UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

LIVIA ELIAS DA SILVA

FILME FLUORESCENTE A BASE DE *CARBON DOTS* DERIVADOS DO EXTRATO DE LIMÃO APLICADO EM TERMOMETRIA

MACEIÓ - AL
2023

LIVIA ELIAS DA SILVA

FILME FLUORESCENTE A BASE DE *CARBON DOTS* DERIVADOS DO EXTRATO DE LIMÃO APLICADO EM TERMOMETRIA

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas – UFAL como requisito parcial para formação em Química Licenciatura.

Orientadora: Prof. Dr. Cintya D' Angeles do Espírito Santo Barbosa

MACEIÓ - AL

2023

Catalogação na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S586f Silva, Livia Elias da.
Filme fluorescente a base de *Carbon Dots* derivados do extrato de limão aplicado em termometria / Livia Elias da Silva. – 2023.
73 f. : il.

Orientadora: Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química: Licenciatura) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 66-73.

1. *Carbon dots*. 2. Biomassa. 3. Antioxidantes. 4. Nanotermômetros. 5. Filme. I. Título.

CDU: 535.371

Dedico este trabalho à minha mãe, que me ensinou que o conhecimento é a única coisa que ninguém pode tirar de mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado força e coragem principalmente nos momentos em que acreditei não ter.

À minha orientadora, Prof. Dra. Cintya Barbosa, por todas as oportunidades oferecidas ao longo da minha graduação, pela ajuda no desenvolvimento desse trabalho e por sempre acreditar em mim.

Agradeço também a todos os professores que passaram na minha vida, em especial ao meu Professor de Química do ensino médio Jefferson, por sempre me ajudar com a disciplina, pelas orientações e conselhos.

À toda minha família, em especial minha mãe por sempre ter investido nos meus estudos, ainda que na dificuldade me apoiou na conquista desse sonho. Ao meu pai, que mesmo distante esteve comigo em muitos momentos complicados da minha vida, me fazendo sorrir. À minha tia Elenita por ser uma segunda mãe para mim e sempre estar comigo. À minha tia Elizete que, mesmo morando em outro estado, sempre se fez presente, nos ajudando no que era possível.

Também agradeço aos meus amigos, colegas de turma e laboratório, essencialmente Lalinha, Jucy, Alessandra, Thiago, Victor, Diogo e Lídia, por sempre vibrarem por minhas conquistas.

Agradeço ao Orlando, que além de noivo, é meu amigo, minha dupla da faculdade e de pesquisas. Sempre acreditou no meu potencial e é meu apoio diário, me ajudando a passar por cada fase da vida.

Agradeço ao Laboratório de Materiais Luminescentes e Estudos Ambientais (Lumi-Am) pelo desenvolvimento do trabalho e a todas as pessoas envolvidas que ainda não foram citadas, Steffano, Kleyton, James, Messias, Prof. Dr. Rodrigo Viana, Prof. Dra. Jamylle Nunes e Prof. Dra. Jadriane Xavier.

Também, à UFAL e ao apoio financeiro das agências de fomento CAPES e CNpq.

Com muito carinho, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para tornar esse sonho possível, obrigada!

“Cada um de nós compõe a sua história
Cada ser em si
Carrega o dom de ser capaz
E ser feliz”

(Tocando em frente – Almir Sater)

RESUMO

Os nanomateriais luminescentes vêm atuando no desenvolvimento de termômetros que apresentam alta sensibilidade, medição não invasiva e ampla faixa de detecção. Nessa perspectiva, o presente trabalho buscou desenvolver nanopartículas luminescentes de carbono *(Carbon Dots/*CDs) e produzir um filme fluorescente baseado nos CDs para avaliar seu potencial como sensor térmico e agente antioxidante. Para tanto, as NPs foram sintetizadas a partir do extrato aquoso do bagaço de limão por um método simples e rápido via micro-ondas e o filme polimérico foi produzido incorporando os CDs em PVA (Poli álcool vinílico). Os *Carbon Dots* obtidos (CD-L) foram caracterizados utilizando as técnicas HRMET, FTIR, UV-VIS e PL. As imagens de HRTM mostraram que o CD-L possui formato esférico e tamanho inferior a 10 nm, com distribuição média de 2,47 ± 0,47 nm. O FTIR indicou a presença de grupos O-H, C-H, C=O, C=C e C-N na superfície do CD-L, característicos dos grupos presentes na composição do limão. O espectro de UV-Vis demonstrou picos de absorções associados às transições eletrônicas π - π * (C=C) e n - π *(C=O/C-N) do núcleo grafítico e dos grupos superficiais do CD-L. Por meio da PL, foi constatada a forte fluorescência do CD-L na região do azul (446 nm), independente da excitação. A fotoestabilidade do material também foi avaliada durante 60 min, sob excitação UV contínua de 330 nm, e a intensidade de emissão praticamente não foi alterada. O rendimento quântico do CD-L foi calculado, usando como referência o sulfato de quinina, e apresentou RQ= 10%. Ademais, a atividade antioxidante do CD-L foi estudada utilizando HOCl e $O2^{\bullet -}$, porém apresentou maior potencial de eliminação nos testes de HOCl, demonstrando ser eficiente na captura de espécies reativas de oxigênio de importância biológica. Em contato com células de fibroblastos de pele humana não tumoral (HFF-1), o CD-L apresentou baixa citotoxicidade, mantendo a viabilidade celular acima de 85% em concentrações de até 1000 µg/mL. Por fim, o filme fluorescente produzido (Film-L) conseguiu manter as propriedades luminescentes do CD-L e apresenta potencial para ser aplicado como sensor térmico, o qual possui sensibilidade térmica relativa máxima de 2,69% K^{-1} a 333 K e estabilidade para ser usado em vários ciclos.

Palavras-chave: *Carbon Dots*, biomassa, antioxidante, nanotermômetro, filme.

