



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

REBECCA JEMIMA PEREIRA ARAUJO

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIOPOLIMÉRICOS REFORÇADOS COM
MATERIAL HÍBRIDO A BASE DE HALOYSITA E PONTOS POLIMÉRICOS DE
CARBONO**

SÃO LUIS – MA

2024

REBECCA JEMIMA PEREIRA ARAUJO

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIOPOLIMÉRICOS REFORÇADOS COM
MATERIAL HÍBRIDO A BASE DE HALOYSITA E PONTOS POLIMÉRICOS DE
CARBONO**

Dissertação apresentada como requisito para o
obtenção do grau de Mestre em Química pelo
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Maranhão.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ana Clécia Santos de
Alcântara

SÃO LUIS-MA

2024

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

ARAUJO, REBECCA JEMIMA PEREIRA.

DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIOPOLIMÉRICOS REFORÇADOS COM MATERIAL HÍBRIDO A BASE DE HALOYSITA E PONTOS POLIMÉRICOS DE CARBONO / REBECCA JEMIMA PEREIRA ARAUJO. - 2024.
73 f.

Orientador(a): ANA CLÉCIA SANTOS DE ALCÂNTARA.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, SÃO LUIS - MA, 2024.

1. Bionanocompósitos. 2. Filmes. 3. Halloysita. 4. Pontos poliméricos de carbono. I. ALCÂNTARA, ANA CLÉCIA SANTOS DE. II. Título.

REBECCA JEMIMA PEREIRA ARAUJO

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIOPOLIMÉRICOS REFORÇADOS COM
MATERIAL HÍBRIDO A BASE DE HALOYSITA E PONTOS POLIMÉRICOS DE
CARBONO”**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do grau de Mestre em Química pelo
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Maranhão.

São Luís, 28 de fevereiro de 2024

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª.Dr^ª.Ana Clécia Santos de Alcântara (Orientadora)

Universidade Federal do Maranhão – Departamento de Química

Prof.Dr.Roberto Batista de Lima

Universidade Federal do Maranhão – Departamento de Química

Prof^ª.Dr^ª. Sirlane Aparecida Abreu Santana

Universidade Federal do Maranhão – Departamento de Química

AGRADECIMENTOS

À Prof^a.Dr^a. Ana Clécia Alcântara pela orientação, apoio e confiança durante toda a realização deste trabalho. Obrigada por tudo, por ter acreditado no meu potencial.

À Dr^a Mayara Mondego Teixeira, à Msc. Elaine de Sá Cutrim, e a Msc. Vanessa Niely Campos, pelas contribuições intelectuais que me ajudaram a finalizar esse trabalho.

Ao Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da UFMA, pela infraestrutura concedida para a realização desta pesquisa.

À Central Analítica de Química e a Central Analítica de Materiais da Física pelas análises instrumentais dos materiais desenvolvidos nesse trabalho.

Ao Laboratório de Nanociência e Nanotecnologia da Amazônia (Labnano-Amazon) da UFPA pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Laboratório de Design coordenado pelo professor Denilson Moreira Santos, pelas análises de propriedades mecânicas.

À Msc. Elaine de Sá Cutrim pelas medidas de fluorescência.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (UFMA)

À FAPEMA pela bolsa concedida.

Ao grupo BIONANOS e seus integrantes, pela amizade, apoio e motivação.

À minha família que sempre me apoiou em minha jornada acadêmica.

RESUMO

Pontos Poliméricos de Carbono (CPDs) são um novo tipo de nanomaterial fluorescente à base de carbono (0D) com um tamanho menor que 20 nm. Devido às suas propriedades únicas, CPDs têm potenciais aplicações em diversos campos de interesse, como óptica, eletrônica, sensores e biomedicina. Por outro lado, sólidos inorgânicos, tais como argilominerais, podem ser combinados com várias espécies e formar compósitos com baixa toxicidade, maior biocompatibilidade e melhor estabilidade mecânica. Dentro dessa perspectiva, os argilominerais podem ser combinados com polímeros, sendo processados como filmes. Neste estudo, uma mistura dos polissacarídeos alginato e carboximetilcelulose foi incorporada com diferentes concentrações de um material híbrido desenvolvido a partir da união do argilomineral halloysita e CPD (HC) obtidos por via seca e via úmida (HC-VS e HC-VU), para formar filmes biodegradáveis reforçados (ACHC-VS e ACHC-VU). Os materiais foram caracterizados por diversas técnicas físico-químicas (FTIR, UV-Vis, DRX, DSC, BET, MEV, EDS, PL), e suas propriedades de barreira, ópticas, texturais e mecânicas foram investigadas. Através de análises de espectroscopia no UV Vis, DRX, FTIR e BET foi possível constatar que o material HC-VS apresentou maior teor de CPD em sua composição final em comparação ao material HC-VU. Dessa forma, as propriedades estruturais e morfológicas dos filmes ACHC-VS e ACHC-VU tinham diferenças significativas. Os espectros de FTIR dos filmes ACHC-VS indicaram fortes ligações de hidrogênio entre os componentes do material, ao mesmo tempo em que a introdução dos híbridos HC-VS na matriz biopolimérica bloqueou significativamente uma parte substancial da radiação ultravioleta devido à capacidade dos CPDs de absorver radiação ultravioleta e fótons azuis. Além das boas propriedades mecânicas, a taxa de transmissão de vapor de água dos filmes resultantes mostrou uma diminuição de quase 2 vezes nos filmes compostos em comparação com o filme de polímero puro, indicando que a adição do híbrido HC-VS melhorou as propriedades de barreira contra o vapor de água. Esses resultados foram corroborados quando o filme ACHC-VS 0,06 demonstrou excelentes resultados quando aplicado como bloqueador UV em bananas e como embalagem de morangos.

Palavras chave: **Filmes, bionanocompósitos, halloysita, pontos poliméricos de carbono.**

ABSTRACT

Carbon polymer dots (CPDs) are a novel type of carbon-based fluorescent (0D) nanomaterial with a size smaller than 20 nm. Due to their unique properties, CPDs hold potential applications in various fields of interest, such as optics, electronics, sensors and biomedicine. On the other hand, inorganic solids, such as clay minerals have the potential for integration with various species and form composites with low toxicity, increased biocompatibility and enhance mechanical stability. Within this perspective, clay minerals can be combined with polymers, being processed into films. In this study, a mixture of alginate and carboxymethylcellulose polysaccharides was incorporated with different concentrations of a hybrid material developed from the union of the clay mineral halloysite and CPD (HC) obtained by dry and wet processes (HC-VS and HC-VU), to form reinforced biodegradable films (ACHC-VS and ACHC-VU). The materials were characterized by various physicochemical techniques (FTIR, UV-Vis, XRD, DSC, BET, SEM, EDS, PL), and their barrier, optical, textural and mechanical properties were investigated. Through UV-Vis spectroscopy, XRD, FTIR, and BET analyses, it was observed that the HC-VS material exhibited a higher CPD content in its final composition compared to the HC-VU material. Thus, the structural and morphological properties of ACHC-VS and ACHC-VU films showed significant differences. The FTIR spectra of the ACHC-VS films indicated strong hydrogen bonds between the material components, while the introduction of the HC-VS hybrids into the biopolymeric matrix significantly blocked a substantial part of the ultraviolet radiation due to the ability of the CPDs to absorb ultraviolet radiation and blue photons. In addition to the good mechanical properties, the water vapor transmission rate of the resulting films showed an almost 2-fold decrease in the composite films compared to the pure polymer film, indicating that the addition of the HC-VS hybrid improved the barrier properties against water vapor. These results were corroborated when the 0.06 ACHC-VS film demonstrated excellent performance when applied as a UV blocker on bananas and as packaging for strawberries.

Keywords: Films, bionanocomposites, halloysite, carbon polymer dots.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração esquemática da morfologia e estrutura da halloysita (A,B,C), em solução (E) e micrografias (D, F)(Rafiee & Shahzadi, 2019).....	5
Figura 2. Classificação dos Pontos de Carbono (<i>Carbon dots</i>) (Xia et al, 2019).....	10
Figura 3. Estrutura das moléculas de alginato e carboximetilcelulose interagindo por ligações de hidrogênio. Fonte: Autor (2023).	15
Figura 4. Resumo gráfico do processo de síntese dos CPDs e da obtenção dos filmes bionanocompósitos. Fonte: Autor, 2023.	18
Figura 5. Espectro de emissão dos CPDs excitados em diferentes comprimentos de onda (a esquerda) e espectros máximos de absorbância, excitação e emissão dos CPDs em solução (a direita).....	22
Figura 6. Espectro de absorção molecular na região do UV-Vis do CPD diferentes concentrações. Fonte: Autor, 2023.	23
Figura 7. Espectros de emissão dos materiais HC-VS a) e HC-VU (b) excitados em diferentes comprimentos de onda.....	24
Figura 8. Espectros de FTIR (4000-450 cm^{-1}) das amostras de CPD, HAL, HC-VS e HC-VU. Fonte: Autor, 2023.	25
Figura 9. Padrões de difração de raios-X para os Pontos Poliméricos de Carbono (CPDs), Halloysita fibrosa (HAL) e os materiais híbridos contendo HAL e CPD em por via seca (HC- VS) e via úmida (HC-VU).....	27
Figura 10. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos materiais obtidas pelo método BET e BJH (interno).	28
Figura 11. Esquema da síntese dos bionanocompósitos (porção superior) e filmes obtidos (porção inferior). 30	
Figura 12. Filmes poliméricos AC, ACHC-VU 0,06, ACHC-VU 0,12, ACHC-VS 0,06 e ACHC-VS 0,12 sob radiação UV (325 nm) Fonte: Autor, 2023.	31
Figura 13. Transparência dos filmes em diferentes concentrações de halloysita-CPD (HC-VU e HC-VS); . Fonte: Autor, 2023.	32
Figura 14. Absorbância na região do UV-Vis dos filmes ACHC-VS 0,06 e ACHC-VS 0,12.	33
Figura 15. Espectros de FTIR para os filmes dos polímeros puros ALG e CMC e da mistura polimérica AC.	34
Figura 16. Espectros de FTIR dos filmes ACHC-VS 0,06 e 0,12 e ACVU- 0,06 e 0,12.....	35
Figura 17. Calorimetria diferencial exploratória dos materiais HAL, CPD, HC-VS e HC-VU.	35
Figura 18. Curvas de DSC da mistura polimérica (AC), e dos filmes ACHC-VU em diferentes concentrações (esquerda) e dos filmes ACHC-VS (a direita) em diferentes concentrações.....	36
Figura 19. Transmissão de vapores de água (TVA) dos diferentes filmes em função do tempo.....	38
Figura 20. Micrografias de MEV dos filmes AC (A), ACHC-VS 0,06 (B) e ACHC-VS 0,12 nas magnitudes de 100x, 2500x e 10000x, da esquerda para direita.	41
Figura 21. EDS dos materiais AC, ACHC-VS 0,06 e ACHC-VS 0,12 e seus respectivos mapas de elementos representados nas cores verde (carbono), vermelho (oxigênio), azul (sódio), amarelo (sílica) e roxo (alumínio).....	43
Figura 22. Fotografias digitais dos morangos armazenados sob os filmes AC e ACHC 0,06 e desprotegido (Controle positivo) durante 6 dias	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teor de massa seca e umidade dos filmes AC/HC-VS e VU em diferentes concentrações.	37
Tabela 2. Transmissão de vapores de água médio dos filmes e desvio padrão (PD).....	39
Tabela 3. Associações poliméricas e espessura dos filmes obtidos.....	39
Tabela 4. Propriedades mecânicas dos filmes.	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CPD	Pontos poliméricos de carbono
AC	Compósito alginato e carboximetilcelulose
HAL	Halloysita
HC	Híbrido halloysita e CPD
HC-VS	Híbrido halloysita e CPD por via seca
HC-VU	Híbrido halloysita e CPD por via úmida
ACHC-VS	Filme a base de AC e HC-VS
ACHC-VU	Filme a base de AC e HC-VU
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada em Fourier
DRX	Difração de raios-x
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
BET	Brunauer, Emmett e Teller
WVR	Transmissão de vapores de água
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Nanomateriais	3
2.2. Nanoargilas	4
2.3. Halloysita	5
2.4. Pontos de Carbono	9
2.5. Pontos Poliméricos de Carbono	10
2.6. Bionanocompósitos processados como filmes	12
2.7. Carboximetilcelulose	13
2.8. Alginato	14
3. OBJETIVOS	16
3.1. Objetivo geral	16
3.2. Objetivos específicos	16
4. METODOLOGIA	17
4.1. Reagentes	17
4.2. Síntese dos pontos poliméricos de carbono (CPDs)	17
4.3. Síntese do híbrido a base de halloysita e CPD (HC) pelo método de via úmida (VU) e via seca (VS). 17	
4.4. Obtenção dos filmes poliméricos que incorporam o híbrido HC	17
4.5. Caracterização dos materiais	18
4.5.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada em Fourier	18
4.5.2. Espectroscopia da região do UV-Visível	19
4.5.3. Difração de raios-X (DRX)	19
4.5.4. Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	19
4.6. Ensaio de umidade e transmissão de vapores de água	19
4.7. Propriedades mecânicas	20
4.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	20
4.9. Medidas de fotoluminescência (PL)	20
4.10. Adsorção e dessorção de N₂	20
5. Resultados e discussão	22
5.1. Obtenção do material híbrido (HC) e suas propriedades	22
5.2. Filmes poliméricos que incorporam HAL-CPD e suas propriedades	30
5.3. Aplicação dos filmes no setor alimentício	44

5.3.1. Aplicação dos filmes em bananas sob radiação ultravioleta e calor	44
5.3.2. Aplicação dos filmes na conservação de morangos frescos.....	45
6. CONCLUSÃO.....	48
Referências bibliograficas	49

1. INTRODUÇÃO

Nanomateriais fluorescentes têm sido intensamente explorados nos últimos anos devido suas promissoras aplicações em diversos campos da ciência dos materiais, podendo ser empregados em dispositivos fotoelétricos, biomedicina e remediação ambiental (Xia et al, 2019). Nanomateriais a base de carbono, como nanotubos de carbono, fulerenos, pontos quânticos de carbono têm chamado cada vez mais atenção dos pesquisadores devido suas propriedades singulares. Em especial, os pontos de carbono vêm ganhando espaço nas pesquisas devido suas pequenas dimensões, intensa emissão de fluorescência, estabilidade em altas temperaturas, biocompatibilidade, solubilidade em água, propriedades óticas e antimicrobianas (Saleh-Mohammadnia et al, 2022;Zhao et al, 2022).

Os Pontos Poliméricos de Carbono, também conhecidos como Carbonized polymer dots ou Carbon polymer dots (CPD), são nanomateriais 0D com tamanho inferior a 20 nm e que geralmente são formados por carbonos sp², sp³ e cadeias poliméricas abundantes com grupos superficiais (como aminas), sendo considerados uma estrutura híbrida de polímero/carbono, podendo apresentar diversas aplicações, como na detecção de metais pesados, catálise, dispositivos fotovoltaicos, e até no uso como tintas fluorescentes (Mukherjee et al, 2022).

Além disso, todas essas vantagens permitem a aplicação desses nanomateriais na tecnologia de membranas e embalagens, já que podem fortalecer a resistência mecânica, propriedades de barreira e proteção UV de materiais poliméricos. Ademais, os CPD podem ser utilizados na fabricação de embalagens ativas, multifuncionais e propriedades antioxidantes (Zhao et al, 2022).

Outros materiais promissores são os argilominerais, no qual apresentam possibilidade de intercalar precursores – principalmente de origem carbonácea – e formar compósitos com baixa toxicidade, biocompatibilidade aumentada e maior estabilidade mecânica, podendo apresentar funções em áreas de grande relevância, como catálise e sensores (Boruah & Chowdhury, 2022).

Os argilominerais também podem ser combinados com polímeros para o desenvolvimento de filmes/membranas sendo a incorporação desses materiais inorgânicos em matrizes poliméricas uma estratégia muito utilizada para otimizar as propriedades mecânicas e

dos materiais finais. Os silicatos mais utilizados são a montmorillonita e halloysita, que são materiais de baixo custo e grande disponibilidade.

Além disso, a grande área superficial desses materiais representa uma vantagem na utilização destes em matrizes biopolimérica como reforço. É sabido também que polissacarídeos interagem com minerais argilosos através de interação dos grupos OH presentes em sua estrutura polimérica com os grupos silanóis na superfície dos silicatos. A existência dessas fortes interações entre os componentes dos bionanocompósitos resultam em materiais com maior resistência a água quando comparados ao biopolímero puro (Alcântara et al, 2014).

Desde o processamento e fabricação dos alimentos, as embalagens são essenciais para manter a qualidade e segurança dos produtos. Para isto, devem garantir a preservação dos alimentos durante o transporte e o tempo em que ele fica exposto nas prateleiras, protegendo-os das intempéries externas. Embalagens de alimentos devem ter propriedades mecânicas aceitáveis, propriedades térmicas e óticas adequadas, apresentarem boas propriedades de barreira contra gases e vapores. Além disso, as qualidades dos alimentos também dependem da barreira contra microrganismos, e isso reflete a necessidade de embalagens ativas, com ação antimicrobiana (Hong et al, 2021).

No entanto, atualmente as embalagens de alimentos são majoritariamente oriundas de fontes não renováveis do petróleo, o que representa grande dano para o meio ambiente. Recentemente, fragmentos de microplástico tem se tornado uma problemática cada vez mais discutida, resultando numa ampla investigação para substitutos dos plásticos convencionais (Zhao et al, 2022). Os bioplásticos tem um potencial considerável para essa substituição. No entanto, quando se trata de filmes biopoliméricos estes materiais podem apresentar desvantagens em relação a barreira contra vapores de água devido aos grupos hidrofílicos presentes em sua estrutura. Entretanto, o comportamento hidrofílico desses materiais é responsável pela interessante barreira destes contra gases e vapores quando acondicionados em baixas umidades relativas (Hong et al, 2021). Neste contexto, os argilominerais podem ser incorporados em matrizes biopolimérica, atuando como agentes de reforço na otimização das propriedades mecânicas e de barreira de filmes biopoliméricos.

Como dito anteriormente, os pontos de carbono são uma classe de materiais emergentes que podem ser combinadas com matrizes poliméricas e com outros tipos de materiais para o desenvolvimento de membranas e filmes. A superfície desses materiais pode ser rica de grupos $-COOH$, $-NH_2$ e $-OH$, que podem interagir prontamente com os principais grupos de polímeros hidrofílicos, como é o caso do alginato e carboximetilcelulose (Zhao et al, 2022), o que possibilita a formação de soluções formadoras de filmes homogêneas. Tais materiais podem

apresentar melhor desempenho na barreira contra radiação ultravioleta devido à enorme capacidade dos pontos de carbono de absorver radiações em comprimentos de onda mais energético (Salimi et al, 2021), o que seria de interesse para a produção de uma embalagem para alimentos capaz de bloquear radiação UV. Alguns produtos lácteos ricos em riboflavina, por exemplo, podem ser fortemente afetados pela radiação UV, já que a luz ultravioleta pode ser transferida para radicais de oxigênio altamente reativos, fazendo com que esses alimentos percam nutrientes importantes (Hess et al, 2017). Dessa forma, o presente estudo tem como objetivo desenvolver filmes biodegradáveis a base dos biopolímeros alginato e carboximetilcelulose combinados a pontos poliméricos de carbono (CPDs) e o argilomineral halloysita (HAL) visando aplicação no setor alimentício, como embalagem de alimentos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Nanomateriais

Nanomateriais são materiais emergentes que possuem pelo menos uma dimensão em um espaço tridimensional e elementos com tamanho entre 1 a 100 nm, podendo ser classificados em elementos nanométricos (como nanofios, nanotubo ou nanopartículas) ou materiais nanoestruturados, que podem apresentar em sua composição elementos nanométricos (Wu et al, 2020). Os nanomateriais podem ser classificados de acordo com sua dimensão, podendo ser de dimensão zero (0D), unidimensional (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D), como os pontos de carbono (0D), nanotubos(1D), nanofolhas (2D) e nanocubos (3D) (Huo et al, 2019; Paramasivam et al, 2021)

Nanomateriais podem ser sintetizados através de abordagem *top-down* (“de cima para baixo”), onde as partículas são obtidas através da redução de tamanho de materiais macroscópicos (bulk) para menores tamanhos, utilizando diferentes métodos, como moagem, ablação térmica e *sputtering* (deposição de filmes finos através de bombardeio de íons). Outra forma de obter esses materiais é através de uma abordagem *bottom-up*, que se baseia na construção de estruturas a partir da montagem de componentes menores (“de baixo para cima”), como átomos e moléculas (Huston et al, 2021; Kokila et al, 2022).

As abordagens *bottom-up* apresentam melhores vantagens em relação ao *top-down*, pois permitem a construção de materiais com tamanho controlável, além de ser um método mais simples de ser aplicado e reproduzido. As principais técnicas de obtenção de nanomateriais utilizadas nessa abordagem são as sínteses hidrotérmicas, co-precipitação e sol-gel (Abid et al,

2022). Tais métodos de síntese permitem obter nanopartículas com morfologia e propriedades desejáveis, muitas vezes associados à sua superfície, volume e efeitos quânticos.

Quando adicionados ao material em escala macroscópica, as nanopartículas podem otimizar as propriedades mecânicas do sistema, como resistência à compressão, flexão e tração. Diversos fatores podem influenciar as propriedades mecânicas dos materiais, como a seleção de nanopartículas, síntese, tamanho e estrutura. O uso de diferentes materiais e tipos de processamento destes permite obter nanomateriais com diferentes microestruturas (Wu et al, 2020). Essas propriedades podem ser investigadas através das principais técnicas instrumentais quantitativa e qualitativas, como a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), que permite elucidar aspectos estruturais dos nanomateriais; A difração de raios-X (DRX), utilizado para determinar a estrutura cristalina do material e tamanho das nanopartículas cristalinas; A espectrofotometria UV-Vis, que indica a formação e estabilidade desses nanomateriais e as microscopias eletrônica, de transmissão e de força atômica que permite observar os aspectos morfológicos desses materiais, como tamanho, distribuição das nanopartículas e área de superfície (Ijaz et al, 2020).

