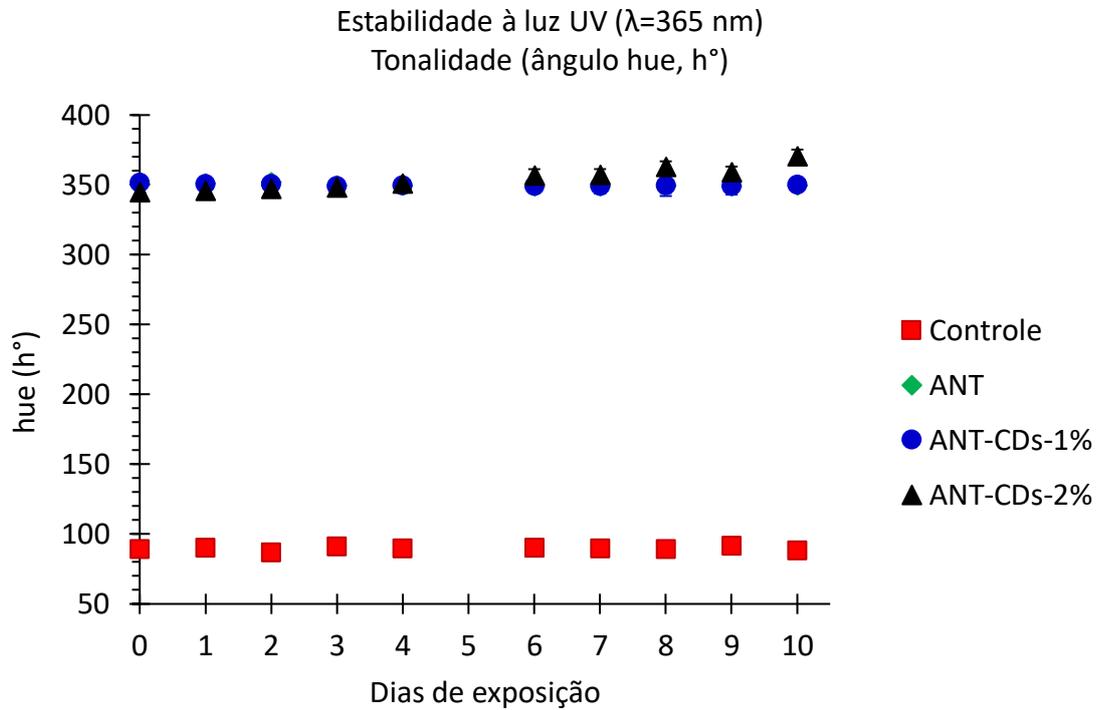
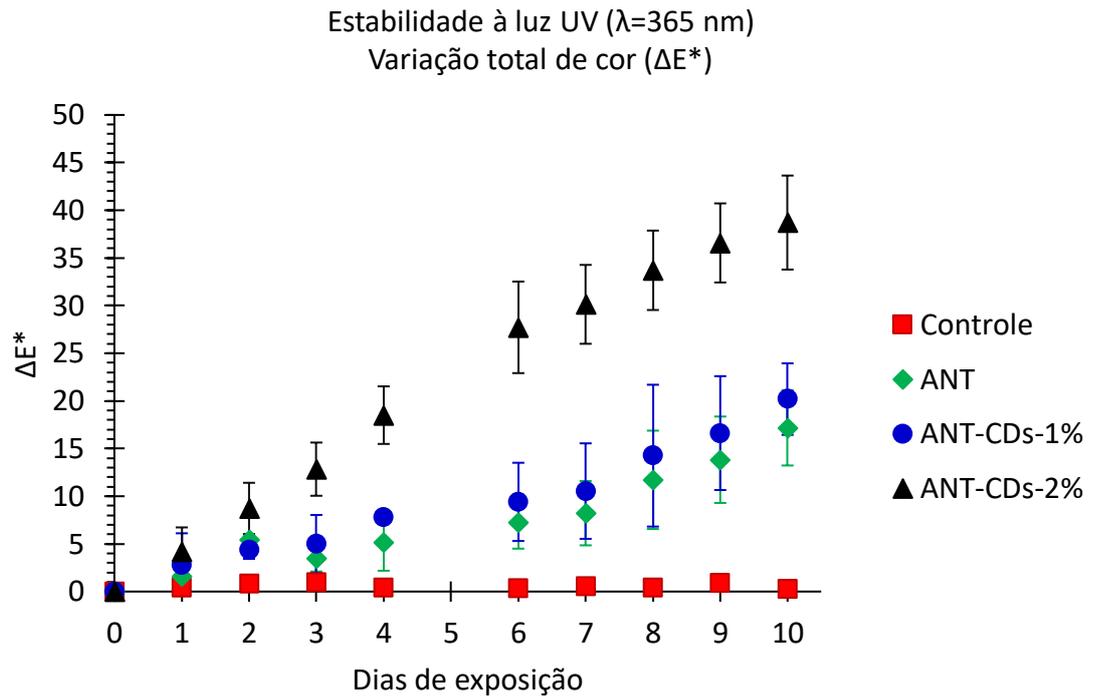