ABSTRACT

Luminescent nanomaterials have been actively involved in the development of thermometers with high sensitivity, non-invasive measurement, and a wide detection range. In this study, we aimed to develop luminescent carbon nanoparticles (Carbon Dots/CDs) and create a fluorescent film based on CDs to assess their potential as a thermal sensor and antioxidant agent. To achieve this, the NPs were synthesized from the aqueous extract of lemon pomace using a simple and rapid microwave-assisted method, and the polymeric film was produced by incorporating the CDs in PVA (Polyvinyl alcohol). The resulting Carbon Dots (CD-L) were characterized using HRMET, FTIR, UV-VIS, and PL techniques. HRTEM images demonstrated that CD-L exhibited a spherical shape with a size of less than 10 nm, showing an average distribution of 2.47 ± 0.47 nm. FTIR analysis indicated the presence of O-H, C-H, C=O, C=C, and C-N groups on the surface of CD-L, which are characteristic of the groups present in the lemon's composition. The UV-Vis spectrum revealed absorption peaks associated with the electronic transitions π - π * (C=C) and n - π *(C=O/C-N) of the graphitic core and surface groups of CD-L. PL analysis demonstrated strong fluorescence of CD-L in the blue region (446 nm), regardless of the excitation source. The material's photostability was also evaluated by continuous UV excitation at 330 nm for 60 minutes, and the emission intensity remained almost unchanged. The quantum yield of CD-L was calculated using quinine sulfate as a reference and was found to be RQ= 10%. The antioxidant activity of CD-L was assessed using HOCl and O2●-, revealing a higher elimination potential in HOCl tests, indicating its efficiency in capturing reactive oxygen species of biological significance. When tested on non-tumor human skin fibroblast cells (HFF-1), CD-L demonstrated low cytotoxicity, with cell viability maintained above 85% for concentration up to 1000 µg/ml. Additionally, the produced fluorescent film (Film-L) effectively retained the luminescent properties of CD-L and exhibited potential for use as a thermal sensor, displaying a maximum relative thermal sensitivity of 2.69% K -1 at 333 K and stability for multiple cycles.

Key-words: Carbon Dots, biomass, antioxidant, nanothermometer, film.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Materiais fluorescentes descobertos em 2004. 10
Figura 2. Passivação da superfície de *Carbon Dots.*.....11
Figura 3. Representação das classificações dos *Carbon Dots*.....12
Figura 4. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de GQDs. 13
Figura 5. (A) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão e (B) UV-Vis e fotoluminescência dos CQDs. 13
Figura 6. (A) Imagem de TEM e (B) Fluorescência sob luz natural e ultravioleta dos CDNs. 14
Figura 7. (A) Imagem de TEM e (B) Fluorescência dos CPDs. 15
Figura 8. Representação das abordagens *Top-Down* e *Bottom-Up*. 16
Figura 9. Esquema sintético via microondas de CDs derivados de PEG (200) e sacarídeo.....17
Figura 10. Estágios do mecanismo de formação dos CDs na abordagem *Bottom-Up*. 19
Figura 11. Esquema simplificado do processo de fluorescência. 20
Figura 12. Efeito do confinamento quântico nos CDs. 21
Figura 13. Influência de fluoróforos moleculares nos *Carbon Dots*. 23
Figura 14. Influência de impurezas fluorescentes nos Carbon Dots.....24
Figura 15. Molécula de clorofila na superfície de CDs derivados do espinafre. 24
Figura 16. Efeito da reticulação nos Carbon Dots. 25
Figura 17. Influência do grau de oxidação da superfície dos *Carbon Dots*. 27
Figura 18. Efeito dos grupos funcionais na superfície dos *Carbon Dots*. 28
Figura 19. CDs com emissão A) Dependente da excitação e B) Independente da excitação. 29
Figura 20. Espectros demonstrando a absorção e a emissão independente da excitação dos CDs derivados do limão. 30
Figura 21. Precursores verdes utilizados em sínteses de *Carbon Dots*. 31
Figura 22. *Carbon Dots* derivados de precursores verdes nos últimos anos. 33
Figura 23. Síntese de *Carbon Dots* com atividade antioxidante derivados do alho. .36
Figura 24. Síntese de CDs com propriedades antioxidantes derivados de pomelo (fruta cítrica) 37

Figura 25. Síntese de *Carbon Dots* utilizando açafrão da terra funcionalizado com enxofre com propriedades antioxidantes. 38
Figura 26. Mecanismo de inibição do radical pelos CDs antioxidantes. 38
Figura 27. Linha do tempo mostrando a evolução dos termômetros. 40
Figura 28. A) Influência da temperatura na fluorescência dos CDs e B) coeficiente de correlação entre a intensidade de fluorescência e a temperatura. 40
Figura 29. Efeito da temperatura na A) intensidade de fluorescência e B) tempo de vida dos CDs 41
Figura 30. Esquema ilustrativo de *Carbon Dots* acoplados em matriz polimérica. ... 42
Figura 31. (A) Fotoluminescência dos CDs e CDs/PVA, (B) Fotoluminescência do CDs/PVA sob diferentes temperaturas e (C) Imagens do CDs/PVA submetido a luz natura e ultra-violeta (UV). 43
Figura 32. (A) Teste cíclico do efeito de temperatura na fluorescência dos CDs, (B) Emissão dependente da temperatura do filme e (C) Imagens do filme a base dos CDs e resina epóxi sob luz natural e UV. 44
Figura 33. Esquema representativo da obtenção do CD-L. 47
Figura 34. Representação da síntese do filme fluorescente. 47
Figura 35. Solução do CD-L antes e após a radiação ultravioleta de 360 nm. 52
Figura 36. A-B) Imagens HRTEM, C) Imagem HRTEM e distância interplanar para o plano (100) e D) Distribuição do tamanho das partículas do CD-L. 53
Figura 37. A) Espectro de FTIR e B) Simulação da estrutura do CD-L. 55
Figura 38. Espectro de UV-Vis do CD-L. 57
Figura 39. A) Espectro de fotoluminescência e B) Diagrama de cromaticidade CIE do CD-L. 58
Figura 40. Fotoestabilidade do CD-L sob radiação UV de 330 nm. 59
Figura 41. Viabilidade celular da linhagem de fibroblastos da pele humana (HFF1) tratada com CD-L (100-1000 µg/mL). As barras representam a média ± erro padrão da média (SEM) das triplicatas realizadas no ensaio. Os dados são expressos como % de células viáveis em comparação com o grupo de controle (DMEM). 61
Figura 42. A) Espectro de UV-Vis e B) Fotoluminescência do Film-L. 64
Figura 43. A-B) Imagens sob luz ambiente e UV, C) teste de flexibilidade e D) transparência do Film-L 65
Figura 44. A) Espectro de emissão do Film-L variando a temperatura em 298−333 K com excitação de 330 nm e B) Temperatura dependente da intensidade (I=425 nm,