Nos últimos anos, diversos tipos de nanomateriais foram desenvolvidos para as mais diversas aplicações. Nanopartículas metálicas a base de ouro, prata, dióxido de titânio, óxido de zinco, óxido de ferro, nanopartículas de sílica, óxidos metálicos e pontos quânticos são vastamente utilizadas na química forense, na detecção de impressões digitais (Prabakaran & Kriveshini, 2021), adsorção de metais pesados e poluentes (Chaudhary et al, 2019) e em aplicações biomédicas, como a entrega de drogas e outras substâncias. (Diez-Pascual & Rahdar, 2022)

2.2. Nanoargilas

As argilas são classificadas em diferentes grupos, como esmectita, clorita, caulinita, illita e halloysita, com base em sua composição química e na forma de suas partículas. No entanto, é a classe das nanoargilas que tem recebido grande atenção devido à sua ampla disponibilidade, baixo custo e impacto ambiental reduzido. Essas nanoargilas estão sendo extensivamente estudadas e desenvolvidas para diversas aplicações, à medida que a nanotecnologia continua a crescer.

Os minerais argilosos estão sendo cada vez mais explorados como nanomateriais naturais devido suas propriedades únicas (Guo et al, 2018). Tais materiais são formados por nanoestruturas cristalinas de aluminossilicatos em camadas, entre 10 a 100 nm, nos quais há

nanocamadas de SiO₄ tetraedros e octaedros de AlO₃(OH) (Kausar et al, 2022) . Devido seu tamanho nanométrico, estes materiais apresentam propriedades físicas, químicas e mecânicas únicas, que diferem das argilas convencionais resultado da relação entre a alta área de superfície e volume, conferindo-lhes uma maior área superficial.

Tais propriedades permitem uma gama de aplicações para esses nanomateriais, como a incorporação destes em matrizes poliméricas ou na combinação com outros nanomateriais a fim de formar nanocompósitos. Um exemplo clássico, citado por (Rafiee & Shahzadi, 2019) é o da Toyota, em que a incorporação de apenas 4,7% de nanoargila em fibras de nylon duplicou o modulo de tração e a resistência a polimerização, demonstrando de forma prática como estes nanomateriais podem otimizar as propriedades mecânicas de nanomateriais. No entanto, é importante ressaltar que a forma como estes nanomateriais interagem com as matrizes poliméricas interfere nas propriedades finais dos materiais resultantes.

2.3. Halloysita

A halloysita é aluminossilicato natural, abundante e não tóxico, de fórmula $(Al_2Si_2O_5(OH)_4).nH_2O$ que possui uma superfície interna preenchida por grupos Al-OH, carregada positivamente por Al⁺ e uma superfície externa preenchida por folhas de Si-O (Figura 1) carregada negativamente (Zare Pirhazi et al, 2020). Os nanotubos de halloysita (HAL) são nanomateriais naturais com uma estrutura tubular única, derivada do polimorfo hidratado de argila filossilicato 1:1.

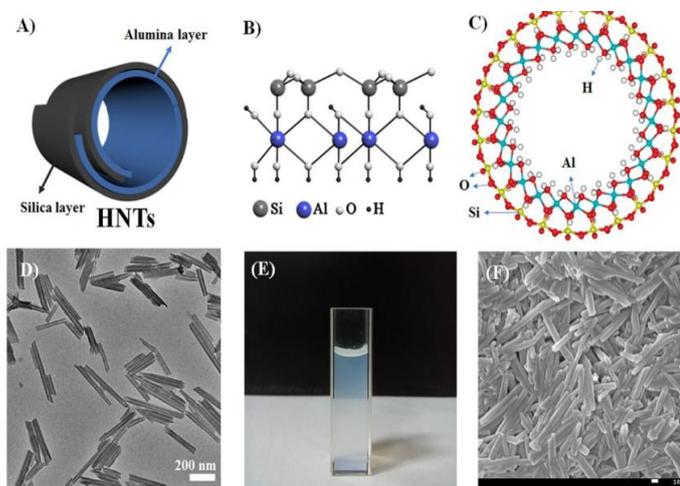


Figura 1. Ilustração esquemática da morfologia e estrutura da halloysita (A,B,C), em solução (E) e micrografias (D, F) (Rafiee & Shahzadi, 2019)

Esses nanotubos possuem várias características vantajosas, como alta proporção, disponibilidade natural, funcionalidade rica, boa biocompatibilidade e resistência mecânica elevada. Essas propriedades combinadas resultam em propriedades mecânicas, térmicas e biológicas únicas, que podem ser exploradas de forma acessível em nanocompósitos de polímeros baseados em nanotubos de halloysita (Kushwaha et al, 2021)

As propriedades físico-químicas de materiais contendo halloysita podem ser investigadas através de diversas técnicas de caracterização como espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (XRD), Análise térmica diferencial (TG), Calorimetria exploratória de varredura (DSC), Adsorção de N₂ por BET, Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e de transmissão (MET), especialmente para identificar alterações na estrutura e morfologia dos materiais baseados em HAL(Cheng et al, 2020).

A técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) pode ser empregada para estudar as propriedades térmicas de nanocompósitos de polímero/HAL, fornecendo informações sobre características como cristalinidade (χ_c), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m) (Mohamed Haneef et al, 2022). Outra técnica que avalia o comportamento térmico de nanocompósitos contendo halloysita é a Termogravimétrica (TGA), em que é analisada a decomposição térmica dos materiais permitindo avaliar a estabilidade térmica destes. O estudo da estabilidade térmica de nanocompósitos a base de argilominerais permite avaliar possíveis aplicações desses materiais, como no seu uso como retardantes de chama(Liu et al, 2022).

A presença de grupos OH na halloysita permite uma boa dispersão desse argilomineral em matrizes poliméricas hidrofílicas e a alta razão de aspecto das fibras de halloysita formam uma camada protetora continua no compósito, que atuam como um isolante térmico, irradiando a energia térmica (como durante uma queima) de volta para fora do compósito, em vez de transferir o calor para a superfície adjacente (Zhao et al, 2021; Hasan et al, 2022)

A análise termogravimétrica (TGA) pode fornecer importantes informações sobre a capacidade retardante de chama de um material através do estudo de decomposição térmica e perda de massa durante o aquecimento (Hasan et al, 2022) , já que durante essa análise, o material é aquecido a uma taxa controlada enquanto sua variação de massa é medida numa balança muito sensível. Um material que tem a capacidade de retardar chama de forma eficiente tem características específicas que podem ser observadas e estudadas na curva de perda de massa em relação à temperatura ou ao tempo (Pielichowska & Nowicka, 2019).

Bionanocompósitos a base de fibra de juta, poli 93-hidroxi-butirato-co-3-valerato) (PHBV) e reforçados com nanotubos de halloysita apresentaram maiores temperaturas iniciais de degradação e de pirólise com 10% de carga do argilomineral em comparação ao polímero puros indicando que a presença do sólido inorgânico gerou um efeito de proteção térmica, criando uma barreira que restringe a transferência de calor dentro da matriz polimérica, além de dificultar a difusão de componentes voláteis dentro do material (Hasan et al, 2022).

As propriedades retardantes de fogo desse material foram investigadas utilizando TGA (onde a porcentagem de perda de massa foi registrada em função do tempo utilizando uma atmosfera de oxigênio) onde foi constatado que o efeito de barreira promovido pela halloysita resulta na redução da inflamabilidade do material.

A estabilidade térmica de aerogéis também pode ser melhorada com a incorporação de HAL, onde a perda de massa de um aerogel à base de HAL/PVA ocorre principalmente a 200-300°C .Nessa mesma faixa de temperatura, as primeiras temperaturas de decomposição térmica de HALs/PVA aumentam de 245,87°C (na proporção de 3:1 de HAL/PVA) para 275,19°C (na proporção de 5:1 de HAL/PVA), indicando que com o aumento gradativo das concentrações de HAL na estrutura dos aerogéis, a estabilidade térmica também tende a melhorar(Lv et al, 2023).

Nesse estudo(Lv et al, 2023), a estabilidade térmica dos materiais resultantes da incorporação dos HALs evitou o colapso da estrutura de PVA, além de inibir a condutividade térmica, promovendo um efeito de isolamento térmico. Isso pode ser observado quando os aerogéis HAL/PVA 3:1 impediram a transferência de calor, e conseqüentemente, a queima de uma orquídea num teste de isolamento térmico.

Efeito semelhante foi observado em (Zhao et al, 2021), onde foi testado o isolamento térmico promovidos por aerogéis de poliimida com halloysita funcionalizada com APTES (FHal/PI) na proteção de algodão demonstrando que o aerogel desenvolvido teve um excelente efeito de proteção térmica devido à alta estabilidade térmica promovida pela adição de halloysita, que contribuiu para que os materiais apresentaram decomposição térmica acima de 520°C . Nesse estudo, as curvas de termogravimetria também indicaram que a massa residual de decomposição dos materiais apresentava maiores teores quando havia maiores quantidades de halloysita. Além de proporcionar isolamento térmico em aerogéis, a halloysita também pode ser combinada a outros materiais com propriedades semelhantes, como estabilidade térmica e retardamento de chama, de forma que melhore o desempenho térmico do material resultante.

De acordo com o estudo de (Paszkievicz et al, 2021), foi testado a influência de um sistema híbrido entre nanocargas combinadas de tri-hidrato de alumina tratada com silano (ATH-sil) e halloysita nas propriedades de retardamento de chama do acetato de etileno-vinila (EVA)/polietileno de baixa densidade (LDPE). Nesse estudo, a presença de 8% ATH-sil no compósito promoveu aumento significativo na temperatura de degradação de 297 para 318 °C.

No entanto, apesar da halloysita no mesmo teor melhorar ligeiramente a estabilidade térmica do material, a combinação dessas duas nanocargas deslocou degradação térmica do material para temperaturas maiores do que dos polímeros associados as nanocargas individualmente. Esse efeito relatado demonstra que a halloysita, apesar de ter apresentado um papel coadjuvante na estabilidade térmica do material final, promoveu a eficiência do retardamento de chama das matrizes poliméricas (Paszkievicz et al, 2021).

A área superficial da Halloysita é um ponto alto na sua utilização em nanocompósitos. A presença de grupos hidroxila em sua superfície e os espaços interlamelares da estrutura desse argilomineral revela uma tendência para adsorver de moléculas e íons, como cátions de metais poluentes. No entanto, apesar de ser considerado um adsorvente natural, estudos recentes demonstram que modificações na estrutura deste argilomineral podem melhorar ainda mais sua área superficial e conseqüentemente, a adsorção (Kanani-jazi et al, 2020). A área superficial está diretamente relacionada a quantidade de locais disponíveis na superfície de um material para adsorver moléculas. Tratamentos ácidos podem aumentar a área superficial da halloysita (Fard et al, 2016).

A corrosão da superfície desse argilomineral permite o aumento da carga das partículas com agentes ativos, podendo aumentar a área de superfície do material de 4 a 5 vezes em comparação ao material não modificado (Barfod et al, 2020). Outros tipos de modificações também beneficiam a capacidade adsorvivas desse argilomineral, nos quais podemos citar a funcionalização da superfície da halloysita através de precursores orgânicos, como grupos amina, ácidos carboxílicos, polímeros e o crescimento de estruturas dendríticas na halloysita (Lazarotou et al, 2020).

A halloysita também pode ser modificada por troca iônica com cátions como o cálcio, que pode ser facilmente trocável com outros cátions metálicos, como íons ferro, e removê-lo (Lazarotou et al, 2020). Outra forma de aumentar a área superficial da halloysita, é a combinação deste argilomineral com outros tipos de materiais porosos formando compósitos altamente adsorventes (Kushwaha et al, 2021).

2.4. Pontos de Carbono

Os Pontos de Carbono (CDs, do inglês *carbon dots*) são materiais a base de carbono, recentemente descobertos, que possuem dimensão zero, pertencentes a classe de nanomateriais de carbono, que apresentam uma morfologia geralmente esférica, com tamanho nanométrico < 10 nm, composto por átomos de carbonos com hibridização sp^2 e sp^3 ligados a oxigênio, nitrogênio e hidrogênio em sua superfície (Orlette et al, 2022) com grande quantidade de grupos funcionais superficiais como carboxilas, hidroxilas e aminas, que conferem a este material alta solubilidade, fácil funcionalização e modificação, enquanto que seu núcleo consiste em cadeias grafíticas (Xia et al, 2019).

Tais materiais podem ser sintetizados através de uma variedade de matérias-primas, por abordagens *bottom-up* onde se faz uso de moléculas contendo precursores que dão origem aos CDs através de métodos solvo térmicos, ultrassônicos, micro-ondas, pirólise, onde moléculas pequenas são convertidas em pontos de carbono por meio de processos de carbonização e passivação.

Outra abordagem para a síntese desses materiais é a *top down*, quando utiliza-se materiais a base de carbono em maiores tamanhos, como grafite e nanotubos, que são decompostos em CDs por métodos químicos, físicos ou eletroquímicos (Orlette et al, 2022), que envolvem processos de esfoliação desses materiais maiores até a obtenção dos pontos de carbono (em nanoescala). Por outro lado, as abordagens *bottom-up* apresentam vantagens como fácil operação e menor custo de processamento, os métodos *top-down*, exigem equipamentos mais caros, condições experimentais severas com o uso de ácidos fortes e descargas elétricas, além das etapas de operação serem mais demoradas (Kang et al,2020).

Devido a enorme variedade de precursores e métodos de síntese, esses nanomateriais foram classificados de acordo com a estrutura e características, podendo ser divididos em pontos quânticos de grafeno (GQDs, do inglês *graphene quantum dots*), nanopontos de carbono (CNDs, do inglês *carbon nanodots*), pontos quânticos de carbono (CQDs, do inglês *carbon quantum dots*) e pontos poliméricos de carbono (CPDs, do inglês *carbon polymer dots*), sendo este último, um novo tipo de pontos de carbono que apresentam uma estrutura híbrida polímero/carbono(Xia et al, 2019).

2.5. Pontos Poliméricos de Carbono

Em especial os CPDs, possuem uma estrutura híbrida polímero/carbono com abundantes grupos funcionais e cadeias poliméricas em sua superfície e um núcleo carbonáceo que pode ser totalmente carbonizado ou semicristalino, apresentando alto teor de oxigênio e nitrogênio, alta solubilidade em água e rendimento quântico elevado, podendo ser considerado um material que transita entre um Ponto de Carbono (CD, *carbon dot*) e Pontos de Polímeros (PD, *polymer dot*) totalmente carbonizados, sendo que o grau de carbonização afeta diretamente propriedades importantes desses materiais (Figura 2) Podem ser obtidos através da carbonização de aglomerados poliméricos ou pela funcionalização de Pontos de Carbono com moléculas poliméricas. Sua estrutura pode variar, podendo aparentar ser um material amorfo ou apresentar certa rede cristalina (Xia et al, 2019)

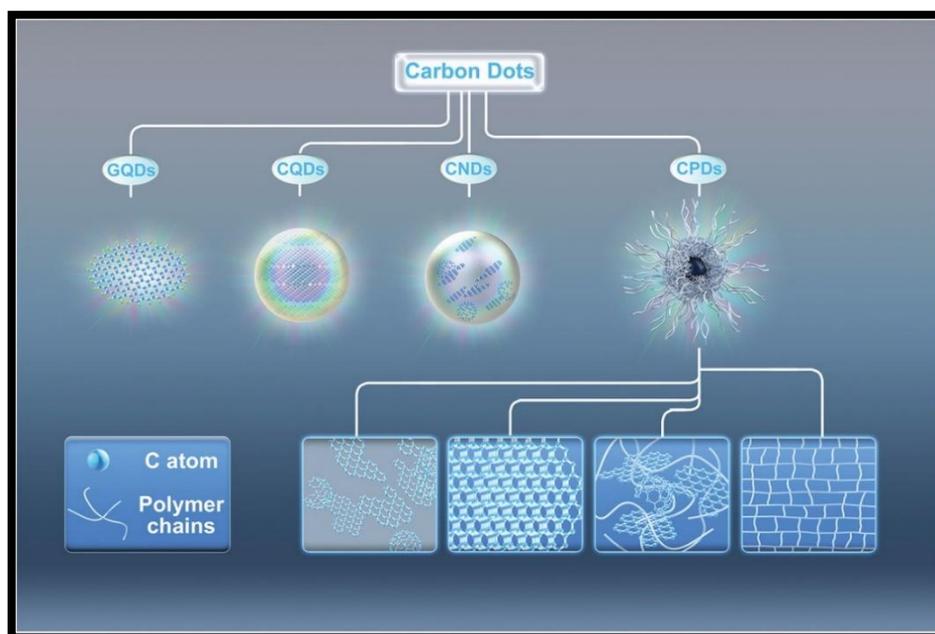


Figura 2. Classificação dos Pontos de Carbono (*Carbon dots*) (Xia et al, 2019).

Os CPDs, assim como as outras classes de pontos de carbono, apresentam em sua superfície grupos funcionais carbonilados que podem ser identificados através de FTIR, Raman, XPS, dentre outras técnicas instrumentais. Grupos funcionais como C=O, C=C, OH, CH e C-N, podem ser identificados através da espectroscopia na região do infravermelho (Wang et al, 2021; Saji et al, 2021), enquanto o RMN também pode indicar a presença dos carbonos sp^2 (C=C e C=O) presentes nos CPDs. Além disso, esses materiais possuem uma natureza semi cristalina ou amorfa, com cadeias de carbono altamente desorganizadas, que podem ser

estudada através de medidas de DRX (Baker & Baker, 2010), que permitem a análise de propriedades importantes como o tamanho de partícula, pureza de fase e estrutura cristalina deste material (Saji et al,2021; Singh et al,2018).

A morfologia dos CPDs pode ser avaliada através da Microscopia Eletrônica de Varredura e a Microscopia Eletrônica de Transmissão, onde geralmente é encontrado nanoestruturas quase esféricas com diâmetros aproximados de 3,58 nm (Zhang et al, 2023), podendo ser encontrada em uma forma monodispersa com tamanho de partícula de 3,96 nm (Huo et al, 2021) ou de até ou formando pequenos aglomerados, *nanoclusters* esféricos, devido a síntese hidrotérmica e a presença de grupos funcionais e cadeias poliméricas curtas em sua superfície que resultam numa auto-organização dos CPDs em aglomerados (Zhao et al, 2021).

Devido suas propriedades únicas, os CPDs podem ser incorporados em outros materiais, como polímeros, resultando em nanocompósitos com diversas aplicações. CPDs incorporados carboximetilcelulose a foram produzidos por (Riahi et al, 2022) e apresentaram fortes propriedades antioxidantes e excelente atividade microbiana, sendo aplicados como embalagens ativas na proteção de alimentos.

Outro exemplo da utilização desses nanomateriais em matrizes poliméricas foi relatado por (Riahi et al, 2022), onde os CPDs incorporados em uma matriz polimérica a base de amido termoplástico e carragenan, interagem entre si devido as ligações de hidrogênio entre os grupos funcionais do CPDs, formando filmes resistentes, homogêneos e que possuem propriedade de bloqueio UV, devido a propriedade destes materiais em absorver radiação ultravioleta.

Essa aplicação também foi investigada por (Ardini et al, 2023), onde pontos de carbono foram pulverizados em filmes de PLA/Celulose, bloquearam fortemente a radiação ultravioleta em torno de 350nm. Esses materiais com propriedades bloqueadoras de radiação ultravioleta tem sido explorados já que essas radiações podem causar danos significativos não somente aos alimentos, mas também para pele e aos olhos(Park et al, 2019), contribuindo para o envelhecimento precoce e o câncer de pele. A proteção contra a radiação UV é essencial para prolongar a vida útil de produtos como medicamentos e alimentos (Campalani et al, 2022) e os pontos de carbono tem sido amplamente aplicado para essa finalidade.

De acordo o estudo de (Yu et al, 2019), CPDs podem ser sintetizados a partir do precursor tris (2-aminoetil) amina (TAEA), que atua como agente passivador da superfície dos CPDs, contribuindo para a formação de uma abundante camada de grupos aminas primárias superficiais, gerando assim, pontos de carbono com forte fluorescência, não somente em soluções aquosas, mas também no estado sólido, desde que estes não apresentam o fenômeno

de auto extinção, como os pontos de carbono produzidos com amônia e ureia. Além disso, o material apresenta estabilidade em uma ampla faixa de pH.

De acordo com (Xia et al, 2019), os CPDs são obtidos através da carbonização de aglomerados poliméricos, sendo que seu núcleo (*core*) é considerado um núcleo de carbonização completa e possuem as seguintes propriedades: grupos funcionais abundantes, cadeias poliméricas curtas, propriedades influenciadas por processos de polimerização e estrutura de rede altamente reticulada gerado pelo processo de desidratação e carbonização. Nos CPD sintetizados, o núcleo serve como um centro de fotoluminescência e a casca (*shell*) atua como uma camada protetora, impedindo a formação de agregados capazes de formar interações π - π com os fluoróforos e extinguir a fluorescência.

2.6. Bionanocompósitos processados como filmes

A maioria dos plásticos empregados atualmente deriva de fontes não-renováveis do petróleo e exibe um ciclo de vida relativamente breve, sendo prontamente descartados após usos como embalagens, sacolas plásticas, fraldas e revestimentos. Em resposta a tal contexto, tem aumentado substancialmente o interesse por materiais de baixo custo e com propensão à biodegradação, visando mitigar as repercussões ambientais adversas. Consequentemente, a exploração de polímeros de base vegetal vem como alternativa para substituir derivados do petróleo tem catalisado o desenvolvimento dos bionanocompósitos (Rhim & Ng, 2007).