Figura 11: Variação da Resposta Colorimétrica de Filmes Inteligentes sob Exposição à Luz UV



Em contrapartida, os filmes ANT e ANT-CDs-1% apresentaram uma variação total de cor menor durante o período de exposição à luz UV. Essa observação sugere que 2% de CDs pode ser uma concentração em excesso para antocianinas, desestabilizando-as eletronicamente, uma vez que CDs funcionam como reservatório de absorção e emissão de elétrons. O acúmulo de elétrons junto às antocianinas pode favorecer a sua oxidação por geração de radicais livres em excesso, causando assim a sua descoloração. A presença de oxigênio pode acelerar esse processo oxidativo, contribuindo para a formação adicional de radicais livres que também afetam a estabilidade das antocianinas (Schlindweinn et al., 2022).

Figura 12: Variação total de cor por dias de exposição



A variação do ângulo hue (h°) em função dos dias de exposição dos filmes à radiação UV a 365 nm está apresentada na Figura 11. Os filmes não apresentaram mudança do ângulo de tonalidade, sugerindo que todos os filmes mantiveram a tonalidade rosa durante o período de armazenamento e que mudanças na coloração total dos filmes ocorreram em detrimento do pH. Os resultados também sugerem que os parâmetros a^* e b^* são alterados na mesma intensidade com a incidência da luz, o que permite manter a relação a^*/b^* , conservando o valor do ângulo hue ou tonalidade.

5.5 ÂNGULO DE CONTATO

A adição de CDs tende a diminuir o ângulo de contato dos filmes, indicando uma maior hidrofobicidade da superfície. Isso ocorre porque os CDs atuam como preenchedores, alterando a topografia e a energia de superfície dos filmes. De acordo com Konwar et al. (2014), a incorporação de CDs na matriz de hidrogel de quitosana resultou em um aumento no ângulo de contato avançado, indicando uma maior hidrofobicidade da superfície dos filmes.

No entanto, observou-se que a relação entre a concentração de CDs e o ângulo de contato não é linear. Os resultados do teste de Tukey revelaram que os filmes controle e aqueles contendo antocianina com CDs a 2% foram os mais hidrofóbicos,

apresentando os maiores ângulos de contato ("a"). Por outro lado, o filme com antocianina e CDs a 1% apresentou o menor ângulo de contato ("c"), indicando uma maior hidrofilicidade.

Uma possível explicação para esse comportamento é que, na concentração de 2% de CDs, pode ter ocorrido uma aglomeração e separação de fases, com regiões ricas em amido e antocianina e outras ricas em amido e CDs aglomerados. Essa heterogeneidade na superfície do filme pode ter levado a uma maior hidrofobicidade, refletida no maior ângulo de contato observado.

Já o filme com antocianina e CDs a 1% apresentou o menor ângulo de contato, sugerindo uma maior hidrofilicidade. Nessa concentração, os CDs podem ter atuado de forma mais eficiente como preenchedores, alterando a topografia da superfície e aumentando a energia de superfície do filme. Konwar et al. (2014), também concluíram que os CDs atuaram como preenchedores, alterando a topografia e a energia de superfície dos filmes.

Esses resultados indicam que a concentração de CDs desempenha um papel importante na modulação da hidrofilicidade dos filmes, e que a interação entre os diferentes componentes, como amido e antocianina, também pode influenciar significativamente as propriedades de molhabilidade.

Tabela 8: Ângulo de contato com água dos filmes de amido, antocianinas e carbon dots.

	Controle	ANT	ANT-CDs-1%	ANT-CDs-2%
Resultados	63,04± 3,99 a	45,10± 3,85 b	35,49± 3,11 c	64,17± 2,20 a

*Médias com letras diferentes são significativamente diferentes ao nível de $\alpha=0,05$ ($p \leq 0,05$). Todos os valores foram expressos como média \pm desvio padrão ($n = 3$).