linha azul) (linearidade com R^2 = 0.996) e sensibilidade térmica relativa Sr (linha vermelha). 67
Figura 45. Variação da temperatura e da intensidade (I = 425nm) obtido durante 4 ciclos consecutivos de aquecimento/resfriamento. 68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - *Carbon Dots* obtidos pelo método de microondas 17

Tabela 2 - *Carbon Dots* derivados do limão 32

Tabela 3 - Principais componentes no suco fresco de limão 52

Tabela 4 - Potencial de eliminação de $O2^{\bullet -}$ e HOCl (IC50, média ± SD) do CD-L. 58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CDs	*Carbon Dots*
NPs	Nanopartículas
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível
PL	Fotoluminescência
RQ	Rendimento Quântico
IF	Intensidade de Fluorescência
ROS	Espécies Reativas de Oxigênio
ES-MS	Espectroscopia de Massas
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X
GQDs	Pontos Quânticos de Grafeno
CQDs	Pontos Quânticos de Carbono
CNDs	Nanopontos de Carbono
CPDs	Pontos Poliméricos de Carbono
DMF	Dimetilformamida
PEG-200	Polietilenoglicol -200
AC	Ácido Cítrico
PVA	Álcool Polivinílico
$O_2^{\bullet -}$	Ânion Radical Superóxido
HOCl	Ácido Hipocloroso
•OH	Radical Hidroxil
SR	Sensibilidade Relativa

IDE	Independente de Excitação
CD-L	Carbon Dots de Limão (obtido no presente trabalho)
Film-L	Filme do CD-L e Álcool Polivinílico
CQ	Confinamento Quântico
PEI	Polietilenoimina
LLC-PK1	Linhagem de células renais epiteliais derivadas de rins de porco
U87	Linhagem celular de câncer de glioma cerebral humano
I_o	Intensidade Inicial
I	Intensidade Final
HFF1	Linhagem de fibroblastos de pele humana

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 7

2 REVISÃO LITERÁRIA 9

2.1 *Carbon Dots*: Histórico, conceito e estrutura 9

2.2 Métodos de síntese e mecanismo de formação dos *Carbon Dots* 15

2.3 Mecanismos de luminescência dos *Carbon Dots* 19

2.3.1 Efeito de confinamento quântico de domínios π conjugados 20

2.3.2 Fluorescência molecular 22

2.3.3 Efeito de reticulação 25

2.3.4 Estado de superfície 26

2.4 Emissão de *Carbon Dots* dependente e independente da excitação 28

2.5 *Carbon Dots* derivados de precursores verdes 30

2.6 Propriedades antioxidantes dos *Carbon Dots* 36

2.7 Filmes fluorescentes a base de *Carbon Dots* aplicados como sensores de temperatura 39

3 OBJETIVOS 45

3.1 Objetivo geral 45

3.2 Objetivos específicos 45

4 METODOLOGIA 46

4.1 Materiais e reagentes 46

4.2 Procedimento experimental 46

4.2.1 Síntese dos Carbon Dots derivados do bagaço de limão 46

4.2.2 Produção do filme fluorescente a base de *Carbon Dots* e PVA 47

4.3 Caracterizações 48

4.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão 48

4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier 48

4.3.3 Espectroscopia por absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) 48

4.3.4 Espectroscopia de Fotoluminescência 48

4.3.5 Medidas de termometria por fotoluminescência 49

4.3.6 Rendimento Quântico Relativo 49

4.4 Ensaio de viabilidade celular 49

4.5 Atividade de captura de ácido hipocloroso (HOCL).....50

4.6 Atividade de captura do ânion superóxido (O_2-) 51

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 52

5.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão 52

5.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 53

5.3 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis).....56

5.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) 57

5.5 Fotoestabilidade e Rendimento Quântico (RQ).....59

5.6 Ensaio de viabilidade celular e avaliação das propriedades antioxidantes do CD-L 60

5.7 Propriedades óticas do filme fluorescente.....63

5.8 Propriedades termométricas do filme fluorescente 65

6 CONCLUSÃO 69

7 REFERÊNCIAS.....70

1 INTRODUÇÃO

Os pontos de carbono (*Carbon Dots*/CDs) são nanopartículas (NPs) luminescentes que apresentam geralmente tamanhos inferiores a 10 nm e morfologia quase esférica, compostos por um núcleo de carbonos sp^2 e sp^3 e defeitos na superfície (ASMAA M. EL-SHAFEY, 2021; YAO *et al.*, 2019).

Os *Carbon Dots* conseguem exibir excelentes propriedades óticas como fluorescência no espectro visível, possuem boa dispersão em água, biocompatibilidade, fotoestabilidade, etc (HE, C. *et al.*, 2022; WANG, B.; CAI, H. *et al.*, 2022).