O conceito de bionanocompósito, recentemente introduzido à comunidade científica, descreve um material híbrido constituído de dois ou mais materiais, em que pelo menos um deles apresentem propriedades morfológicas e estruturais em escala nanométrica (Perera et al, 2022). A formulação de híbridos nanoestruturados constitui uma categoria emergente de recursos funcionais avançados, atendendo à demanda por materiais biodegradáveis de origem renovável, com custos controlados e alinhados a preceitos ecológicos (Palechor-Trochez et al, 2021) Aplicações em setores como plásticos sustentáveis, tecidos, sistemas de liberação controlada de fármacos e remediação ambiental têm encontrado proveito nesse segmento de materiais, obtidos de forma conveniente por meio da combinação de uma matriz biopolimérica de natureza orgânica e uma carga de natureza nanométrica de natureza orgânica (como os pontos de carbono) ou inorgânica (como os argilominerais) (Anwer et al, 2023).

Bionanocompósitos a base de polímeros e nanomateriais podem ser processados em filmes ou membranas poliméricas. A forma mais simples de produzir essas membranas se dá

por meio da incorporação do nanomaterial em uma solução contendo o polímero. Após a homogeneização dessas duas fases, a mistura é aplicada sobre uma superfície plana e então submetida à secagem. A evaporação do solvente resulta na formação de um filme obtido por *casting*.

Apesar das vantagens de se produzir uma membrana a partir de um polímero biodegradável, uma grande desvantagem desses materiais são suas propriedades mecânicas inferiores aos polímeros oriundos de fontes não renováveis do petróleo, sendo necessário aprimoramentos na estrutura desses materiais. Nesse sentido, a incorporação de nanomateriais de reforço apresenta grande importância na ciência desses materiais, já que é a sinergia entre eles e a matriz polimérica que promove propriedades térmicas, de barreira e mecânicas capazes de tornar essas membranas um produto viável e aplicável (Perera et al, 2022; Palechor-Trochez et al, 2021)].

2.7. Carboximetilcelulose

Um polímero muito utilizado para a produção de filmes bionanocompósitos são os derivados da celulose. Esses derivados de celulose podem ser divididos em dois tipos: éteres de celulose e ésteres de celulose, dependendo dos ingredientes usados. Um desses derivados é a carboximetilcelulose (CMC), que é classificada como um éter de celulose. Em termos simples, a CMC é uma forma modificada da celulose, onde partes chamadas grupos carboximetil são ligadas à celulose original, que é feita de unidades de glucopiranosose. Isso é feito ligando esses grupos a algumas partes da celulose que têm hidroxilas.

Normalmente, a CMC é preparada como um composto carregado eletricamente, muitas vezes na forma de sal de sódio. Diferente da celulose comum, a CMC dissolve na água, graças a esses grupos carboximetil que foram adicionados à sua estrutura. Isso permite que a molécula absorva água proporcionando assim a formação de uma solução filmogênica (Pinto et al, 2022) que pode ser convertida em uma membrana com baixa opacidade e boa flexibilidade. No entanto, a modificação da celulose que resulta na CMC, alterando suas propriedades mecânicas, que resultam em filmes com menor resistência. Além disso, a alta hidrofiliabilidade desse material o limita para aplicações que necessitem de um material resistente à água (Pan et al, 2023). Esse problema pode ser contornado com a incorporação de outras substâncias na matriz da CMC, de forma que modifiquem a morfologia desse material e resultem em melhores propriedades. Na literatura há uma gama de possíveis combinações desse polímero com outros materiais, como outros polímeros, argilominerais, nanomateriais, dentre outros. Por ser um material de baixa

toxicidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade e alta estabilidade, é amplamente utilizada no desenvolvimento de filmes comestíveis ou como embalagens ecológicas.

Em virtude da possibilidade de incorporar agentes antioxidantes e antimicrobianos à CMC, esses materiais têm se tornado promissoras para aplicações na tecnologia de alimentos. Filmes compósitos a base de CMC, Montmorilonita contendo óleo essencial de *Mentha spicata* e extrato de uva foram desenvolvidos para aumentar a vida útil de filés de peixe, demonstrando uma boa capacidade de melhorar a preservação desses alimentos (Shahbazi & Shavisi, 2019). A CMC também pode ser combinada com outros derivados de celulose, como os nanocristas de celulose, com o objetivo de promover um aprimoramento de suas propriedades de barreira e mecânicas de forma que resultem num material com propriedades semelhantes aos plásticos convencionais (Fernandez-Santos et al, 2022).

2.8. Alginato

Assim como a carboximetilcelulose, o alginato é um polímero biodegradável derivado de biomassa vegetal, atóxico e de baixo custo, que pode ser utilizado na produção de filmes/membranas. Encontrados como sais de sódio, cálcio ou magnésio do ácido algínico presente em algas marinhas, esse polissacarídeo apresenta natureza aniônica e bastante solúvel em água, o que lhe confere a propriedade de formar géis menos solúveis, podendo ser reticulados quando em contato com sais de cálcio e magnésio.

Do ponto de vista estrutural, apresenta unidades monoméricas de β -D-manuronato (M) e α -L-guluronato (G), apresentando muitos grupos hidroxila, o que proporciona a capacidade deste em formar ligações de hidrogênio intermoleculares (Gheorghita et al, 2020). Assim como outros biopolímeros, o alginato de sódio, quando processados em filmes ou esferas reticuladas, podem apresentar propriedades mecânicas inferiores em comparação com outros polímeros de natureza sintética não degradável, sendo necessária, assim como a carboximetilcelulose, a incorporação de outros componentes em sua matriz, para melhoria dessas propriedades. Nesse aspecto, alguns estudos apontam que a mistura desse biopolímero com outro polímero pode melhorar as propriedades do material final num aspecto geral.

A possibilidade de misturar polímeros foi explorada por (Ji et al, 2019) na formação de filmes a base de alginato e carboximetilcelulose incorporados a pontos quânticos de silício fluorescentes e na formação de filmes comestíveis contendo óleo essencial incorporados numa matriz alginato/carboximetilcelulose numa proporção de 1:1 (Sabphon et al, 2020).

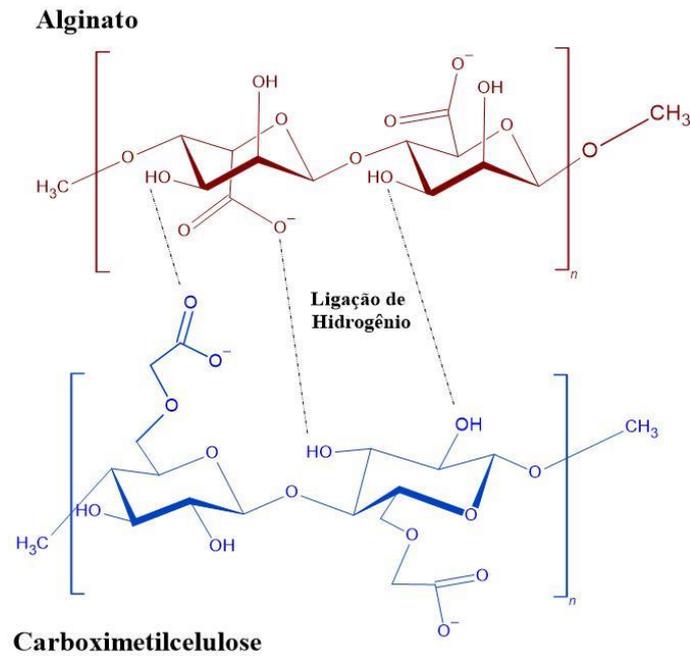


Figura 3. Estrutura das moléculas de alginato e carboximetilcelulose interagindo por ligações de hidrogênio. Fonte: Autor (2023).

Devido à forte interação de hidrogênio entre o alginato e a carboximetilcelulose (Figura 3) a mistura desses materiais pode resultar em interessantes blends para as mais diversas aplicações, como aplicações biomédicas (Silva et al, 2021) como na liberação controlada de fármacos (Akalin, 2023) e também para outros fins, como a remediação ambiental, bem explorada no estudo de (Allouss et al, 2020), em que microesferas a base de alginato e carboximetilcelulose contendo hidrogéis de óxido de grafeno, foram preparadas para adsorção e remoção de íons Cobre (II).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Desenvolvimento de um material bionanocompósito a base dos biopolímeros alginato e carboximetilcelulose contendo o material híbrido preparado a partir da combinação de halloysita e Pontos Poliméricos de Carbono com vistas à aplicações no setor de alimentos.

3.2. Objetivos específicos

- Desenvolvimento de material nanohíbrido a base de HAL e CPD pelo método de via seca (VS) e de uma via úmida (VU);
- Incorporar os materiais nanohíbridos em diferentes proporções na matriz biopolimérica de alginato e carboximetilcelulose (AC).
- Caracterizar as diversas etapas do processo utilizando diversas técnicas físico-químicas tais como FTIR, DRX, DSC, EDS, PL e MEV.
- Investigar as propriedades físicas, mecânicas, óticas e de barreiras dos filmes produzidos;
- Avaliar os materiais com melhores propriedades como filmes de conservação de alimentos e contra a ação da radiação UV em matrizes orgânicas.

4. METODOLOGIA

4.1. Reagentes

Para a síntese dos materiais foram utilizados tris(2-aminoetil)amina (Sigma-Aldrich); Ácido cítrico P.A. (Dinâmica) Halloysite nanotubes (Sigma-Aldrich); Alginato de sódio P.A (Sigma-Aldrich); Carboximetilcelulose sódica (Sigma-Aldrich); Água deionizada com resistividade de $18,2\text{M}\Omega\text{ cm}^{-1}$; Membrana de dialise (MWCO=2000Da) da Sigma-Aldrich), NaCl (>99%, Isofar)

4.2. Síntese dos pontos poliméricos de carbono (CPDs)

Os Pontos Poliméricos de Carbono (CPD) foram sintetizados através de um método hidrotérmico, onde 406 μL de tris(2-aminoetil)amina e 1g de Ácido cítrico foram solubilizados em 10 mL de água deionizada e posteriormente acondicionados num autoclave de teflon a 160°C por 4 horas, seguindo uma metodologia modificada de Yu et al (2019). Em seguida, o material sintetizado foi dialisado por 48h e liofilizado.

4.3. Síntese do híbrido a base de halloysita e CPD (HC) pelo método de via úmida (VU) e via seca (VS).

Dois métodos distintos (via úmida e via seca) de obtenção do material híbrido foram realizadas. O material híbrido HC-VU foi obtido solubilizando quantidades proporcionais (1:1) de Halloysita e CPD em 50 mL de água. A solução de CPD foi então gotejada lentamente sob a solução de halloysita e deixados em agitação por 24h. Em seguida, o material foi centrifugado e lavado a 4000 rpm. O material híbrido HC-VS foi obtido misturando mecanicamente com ajuda de almofariz e pistilo quantidades proporcionais (1:1) de Halloysita e CPD. Os materiais foram misturados e macerados por 10 min até que estivessem totalmente homogêneos.

4.4. Obtenção dos filmes poliméricos que incorporam o híbrido HC

Soluções de 2% de alginato e carboximetilcelulose foram preparadas a 60°C separadas. Em seguida, quantidades proporcionais (1:1) das soluções biopoliméricas foram misturadas e

deixadas sob agitação por 24h até total homogeneização. Em seguida, os materiais híbridos obtidos na seção anterior foram adicionados na matriz polimérica AC (Alginato e Carboximetilcelulose) nos teores de 0,06 e 0,12% (m/m), sob agitação constante, por 24h. Decorrido o tempo, as soluções filmogênicas foram dispostas em placas de Petri e deixadas para secar em temperatura ambiente (Figura 4). Os filmes preparados com 0, 0,06 e 0,12% de material híbrido HC-VU foram codificados como AC, ACHC-VU 0,06 e ACHC-VU 0,12 respectivamente, enquanto que os filmes preparados com 0,06 e 0,12% do material híbrido HC-VS foram codificados como ACHC-VS 0,06 e ACHC-VS 0,12.

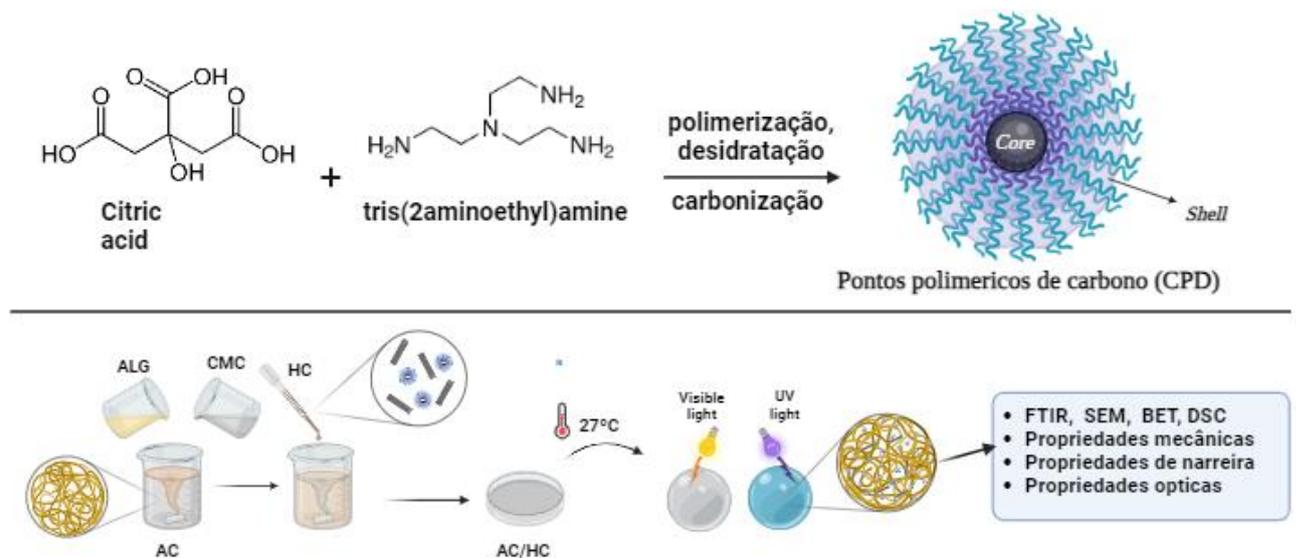


Figura 4. Resumo gráfico do processo de síntese dos CPDs e da obtenção dos filmes bionanocompósitos. Fonte: Autor, 2023.

4.5. Caracterização dos materiais

4.5.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada em Fourier

Para elucidação dos principais grupos funcionais que compõe a estrutura dos materiais sintetizados, foi utilizado a Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada em Fourier. As análises de FTIR foram realizadas através de um equipamento de marca Shimadzu

e modelo IR-Prestige-21, onde as amostras dos materiais em pó foram diluídas em KBr para confecção de pastilha e os parâmetros utilizados foram: resolução equivalente a 2 cm^{-1} , número de scans igual a 40, faixa de varredura de 400 a 4000 cm^{-1} .

4.5.2. Espectroscopia da região do UV-Visível

Os espectros de absorção na região UV-Vis dos CPDs e do material híbrido contendo Halloysita e CPD (HC) foram obtidas utilizando um espectrômetro KASUAKI de feixe único, com resolução de 1nm. Para o registro dos espectros foi utilizada uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1cm, onde a varredura para os CPDs e HC foi entre 200-700nm. As propriedades óticas dos filmes foram avaliadas através do mesmo aparelho, onde os filmes foram cortados de modo que se encaixassem no compartimento das cubetas no aparelho e o branco da análise foi o próprio ar, desse modo, a análise foi feita numa faixa de varredura de 200 a 800 nm.

4.5.3. Difração de raios-X (DRX)

Os padrões de DRX da Halloysita (HAL) e dos materiais híbridos HC foram obtidos através de um difratômetro BRUKER modelo D8-ADVANCE, contendo uma fonte de cobre (radiação CuK, sendo = 0.15418 nm), sob os seguintes parâmetros: voltagem 40 kV e corrente 35 mA, com ângulos 2θ variando de 2 a 70°. As análises foram efetuadas por passos de 0,02° com um tempo de aquisição de 1,5s por passo.

4.5.4. Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) de todas as amostras foram realizadas num equipamento Shimadzu, modelo DSC – 60H, onde as amostras foram depositadas em cadinho de alumínio, sob as seguintes condições de análise: razão de aquecimento igual a 10°C.min⁻¹, intervalo de temperatura de 30 °C a 500 °C, atmosfera de nitrogênio com o fluxo de 100 mL/min.

4.6. Ensaio de umidade e transmissão de vapores de água

Filmes de 0,1g foram pesados em balança analítica (Shimadzu, ATY224), levados para dessecador contendo sílica gel por 72 h. Após o decorrido tempo, as amostras foram novamente pesadas e a diferença de massa indicava a umidade perdida e o teor de massa seca do material. Filmes circulares de 7cm² foram alocados em um aparato cúbico contendo um suporte vazado, onde os materiais foram posicionados. Dentro do aparato foram adicionados 10g de sílica gel de forma que o suporte contendo o filme funcionou como uma tampa. O aparato tampado foi então levado para uma câmara contendo umidade relativa 70%, onde a massa do filme foi quantificada gravimetricamente a cada 30 min por 6 horas, empregando uma balança analítica Shimadzu, modelo ATY224.

4.7. Propriedades mecânicas

As análises das propriedades mecânicas do material foram analisadas em uma máquina universal de ensaios de tração (BioPDI) 100 kN, aplicando o método de tração com velocidade de ensaio de 10 mm/min, parada de força máxima de 2000 N, onde foram obtidos resultados de Força (N) e Posição (mm).

4.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias de MEV foram realizadas no Laboratório de Nanociência e Nanotecnologia da Amazônia (LABNANO-AMAZON) utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura de Alta Resolução (até 3.5 nm): Sistemas VEGA3 da Shimadzu em ampliações de 100x, 25kx, 5kx e 10kx.

4.9. Medidas de fotoluminescência (PL)

As medidas de fotoluminescência dos materiais foram feitas num aparelho JOBIN-YVON-HORIBA FLUOROLOG FL3-11.

4.10. Adsorção e dessorção de N₂

A análise das propriedades texturais foi conduzida por meio da adsorção/dessorção de nitrogênio no Laboratório de Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Maranhão

(IFMA), utilizando um equipamento Quantachrome NovaWin a 196°C. Este procedimento foi empregado para determinar a área superficial específica (utilizando o método Brunauer, Emmett e Teller-BET), a distribuição do tamanho dos poros (através do método Barret, Joyner e Halenda-BJH) e o volume total dos poros dos materiais sintetizados. As condições da análise foram: Massa da amostra: 0,05g das amostras foram desgaseificadas sob vácuo por 4 horas a 100°C.

4.11. Aplicação dos filmes bionanocompósitos no setor alimentício

4.11.1. Aplicação dos filmes como embalagens para a preservação de morangos frescos

Para avaliar a capacidade de conservação de alimentos frescos utilizando o material desenvolvido, os filmes foram alocados num recipiente de plástico contendo morangos frescos como se fosse uma tampa. Os morangos foram anteriormente higienizados utilizando uma solução de 10% de hipoclorito de sódio por 5 minutos até a remoção de impurezas e desinfecção de sua superfície. Em seguida, os morangos foram secos e alocados dentro dos recipientes de plásticos, cobertos com os filmes bionanocompósitos em temperatura ambiente (25°C). Durante 6 dias, os morangos foram observados e fotografados para avaliar a sua deterioração.

4.11.2. Aplicação do material em alimento sob radiação ultravioleta e calor

Para avaliar o bloqueio da luz UV pelos filmes biopoliméricos, utilizou-se amostras dos filmes de 4cm² aderidos em amostras de bananas prata obtidas em um mercado de São Luís – MA. Para avaliação da proteção UV proveniente dos filmes obtidos, as amostras de bananas foram alocadas em uma caixa escura de madeira dotada com uma luz de vapor de mercúrio de 125 W (10,00 ± 0,2 μW cm²) sem bulbo, emitindo $\lambda_{max} = 354$ nm, com distância de 40 cm das amostras de bananas. A irradiação da luz UV nas frutas foram realizadas durante 60 min, sendo este registrado a cada 15 min através de imagens digitais.

5. Resultados e discussão

5.1. Obtenção do material híbrido (HC) e suas propriedades

O primeiro passo para a preparação do material híbrido de halloysita-CPD é a síntese da contraparte carbonácea, representada neste estudo pelo CPD. Como relatado na metodologia, os CPDs foram sintetizados através da utilização do Tris(2-aminoetil)amina (TAEA) como fonte de nitrogênio, no qual atuou como agente passivador das superfícies dos pontos de carbono.

Através de análise espectrofotométrica na região do UV-Vis (Figura 5, direita), é possível observar que os CPDs sintetizados apresentam duas bandas características em 196 e 325 nm, no qual esta última, está relacionada as transições $n-\pi^*$ da ligação C=O/C=N (Yu et al, 2019) e de elétrons solitários deslocalizados, incluindo cromóforos a base de grupos amino. Outras bandas de absorção próximas a 230 nm, referentes a transição $\pi-\pi^*$ da estrutura do carbono aromático (C=C) não foram identificadas. A banda em 196 nm pode ser um indicativo de transições eletrônicas de elétrons não ligantes ($n-\sigma^*$) dos grupos $-\text{NH}_3$ presente na superfície dos pontos de carbono.

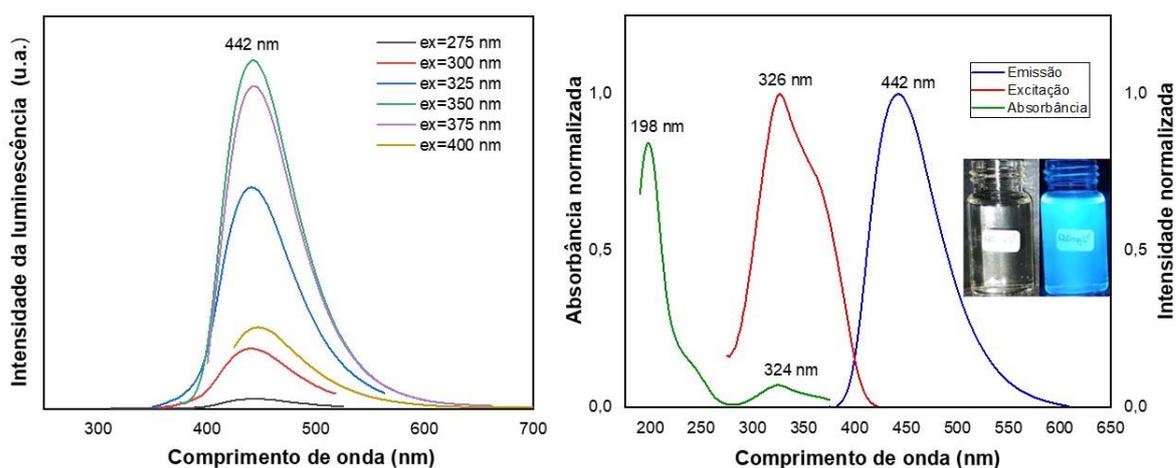


Figura 5. Espectro de emissão dos CPDs excitados em diferentes comprimentos de onda (a esquerda) e espectros máximos de absorbância, excitação e emissão dos CPDs em solução (a direita).