Figura 13: Ângulo de contato (hidrofilicidade) dos filmes

CONT



ANT



ANT + CD1%



ANT + CD2%



6 CONCLUSÃO

Este estudo demonstrou que a incorporação de antocianinas e CDs aos filmes de amido pode modular suas propriedades ópticas, tornando-os potenciais indicadores de frescor em alimentos. A concentração de CDs desempenha um papel importante no desempenho desses filmes, com a concentração de 1% apresentando melhores resultados em termos de sensibilidade ao pH e variação de cor, sem aumentar a perda de estabilidade colorimétrica à luz UV dos filmes de amido e antocianina. No entanto, mais estudos são necessários para aprofundar a compreensão desses sistemas e otimizar seu desempenho para aplicações em embalagens inteligentes.

A adição de CDs aos filmes de amido e antocianinas melhorou a variação de cor em resposta às mudanças de pH, tornando as alterações de tonalidade mais acentuadas e nítidas entre os valores de pH 6,5 a 7,5, mesmo que os filmes com CDs tenham apresentado uma leve descoloração (menor tonalidade).

As análises estatísticas revelaram diferenças significativas na variação de cor dos filmes em função do pH, comprovando que esses materiais são sensíveis a essa propriedade. Essa característica é fundamental para o uso desses filmes como indicadores de frescor, uma vez que a alteração do pH é um dos principais parâmetros de deterioração dos alimentos. Os filmes apresentaram estabilidade de cor ao longo dos dias, demonstrando sua capacidade de manter as propriedades ópticas durante o uso. No entanto, a concentração de ANT- CD2% não apresentou o mesmo padrão de resposta observado na concentração de ANT- CD1%, provavelmente devido a uma possível aglomeração das nanopartículas, saturando a matriz.

Apesar da necessidade de mais estudos e análises de caracterização, os resultados obtidos indicam que esses filmes inteligentes apresentam grande potencial para aplicação em embalagens inteligentes para camarão. Essa tecnologia pode contribuir significativamente para o controle de qualidade e a segurança alimentar, fornecendo informações importantes aos consumidores sobre a integridade dos alimentos.

REFERÊNCIAS

AHMED I, Lin H, Zou L, et al. An overview of smart packaging technologies for monitoring safety and quality of meat and meat products. *Packag Technol Sci*. 2018; 31: 449–471. <https://doi.org/10.1002/pts.2380>

ALEXANDRINO, Andrfeia Alexandra Santos. Avaliação de materiais barreira na produção de embalagens rígidas de plástico para a indústria alimentar. Dissertação (Mestrado) em Engenharia de Materiais - Faculdade de Ciências e Tecnologias, Lisboa. 2012. Disponível em: <https://run.unl.pt/handle/10362/8511>. Acesso em: 02 mar. 2024.

ALMEIDA, A. C. S. et al. Aplicação de nanotecnologia em embalagens de alimentos. *Polímeros*, v. 25, n. spe, p. 89–97, dez. 2015. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/6ZNBxpxLWHcJJPY8vMZTFWn/> .

ANDRETTA, Rafaela. Produção e caracterização de filmes inteligentes à base de amido de mandioca e bagaço de mirtilo por termocompressão. 2018. 59 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2018.

BÁEZ, Cynthia Aracely Alvizó et al. Envío dirigido de drogas y genes en biomedicina. *Revista Ciencia UANL*, v. 26, n. 119, p. 37-43, 2023. Disponível em: <https://cienciauanl.uanl.mx/ojs/index.php/revista/article/view/324>. Acesso em: 02 mar. 2024.

BRACHT, Bruna Boneti. Produção e caracterização de embalagens inteligentes com indicadores naturais e sintéticos. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) em Bacharel de Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2021. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/235675/001135646.pdf?sequence=1>. Acesso em: 02 mar. 2024.

CAPELLO, C.; Leandro, G. C.; Gagliardi, T. R.; Valencia, G. A. Intelligent Films from Chitosan and Biohybrids Based on Anthocyanins and Laponite®: Physicochemical Properties and Food Packaging Applications. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 29, n. 12, p. 3988–3999, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02168-5>

CAPELLO, C., Leandro, G. C., Campos, C. E. M., Hotza, D., Carciofi, B. A. M., & Valencia, G. A. (2019). Adsorption and desorption of eggplant peel anthocyanins on a synthetic layered silicate. *Journal of Food Engineering*, 262, 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.06.010>

CARDOSO, Luciana Marques; VIANA LEITE, João Paulo; GOUVEIA PELUZIO, Maria do Carmo. Efeitos biológicos das antocianinas no processo aterosclerótico. *Rev. colomb. cienc. quim. farm.*, Bogotá , v. 40, n. 1, p. 116-138, Jan. 2011 . Available from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S003474182011000100007&lng=en&nrm=iso. access on 27 June 2024.