Desde que foi descoberto acidentalmente em 2004 por Xu e colaboradores, os primeiros estudos de CDs envolviam o uso de métodos e precursores caros (SHARMA, V.; TIWARI; MOBIN, 2017).

No entanto, a fim de diminuir o impacto ambiental e facilitar as rotas sintéticas para produção dessas NPs, a utilização de precursores verdes e processos considerados simples aumentou a partir de 2012, depois que Zhou *et al.* (2012) utilizaram cascas de melancia e obtiveram *Carbon Dots* aplicados como sondas fluorescentes.

À vista disso, os CDs vêm ganhando atenção de pesquisadores em virtude de suas potenciais aplicações, em que destaca-se seu uso como sensor fluorescente, seja na detecção de íons, pH ou temperatura (HUANGFU *et al.*, 2021; LI, P. *et al.*, 2022; LIU, C. *et al.*, 2021; MOHAMMED; OMER, 2020).

A temperatura é uma variável crucial que auxilia e influencia vários processos químicos e biológicos (MOHAMMED e OMER, 2020). Portanto, apesar de existir várias formas de medir a temperatura, a busca por sensores térmicos precisos que não sejam invasivos, resistentes ao calor e de rápida detecção tem sido frequente (MOHAMMED; OMER, 2020; WANG, B.; SUN, Zhen; *et al.*, 2022).

Nessa perspectiva, o desenvolvimento desses materiais baseados em nanopartículas tem se ampliado devido a sua capacidade de detecção sensível e sua utilização em diversos campos da engenharia, agricultura e medicina (JURGA *et al.*, 2022).

Embora os *Carbon Dots* sejam bastante explorados como nanotermômetros fluorescentes, existe uma lacuna na literatura relacionada ao estudo termométrico de CDs no estado sólido, sendo relatado que a emissão dos CDs desaparece sob essa condição, devido à aglomeração das nanopartículas (CHEN, Y. *et al.*, 2016; MOHAMMED; OMER, 2020; ZHANG, Hao *et al.*, 2020).

Entretanto, para evitar esse efeito, vários pesquisadores têm adotado o uso de polímero para estabilização dos CDs em estado sólido, os quais mantêm as propriedades óticas das NPs similares a sua dispersão aquosa (CHEN, Y. *et al.*, 2016; JIANG, Yingnan *et al.*, 2020; TASPIKA *et al.*, 2019; XIE, M.; WANG, Jihong; ZHAO, H., 2018).

Atualmente, como os estudos de CDs visam à obtenção de suas propriedades multifuncionais, diferentes propriedades vêm sendo mencionadas, a exemplo de sua atividade antioxidante, uma vez que ele previne a oxidação de vários produtos e atua na saúde contra doenças causadas pelo estresse oxidativo (HERB; SCHRAMM, 2021; HUANGFU *et al.*, 2021).

Dessa forma, a avaliação do potencial antioxidante dos *Carbon Dots* vem sendo recentemente avaliada por diferentes estudos, os quais demonstram potenciais aplicações dos CDs como agente antioxidante na captura de espécies reativas de oxigênio (ROS) (APAK *et al.*, 2022; ZHAO, S. et al., 2015; SHEN et al., 2017; ROY et al., 2022)

Diante disso, o trabalho apresenta uma síntese simples e de baixo custo de filme fluorescente baseado em *Carbon Dots* derivados de resíduos do limão Taiti (*citrus latifólia*) e seu uso como agente antioxidante e termômetro luminescente.

2 REVISÃO LITERÁRIA

2.1 *Carbon Dots*: Histórico, conceito e estrutura

Desde a descoberta do fulereno, formado a partir da ablação a laser do grafite, há 31 anos, pesquisadores têm atribuído interesse aos nanomateriais a base de carbono devido às suas relevantes contribuições à nanotecnologia (ASMAA M. EL-SHAFEY, 2021). Assim, o avanço tecnológico possibilitou o desenvolvimento de novos materiais a base de carbono com importantes aplicações, sendo a mais recente descoberta os *Carbon Dots* (CDs).

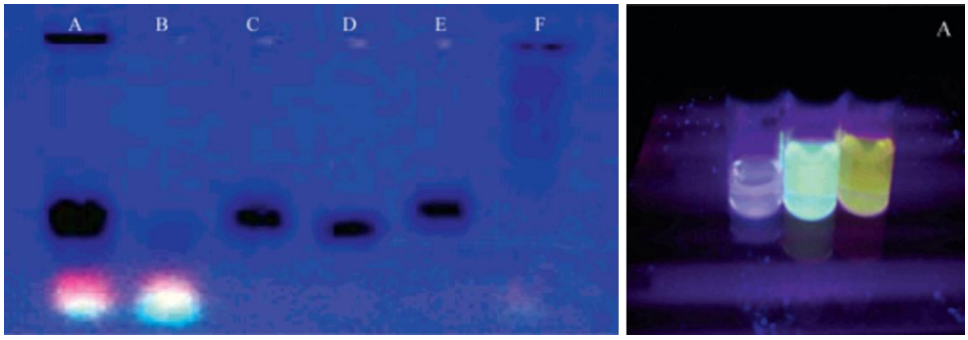
Os *Carbon Dots* foram descobertos acidentalmente em 2004 por Xu e colaboradores quando tentavam purificar nanotubos de carbono derivados da fuligem (XU, X. *et al.*, 2004). Como resultado, três classes de materiais foram obtidas da suspensão: Nanotubos longos, material tubular curto e material fluorescente (Figura 1).

Para investigar esses resultados, o material fluorescente foi separado em três frações, que emitiram diferentes cores (laranja, azul-esverdeado e amarelo) quando expostos a luz ultravioleta com comprimento de onda de excitação abaixo de 365 nm. Além disso, as frações foram purificadas por meio de diálise para posteriores análises, em que demonstraram resultados inconclusivos para espectrometria de massas (ES-MS) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).