Para investigar as propriedades ópticas dos Pontos Poliméricos de Carbono (CPDs) em solução aquosa, realizamos uma análise da fotoluminescência (PL) desses materiais (Figura 5). Observamos que o CPD exibiu um espectro de PL com uma banda de emissão máxima em 442

nm (referente a faixa do azul do espectro eletromagnético) ao ser excitado por uma radiação de 350 nm, resultado consistente com os estudos conduzidos por Yamina et al (2018) e Siddique et al (2018). Apesar das divergências acerca do mecanismo de emissão de PL em pontos de carbono e seus derivados, como o CPD, acredita-se que esse fenômeno ocorra principalmente devido aos efeitos de confinamento quântico e defeitos superficiais, os quais estão relacionados ao tamanho desses materiais, sendo que comumente os pontos de carbono com menores tamanhos possuem emissão na faixa do azul do espectro eletromagnético (Saheeda et al., 2018).

Conforme destacado por Kumekov et al (2020), a largura das bandas de PL está associada ao tamanho nanométrico dos pontos de carbono, sendo que materiais menores tendem a apresentar maiores intensidades de emissão. Notavelmente, a intensidade das bandas de emissão diminui drasticamente quando o material é excitado por uma radiação de 275 nm. Esse efeito pode ser atribuído à absorção de comprimentos de onda nessa região, conforme constatado por meio de espectroscopia na faixa do UV-Vis.

Tomando como referência a banda em 325 nm foi possível criar uma curva analítica a partir de diferentes concentrações de CPD, o qual pode ser observado na Figura A1. Na Figura 6 é evidenciado o claro aumento da intensidade de absorbância da referida banda com o aumento da concentração do CPD.

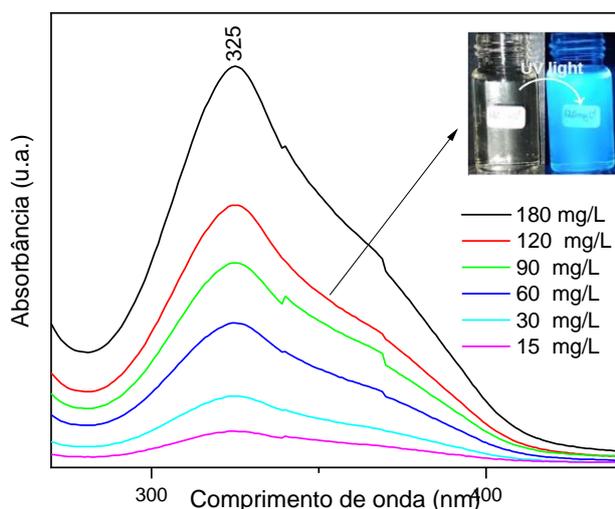


Figura 6. Espectro de absorção molecular na região do UV-Vis do CPD diferentes concentrações. Fonte: Autor, 2023.

Observou-se que quando em solução, os CPDs apresentaram intensa fluorescência azul na luz UV, como pode ser constatado pelo PL (Figura 7). Embora a massiva quantidade de

trabalhos utilizando pontos de carbono e seus derivados, o mecanismo de fluorescência desse nanomaterial ainda permanece controverso. Além das hipóteses de confinamento quântico, uma das explicações mais aceitas é a presença de fluoróforos moleculares formados durante a síntese desses materiais (Siddique et al, 2020)

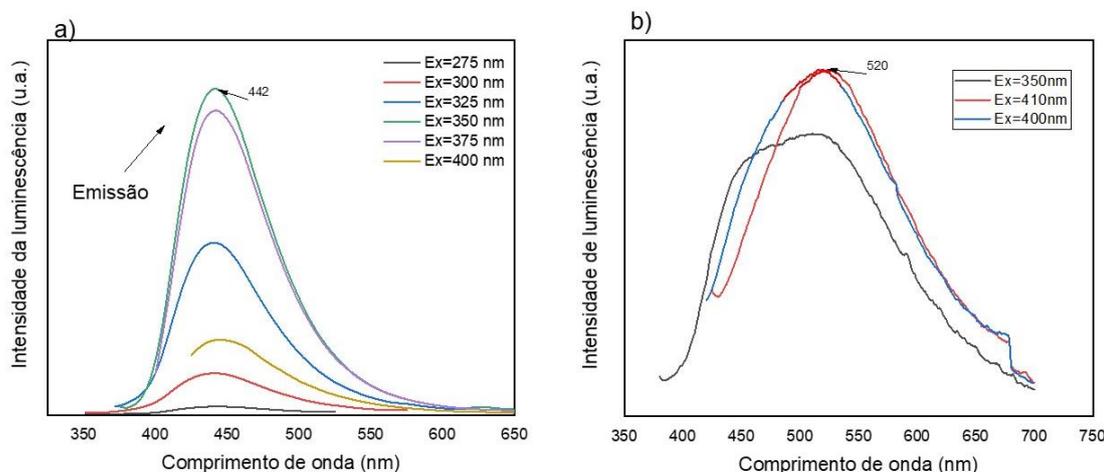


Figura 7. Espectros de emissão dos materiais HC-VS a) e HC-VU (b) excitados em diferentes comprimentos de onda.

Uma vez preparado e caracterizado o CPD, procedeu-se a síntese do material híbrido halloysita-CPD (HC), através de duas rotas distintas: via úmida (VU) e via seca (VS). A partir da curva analítica obtida para os CPDs (Figura A1), foi possível quantificar a contraparte carbonácea presente no material híbrido sintetizado pelas diferentes vias. A partir dos dados coletados foi determinado que o híbrido obtido através da via seca (HC-VS), apresentou aproximadamente 50% de CPD em sua composição, enquanto o material híbrido análogo preparado por via úmida (HC-VU) apresentou apenas 16% de CPD no material, o que poderia estar relacionado a possível lixiviação do CPD durante a lavagem e centrifugação do híbrido obtido por via úmida (HC-VU).

Quanto a propriedade ótica do material HC-VS em solução, este apresentou comportamento similar ao do CPD puro (Figura 7), apresentando emissão máxima em 442 nm com ligeiras variações para comprimentos de onda maiores quando excitados sob radiação de 300 e 400 nm. Em contrapartida, o material HC-VU apresentou maior intensidade de emissão de 520 nm quando excitado sob uma radiação de 410 nm, além de apresentar um espectro mais amplo, o que pode sugerir uma distribuição menos uniforme nos tamanhos das partículas. Além disso, quando excitados por 350 nm, a intensidade de fotoluminescência é menor e a emissão se encontra na faixa do verde do espectro eletromagnético.

Portanto, tudo indica que a composição final do material HC-VS apresenta maior teor de CPD em sua composição quando comparados ao material HC-VU, mesmo que estes tenham sido produzidos inicialmente na mesma proporção (1:1). Por outro lado, ainda que o material HC-VS apresente maior teor de material carbonáceo, deve ser destacado que a possibilidade da presença de aglomerados CPDs na superfície do mineral não deve ser descartada.

Com o objetivo de identificar os principais grupos funcionais dos materiais sintetizados, bem como investigar possíveis interações entre eles, tais materiais foram analisados por FTIR. Os CPDs apresentaram bandas próximas de 3500, 3238, e 2848 cm^{-1} (Figura 8) relacionadas aos grupos hidroxila (OH), amina (NH), carboxílicos (COO) e uma banda fraca em 2950 cm^{-1} que pode ser associada a vibrações de estiramento das ligações CH, sendo as bandas entre 2800 e 3000 cm^{-1} , atribuídas a vibração dos hidrocarbonetos longos que compõe os pontos de carbono (Xia et al, 2019; Ibrayev et al, 2022; Li et al, 2015).

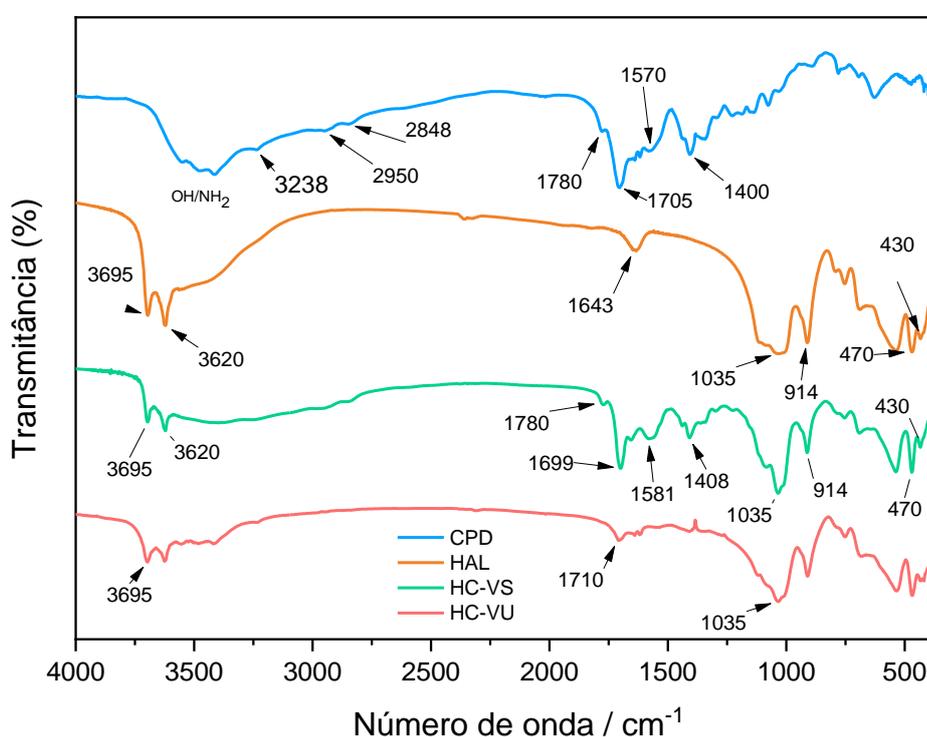


Figura 8. Espectros de FTIR (4000-450 cm^{-1}) das amostras de CPD, HAL, HC-VS e HC-VU. Fonte: Autor, 2023.

Já as bandas em 1780 e 1705 cm^{-1} correspondem a carbonila (C=O) do COOH, enquanto as bandas próximas a 1655 e 1570 cm^{-1} , indicam a existência de amida I e amida II na estrutura carbonácea (Xia et al, 2019). As bandas de absorção para as ligações C=C dos anéis

que formam a estrutura dos CPDs podem ser observadas entre 1600-1450 cm^{-1} , enquanto a banda em 1400 cm^{-1} corresponde aos grupos amina do mesmo (Tucureanu et al, 2016).

Os híbridos HC obtidos através de via úmida e via seca apresentaram diferenças em seus espectros de FTIR (Figura 8), onde o híbrido HC-VS apresentou bandas características dos CPDs deslocadas para números de ondas mais baixos e mais altos (1780, 1699 e 1581 cm^{-1}), indicando possivelmente interações eletrostáticas entre os grupos carboxílicos e amidas dos CPDs e a Halloysita. Já o híbrido HC-VU, apresentou menor intensidade dessas bandas. Em relação a halloysita, as bandas próximas em 3695, 3620 e 914 cm^{-1} podem ser atribuídas a deformação da ligação Al-OH presente no interior do argilomineral e vibração de alongamento deste grupo. Já a banda em 1035 cm^{-1} indica uma vibração de estiramento do grupo Si-O (Eser et al, 2020; Saucedo-Zuniga et al, 2021).

A Figura 9 mostra os padrões de DRX dos CPDs, HAL e dos híbridos HC-VU e HC-VS para o melhor entendimento acerca da estrutura dos materiais estudados. Observa-se que a halloysita apresenta um pico de difração em $12,86^\circ$ (2Θ), correspondente ao espaçamento basal (001) e dois picos de difração característicos em $2\Theta = 20,9^\circ$ e $25,5^\circ$ correspondentes aos planos (002) e (020) (Yang et al, 2019). A ausência de um pico em $2\Theta = 8,8^\circ$ indicativa de halloysita hidratada, demonstra que o material está em sua forma desidratada. Este estado desidratado também pode ser confirmado pela presença da reflexão no ângulo de 2Θ próximo de $24,85^\circ$ (Aytekin & Hosgun, 2020). Os pontos de carbono (CPDs) apresentaram um padrão de raios-X com baixa cristalização, semelhante ao encontrado na literatura, porém com um pico amplo, de baixa intensidade e natureza amorfa, em menor grau ($2\Theta = 17,23^\circ$). Esse deslocamento pode ser uma modificação na estrutura carbonácea, que geralmente pode ser observado nos valores de $2\Theta = 24^\circ$ e que correspondem aos planos (002) (Bajpai et al, 2019; Khiriya & Khare, 2020; Wang et al, 2020)

Observa-se que, em ambos os materiais híbridos HC-VS e HC-VU, os picos do sinal d (001) sofrem deslocamentos para ângulos mais baixos, o que pode ser um indicativo para uma possível esfoliação da argila devido a incorporação dos pontos de carbono.

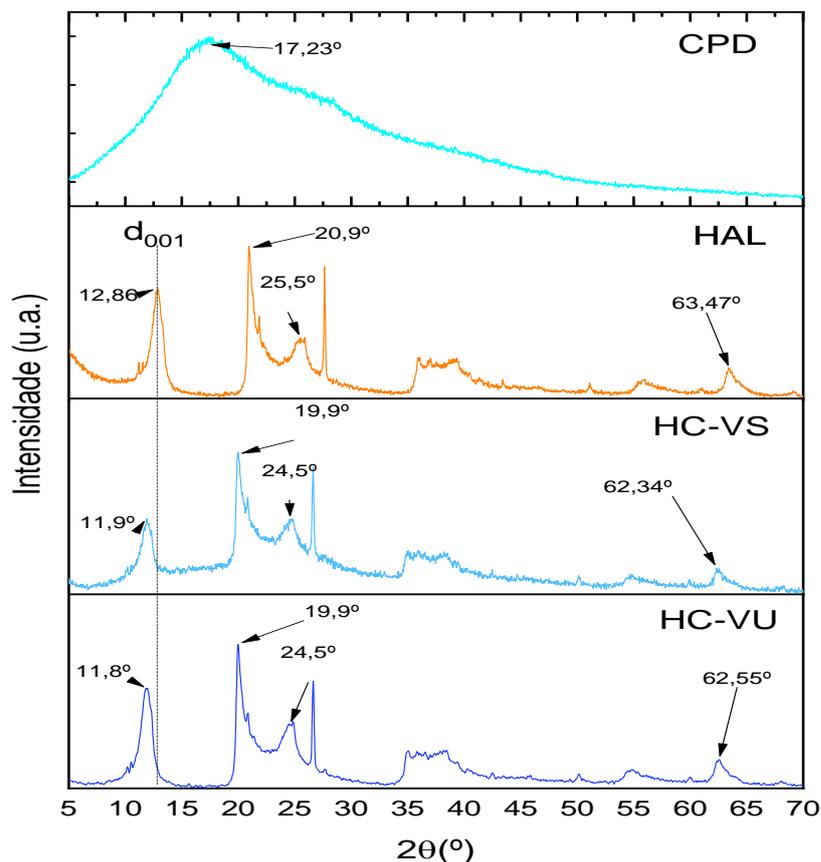


Figura 9. Padrões de difração de raios-X para os Pontos Poliméricos de Carbono (CPDs), Halloysita fibrosa (HAL) e os materiais híbridos contendo HAL e CPD em por via seca (HC-VS) e via úmida (HC-VU).

O híbrido HC-VS apresentou menor intensidade do pico de difração em $2\theta = 11,9^\circ$ em comparação ao material HC-VU, o que indica uma diminuição da cristalinidade do material obtido através de via seca, demonstrando que a carga de CPD aumentou a fase amorfa do material HC-VS (Yang et al, 2019) em virtude da concentração de 50% da contraparte carbonácea no material híbrido. No trabalho de (Saucedo-Zuniga et al, 2021) o deslocamento dos picos de difração para ângulos mais baixos foi relacionado com o aumento do espaçamento entre as galerias dos planos basais d_{001} , no qual poderia promover mais interações entre a halloysita e o material incorporado.

Para elucidar outros aspectos acerca da morfologia dos materiais, foram feitos estudos sobre as propriedades texturais dos materiais. As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e as curvas de distribuição do tamanho de poros são mostradas na (Figura 10) e indicam a forma

como o adsorvente (nesse estudo a halosita e o material híbrido HC obtido por duas vias) interage com o solvente. Através do método BET, as isotermas obtidas nesse estudo puderam ser classificadas sendo dos tipos IV de acordo com a classificação da IUPAC (Sing, 1985), e está associada a condensação capilar que ocorre nos mesoporos desse material, geralmente atribuída a adsorção monocamada-multicamada.

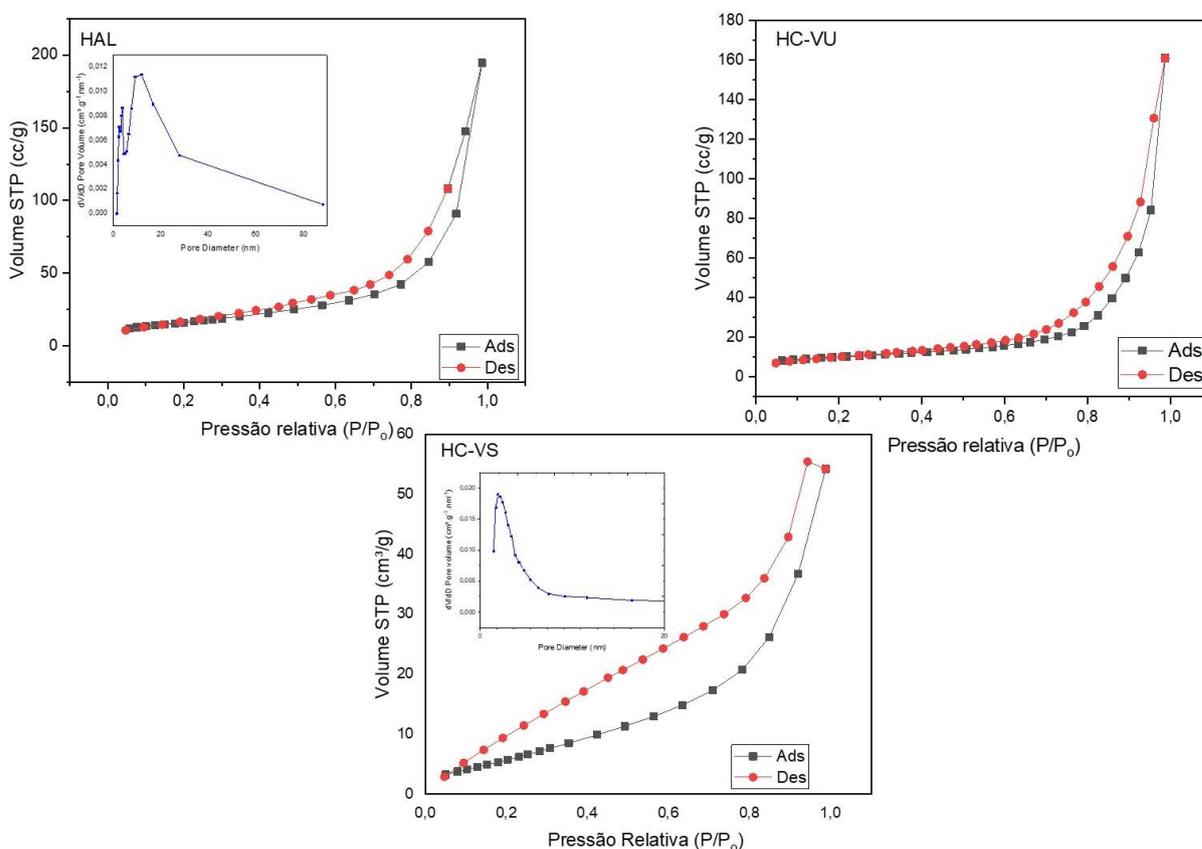


Figura 10. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos materiais obtidas pelo método BET e BJH (interno).

Além disso, os materiais HAL e HC-VU apresentaram loop de histerese do tipo H3, caracterizados pelos dois ramos assintóticos relativamente verticais, enquanto que a isoterma HC-VS apresenta uma histerese com dois ramos que se apresentam quase horizontais e paralelos ao longo de uma ampla faixa de adsorção do gás, podendo ser classificado do tipo H4. As histereses do tipo H3 geralmente estão associadas quando há agrupamentos de partículas que se assemelham a placas e que resultam em poros que parecem fendas, já o loop de histerese do tipo H4 está relacionada a poros estreitos também em forma de fenda (Wu et al, 2016; Sing, 1985;)

Ainda sobre as propriedades texturais, observa-se que no material HC-VU, há um ligeiro estreitamento do loop de histerese na faixa de pressão relativa de 0,7-1,0 P/P₀ enquanto que para a halloysita pura (HAL) essa faixa se estende desde 0,4-1,0 P/P₀, o que pode ser um indicativo de uma pequena diminuição do tamanho dos poros no material HC-VU, como foi observado também por Aytakin & Hosgün (2020). A maior distribuição dos volumes dos poros em HAL é de aproximadamente 20nm.