CARMO, Ana Paula do. Síntese e propriedades ópticas de pontos quânticos de carbono a partir do copolímero poli(etileno glicol) - poli(propileno glicol) - poli(etileno glicol). Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. 2020. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/202120>. Acesso em: 02 mar. 2024.

CARVALHO, Jessica Santana; OLIVEIRA, Jhenifer de Souza Couto; JOSÉ, Jackline Freitas Brilhante. Reflexões sobre embalagens de alimentos e sustentabilidade. *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, v. 12, n. 3, p. 586-597, 2021. Disponível em: <https://www.sustenere.co/index.php/rica/article/view/5152>. Acesso em: 02 mar. 2024.

CHEN, J., Wu, A., Yang, M., Ge, Y., Pristijono, P., Li, J., Xu, B., & Mi, H. (2021). Characterization of sodium alginate-based films incorporated with thymol for fresh-cut apple packaging. *Food Control*, 126, Article 108063. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108063>

CHEN, L. et al. Soy protein-based intelligent packaging with eggplant anthocyanins for processed meat monitoring. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v. 72, 2023.

CHEN, Y. et al. Surface modification of carbon dots for enhanced biocompatibility and intracellular delivery. *Nanoscale*, v. 9, n. 10, p. 3374-3382, 2017.

CHENG, H., Xu, H., Julian McClements, D., Chen, L., Jiao, A., Tian, Y., Miao, M., & Jin, Z. (2022). Recent advances in intelligent food packaging materials: Principles, preparation and applications. *Food Chemistry*, 375, 131738.

COSTA, Maria Clara Caldas et al. Embalagens de alimentos à base de biofilmes comestíveis: uma revisão de literatura. *Revista Ceuma Perspectivas*, v. 30, n. 3, p. 88-100, 2019. Disponível em: <http://www.ceuma.br/portalderevistas/index.php/RCCP/article/view/154>. Acesso em: 02 mar. 2024.

EZATI, P., Khan, A., Rhim, J-W., Kim, J. T., & Molaei, R. (2023). pH-Responsive strips integrated with resazurin and carbon dots for monitoring shrimp freshness. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 221, 113013. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2022.113013>

FELIX, Guilherme Cazagrande. Eletrodo impresso de carbono modificado com grafeno e quantum dots de cdte utilizado na determinação do bisfenol A. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado) em Química - Universidade Federal de São Carlos. 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/16709>. Acesso em: 02 mar. 2024.

FILIP, Rosana et al. Antioxidant activity of *Ilex paraguariensis* and related species. *Nutrition research*, v. 20, n. 10, p. 1437-1446, 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027153170080024X>. Acesso em: 02 mar. 2024.

FREIRE, M. M. A.; Albuquerque Filho, A. R.; Vasconcelos, A. C. De; Fernandes, J. De S. O Efeito Moderador da Internacionalização na Relação entre Governança Corporativa e Republicação das Demonstrações Financeiras . *Contabilidade Gestão e Governança*, Brasília-DF, v. 25, n. 1, p. 1–22, 2022. DOI: 10.51341/1984-3925_2022v25n1a1. Disponível em: <https://revistacgg.org/index.php/contabil/article/view/2623>. Acesso em: 27 jun. 2024.

GAO, Y. et al. Colorimetric food packaging based on anthocyanin-loaded starch for monitoring beef freshness. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 31, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.101022>

GAROFALO, E.; SCARFATO, P.; DI MAIO, L.; INCARNATO, L. Tuning of co- extrusion processing conditions and film layout to optimize the performances of PA/PE multilayer nanocomposite films for food packaging. *Polymer Composites*, v. 39, n. 9, p. 3157–3167, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pc.24323>

GIUSTI, M. M., & Wrolstad, R. E. (2001). Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-visible Spectroscopy. In *Current Protocols in Food Analytical Chemistry* (Vol. 00, Issue 1, p. F1.2.1-F1.2.13). <https://doi.org/10.1002/0471709085.ch18>.