Porém, a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de energia dispersiva de Raio X (EDX) indicaram a presença de grupos carboxilas e ausência de resíduos metálicos, respectivamente. Além disso, uma análise complementar mostrou que o material era composto por carbono (53,93%), hidrogênio (2,56%), nitrogênio (1, 20%) e oxigênio (40,33%) e que as nanopartículas (NPs) tinham uma distribuição de tamanhos em cerca de 1 nm.

Logo, o trabalho destacou que o “carbono fluorescente” poderia ser uma nanopartícula interessante para estudos posteriores.

Figura 1. Materiais fluorescentes descobertos em 2004.



Fonte: XU, X. *et al.* (2004).

Em 2006, Sun e pesquisadores sintetizaram as NPs luminescentes de carbono e denominaram de *Carbon Dots* (CDs) (SUN, Y. P. *et al.*, 2006). Inicialmente, os CDs foram produzidos por ablação a laser, utilizando a mistura de pó de grafite e cimento como materiais precursores. A amostra resultante foi tratada em suspensão aquosa de nitrogênio, em solução ácida, permanecendo em refluxo por 12 h.

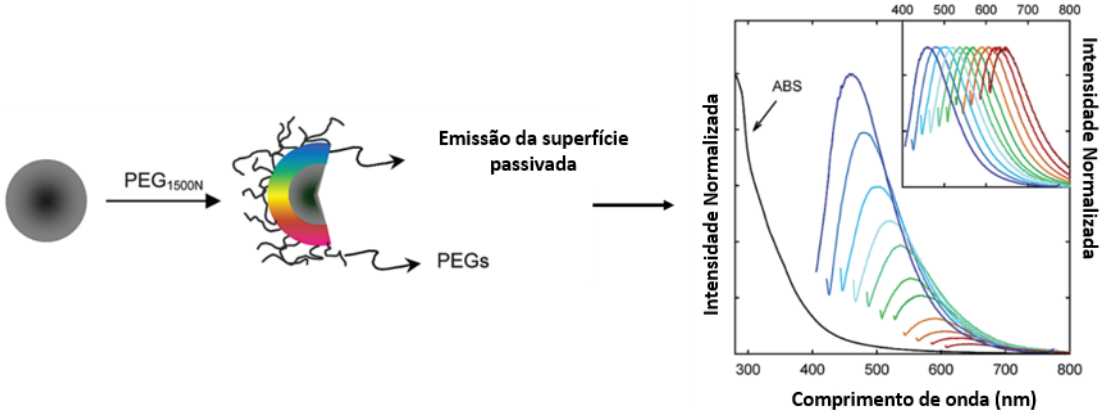
Porém, após análises não apresentou fluorescência considerável. Por esse motivo, o polietilenoglicol (PEG 1500 N) foi utilizado para passivar a superfície, sendo misturado com a nanopartícula obtida (Figura 2). A mistura foi mantida em aquecimento (120 ºC/ 72 h) e o material obtido foi centrifugado e apresentou uma forte fluorescência.

As NPs foram caracterizadas e apresentaram cerca de 5 nm de diâmetro, emissão dependente do comprimento de onda de excitação, atribuído aos diferentes estados emissivos da superfície passivada e boa fotoestabilidade.

Por fim, o trabalho concluiu que a luminescência ocorria devido as armadilhas de energia na superfície e o confinamento quântico da nanopartícula. Complementaram ainda que as partículas de carbono maiores com a mesma superfície apresentavam uma menor intensidade de fluorescência.

Após esses estudos, outros trabalhos foram publicados abordando sínteses, purificações, caracterizações e as várias aplicações dos *Carbon Dots*, sendo a luminescência a propriedade mais investigada dessas nanopartículas (HE, C. *et al.*, 2022; YAO *et al.*, 2019; ZHAO, Q. *et al.*, 2020).

Figura 2. Passivação da superfície de *Carbon Dots.*



Fonte: Adaptado de SUN, Y. P. *et al.* (2006)

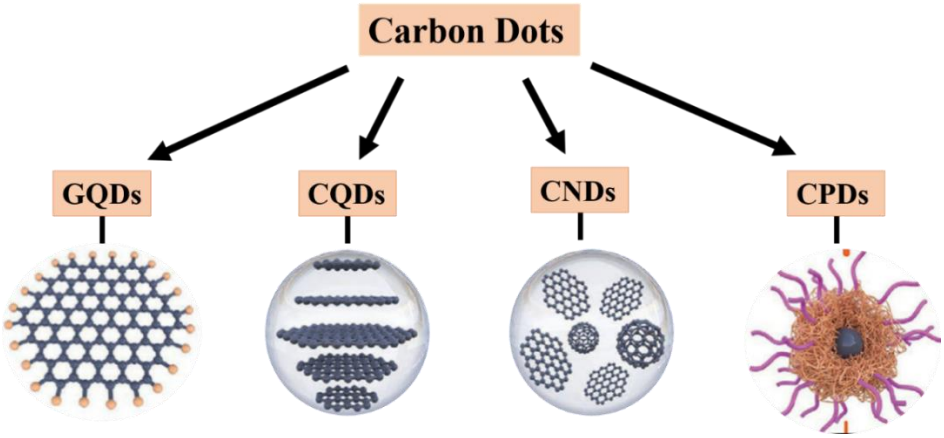
Atualmente, os *Carbon Dots* são classificados como um novo grupo de nanopartículas de carbono com boa dispersão em água, biocompatibilidade, são livres de metais tóxicos, fotoestáveis e exibem excelentes propriedades ópticas, a exemplo da fluorescência no espectro visível (HE, C. *et al.*, 2022; WANG, B.; CAI, H.; *et al.*, 2022).

Devido a essas características, os CDs podem atuar como sensores de temperatura, sensores de pH, agente antioxidante, etc (HUANGFU *et al.*, 2021; LI, P. *et al.*, 2022; LIU, C. *et al.*, 2021; MOHAMMED; OMER, 2020). Genericamente, os *Carbon Dots* são formados por um núcleo (amorfo ou cristalino) e podem apresentar grupos funcionais na superfície, a exemplo de hidroxilas, carbonilas, aminas, entre outros (ASMAA M. EL-SHAFEY, 2021; YAO *et al.*, 2019).