Em contrapartida, no material HC-VS, o loop de histerese é bem mais acentuado com distribuição de tamanhos de poros menores que 1 nm, além de apresentar um quantitativo máximo de N₂ adsorvido de aproximadamente 60 cm³/g enquanto que para o material puro HAL e o material HC-VU esse valor máximo estavam próximo de 200 e 160 cm³/g respectivamente, o que pode ser um indicativo para a presença de microporos em HAL e HC-VU e mesoporos em HC-VS (Papoulis et al,2013; WU, Xueping et al, 2016)

5.2. Filmes poliméricos que incorporam HAL-CPD e suas propriedades

Os materiais híbridos HC preparado pelas diferentes vias foram empregados como agentes de reforço em matrizes biopoliméricas. Uma vez que foi determinado que os materiais híbridos possuem diferentes composições, fica claro que tais diferenças podem impactar diretamente nos filmes produzidos empregando-os como reforço, principalmente nas propriedades de barreira, mecânicas e óticas. Os filmes contendo a mistura polimérica alginato e carboximetilcelulose carregados os híbridos HC-VS e HC-VU em diferentes proporções podem ser observados na (Figura 11).

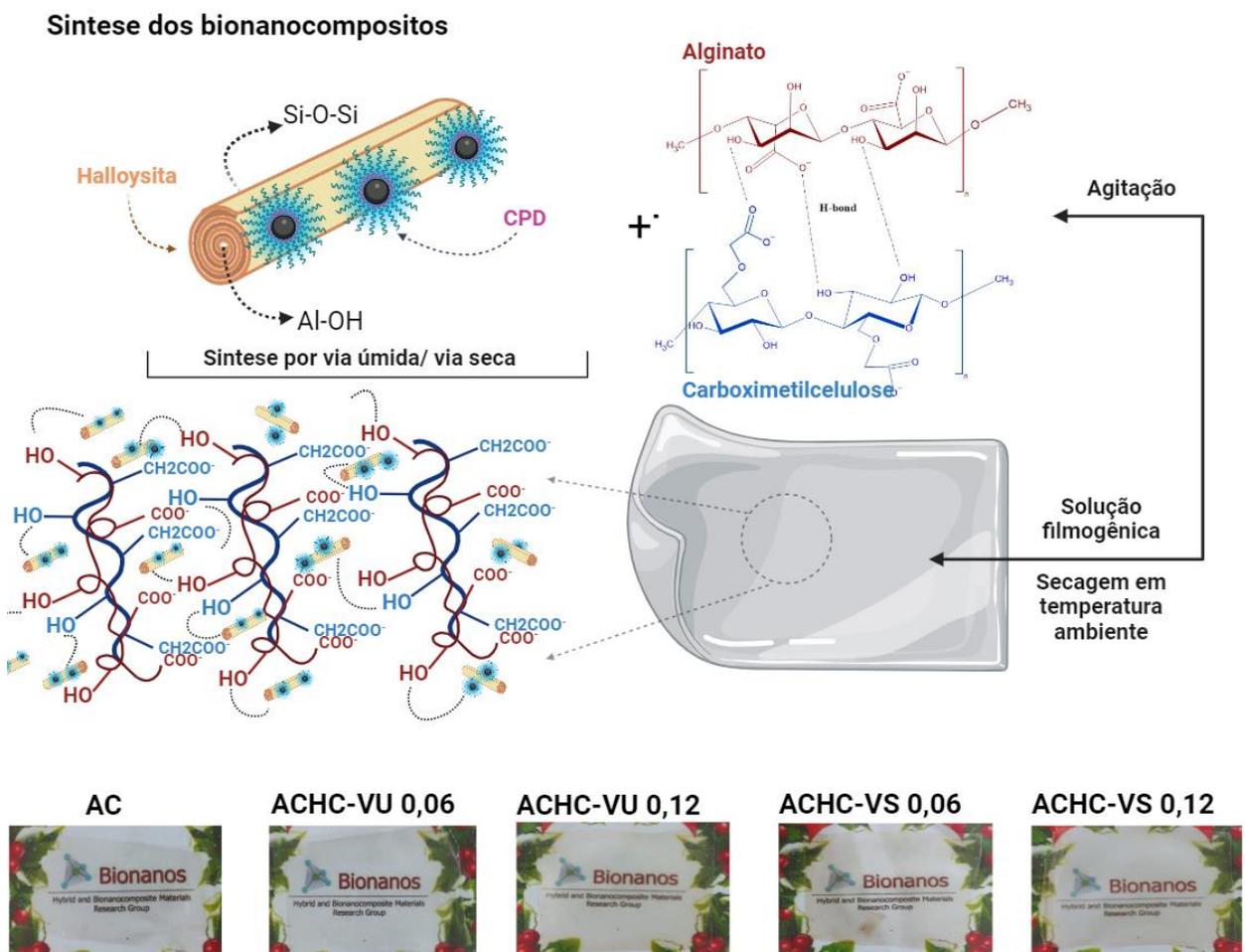


Figura 11. Esquema da síntese dos bionanocompósitos (porção superior) e filmes obtidos (porção inferior).

Os filmes produzidos tinham um aspecto liso e homogêneo, bastante transparente (Figura 11). A transmissão de luz dos filmes diminuiu com o aumento da concentração do material híbrido HC-VS e HC-VU no sistema devido a mudança de difração de luz gerada pela

haloysita. Além disso, a formação de agregados de haloysita nos bionanocompósitos mais concentrados também diminui a transmissão de luz nos filmes (Huang et al, 2020).

Todos os filmes contendo os híbridos HC-VS e HC-VU apresentaram fluorescência azul quando excitados sob radiação UV, como pode ser visto na Figura 12. Apesar da intensa fluorescência de todos os filmes, foi possível observar um aumento óbvio da intensidade da fluorescência à medida que a concentração do material híbrido dobra na matriz polimérica. Entretanto, observa-se que os filmes ACHC-VS 0,06 e 0,12 apresentaram fluorescência mais intensa do que seus correlatos ACHC-VU 0,06 e 0,12, o que pode ser explicado pelo fato de que, apesar dos híbridos HC-VU e HC-VS terem sido preparados na mesma proporção de haloysita e CPD (1:1), ao final da obtenção destes, o híbrido HC-VU apresenta menos CPD na estrutura do que o híbrido HC-VS, o que impacta diretamente na intensidade da fluorescência dos filmes produzidos com os dois tipos de materiais.

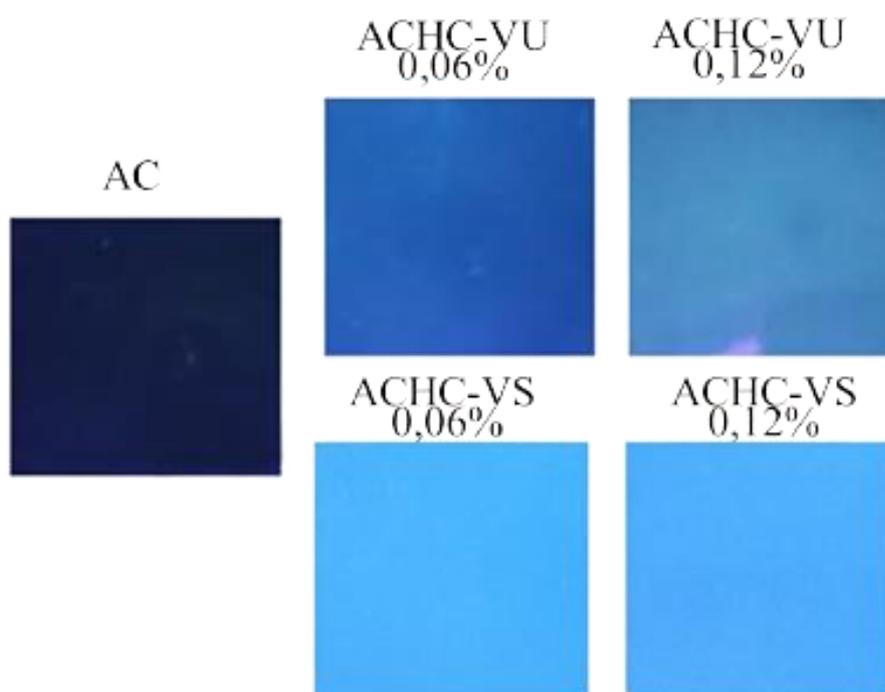


Figura 12. Filmes poliméricos AC, ACHC-VU 0,06, ACHC-VU 0,12, ACHC-VS 0,06 e ACHC-VS 0,12 sob radiação UV (325 nm) Fonte: Autor, 2023.

Além disso, a discrepância na transmitância dos filmes (Figura 13) ACHC-VS 0,12 e ACHC-VU 0,12, demonstram que, apesar do filme ACHC-VS 0,12 apresentar teoricamente mais CPD em sua composição, sua transparência é aproximadamente 2 vezes maior que do seu

análogo ACHC-VU 0,12. Isso pode indicar, dentre outras coisas, uma melhor dispersão dos nanomateriais na matriz polimérica do material ACHC-VS 0,12.

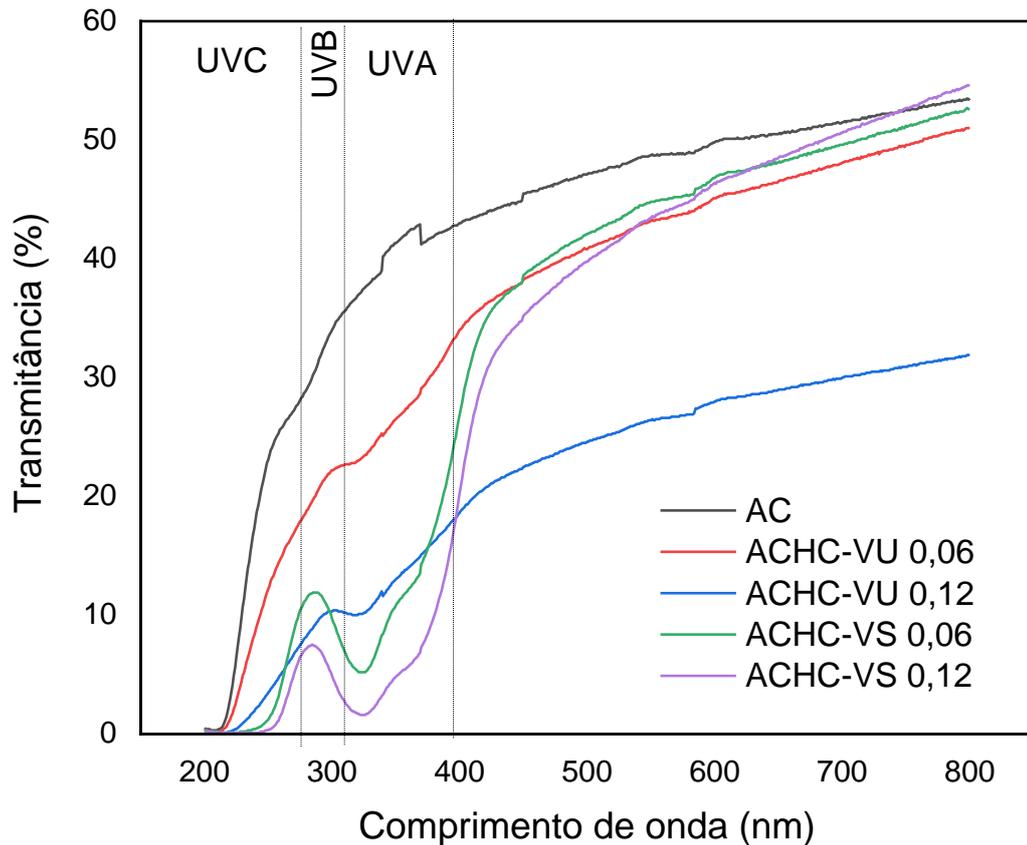


Figura 13. Transparência dos filmes em diferentes concentrações de halosita-CPD (HC-VU e HC-VS); . Fonte: Autor, 2023.

O filme dos polímeros puros (AC) transmitiu 50% da luz no espectro visível (400-800) (Figura 13). Após a incorporação do híbrido HC-VS 0,06 e 0,12 houve uma leve diminuição da transmitância da luz visível, que indica que apesar do aumento da quantidade do híbrido na matriz, a boa distribuição dos materiais HC-VS na estrutura repercutiu num efeito discreto na transmitância dos nanocompósitos. Já os materiais contendo HC-VU, à medida que a concentração do híbrido dobrava, a transmitância diminuía na mesma proporção. Além disso, os filmes ACHC-VS 0,06 e 0,12 absorveram praticamente toda a radiação UV (Figura 13), sendo que os filmes ACHC-VS 0,06 e ACHC-VS 0,12 tiveram melhor desempenho no bloqueio UV do que seus análogos ACHC-VU de mesma concentração.

Tal efeito se dá aos CPDs presentes em maiores quantidades nos filmes contendo o híbrido HC-VS, já que este nanomaterial é capaz de absorver radiação ultravioleta e fótons azuis, como relatado por (Han et al, 2023), no qual, filmes de PVA/*Carbon Dots* foram

aplicados como um escudo óptico contra radiação UV na proteção de superfícies de madeira. Filmes de PVA/*Carbon dots* também atuaram como bloqueadores UV no revestimento de morangos (Alas et al, 2022). Ademais, é possível observar somente nos filmes contendo HC-VS as bandas de absorção características dos CPDs em 221 e 325 nm, o que comprova a incorporação efetiva do material híbrido na matriz biopolimérica (Figura 14).

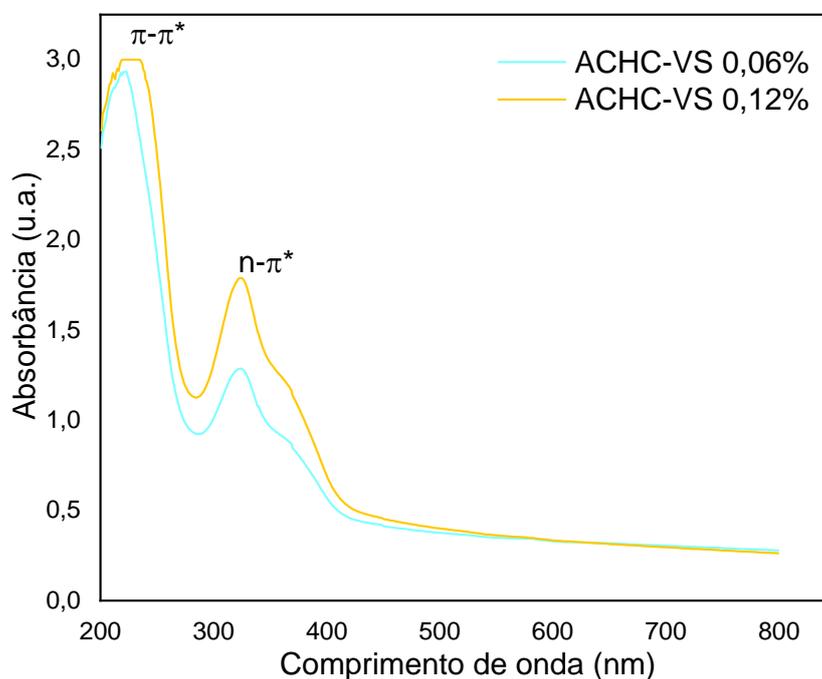


Figura 14. Absorvância na região do UV-Vis dos filmes ACHC-VS 0,06 e ACHC-VS 0,12.

Também foram preparados filmes contendo os polímeros alginato (ALG) e carboximetilcelulose (CMC) separadamente para fins de comparação. Os principais grupos funcionais que compõem os filmes de ALG e CMC (AC) foram avaliados através de espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho (FTIR) com o intuito de detectar as principais interações entres os componentes dos materiais obtidos (Figura 15).

O filme AC apresenta características típicas de uma mistura entre os polímeros alginato e carboximetilcelulose. São observadas bandas na região entre 3800-3500 cm^{-1} referentes a vibrações de estiramento O-H, enquanto que bandas de absorção 1600 cm^{-1} e 1427 cm^{-1} são correspondem a vibrações de alongamento assimétrico e simétrico do grupo $-\text{COO}$ no qual são grupos característicos tanto do ALG quanto da CMC (Bai et al, 2020; de Lima et al, 2020) (Figura 15).

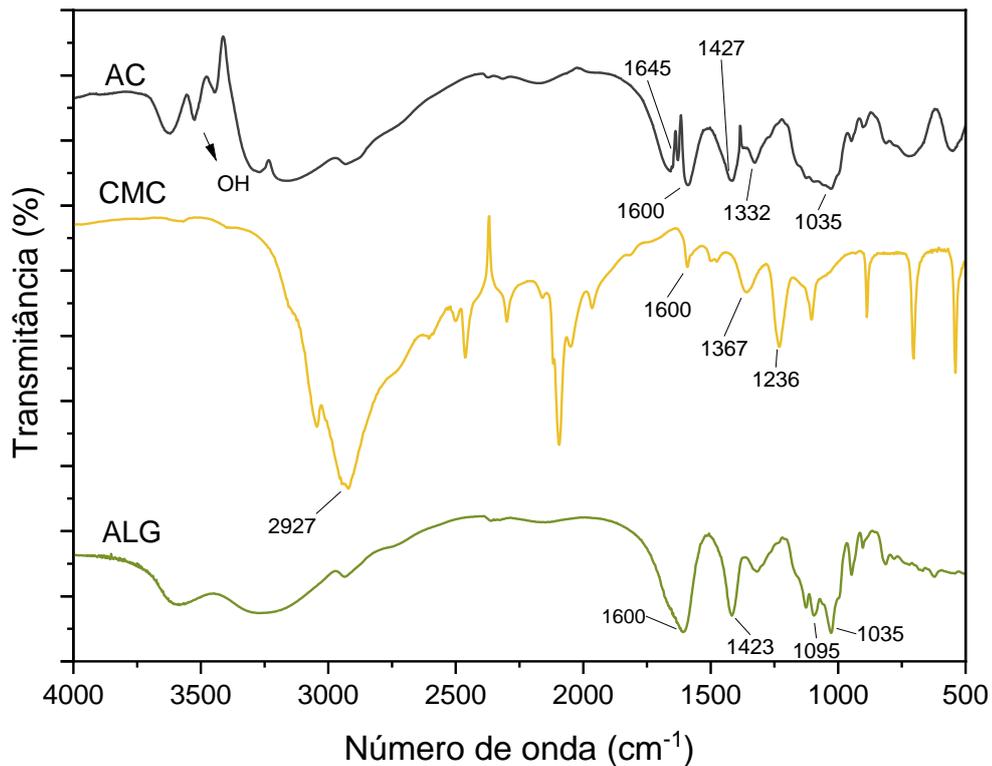


Figura 15. Espectros de FTIR para os filmes dos polímeros puros ALG e CMC e da mistura polimérica AC.

Além disso, as bandas em torno de 1332 e 1035 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento C-O (Derkach et al, 2019). Este mesmo perfil foi observado nos materiais ACHC-VS e VU (Figura 16) porém, com deslocamentos da banda em 1600 cm^{-1} para números de onda mais baixo quando há menores concentrações do híbrido HC (ACHC-VU 0,06 e ACHC-VS 0,06). As bandas encontradas nos CPDs geralmente são encontradas em regiões próximas das bandas características dos biopolímeros, o que pode ter ocasionado a sobreposição de bandas e consequentemente o não aparecimento do perfil dos CPDs nos bionanocompósitos. No entanto, através de outras técnicas, é possível observar a incorporação dos nanomateriais nos filmes obtidos.

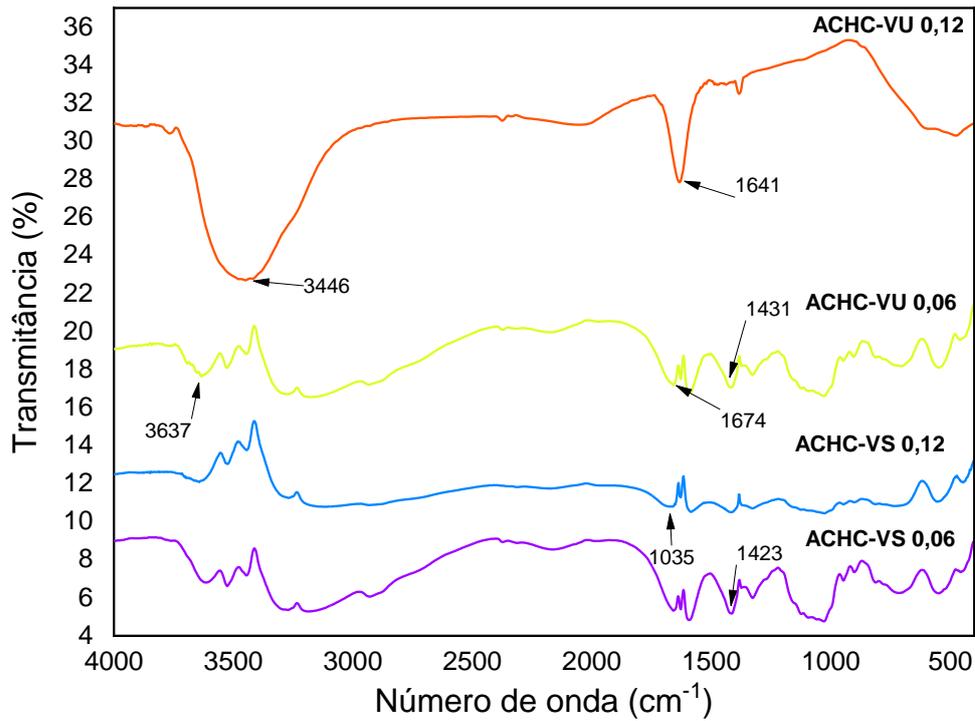


Figura 16. Espectros de FTIR dos filmes ACHC-VS 0,06 e 0,12 e ACVU- 0,06 e 0,12.

Além da estrutura do material, sua estabilidade térmica também foi investigada através da calorimetria diferencial exploratória (DSC). A Figura 17 apresenta as curvas de DSC dos CPDs e dos materiais híbridos obtidos HC-VU e HC-VS.