HE J, Giusti MM. Anthocyanins: natural colorants with health-promoting properties. *Annu Rev Food Sci Technol*. 2010;1:163-87. doi: 10.1146/annurev.food.080708.100754. PMID: 22129334.

HOFFMANN, Tuany G. et al. Embalagem inteligente à base de jabuticaba com potencial aplicação em alimentos lácteos. In: Congresso Brasileiro de Polímeros. Bento Gonçalves. 2019. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/337720984_EMBALAGEM_INTELIGENTE_A_BASE_DE_JABUTICABA_COM_POTENCIAL_APLICACAO_EM_ALIMENTOS_LACTEOS. Acesso em: 02 mar. 2024.

HUANG, J. et al. Chitosan-based colorimetric film incorporated with jaboticaba anthocyanins for monitoring seafood freshness. *Food Hydrocolloids*, v. 138, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.137203>

Imprensa Nacional. ([s.d.]). *Imprensa Nacional*. Gov.br. Recuperado 28 de junho de 2024, de <https://www.in.gov.br/web/dou/-/instrucao-normativa-n-23-de-20-de-agosto-de-2019-213001623>

JORNS, M.; PAPPAS, D. A Review of Fluorescent Carbon Dots, Their Synthesis, Physical and Chemical Characteristics, and Applications. *Nanomaterials* 2021, 11(6), 1448. <https://doi.org/10.3390/nano11061448>

KALAIYARASAN, Gopi; JOSEPH, James. Efficient dual-mode colorimetric/fluorometric sensor for the detection of copper ions and vitamin C based on pH-sensitive amino-terminated nitrogen-doped carbon quantum dots: effect of reactive oxygen species and antioxidants. *Analytical and bioanalytical chemistry*, v. 411, p. 2619-2633, 2019. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30903223/>. Acesso em: 02 mar. 2024.

KALPANA, S.; PRIYADARSHINI, S. R.; MARIA LEENA, M.; MOSES, J. A.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Intelligent packaging: Trends and applications in food systems. *Trends in Food Science & Technology*, São Paulo, v. 93, n. October 2018, p. 145– 157, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.09.008>

KHAN, Ajahar et al. Carrageenan/alginate-based functional films incorporated with *Allium sativum* carbon dots for UV-barrier food packaging. *Food and Bioprocess Technology*, p. 1-15, 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11947-023-03048-7>. Acesso em: 02 mar. 2024

KOOP, B. L.; ZENIN, E.; CESCO, K.; VALENCIA, G. A.; MONTEIRO, A. R. Intelligent labels manufactured by thermo-compression using starch and natural biohybrid based. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 220, n. June, p. 964–972, 2022 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.08.127>

KONWAR, A., Gogoi, N., Majumdar, G., & Chowdhury, D. (2014). Green chitosan–carbon dots nanocomposite hydrogel film with superior properties. *Carbohydrate Polymers*, 109, 126–138. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.021>

KUMAR, Lokesh et al. Carbon dots for food packaging applications. *Sustainable Food Technology*, v. 1, n. 2, p. 185-199, 2023. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2023/fb/d2fb00020b> . Acesso em: 02 mar. 2024.

KUSWANDI, B.; MARYSKA, C.; JAYUS; ABDULLAH, A.; HENG, L. Y. Real time on-package freshness indicator for guavas packaging. *Journal of Food Measurement and Characterization*, v. 7, n. 1, p. 29–39, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11694-013-9136-5>

LADDHA, Harshita et al. Waste to value transformation: Converting Carica papaya seeds into green fluorescent carbon dots for simultaneous selective detection and degradation of tetracycline hydrochloride in water. *Environmental Research*, v. 227, p. 115820, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935123006126>. Acesso em: 02 mar. 2024.

LI, F.; ZHAO, H.; XU, R.; ZHANG, X.; ZHANG, W.; DU, M.; LIU, X.; FAN, L. Simultaneous optimization of the acidified water extraction for total anthocyanin content, total phenolic content, and antioxidant activity of blue honeysuckle berries (*Lonicera caerulea* L.) using response surface methodology. *Food Science and Nutrition*, v. 7, n. 9, p. 2968–2976, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/fsn3.1152>

LIU, H., Zhong, X., Pan, Q., Zhang, Y., Deng, W., Zou, G., Hou, H., & Ji, X. (2024). A review of carbon dots in synthesis strategy. *Coord. Chem. Rev.*, 498, Article 215468. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215468>

LI, X. et al. Gelatin-based colorimetric sensor film with grape anthocyanins for dairy product freshness monitoring. *Packaging Technology and Science*, v. 37, 2024. Disponível em:

LEANDRO, Gabriel Coelho. Produção de filmes bicamada de polietileno e poli(vinil álcool) contendo um indicador colorimétrico pelo uso de plasma frio. 2024. 118 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2024.