Todavia, pesquisas recentes têm discutido a respeito da estrutura dos CDs, uma vez que existem várias rotas sintéticas e variabilidade de materiais utilizados como precursores que podem influenciar na formação dessas NPs.

Nesse sentido, o termo “CDs” abrange uma variedade de materiais de carbono fluorescentes em escala nanométrica, os quais vêm sendo classificados em quatro categorias (Figura 3): Pontos quânticos de grafeno (GQDs), pontos quânticos de carbono (CQDs), nanopontos de carbono (CDNs) e pontos poliméricos de carbono (CPDs) (CARBONARO *et al.*, 2019; KOUTSOGIANNIS *et al.*, 2020; LIU, J.; LI, R.; YANG, B., 2020; XIA *et al.*, 2019; ZHU, S. *et al.*, 2015).

Figura 3. Representação das classificações dos *Carbon Dots*.



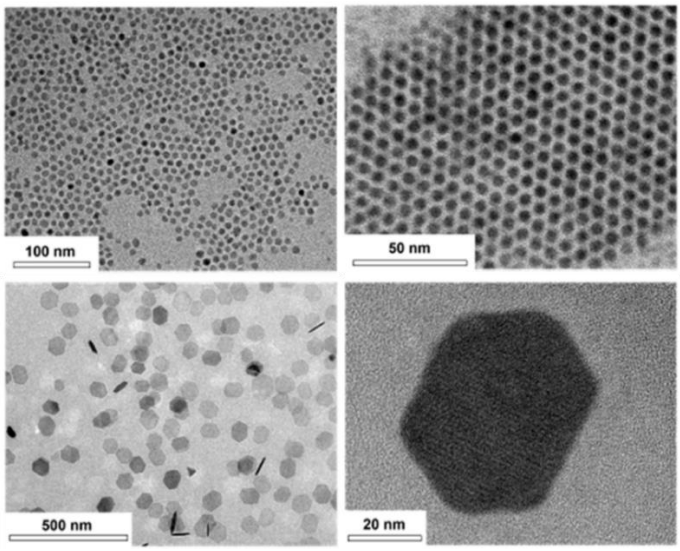
Fonte: Adaptado de AI; SHI, R.; *et al.* (2021)

Os pontos quânticos de grafeno (GQDs) são formados por fragmentos de grafeno (com uma ou poucas camadas) e grupos químicos presentes na borda/superfície ou entre as camadas de grafeno (LIU, J.; LI, R.; YANG, B., 2020; ZHU, S. *et al.*, 2015).

As propriedades óticas desses materiais são influenciadas principalmente pelo tamanho dos domínios π conjugados e pelos grupos conectados nas bordas/superfície dos CDs.

Nessa perspectiva, Zhu, S. *et al.* (2011) desenvolveram GQDs por meio de uma reação solvotérmica utilizando óxido de grafeno como material carbonáceo e dimetilformamida (DMF) como solvente. As nanopartículas obtidas apresentaram emissão no verde e demonstraram resultados promissores para aplicação em bioimagem (Figura 4).

Figura 4. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de GQDs.

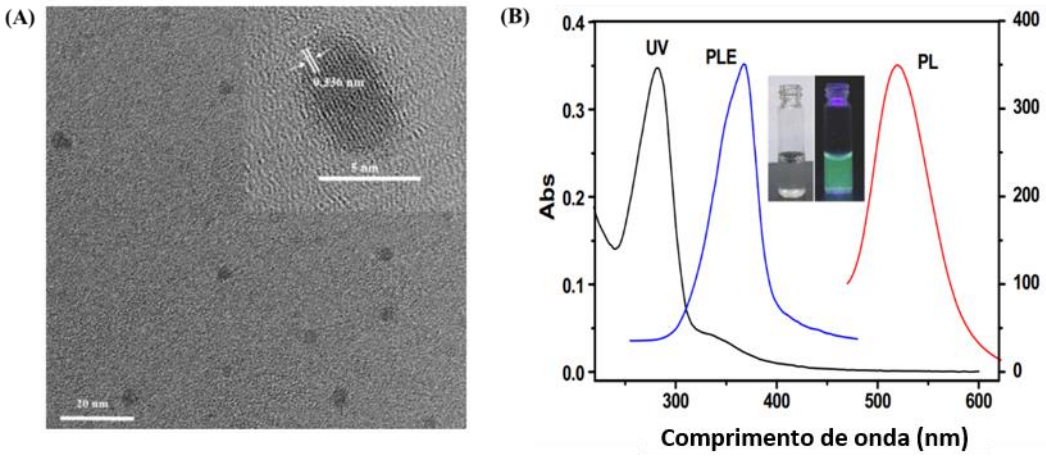


Fonte: Lee, S. H. *et al.* (2019).

Por outro lado, os pontos quânticos de carbono (CQDs) são formados por nanoesferas de natureza cristalina e sua luminescência é geralmente relacionada aos grupos de superfície e confinamento quântico (CARBONARO *et al.*, 2019; LIU, J.; LI, R.; YANG, B., 2020).

Liu *et al.* (2014) sintetizaram CQDs via micro-ondas, utilizando como material precursor a sacarose e dietilenoglicol e obtiveram NPs com fluorescência no verde, apresentando boa viabilidade celular em células de glioma C6 (Figura 5).

Figura 5. (A) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão e (B) UV-Vis e fotoluminescência dos CQDs.