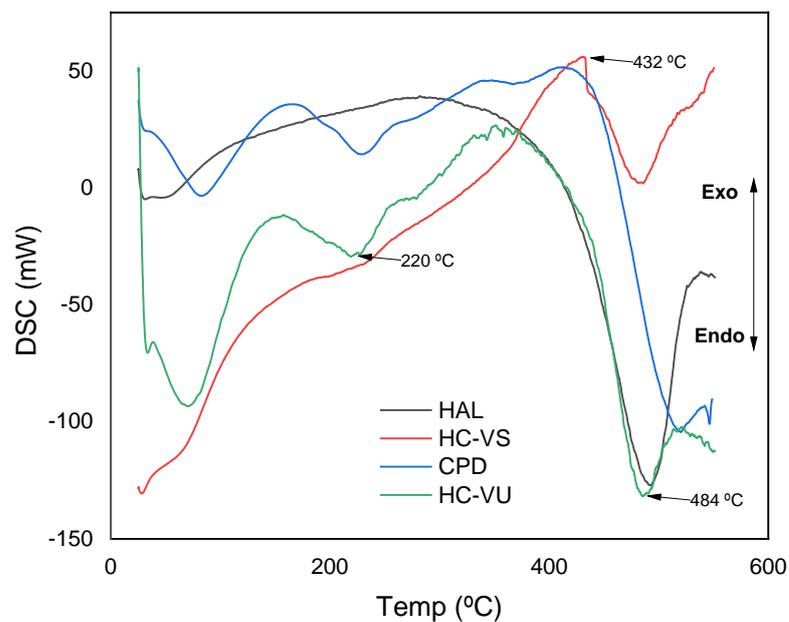


Figura 17. Calorimetria diferencial exploratória dos materiais HAL, CPD, HC-VS e HC-VU.

Observa-se que em todos os materiais contendo halloysita há picos endotérmicos entre 74,5°C até 100°C referentes a vaporização de H₂O presente na estrutura da halloysita, como a água intermediária, água do lúmen e a água não confinada (Santagata & Johnston, 2022), sendo que o evento em HC-VU aparentou ser mais intenso do que o HC-VS, já que este último, o híbrido foi obtido por mistura mecânica. Os outros picos endotérmicos próximos a 500°C correspondem a reação de condensação e de desidratação dos silanóis e dos hidróxidos de alumínio da halloysita (Dong et al, 2022) e podem ser observados principalmente no material híbrido HC-VS e no filme ACHC-VS 0,12.

Já os CPDs puros apresentaram um evento endotérmico em 82,35°C referente a desorção de água presente em sua estrutura, já observada em outros estudos (Shishodia et al, 2021). Não foi observado nenhum grande evento de degradação térmica (evento exotérmico) desse material, demonstrando que este é bastante estável em altas temperaturas. A mistura polimérica AC apresenta pico endotérmico em 104°C (Figura 18), atribuídos também a vaporização de moléculas de água presente nesses biopolímeros e um evento exotérmico em 213 °C que podem ser relacionados a degradação do alginato na mistura e outro pico exotérmico entre 295-314°C, relacionado a decomposição da carboximetilcelulose. Esses eventos podem ser vistos em todos os filmes.

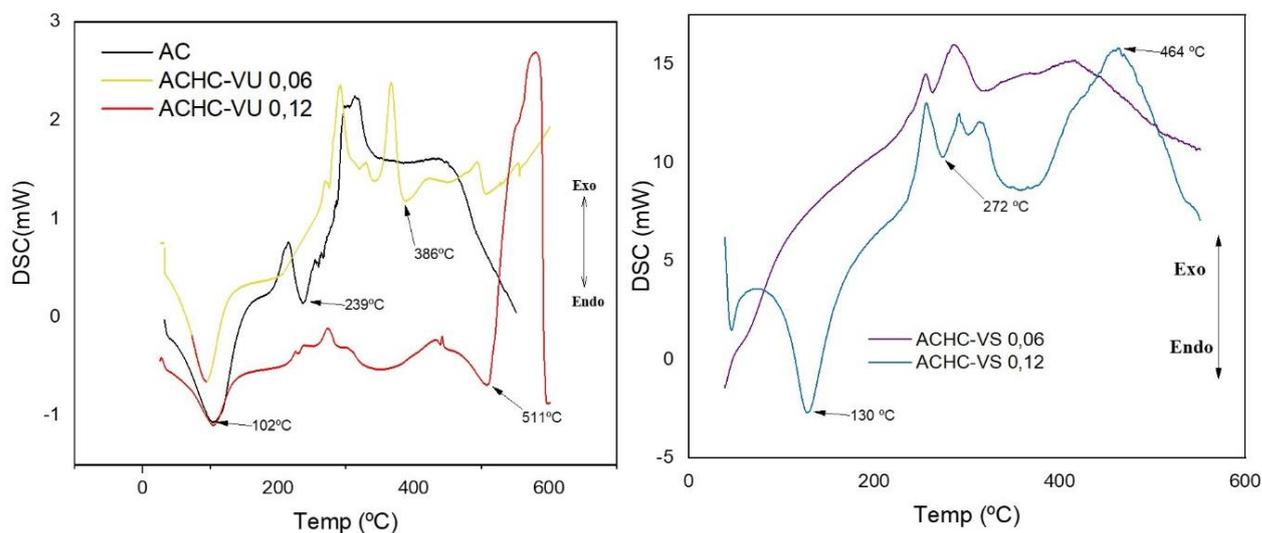


Figura 18. Curvas de DSC da mistura polimérica (AC), e dos filmes ACHC-VU em diferentes concentrações (esquerda) e dos filmes ACHC-VS (a direita) em diferentes concentrações.

Observa-se que o deslocamento desses picos endotérmicos nos filmes contendo os materiais híbridos ACHC-VU 0,06 e 0,12 e ACHC-VS 0,06 e 0,12 (Figura 18) indicam a formação de novas ligações e possíveis interações entre os componentes desses materiais (Saha & Ray, 2013; Furuya et al, 2017). O filme contendo a menor concentração do material híbrido

obtido por via úmida (ACHC-VU 0,06) apresentou menor estabilidade térmica, com dois grandes eventos exotérmicos relacionados a degradação do material, enquanto que os filmes contendo o material híbrido obtido por via seca na mesma proporção (ACHC-VS 0,06) apresentou maior estabilidade térmica.

Além da estabilidade térmica, a presença da haloysita nos materiais híbridos também podem provocar mudanças nos filmes, principalmente nas propriedades que envolvem umidade e transmissão de vapores de água. A Tabela 1 indica que o teor de umidade dos filmes dos polímeros puros e dos bionanocompósitos diminui com o aumento da concentração do material híbrido HC. Isso se dá ao fato de que a presença da HAL nos materiais reduz a disponibilidade dos grupos –OH livres presentes na matriz polimérica contendo alginato e carboximetilcelulose, já que os grupos hidroxilas presentes na HAL também formam fortes ligações de hidrogênio com as carboxilas presentes nos biopolímeros. Essa interação é o que permite uma boa integração das moléculas destes materiais, tornando a matriz do bionanocompósito mais coesa e homogênea (Suppiah et al, 2019).

Tabela 1. Teor de massa seca e umidade dos filmes AC/HC-VS e VU em diferentes concentrações.

Filme	Teor de massa seca (%)	Umidade (%)
AC	93,7771 ($\pm 0,7106$)	6,2228 ($\pm 0,7106$)
ACHC-VU 0,06	94,7387 ($\pm 0,2840$)	5,2612 ($\pm 0,2840$)
ACHC-VU 0,12	96,1352 ($\pm 0,0826$)	3,8647 ($\pm 0,0826$)
ACHC-VS 0,06	99,8769 ($\pm 0,0181$)	0,1230 ($\pm 0,0181$)
ACHC-VS 0,12	99,8941 ($\pm 0,1058$)	0,1058 ($\pm 0,0288$)

Além de tornar a matriz polimérica menos higroscopia, a presença da haloysita no material também gera um caminho tortuoso para a passagem de moléculas de água através do filme (Huang et al, 2020), o que pode impactar diretamente nas propriedades relacionadas a transmissão de vapores de água. A transmissão de vapores de água (TVA) dos filmes foi avaliada (Figura 19).

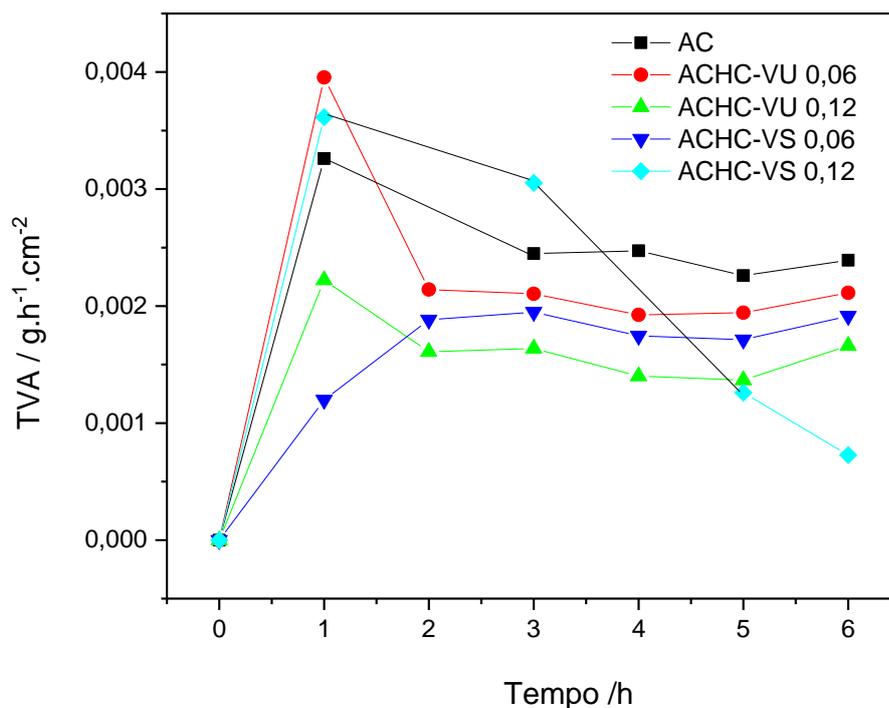


Figura 19. Transmissão de vapores de água (TVA) dos diferentes filmes em função do tempo.

Em comparação ao filme dos biopolímeros AC puros, observou-se que os filmes ACHC-VU 0,06 e ACHC-VS 0,06 apresentaram menores valores de TVA, e, portanto, maior propriedade de barreira. É importante salientar que o material ACHC-VS 0,12, apesar de ter apresentado no tempo $t=6h$, um valor de TVA duas vezes menor que do seu análogo ACHC-VU 0,12, apresentou um TVA médio 1,5 vezes maior que o material ACHC-VU 0,12. Esse comportamento indica que o filme ACHC-VS 0,12 apresentou baixas propriedades de barreira, sendo comparáveis aos do filme contendo polímeros puros. Uma possível explicação para esse comportamento seja a possível presença de vacâncias na matriz polimérica causadas pela má dispersão das nanocargas, bem como também da formação de aglomerados destes.

Além disso, o filme ACHC-VS 0,06 apresentou TVA médio de $0,0017 \text{ g.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, valor muito próximo ao filme ACHC-VU 0,12 ($\text{TVA}=0,0016 \text{ g.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$), indicando que o filme contendo a menor concentração de HC-VS apresenta propriedade de barreira comparável a um filme com o dobro da concentração de HC-VU (Tabela 2).

Tabela 2. Transmissão de vapores de água médio dos filmes e desvio padrão (PD).

Filme	TVA médio (g.h ⁻¹ .cm ⁻²) e DP
AC	0,0028 (±0,0015)
ACHC-VU 0,06	0,0023 (±0,0002)
ACHC-VU 0,12	0,0016 (±0,0002)
ACHC-VS 0,06	0,0017 (±0,0001)
ACHC-VS 0,12	0,0025 (±0,0005)

Além disso, com a crescente adição dos materiais híbridos na matriz biopolimérica, observou-se uma clara mudança na espessura (Tabela 3) e na flexibilidade do material, sendo os materiais mais concentrados os que apresentaram maior rugosidade. Dessa forma, entende-se que a adição dos nanomateriais na estrutura polimérica pode alterar as propriedades mecânicas desses materiais.

Tabela 3. Associações poliméricas e espessura dos filmes obtidos

Associação polimérica	Espessura (mm)
AC	0,0950 (±0,0030)
ACHC-VU 0,06	0,0741 (± 0,0059)
ACHC-VS 0,06	0,0866 (± 0,0091)
ACHC-VU 0,12	0,0926 (±0,0066)
ACHC-VS 0,12	0,0963 (±0,0102)

As propriedades mecânicas dos materiais foram investigadas através da determinação da tensão máxima de ruptura (σ), que se refere a resistência do material no ponto de ruptura e a deformação elástica (ϵ), que se trata da forma como o material se comporta e deforma até o ponto em que ele rompe. Através da razão entre esses dois valores, é obtido o módulo de elasticidade, ou módulo de Young (Y), que indica a rigidez do material. Através desses recursos, é possível determinar as propriedades mecânicas e relacioná-las com a estrutura de cada filme. Como pode ser observado na Tabela 4, os filmes obtidos contendo os híbridos HC-VU apresentaram melhora em relação a rigidez apenas no sistema menos concentrado (ACHC-

VU 0,06), enquanto que o filme mais concentrado desta série (ACHC-VU 0,12), apresentaram piora no módulo de Young. Em contrapartida, os filmes ACHC-VS apresentaram uma tendência crescente no módulo de Young a medida que a quantidade do material híbrido HC-VS aumentava no sistema. A melhoria nas propriedades mecânicas alcançadas pelos filmes se daria pela melhor dispersão da argila na matriz polimérica já que a presença dessas cargas absorveria as tensões aplicadas no filme durante o ensaio, deixando o material mais rígido (Naidu & John,2020).

Tabela 4. Propriedades mecânicas dos filmes.

	σ (MPa)	ε (mm/mm)	Y (N.mm ⁻²)	E (%)
AC	8,649 ± 0,070	0,035 ± 0,002	245,453±13,590	3,215±0,568
ACHC-VU 0,06	7,605 ± 2,218	0,026±0,019	347,050±124,515	2,289±1,367
ACHC-VU 0,12	2,947±0,421	0,019±0,005	160,793±64,925	1,851 ±0,398
ACHC-VS 0,06	8,285 ±1,509	0,036 ±0,010	250,119±64,925	3,555±0,998
ACHC-VS 0,12	4,074 ±0,175	0,012±0,001	334,558±41,397	1,224±0,099

Os ganhos na rigidez dependem das interações interfaciais entre a argila e a matriz biopolimérica. Pode-se dizer, nesse sentido, que as interações intermoleculares dos materiais, como as ligações de hidrogênio entre a argila e os polímeros, podem influenciar na resistência a tração (Han et al,2021). Assim, os filmes mais bem dispersos, apresentam melhor distribuição das forças aplicadas sobre ele, e, por conseguinte, melhores propriedades mecânicas.

Dessa forma, os filmes ACHC-VU podem ter apresentado a formação de aglomerados na estrutura (como explicado anteriormente na seção de Transmissão de Vapores de água), formando filmes menos homogêneos e, portanto, menos rígidos. Em relação ao alongamento de ruptura (E%), sabe-se que o incremento de nanocargas pode reduzir as interações intermoleculares nas cadeias poliméricas e prejudicar o movimento das moléculas, deixando-os menos flexíveis.

Esse comportamento pode ser observado em todos os filmes, exceto pelo material ACHC-VS 0,06, que apresentou maior flexibilidade. Nesse estudo foram dispensados o uso de plastificantes, como o glicerol, para que se entendesse de fato a influência das cargas manométricas nas propriedades mecânicas dos filmes. No entanto, para obter melhores resultados de (E%), pode-se adicionar agentes que proporcionem maior mobilidade das macromoléculas do polímero. No entanto, uma melhora no alongamento pode resultar em um filme com menor rigidez, ou seja, com menor módulo de Young.

O filme ACHC-VS 0,06 foi elencado o filme que apresentou propriedades óticas, térmicas, de barreira, mecânicas ótimas em comparação aos outros materiais obtidos. Dessa forma, sua morfologia foi avaliada mais amplamente através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), onde foi possível compara-lo com o material puro (AC) e o outro material que apresentou propriedades semelhantes, o ACHC-VS 0,12 (Figura 20).

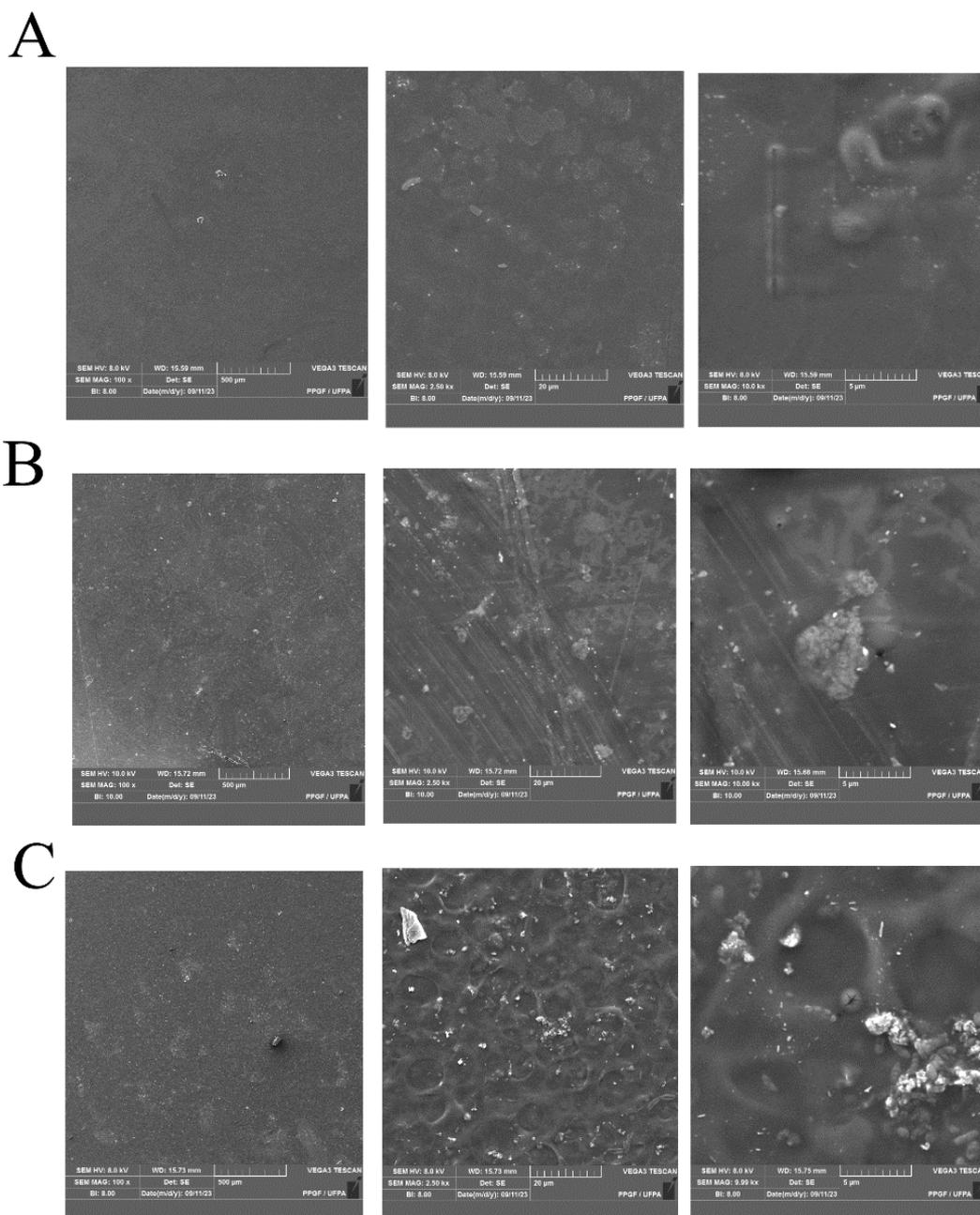


Figura 20. Micrografias de MEV dos filmes AC (A), ACHC-VS 0,06 (B) e ACHC-VS 0,12 nas magnitudes de 100x, 2500x e 10000x, da esquerda para direita.

Dessa forma, foi possível observar que os filmes poliméricos AC apresentaram uma superfície lisa e homogênea, pouco rugosa e sem a presença de rachaduras (Figura 20.A), o que

indica que houve uma boa interação entre os polímeros alginato e carboximetilcelulose, apesar de apresentar aglomerados na ordem de 4 μm , que podem ser partículas dos polímeros agregadas na estrutura. Ao adicionar a carga nanométrica do material híbrido HC-VS 0,06, é possível observar que os materiais têm sua morfologia alterada, com o aparecimento das partículas distribuídas na superfície e maior rugosidade em comparação ao filme branco (AC).

Apesar disso, estes filmes apresentaram boa dispersão dessas partículas indicando compatibilidade entre o material híbrido e a matriz polimérica devido à forte hidrofiliabilidade dos CPDs que fazem ligações de hidrogênio com a matriz biopolimérica (Riahi et al, 2022). A partir do EDS foi possível observar que os compostos contendo carbono, como os polímeros e os pontos de carbono (CPDs) apresentaram distribuídos homogeneamente, enquanto que os aglomerados observados na Figura 20.B e C apresentavam grande concentração de silício e alumínio, indicando ser referente ao argilomineral. Com o crescente aumento da concentração do material híbrido (Figura 20.C) o material ACHC-VS 0,12 apresentou uma superfície muito mais rugosa, com poros acentuados e maior aglomerado de Halloysita.

A presença de maiores aglomerados desse argilomineral pode ser explicado pelo fato de que maiores concentrações destes na matriz induz que essas partículas unam umas nas outras devido as forças de Van der Waals, diminuindo a superfície de contato da Halloysita com os polímeros e formando vacâncias na matriz polimérica. A presença de poros mais acentuados nesse material corrobora para as propriedades de barreira deficientes do filme ACHC-VS 0,12, maior espessura e menor transparência em comparação ao filme ACHC-VS 0,06. Isso denota a importância de se avaliar concentrações ótimas dos nanomateriais em matrizes poliméricas de forma a se obter melhores resultados, que influenciam diretamente a aplicação destes materiais.