LINLIN ZHAO, Min Zhang, Arun S. Mujumdar & Haixiang Wang. Application of carbon dots in food preservation: a critical review for packaging enhancers and food preservatives, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 63:24, 6738-6756. 2023. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408398.2022.2039896>.

LUCHESEI, Bruno Ribeiro. Desenvolvimento de sensores colorimétricos baseados em compostos amido/cera de abelha e antocianinas por casting contínuo para embalagens inteligentes. 2023. Tese (Doutorado) - Ciências e Engenharia de Materiais - Universidade Federal de São Carlos. 2023. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/19411>. Acesso em: 02 mar. 2024.

LUCHESE, C. L. (2018). Desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir de amido contendo subprodutos provenientes do processamento de alimentos (Doctoral dissertation, Universidade Federal do Rio Grande do Sul). <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/178251>

MERCADO, D. Fabio et al. Serial nanomaterial synthesis from *Ilex paraguariensis* biomass for efficient Cr⁶⁺ adsorption and detection. *Journal of Cleaner Production*, v. 401, p. 136681, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652623008399>. Acesso em: 02 mar. 2024.

MONJE, D. S. et al. Carbon dots from agroindustrial residues: a critical comparison of the effect of physicochemical properties on their performance as photocatalyst and

emulsion stabilizer. *Materials Today Chemistry*, v. 20, p. 100445, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883123001176> . Acesso em: 02 mar. 2024.

MONJE, Dany S. et al. Carbon dots decorated magnetite nanocomposite obtained using yerba mate useful for remediation of textile wastewater through a photo-Fenton treatment: *Ilex paraguariensis* as a platform of environmental interest—part 2. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 30, n. 2, p. 3070-3087, 2023. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35941506/> . Acesso em: 02 mar. 2024.

MONJE, Dany Santiago et al. Iron oxide nanoparticles embedded in organic microparticles from Yerba Mate useful for remediation of textile wastewater through a photo-Fenton treatment: *Ilex paraguariensis* as a platform of environmental interest—Part 1. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 29, n. 38, p. 57127-57146, 2022. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35344143/>. Acesso em: 02 mar. 2024.

MOREIRA, Vinícius Azevedo. Síntese e caracterização de carbon dots funcionalizados com cuprizona e sua aplicação na determinação de Cu (II) em águas pela atenuação da intensidade fluorescente. 2017. 70 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2017.

MÜLLER, P.; SCHMID, M. Intelligent packaging in the food sector: A brief overview. *Foods*, v. 8, n. 1, 2019 c. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/foods8010016>

NASCIMENTO, Sendy Melissa Santos do. Síntese, caracterização e aplicações dos carbon dots autodopados com enxofre e nitrogênio. 2023. 116 f. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2022. Disponível em: <https://www.repositorio.ufal.br/bitstream/123456789/11126/1/S%C3%ADntese%2C%20caracteriza%C3%A7%C3%A3o%20e%20aplica%C3%A7%C3%B5es%20dos%20carbon%20dots%20autodopados%20com%20enxofre%20e%20nitrog%C3%AAnio.pdf>. Acesso em: 02 mar. 2024.

OLIVEIRA, Ana Carolina Salgado; BORGES, Soraia Vilela. Poli (ácido láctico) aplicado para embalagens de alimentos: uma revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 15, n. 1, 2020. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewArticle/713> . Acesso em: 02 mar. 2024.

OLIVERA, Daniele Fernandes; BORGES, Sônia Victória. Embalagens ativas e inteligentes para alimentos. *Higiene Alimentar*, v. 34, n. 288/289, p. 18-23, 2020.

ONGARATTO, Gabriela Cavalca; VITAL, Ana Carolina Pelaes; DO PRADO, Ivanor Nunes. Embalagens ativas e inteligentes para proteção da carne e seus derivados: Revisão. *Pubvet*, v. 16, p. 207, 2022. Disponível em: <https://scholar.archive.org/work/gwzdhskhdrdctkajisgeveicrq/access/wayback/http://www.pubvet.com.br/uploads/7c2773d4545271bbd12cbc0d9b8f309c.pdf> . Acesso em: 02 mar. 2024.