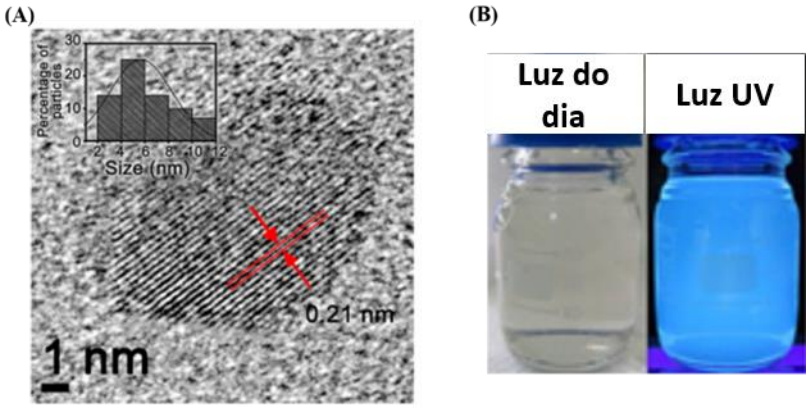


Fonte: Adaptado de LIU *et al.* (2014)

Diferentemente dos CQDs, os nanopontos de carbono (CNDs) possuem estrutura esférica com elevado grau de carbonização e podem apresentar estruturas cristalinas semelhantes aos CQDs ou estruturas amorfas. Além disso, sua fluorescência é associada aos grupos de superfície e ao estado de subdomínio π do carbono no núcleo grafítico, o qual não apresenta efeito de confinamento quântico referente ao tamanho dos CDs (CARBONARO *et al.*, 2019; KOUTSOGIANNIS *et al.*, 2020; ZHU, S. *et al.*, 2015).

Suvarnaphaet *et al.* (2016) sintetizaram CDNs a partir da limonada usando o método hidrotermal. Eles obtiveram NPs com emissão máxima no azul, que foram aplicadas na detecção de íons Fe^{3+} e imageamento em células de levedura (Figura 6).

Figura 6. (A) Imagem de TEM e (B) Fluorescência sob luz natural e ultravioleta dos CDNs.



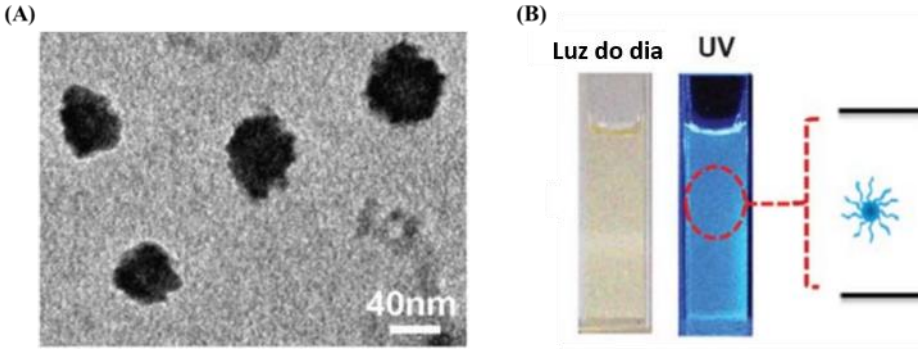
Fonte: Suvarnaphaet et al. (2016)

Por fim, os pontos poliméricos de carbono (CPDs) são compostos por um núcleo de carbono com superfície de cadeias poliméricas ou grupos funcionais abundantes que dão origem a uma estrutura hibrida (carbono/polímero) (LIU, J.; LI, R.; YANG, B., 2020; XIA *et al.*, 2019; ZHU, S. *et al.*, 2015).

A fluorescência desses materiais é principalmente originada do estado molecular e efeito de reticulação, o que não ocorre com os outros grupos de CDs. Nesse sentido, Gu e pesquisadores (2013) produziram CPDs a partir da poliacrilamida, via método hidrotermal.

As nanopartículas demonstraram fluorescência azul e rápida absorção pelas células LnCaP (linhagem celular de tumor de próstata), indicando aplicações promissoras em imageamento celular e marcação biológica (Figura 7).

Figura 7. (A) Imagem de TEM e (B) Fluorescência dos CPDs.



Fonte: Adaptado de GU *et al.* (2013)

Dessa forma, C*arbon Dots* com diferentes tamanhos e emissões podem ser produzidos a depender principalmente do precursor e rotas sintéticas adotadas. Todavia, além dessas classificações, alguns mecanismos são usados para explicar a formação dos CDs.

2.2 Métodos de síntese e mecanismo de formação dos *Carbon Dots*

Desde a descoberta dos *Carbon Dots*, vários trabalhos foram desenvolvidos para demonstrar os mecanismos de formação e os métodos de sínteses dessas nanopartículas, que podem ser classificados em abordagens *Top-Down e Bottom-Up* (Figura 8).

O termo *top-Dow* significa “de cima para baixo” e se refere a obtenção dos CDs por meio da decomposição de materiais carbonáceos consideravelmente grandes, como pó de grafite, fibras de carbono, fuligem, entre outros (HE, C. *et al.*, 2022; WANG, B.; CAI, H.; *et al.*, 2022; WANG, Ru *et al.*, 2017).

Assim, para a formação das NPs, as ligações entre os átomos de carbono do material precursor são rompidas quando submetidas a temperaturas elevadas. Algumas rotas sintéticas relatadas na literatura possuem essa abordagem, a exemplo da oxidação eletroquímica, ablação a laser e descarga de arco.