A maior compactação e homogeneidade do filme ACHC-VS 0,06, que apresentou poros menos aparentes do que o seu análogo com maior concentração é um fator fundamental na sua aplicação como embalagem de alimentos, já que esse fator está relacionado com uma menor perda de água durante o processo de armazenamento de alimentos.

Através da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), pudemos realizar uma análise detalhada dos elementos presentes nos bionanocompósitos. Os resultados revelaram que os elementos predominantes nesses materiais eram carbono, oxigênio, sódio, alumínio e sílica (Figura 21).

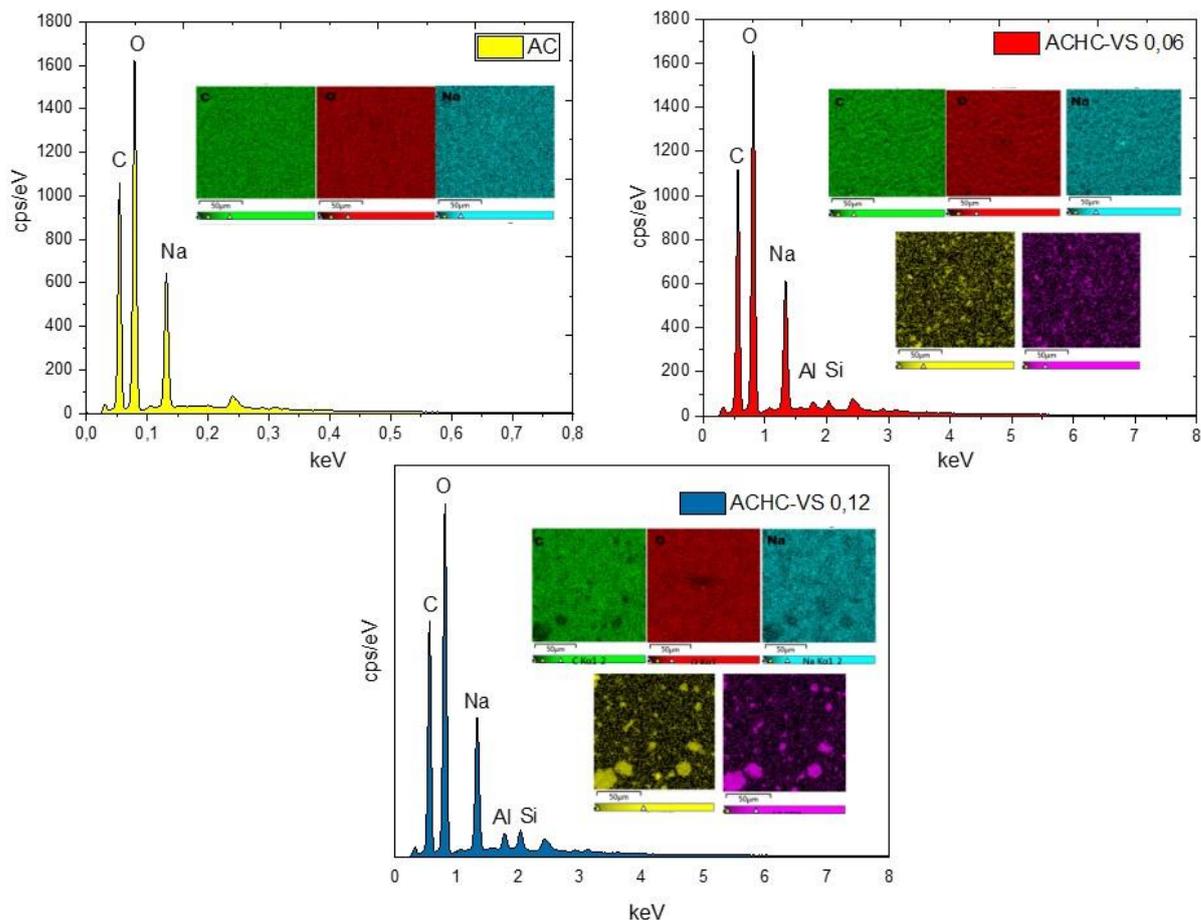


Figura 21. EDS dos materiais AC, ACHC-VS 0,06 e ACHC-VS 0,12 e seus respectivos mapas de elementos representados nas cores verde (carbono), vermelho (oxigênio), azul (sódio), amarelo (sílica) e roxo (alumínio).

Observou-se que o filme ACHC-VS 0,06 exibiu uma distribuição mais eficiente das nanocargas. Esta eficácia foi evidenciada pela redução de aglomerados de HAL, os quais foram identificados no mapa de elementos pelos marcadores correspondentes à sílica (representada pela cor amarela) e ao alumínio (indicado pela cor roxa). Esses resultados sugerem que a adição de 0,06% de HC-VS ao filme ACHC contribuiu para uma melhor dispersão das nanocargas, minimizando a formação de aglomerados indesejados de HAL. Essa observação é crucial para compreender e otimizar as propriedades dos bionanocompósitos, destacando a importância do controle da distribuição das nanocargas para otimizar o desempenho desses materiais.

5.3. Aplicação dos filmes no setor alimentício

5.3.1. Aplicação dos filmes em bananas sob radiação ultravioleta e calor

Durante o período de armazenamento de bananas, é comum que manchas escuras comecem a aparecer na casca desse fruto devido a atividade enzimática da polifenol oxidase e da peroxidase, que resultam em pigmentos marrons, criando uma aparência indesejável para o tecido dos frutos e redução de sua qualidade (Nadafzadeh et al, 2018). O escurecimento também pode está relacionado aos mecanismos de reação de Maillard, caramelização e oxidação química de fenóis (Sarpong et al,2018). Além disso, sabe-se que o escurecimento da casca de frutas pode estar relacionada a exposição a radiação ultravioleta (250-380nm), que é capaz de causar necrose e hiperpigmentação destas (Wade et al, 1993). Nesse sentido, amostras dos filmes AC e ACHC-VS 0,06, (elencado o filme que apresentou propriedades ótimas avaliadas anteriormente) foram dispostas na superfície de bananas maduras e levadas para uma câmara revestida contendo uma lâmpada que emitia radiação ultravioleta (354nm) durante 60min.

Prosseguido o ensaio sob irradiação UV, a cada 15 minutos a câmara era aberta e, com lâmpada desligada, foram feitas imagens sob luz visível para observar o resultado após a exposição à radiação ultravioleta (Figura 22)

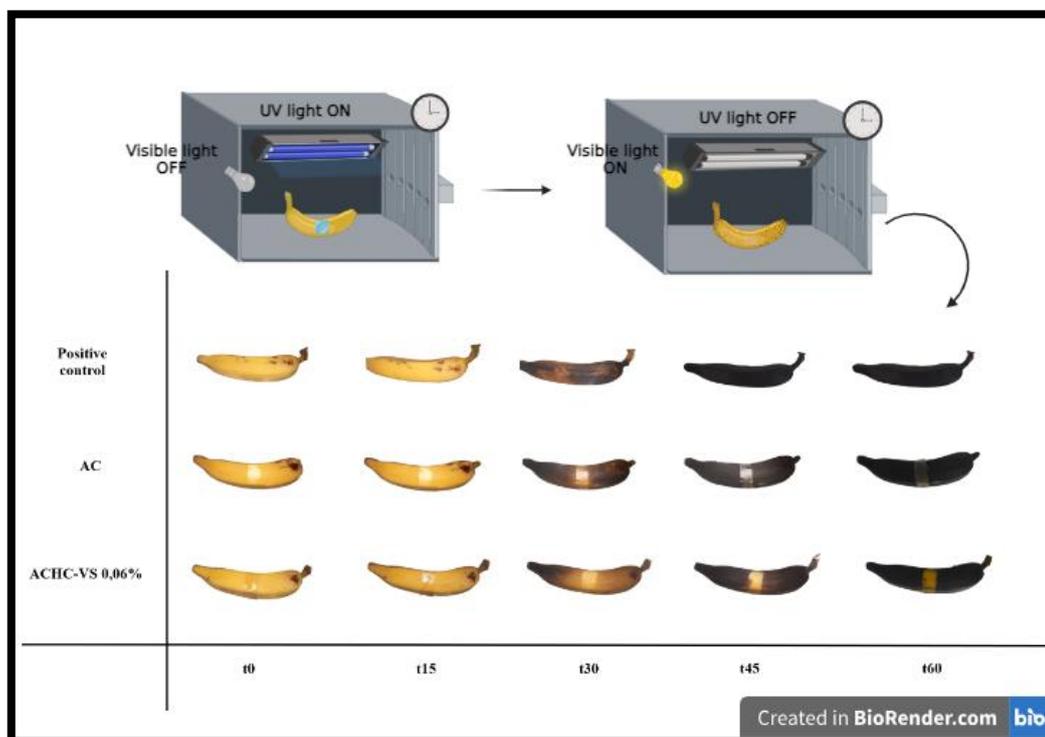


Figura 22. (Acima) Esquema ilustrativo do ensaio da aplicação dos filmes como bloqueadores UV. (Abaixo) Fotografias digitais sob luz visível das bananas revestidas com filmes AC e

ACHC-VS 0,06 e sem revestimento (*Positive control*) após a radiação UV em intervalos de 15 min

Decorrido o tempo, observou-se que, devido a radiação UV e a temperatura crescente dentro da câmara (temperatura inicial de 25°C e final de 60°C), a porção desprotegida da fruta teve seu escurecimento enzimático e necrose acelerado, enquanto que as porções protegidas pelos filmes, ainda apresentavam a coloração inicial.

Observou-se também que a região protegida pelo filme de polímeros puro AC apresentou escurecimento quase total em comparação à área protegida pelo filme ACHC-VS 0,06 que manteve a coloração da fruta mesmo com a temperatura a 60°C e exposição a luz ultravioleta por 60min. Outra hipótese é que, como a temperatura do ensaio aumenta gradativamente até 60°C, é possível que os filmes também tenham atuado como isolantes térmicos da área protegida, já que apresentam maior estabilidade térmica como foi discutido na Seção 5.2.

Esses fatores são um indicativo de que as propriedades de estabilidade térmica e bloqueio UV dos materiais desenvolvidos podem ser aplicados para aumentar a vida útil desses alimentos expostos a radiação ultravioleta, impedindo seu escurecimento enzimático, necrose e hiperpigmentação.

5.3.2. Aplicação dos filmes na conservação de morangos frescos

O morango (*Fragaria ananassa*) é um fruto altamente perecível, muito sucessível a danos mecânicos, perda de água e deterioração microbiológica, que reduzem drasticamente sua qualidade e portanto, seu valor econômico. Tais fatores limitam seu consumo após a colheita, já que sua textura macia também é um fator prejudicial no seu armazenamento e transporte, sendo facilmente deteriorado (Ansarifar & Moradinezhad et al, 2021).

Outro fator importante que explica curta vida útil dos morangos se deve ao fato de se tratar de um fruto não climatérico (ou seja, seu amadurecimento ocorre principalmente enquanto ainda está na planta, sendo colhido quando já está totalmente maduro), portanto, os usos de embalagens para esses alimentos são essenciais para prolongar sua vida útil (Zhang et al, 2022). Na literatura é possível encontrar diversos estudos que indicam que as embalagens de atmosfera controlada e contendo substâncias ativas são as mais úteis para prologar a vida

útil de hortícolas como o morango (Ansarifar et al, 2021;Paulsen et al, 2021; Zhang et al, 2022; Pasha et al, 2023).

No entanto, no presente estudo, os morangos embalados com os filmes ACHC-VS 0,06, foram conservados durante 6 dias em temperatura ambiente e sem o controle da atmosfera com mistura de gases pré-definidas (Figura 22).

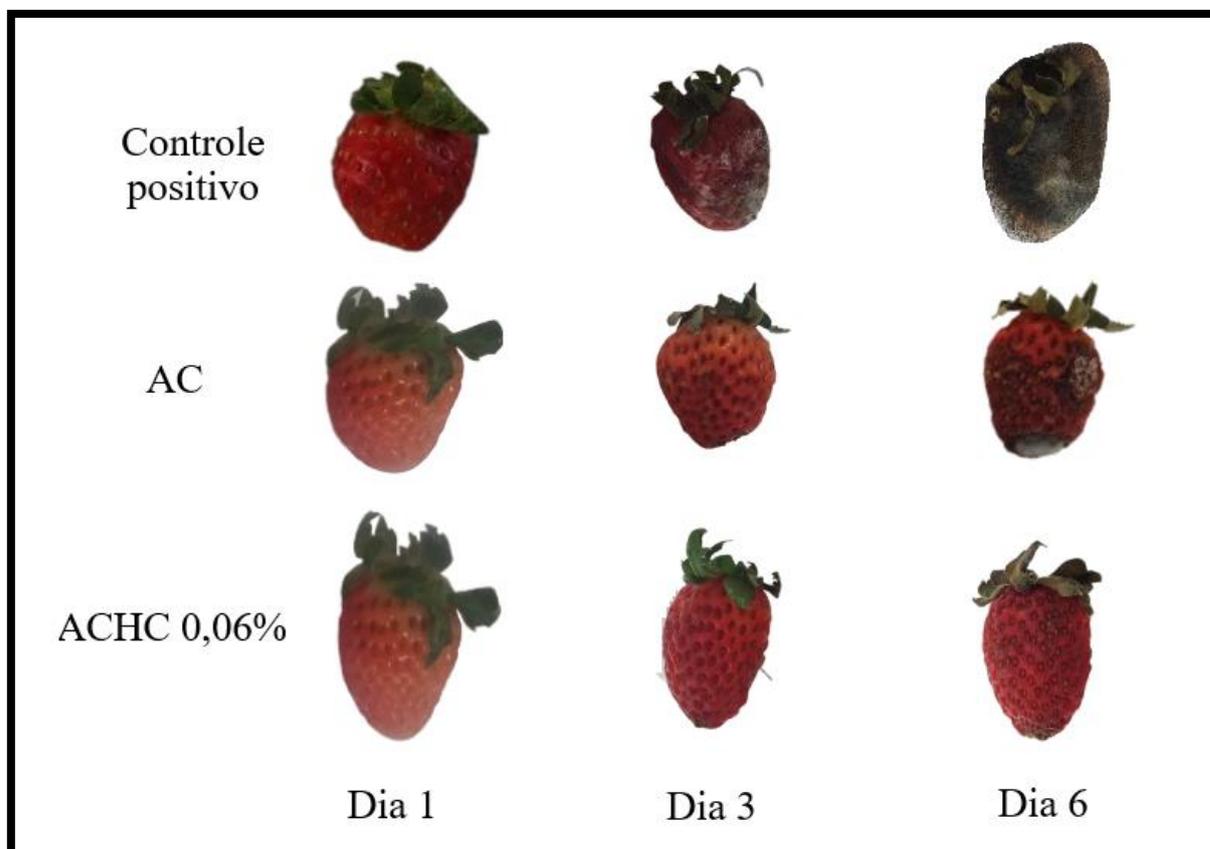


Figura 22. Fotografias digitais dos morangos armazenados sob os filmes AC e ACHC 0,06 e desprotegido (Controle positivo) durante 6 dias .

Dessa forma, foi observado que os morangos embalados com o filme AC, apesar de no terceiro dia ainda está bem conservado, começou a desenvolver crescimento microbiano e perda de água, o que indica que o material híbrido contendo HC-VS 0,06 promoveu maior preservação desse fruto. Enquanto isso, os morangos desprotegidos (controle positivo), ao terceiro dia já apresentavam deterioração e aparecimentos de fungos, se decompondo quase totalmente ao sexto dia.

Sabe-se que transpiração, respiração, atividade metabólica, crescimento microbiano e efeito destrutivo da fruta durante o tempo de armazenamento são fatores que determinam a

perda de massa e água do material. Nanocompósitos contendo argilominerais em sua composição e que possuem propriedades de barreira, geralmente evitam a perda de umidade da fruta, como pode ser comprovado por (Pasha et al, 2023).

Esse dado corrobora para o resultado desse estudo, já que o filme que apresentou o maior teor de halloysita (ACHC-VS 0,06) em comparação aos outros, também apresentou o melhor TVA e portanto teve um desempenho maior na conservação dos morangos em temperatura ambiente.

Outro fator que pode ser levado em consideração é a possível atividade antimicrobiana do CPD presente no filme, que pode ter inibido a proliferação de fungos nos morangos. Dessa forma, o material ACHC-VS 0,06 produzido é um bioplástico promissor para a conservação de frutos de rápida deterioração e com grande perda de água.

6. CONCLUSÃO

- Os materiais híbridos HC-VS e HC-VU foram preparados com sucesso, sendo em seguida caracterizado e tendo suas principais propriedades estruturais e morfológicas elucidadas, demonstrando diferentes propriedades.
- Foram preparados os filmes a base de alginato e carboximetilcelulose contendo diferentes concentrações dos materiais híbridos HC-VS e HC-VU, nos quais foram caracterizados através de diversas técnicas instrumentais, onde suas propriedades estruturais, morfológicas, térmicas, óticas, de bloqueio UV, mecânicas e de barreira foram elucidadas de forma que o filme AHC-VS 0,06 foi elencado como o material que apresentou um perfil ótimo.
- O material AHC-VS 0,06 apresentou excelente resultado quando aplicados como embalagem de alimentos na preservação de morangos, mesmo que em baixas concentrações do HC-VS e na proteção contra radiação ultravioleta em bananas, sendo, portanto, um material promissor a ser aplicado no setor de alimentos.

Referências bibliográficas

Abid, N., Khan, A. M., Shujait, S., Chaudhary, K., Ikram, M., Imran, M., ... & Maqbool, M. (2022). Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 300, 102597..

Akalin, G. O. (2023). Alginate/carboxymethylcellulose-based hydrogels as pH-sensitive drug delivery systems: facile production with enhanced degradation, thermal and mechanical properties. *Iranian Polymer Journal*, 32(8), 1013-1032.

Alas, M. O., Dogan, G., Yalcin, M. S., Ozdemir, S., & Genc, R. (2022). Multicolor emitting carbon dot-reinforced PVA composites as edible food packaging films and coatings with antimicrobial and UV-blocking properties. *ACS omega*, 7(34), 29967-29983.

Alcântara, A. C., Darder, M., Aranda, P., & Ruiz-Hitzky, E. (2014). Polysaccharide–fibrous clay bionanocomposites. *Applied Clay Science*, 96, 2-8.

Allouss, D., Essamlali, Y., Chakir, A., Khadhar, S., & Zahouily, M. (2020). Effective removal of Cu (II) from aqueous solution over graphene oxide encapsulated carboxymethylcellulose-alginate hydrogel microspheres: towards real wastewater treatment plants. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 7476-7492.

Ansarifar, E., & Moradinezhad, F. (2021). Preservation of strawberry fruit quality via the use of active packaging with encapsulated thyme essential oil in zein nanofiber film. *International Journal of Food Science & Technology*, 56(9), 4239-4247.

Anwer, A. H., Ahtesham, A., Shoeb, M., Mashkoor, F., Ansari, M. Z., Zhu, S., & Jeong, C. (2023). State-of-the-art advances in nanocomposite and bio-nanocomposite polymeric materials: A comprehensive review. *Advances in colloid and interface science*, 102955.

Ardini, B., Manzoni, C., Squeo, B., Villafiorita-Monteleone, F., Grassi, P., Pasini, M., ... & Virgili, T. (2023). Spectral imaging of UV-blocking carbon dot-based coatings for food packaging applications. *Coatings*, 13(4), 785.

Aytekin, M. T., & Hoşgün, H. L. (2020). Characterization studies of heat-treated halloysite nanotubes. *Chemical Papers*, 74(12), 4547-4557.

Bai, Y., Zhao, Y., Li, Y., Xu, J., Fu, X., Gao, X., ... & Li, Z. (2020). UV-shielding alginate films crosslinked with Fe³⁺ containing EDTA. *Carbohydrate polymers*, 239, 115480.

Bajpai, S. K., D'souza, A., & Suhail, B. (2019). Blue light-emitting carbon dots (CDs) from a milk protein and their interaction with *Spinacia oleracea* leaf cells. *International Nano Letters*, 9, 203-212.

Baker, S. N., & Baker, G. A. (2010). Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(38), 6726-6744.

Barfod, K. K., Bendtsen, K. M., Berthing, T., Koivisto, A. J., Poulsen, S. S., Segal, E., ... & Vogel, U. (2020). Increased surface area of halloysite nanotubes due to surface modification predicts lung inflammation and acute phase response after pulmonary exposure in mice. *Environmental toxicology and pharmacology*, 73, 103266.

Boruah, J. S., & Chowdhury, D. (2022). Advances in Carbon Nanomaterial–Clay Nanocomposites for Diverse Applications. *Minerals*, 13(1), 26.

Campalani, C., Causin, V., Selva, M., & Perosa, A. (2022). Fish-waste-derived gelatin and carbon dots for biobased UV-blocking films. *ACS applied materials & interfaces*, 14(30), 35148-35156.

Chaudhary, S., Sharma, P., Chauhan, P., Kumar, R., & Umar, A. (2019). Functionalized nanomaterials: a new avenue for mitigating environmental problems. *International journal of environmental science and technology*, 16, 5331-5358.

Cheng, C., Song, W., Zhao, Q., & Zhang, H. (2020). Halloysite nanotubes in polymer science: Purification, characterization, modification and applications. *Nanotechnology Reviews*, 9(1), 323-344.

de Lima, G. F., de Souza, A. G., & Rosa, D. D. S. (2020, December). Nanocellulose as reinforcement in carboxymethylcellulose superabsorbent nanocomposite hydrogels. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 394, No. 1, p. 2000126).

Derkach, S. R., Voron'ko, N. G., Sokolan, N. I., Kolotova, D. S., & Kuchina, Y. A. (2019). Interactions between gelatin and sodium alginate: UV and FTIR studies. *Journal of Dispersion Science and Technology*.

Diez-Pascual, A. M., & Rahdar, A. (2022). Functional nanomaterials in biomedicine: Current uses and potential applications. *ChemMedChem*, 17(16), e202200142.