ORTEGA-LIEBANA, M. Carmen et al. Extraordinary sensitizing effect of co-doped carbon nanodots derived from mate herb: Application to enhanced photocatalytic degradation of chlorinated wastewater compounds under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 218, p. 68-79, 2017. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/10/3/333>. Acesso em: 02 mar. 2024.

PATIL, Akshay S. et al. Photophysical insights of highly transparent, flexible and re-emissive PVA@ WTR-CDs composite thin films: A next generation food packaging material for UV blocking applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 400, p. 112647, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603020304469>. Acesso em: 02 mar. 2024.

PERUMAL, Suguna et al. Sustainable synthesis of multifunctional carbon dots using biomass and their applications: A mini-review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 4, p. 105802, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221334372100779X>. Acesso em: 02 mar. 2024.

R. BRITO-PEREIRA, C. Ribeiro, S. Lanceros-Méndez, V. Fernandes Cardoso, Biodegradable polymer-based microfluidic membranes for sustainable point-of-care devices, *Chem. Eng. J.* 448 (2022) 137639, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137639>.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Natural food pigments and colorants. *Current Opinion in Food Science*, v. 7, p. 20–26, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2015.08.004>

RTIQ - Pescado e seus derivados. ([s.d.]). Ministério da Agricultura e Pecuária. Recuperado 28 de junho de 2024, de <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/defesa-agropecuaria/suasa/regulamentos-tecnicos-de-identidade-e-qualidade-de-produtos-de-origem-animal-1/rtiq-pescado-e-seus-derivados>

SCHIAVON, Marco Antonio; MACHADO, Wagner Souza; DE OLIVEIRA LIMA, Luana Caroline. Pontos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações—Uma Revisão: Carbon Dots: Chemical Synthesis, Properties and Applications—a review. *Revista Virtual de Química*, v. 15, n. 6, 2023. Disponível em: <https://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/download/4585/1100>. Acesso em: 02 mar. 2024.

SCHLINDWEINN, E.B., Chacon, W.D.C., Koop, B.L. et al. Starch-Based Materials Encapsulating Anthocyanins: A Review. *J Polym Environ* 30, 3547–3565 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02474-6>

SEVERINO, A. E. A. et al. REVISÃO SISTEMÁTICA: Uso do amido na produção de materiais biodegradáveis. Disponível em: <https://ric.cps.sp.gov.br/bitstream/123456789/5555/1/Artigo%20G1%203Q%201S.pdf> Acesso em: 27 jun. 2024.

SHAHRAKI, Hesam Salimi et al. Papaya peel waste carbon dots/reduced graphene oxide nanocomposite: from photocatalytic decomposition of methylene blue to antimicrobial activity. *JOURNAL OF BIORESOURCES AND BIOPRODUCTS*, v. 8, n. 2, p. 162-175, 2023. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S236996982300018X>. Acesso em: 02 mar. 2024.

SIGURDSON, G. T.; TANG, P.; GIUSTI, M. M. Natural Colorants: Food Colorants from Natural Sources. *Annual Review of Food Science and Technology*, v. 8, n. 1, p. 261–280, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1146/annurev-food-030216-025923>

SOUZA, Aniely Pereira de. Funcionalização de carbon dots com peptídeo antimicrobiano ecPis-4s. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, 2021. Disponível em: <http://acervo.ufvjm.edu.br/jspui/handle/1/2668> . Acesso em: 02 mar. 2024.

TEIXEIRA, S. C.; SOARES, N. DE F. F.; STRINGHETA, P. C. Desenvolvimento de embalagens inteligentes com alteração colorimétrica incorporadas com antocianinas: uma revisão crítica. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 24, p. e2021033, 2021. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/bjft/a/wfx6cTwKwNMHn9KW8YPhsVP/> .

TOIGO, Jéssica. Novos complexos luminescentes de Cu (I) com fosfinas modificadas para aplicação em OLEDs. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/216549>. Acesso em: 02 mar. 2024.

TRAVLOU, N. A., D. A. Giannakoudakis, M. Algarra, A. M. Labella, E. Rodriguez-Castellon, and T. J. Bandosz. 2018. S- and N-doped carbon quantum dots: Surface chemistry dependent antibacterial activity. *Carbon* 135:104–111. doi: 10.1016/j.carbon.2018.04.018.

UTHIRAKUMAR, Periyayya et al. A convenient method for isolating carbon quantum dots in high yield as an alternative to the dialysis process and the fabrication of a full-band UV blocking polymer film. *New Journal of Chemistry*, v. 42, n. 22, p. 18312–18317, 2018. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/nj/c8nj04615h>. Acesso em: 02 mar. 2024.

VELASCO, Valentina Arias. Towards Sustainable Obtention of Carbon Quantum Dots: Life Cycle Analysis and Synthesis. 2023. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2023.

WALTER, M.; Silva, L. P. Da; Emanuelli, T. Amido resistente: características físico-químicas, propriedades fisiológicas e metodologias de quantificação. *Ciencia rural*, v. 35, n. 4, p. 974–980, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0103-84782005000400041>

WANG, Q. et al. Cellulose-supported colorimetric sensor with hibiscus anthocyanins for bakery product freshness indication. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 29, 2024.

WANG, Y. et al. Toxicity assessment of graphene family nanomaterials: evidence from epidemiological and in vitro studies. *Biomaterials*, v. 155, p. 54-65, 2018.

WAGH, P., Desai, N., Singh, A., Banerjee, A., & Ghorpade, V. (2023). Development of carbon dots-embedded cellulose nanofiber films incorporated with natural dye for intelligent food packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 30, 100711. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2023.100711>

WAGH, R.V. et al. (2023) "Incorporation of carbon dots and Brassica oleracea extract in cellulose nanofiber films for intelligent packaging applications." *International Journal of Biological Macromolecules*, 123, 379–385. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123567>

WROLSTAD, R. E.; GIUSTI, M. M.; KALT, W. Anthocyanins. 1. ed. Basel: MDPI, 2016. E-book. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/books978-3-03842-229-7>

X. ZHANG, Y. Liu, H. Yong, Y. Qin, J. Liu, J. Liu, Development of multifunctional food packaging films based on chitosan, TiO₂ nanoparticles and anthocyanin-rich black plum peel extract, *Food Hydrocoll.* 94 (2019) 80–92, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.03.009>.

XIAOWEI, H., Liuzi, D., Zhihua, L., Jin, X., Jiyong, S., Xiaodong, Z., Junjun, Z., Ning, Z., Holmes, M., & Xiaobo, Z. (2023). Fabrication and characterization of colorimetric indicator for Salmon freshness monitoring using agar/polyvinyl alcohol gel and anthocyanin from different plant sources. *International Journal of Biological Macromolecules*, 239(124198), 124198. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124198>

YOSHIDA, C. M. P.; MACIEL, V. B. V.; MENDONÇA, M. E. D.; FRANCO, T. T. Chitosan biobased and intelligent films: Monitoring pH variations. *LWT - Food Science and Technology*, v. 55, n. 1, p. 83–89, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.09.015>

YUAN, G., Zhang, Y., Zhang, L., Fan, J., & Li, Y. (2021). Carrageenan-based functional films hybridized with carbon dots and anthocyanins from rose petals for smart food packaging applications. *Food Chemistry*, 356, 129684. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.132817>

ZAIB, Maria et al. One pot ultrasonic plant mediated green synthesis of carbon dots and their application invisible light induced dye photocatalytic studies: A kinetic approach. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 103, n. 17, p. 5063-5081, 2023. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/352308024_One_pot_ultrasonic_plant_mediated_green_synthesis_of_carbon_dots_and_their_application_invisible_light_induced_dye_photocatalytic_studies_a_kinetic_approach.

ZHANG, X. et al. In vivo biodistribution and toxicological evaluation of carbon dots in mice after intravenous injection. *Biomaterials*, v. 86, p. 23-32, 2016.

ZHANG, X., H. Wang, N. Niu, Z. Chen, S. Li, S.-X. Liu, and J. Li. 2020. Fluorescent poly(vinyl alcohol) films containing chlorogenic acid carbon nanodots for food monitoring. *ACS Applied Nano Materials* 3 (8):7611–7620. doi: 10.1021/acsanm.0c01229.

ZHANG, Y. et al. Alginate-based colorimetric packaging with blackberry anthocyanins for fresh produce quality assessment. *Food Chemistry*, v. 375, 2023.

ZHAO, J., Zhang, L., Mujumdar, A. S., & Wang, X. (2022). Application of carbon dots in food preservation: A review. *Food Control*, 134, 108739. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.108739>

ZHAO, Y. et al. Polylactic acid film embedded with acai anthocyanins for real-time freshness tracking of fresh fruits. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 33, 2024.