Dong, J., Wei, J., Han, L., Li, X., Han, B., & Yan, W. (2022). Preparation of porous halloysite nanotube ceramics with high porosity and low thermal conductivity by foam-gelcasting. *Ceramics International*, 48(2), 2441-2448.

Eser, N., Önal, M., Çelik, M., Pekdemir, A. D., & Sarıkaya, Y. (2020). Synthesis, characterization and some physicochemical properties of polypyrrole/halloysite composites. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 57(3), 222-228..

Shahamati Fard, F., Akbari, S., Pajootan, E., & Arami, M. (2016). Enhanced acidic dye adsorption onto the dendrimer-based modified halloysite nanotubes. *Desalination and Water Treatment*, 57(54), 26222-26239.

Fernández-Santos, J., Valls, C., Cusola, O., & Roncero, M. B. (2022). Composites of cellulose nanocrystals in combination with either cellulose nanofibril or carboxymethylcellulose as functional packaging films. *International journal of biological macromolecules*, 211, 218-229.

Furuya, D. C., Costa, S. A. D., Oliveira, R. C. D., Ferraz, H. G., Pessoa, A., & Costa, S. M. D. (2017). Fibers obtained from alginate, chitosan and hybrid used in the development of scaffolds. *Materials Research*, 20, 377-386.

Gheorghita, R., Gutt, G., & Amariei, S. (2020). The use of edible films based on sodium alginate in meat product packaging: An eco-friendly alternative to conventional plastic materials. *Coatings*, 10(2), 166.

Guo, F., Aryana, S., Han, Y., & Jiao, Y. (2018). A review of the synthesis and applications of polymer–nanoclay composites. *Applied Sciences*, 8(9), 1696.

Han, Y., Wang, Y., Zhao, B., Bai, Y., Han, S., Zhang, Y., ... & Yu, W. (2023). Carbon dots: building a robust optical shield for wood preservation. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 6(1), 39.

Han, Z., Cui, Y., Meng, Q., He, M., & Yan, X. (2021). The effect of inorganic salt on the mechanical properties of montmorillonite and its mechanism: A molecular dynamics study. *Chemical Physics Letters*, 781, 138982.

Hasan, K. S., Zainuddin, S., Turner, A. J., Hosur, M. V., & Jeelani, S. (2022). Halloysite infused jute fiber/poly (3-hydroxy-butyrate-co-3-valerate) bionanocomposites: Thermal, mechanical and fire retardant properties. *Journal of Composite Materials*, 56(27), 4069-4079.

Hess, S. C., Permatasari, F. A., Fukazawa, H., Schneider, E. M., Balgis, R., Ogi, T., ... & Stark, W. J. (2017). Direct synthesis of carbon quantum dots in aqueous polymer solution: one-pot reaction and preparation of transparent UV-blocking films. *Journal of materials chemistry A*, 5(10), 5187-5194.

Hong, L. G., Yuhana, N. Y., & Zawawi, E. Z. E. (2021). Review of bioplastics as food packaging materials. *AIMS Materials Science*, 8(2), 166-184.

Huang, D., Zhang, Z., Zheng, Y., Quan, Q., Wang, W., & Wang, A. (2020). Synergistic effect of chitosan and halloysite nanotubes on improving agar film properties. *Food Hydrocolloids*, 101, 105471.

Huo, D., Kim, M. J., Lyu, Z., Shi, Y., Wiley, B. J., & Xia, Y. (2019). One-dimensional metal nanostructures: from colloidal syntheses to applications. *Chemical reviews*, 119(15), 8972-9073.

Huo, Z., Xu, W., Wang, Z., & Xu, S. (2021). A carbonized polymer dot (CPD) nanosensor for trace water detection with a wide detection range. *Dyes and Pigments*, 196, 109805..

Huston, M., DeBella, M., DiBella, M., & Gupta, A. (2021). Green synthesis of nanomaterials. *Nanomaterials*, 11(8), 2130.

Ibrayev, N., Dzhanabekova, R., Seliverstova, E., & Amanzholova, G. (2022). Optical properties of N- and S-doped carbon dots based on citric acid and L-cysteine. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 30(1), 22-26.

Ijaz, I., Gilani, E., Nazir, A., & Bukhari, A. (2020). Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 13(3), 223-245.

Ji, Y., Zhang, H., Zhang, C., Quan, Z., Huang, M., & Wang, L. (2019). Fluorescent and mechanical properties of silicon quantum dots modified sodium alginate-carboxymethylcellulose sodium nanocomposite bio-polymer films. *Polymers*, 11(9), 1476.

Kanani-Jazi, M. H., Akbari, S., & Kish, M. H. (2020). Efficient removal of Cr (VI) from aqueous solution by halloysite/poly (amidoamine) dendritic nano-hybrid materials: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Advanced Powder Technology*, 31(9), 4018-4030.

Kang, C., Huang, Y., Yang, H., Yan, X. F., & Chen, Z. P. (2020). A review of carbon dots produced from biomass wastes. *Nanomaterials*, 10(11), 2316.

Kausar, A., Ahmad, I., Maaza, M., & Eisa, M. H. (2022). State-of-the-Art nanoclay reinforcement in green polymeric nanocomposite: From design to new opportunities. *Minerals*, 12(12), 1495.

Khiriya, P. K., & Khare, P. S. (2020). The synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from tartaric acid. *Biointerface Res Appl Chem*, 10, 7337-7342.

Kokila, G. N., Mallikarjunaswamy, C., & Ranganatha, V. L. (2022). A review on synthesis and applications of versatile nanomaterials. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 1-30.

Kumekov, S. E., Saitova, N. K., & Martirosyan, K. S. (2020). Diffuse spectra model of photoluminescence in carbon quantum dots. *Bulletin of Materials Science*, 43, 1-4.

Kushwaha, S. K. S., Kushwaha, N., Pandey, P., & Fatma, B. (2021). Halloysite nanotubes for nanomedicine: Prospects, challenges and applications. *BioNanoScience*, 11, 200-208.

Lazaratou, C. V., Panagiotaras, D., Panagopoulos, G., Pospíšil, M., & Papoulis, D. (2020). Ca treated Palygorskite and Halloysite clay minerals for Ferrous Iron (Fe⁺²) removal from water systems. *Environmental Technology & Innovation*, 19, 100961.

Li, M., Hu, C., Yu, C., Wang, S., Zhang, P., & Qiu, J. (2015). Organic amine-grafted carbon quantum dots with tailored surface and enhanced photoluminescence properties. *Carbon*, 91, 291-297.

Liu, B. W., Zhao, H. B., & Wang, Y. Z. (2022). Advanced flame-retardant methods for polymeric materials. *Advanced Materials*, 34(46), 2107905.

Lv, Q., Yang, J., Sun, X., Tang, H., & Wang, L. (2023). Preparation of highly efficient thermal insulating halloysite nanotubes/polyvinyl alcohol composite aerogel based on a simple freeze-drying strategy. *Polymer Composites*, 44(3), 1648-1657..

Mohamed Haneef, I. N. H., Mohd Shaffiar, N., Buys, Y. F., Syed Shaharuddin, S. I., Abdul Hamid, A. M., & Widiyati, K. (2022). Recent advancement in polymer/halloysite nanotube nanocomposites for biomedical applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 110(11), 2574-2588.

Mukherjee, P., Chakraborty, A., Chakraborty, M., & Mukhopadhyay, G. (2022). Carbon Dot-An Updated Review. *International Journal of Pharmaceutical Investigation*, 12(2).

Nadafzadeh, M., Mehdizadeh, S. A., & Soltanikazemi, M. (2018). Development of computer vision system to predict peroxidase and polyphenol oxidase enzymes to evaluate the process of banana peel browning using genetic programming modeling. *Scientia horticulturae*, 231, 201-209..

Naidu, D. S., & John, M. J. (2020). Effect of clay nanofillers on the mechanical and water vapor permeability properties of xylan–alginate films. *Polymers*, 12(10), 2279.

Mkhari, O., Ntuli, T. D., Coville, N. J., Nxumalo, E. N., & Maubane-Nkadimeng, M. S. (2023). Supported carbon-dots: A review. *Journal of Luminescence*, 255, 119552.

Palechor-Trochez, J. J., Ramírez-Gonzales, G., Villada-Castillo, H. S., & Solanilla-Duque, J. F. (2021). A review of trends in the development of bionanocomposites from lignocellulosic and polyacids biomolecules as packing material making alternative: A bibliometric analysis. *International journal of biological macromolecules*, 192, 832-868.

Pan, R., Cheng, Y., Pei, Y., Liu, J., Tian, W., Jiang, Y., ... & Zheng, X. (2023). Cellulose materials with high light transmittance and high haze: a review. *Cellulose*, 30(8), 4813-4826.

Papoulis, D., Komarneni, S., Panagiotaras, D., Stathatos, E., Toli, D., Christoforidis, K. C., ... & Katsuki, H. (2013). Halloysite–TiO₂ nanocomposites: Synthesis, characterization and photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 132, 416-422..

Paramasivam, G., Palem, V. V., Sundaram, T., Sundaram, V., Kishore, S. C., & Bellucci, S. (2021). Nanomaterials: Synthesis and Applications in Theranostics. *Nanomaterials 2021*, 11, 3228.

Park, S. J., Yang, H. K., & Moon, B. K. (2019). Ultraviolet to blue blocking and wavelength convertible films using carbon dots for interrupting eye damage caused by general lighting. *Nano Energy*, 60, 87-94..

Pasha, H. Y., Mohtasebi, S. S., Tajeddin, B., Taherimehr, M., Tabatabaeekolour, R., Firouz, M. S., & Javadi, A. (2023). The effect of a new bionanocomposite packaging film on postharvest quality of strawberry at modified atmosphere condition. *Food and Bioprocess Technology*, 16(6), 1246-1257.

Paszkiwicz, S., Irska, I., Taraghi, I., Piesowicz, E., Sieminski, J., Zawisza, K., ... & Szymczak, B. (2021). Halloysite nanotubes and silane-treated alumina trihydrate hybrid flame retardant system for high-performance cable insulation. *Polymers*, 13(13), 2134..

Paulsen, E., Barrios, S., & Lema, P. (2021). Production of packaged ready-to-eat whole strawberries (cv. San Andreas): Packaging conditions for shelf-life extension. *Food Packaging and Shelf Life*, 29, 100696.

Perera, K. Y., Jaiswal, S., & Jaiswal, A. K. (2022). A review on nanomaterials and nanohybrids based bio-nanocomposites for food packaging. *Food Chemistry*, 376, 131912.

Pielichowska, K., & Nowicka, K. (2019). Analysis of nanomaterials and nanocomposites by thermoanalytical methods. *Thermochimica acta*, 675, 140-163.

Pinto, E., Aggrey, W. N., Boakye, P., Amenuvor, G., Sokama-Neuyam, Y. A., Fokuo, M. K., ... & Rockson, M. A. D. (2022). Cellulose processing from biomass and its derivatization into carboxymethylcellulose: A review. *Scientific African*, 15, e01078.

Prabakaran, E., & Pillay, K. (2021). Nanomaterials for latent fingerprint detection: a review. *Journal of materials research and technology*, 12, 1856-1885..

Rafiee, R., & Shahzadi, R. (2019). Mechanical properties of nanoclay and nanoclay reinforced polymers: a review. *Polymer Composites*, 40(2), 431-445.

Rhim, J. W., & Ng, P. K. (2007). Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical reviews in food science and nutrition*, 47(4), 411-433.

Riahi, Z., Rhim, J. W., Bagheri, R., Pircheraghi, G., & Lotfali, E. (2022). Carboxymethyl cellulose-based functional film integrated with chitosan-based carbon quantum dots for active food packaging applications. *Progress in Organic Coatings*, 166, 106794.

Sabphon, C., Srichoosilp, A., Wanichwecharungruang, S., Sukwattanasinitt, M., Vadhanasindhu, P., Ngamchuachit, P., & Thiraphibundet, P. (2020). Dissolvable and edible film for long-lasting kaffir lime aroma in food. *International journal of food science & technology*, 55(4), 1523-1530.

Saha, A. K., & Ray, S. D. (2013). Effect of cross-linked biodegradable polymers on sustained release of sodium diclofenac-loaded microspheres. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 49, 873-888.

Saheeda, P., Sabira, K., Dhaneesha, M., & Jayalekshmi, S. (2018). Investigation on the pH-independent photoluminescence emission from carbon dots impregnated on polymer matrix. *Luminescence*, 33(1), 22-28.

Saji, B. E., Saji, M., Joseph, N., & Balachandran, M. (2021). Nitrogen-Doped Carbonized Polymer Dots (CPDs) and their Optical and Antibacterial Characteristics: A Short..

Mohammadnia, M. S., Roghani-Mamaqani, H., Mardani, H., Rezvani-Moghaddam, A., Hemmati, S., & Salami-Kalajahi, M. (2022). Fluorescent cellulosic composites based on carbon dots: Recent advances, developments, and applications. *Carbohydrate polymers*, 294, 119768.

Salimi, F., Moradi, M., Tajik, H., & Molaei, R. (2021). Optimization and characterization of eco-friendly antimicrobial nanocellulose sheet prepared using carbon dots of white mulberry (*Morus alba* L.). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 101(8), 3439-3447..

Santagata, M., & Johnston, C. T. (2022). A study of nanoconfined water in halloysite. *Applied Clay Science*, 221, 106467.

Sarpong, F., Yu, X., Zhou, C., Hongpeng, Y., Uzoejinwa, B. B., Bai, J., ... & Ma, H. (2018). Influence of anti-browning agent pretreatment on drying kinetics, enzymes inactivation and other qualities of dried banana (*Musa* ssp.) under relative humidity-convective air dryer. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 12, 1229-1241.

Saucedo-Zuñiga, J. N., Sánchez-Valdes, S., Ramírez-Vargas, E., Guillen, L., Ramos-deValle, L. F., Graciano-Verdugo, A., ... & Zuluaga-Parra, J. D. (2021). Controlled release of essential oils using laminar nanoclay and porous halloysite/essential oil composites in a multilayer film reservoir. *Microporous and Mesoporous Materials*, 316, 110882.

Shahbazi, Y., & Shavisi, N. (2019). Effects of carboxymethylcellulose-montmorillonite films containing natural preservative compounds on quality properties of rainbow trout fillets. *Journal of aquatic food product technology*, 28(10), 987-998.

Shishodia, S., Rimal, V., & Srivastava, P. K. (2021). Synthesis of tunable high-thermal stability carbon dots via functionalization for applications in high-temperature environment. *Applied Nanoscience*, 11, 1691-1706..

Siddique, A. B., Singh, V. P., Chatterjee, S., Pramanik, A. K., & Ray, M. (2018). Facile synthesis and versatile applications of amorphous carbon dot. *Materials Today: Proceedings*, 5(3), 10077-10083.

Siddique, A. B., Singh, V. P., Pramanick, A. K., & Ray, M. (2020). Amorphous carbon dot and chitosan based composites as fluorescent inks and luminescent films. *Materials Chemistry and Physics*, 249, 122984.

Silva, K. M. M. N., Costa, B. L., Nunes Dourado, L. F., Silva, R. O., Silva-Cunha, A., Santos, A. K., ... & Silva-Caldeira, P. P. (2021). Four modified sodium alginate/carboxymethylcellulose blends for prednisone delivery. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(19), 50383.

Sing, K. S. (1982). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). *Pure and applied chemistry*, 54(11), 2201-2218.

Singh, I., Arora, R., Dhiman, H., & Pahwa, R. (2018). Carbon quantum dots: Synthesis, characterization and biomedical applications. *Turk. J. Pharm. Sci*, 15(2), 219-230.

Suppiah, K., Leng, T. P., Husseinayah, S., Rahman, R., Keat, Y. C., & Heng, C. W. (2019). Thermal properties of carboxymethyl cellulose (CMC) filled halloysite nanotube (HNT) bio-nanocomposite films. *Materials Today: Proceedings*, 16, 1611-1616.

Țucureanu, V., Matei, A., & Avram, A. M. (2016). FTIR spectroscopy for carbon family study. *Critical reviews in analytical chemistry*, 46(6), 502-520.

Wade, N. L., Kavanagh, E. E., & Tan, S. C. (1993). Sunscald and ultraviolet light injury of banana fruits. *Journal of horticultural science*, 68(3), 409-419.

Wang, X., Cheng, Z., Zhou, Y., Tammina, S. K., & Yang, Y. (2020). A double carbon dot system composed of N, Cl-doped carbon dots and N, Cu-doped carbon dots as peroxidase mimics and as fluorescent probes for the determination of hydroquinone by fluorescence. *Microchimica Acta*, 187, 1-8.

Wang, X., Yang, H., Zuo, D., Xu, J., & Zhang, H. (2021). A versatile and facile strategy for full-color emitting carbonized polymer dots. *Journal of Nanoparticle Research*, 23, 1-7.

Wu, Q., Miao, W. S., Zhang, Y. D., Gao, H. J., & Hui, D. (2020). Mechanical properties of nanomaterials: A review. *Nanotechnology Reviews*, 9(1), 259-273.

Wu, X., Liu, C., Qi, H., Zhang, X., Dai, J., Zhang, Q., ... & Peng, X. (2016). Synthesis and adsorption properties of halloysite/carbon nanocomposites and halloysite-derived carbon nanotubes. *Applied Clay Science*, 119, 284-293.

Xia, C., Zhu, S., Feng, T., Yang, M., & Yang, B. (2019). Evolution and synthesis of carbon dots: from carbon dots to carbonized polymer dots. *Advanced Science*, 6(23), 1901316.

Yamina, A. M., Fizir, M., Itatahine, A., He, H., & Dramou, P. (2018). Preparation of multifunctional PEG-graft-halloysite nanotubes for controlled drug release, tumor cell targeting, and bio-imaging. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 170, 322-329.

Yang, K., Chi, Q., Wang, X., Jiang, Y., Li, F., & Xue, B. (2019). The role of halloy site on crystallinity, ion conductivity, thermal and mechanical properties of poly (ethylene-oxide)/halloysite nanocomposites. *Journal of Polymer Research*, 26(6), 138.

Yu, Y., Tang, P., Barnych, B., Zhao, C., Sun, G., & Ge, M. (2019). Design and synthesis of core-shell carbon polymer dots with highly stable fluorescence in polymeric materials. *ACS applied nano materials*, 2(10), 6503-6512..

Zare Pirhaji, J., Moeinpour, F., Mirhoseini Dehabadi, A., & Yasini Ardakani, S. A. (2020). Experimental study and modelling of effective parameters on removal of Cd (II) from water by halloysite/graphene quantum dots magnetic nanocomposite as an adsorbent using response surface methodology. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(7), e5640.

Zhang, W., Liu, L., Bao, R., Yi, J., Yang, Y., Li, C., ... & Guo, S. (2023). Enhancing the mechanical and electrical conductivity of copper matrix composites through grafting carbonized polymer dots (CPD) onto carbon nanotube surfaces. *Diamond and Related Materials*, 137, 110147.

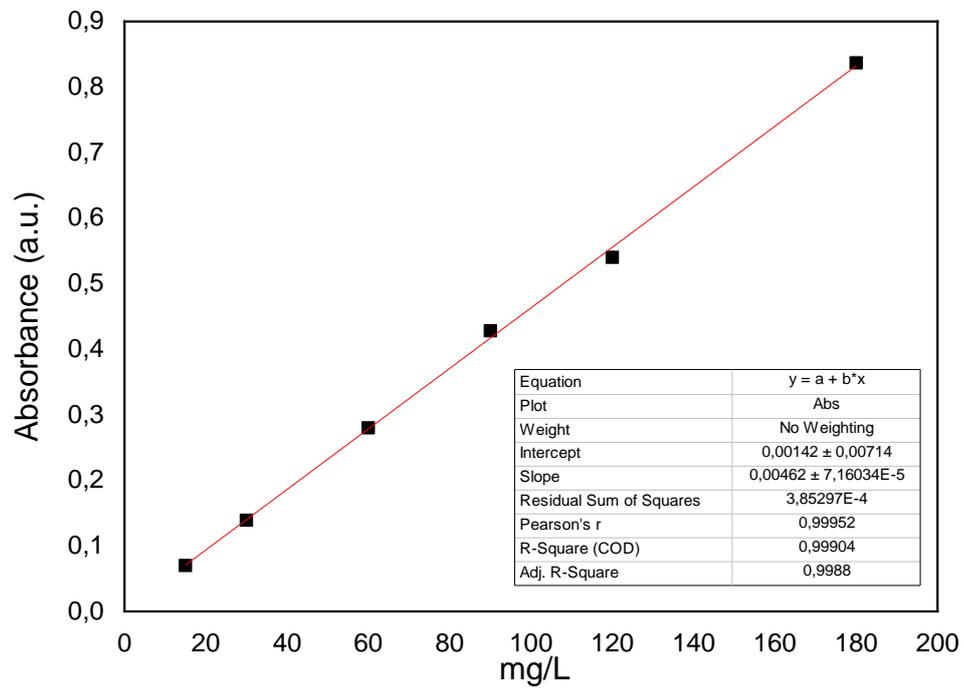
Zhang, W., Liu, X., Qiu, S., Chen, L., & Liu, X. (2022). LDPE/M-TiO₂ composite films for modified atmosphere packaging to realize comprehensive preservation of strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 102(11), 4589-4598.

Zhao, F., Zhu, J., Peng, T., Liu, H., Ge, S., Xie, H., ... & Jiang, C. (2021). Preparation of functionalized halloysite reinforced polyimide composite aerogels with excellent thermal insulation properties. *Applied Clay Science*, 211, 106200.

Zhao, L., Zhang, M., Mujumdar, A. S., & Wang, H. (2023). 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.

Zhao, W., Bao, R., Yi, J., Zhang, Y., Pu, Y., & Zhang, J. (2021). Influence of carbonized polymer dot (CPD) structure on mechanical and electrical properties of copper matrix composite. *Materials Characterization*, 181, 111463.

APÊNDICE A

Figura A1. Curva analítica do CPD em solução aquosa nas concentrações de 15 a 180 mg/L

APÊNDICE B

Figura B1. Espectro de FTIR do filme biopolimérico a base de ALG e CMC carregados com halloysita.