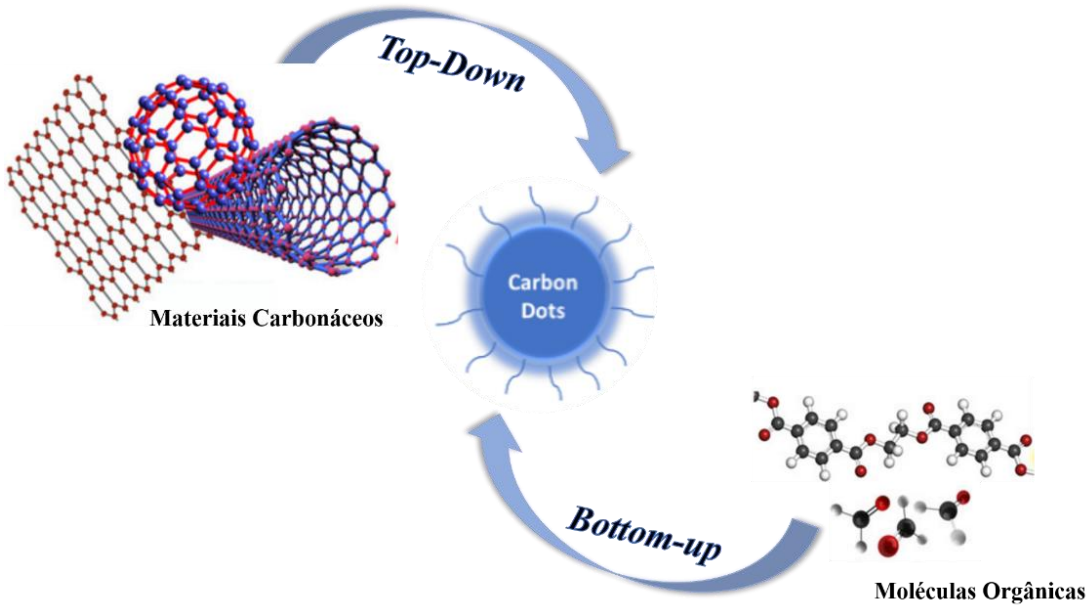
No entanto, os meios sintéticos geralmente exigem condições experimentais severas, a exemplo da utilização de ácidos fortes, bem como uso de reagentes e equipamentos com custos elevados (KANG, C. *et al.*, 2020).

Na abordagem *bottom-up* ocorre o inverso da *top-Down* e significa “de baixo para cima”. Nela, os CDs são formados por meio da combinação de pequenas moléculas orgânicas, a exemplo do ácido cítrico, ácido ascórbico, ureia, etc (HE, C. *et al.*, 2022; WANG, B.; CAI, H.; *et al.*, 2022; WANG, Ru *et al.*, 2017).

Dessa forma, para formação das nanopartículas, diferentes tratamentos térmicos podem ser utilizados, como a pirólise, carbonização hidrotérmica e/ou métodos assistidos por microondas.

Geralmente, os métodos com abordagens *bottom-up* apresentam processos mais simples, uso de reagentes e equipamentos mais acessíveis e são amplamente abordadas na literatura, principalmente quando são utilizados precursores verdes (KANG, C. *et al.*, 2020; SHARMA, V.; TIWARI; MOBIN, 2017).

Figura 8. Representação das abordagens *Top-Down* e *Bottom-Up*.



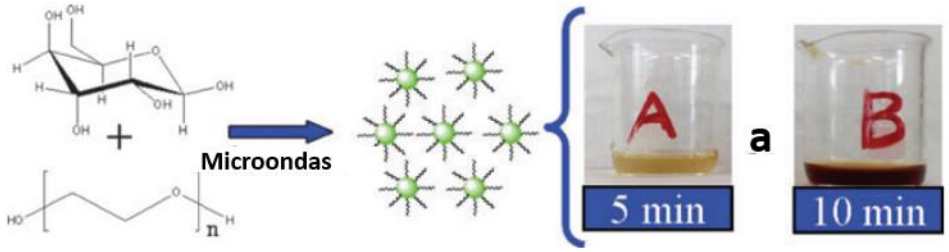
Fonte: Adaptado de KAUSAR (2019)

Durante a síntese de *Carbon Dots* via método microondas, a energia eletromagnética é absorvida pelas moléculas e convertida em energia interna (HE, C. *et al.*, 2022). Essa energia, por sua vez, é gerada a partir do interior dos materiais, fazendo com que os reagentes sofram aquecimento.

Nessa perspectiva, Zhu e colegas (2009) relataram pela primeira vez uma síntese de CDs por reação em microondas. Eles utilizaram como material precursor uma mistura composta por polietilenoglicol (PEG-200) e sacarídeo em água destilada, obtendo duas soluções nos diferentes tempos, como representadas na Figura 9.

Logo, observaram que poucos minutos foram suficientes para formar as NPs, que apresentaram tamanhos e fotoluminescência distintas com a variação do tempo.

Figura 9. Esquema sintético via microondas de CDs derivados de PEG (200) e sacarídeo.



Fonte: ZHU et al. (2009)

À vista disso, além de apresentar processos econômicos de fácil manuseio e tempo curto de síntese, o aquecimento via microondas ocorre de forma simultânea e homogênea, levando a uma distribuição uniforme de tamanho dos *Carbon Dots* (WANG, Ru *et al.*, 2017; ZHU, H. *et al.*, 2009).

Devido a essas vantagens, esse modelo passou a ser comumente adotado por pesquisadores, assim como abordado em alguns trabalhos exibidos na Tabela 1.

Tabela 1 - *Carbon Dots* obtidos pelo método de microondas.

Precursores	Potência/ Tempo	Emissão	RQ (%)	Aplicação	Referência

p-Fenilenodiamina	800 W/ 1h	Vermelho (620 nm)	~ 15	Sensor de pH e íons	SUN *et al.*, 2018
Alga marinha e etilenodiamina	800 W/ 1,5 h	Azul (450 nm)	23,5	Sensor de pH e íons	ZHAO *et al.*, 2019
Ácido cítrico	8 min	Azul (450 nm)		Terapia fotodinâmica antibacteriana	ROMERO *et al.*, 2021
Ácido cítrico e ureia	800 W/ 15 min	Azul (438 nm)		Agente antibacteriano	KUNG *et al.*, 2020
Suco de laranja e ureia	10 min	Azul (417 nm)	29,3	Bioimagem	MAGDY; BELAL; ELMANSI, 2023

Fonte: Autora, 2023.

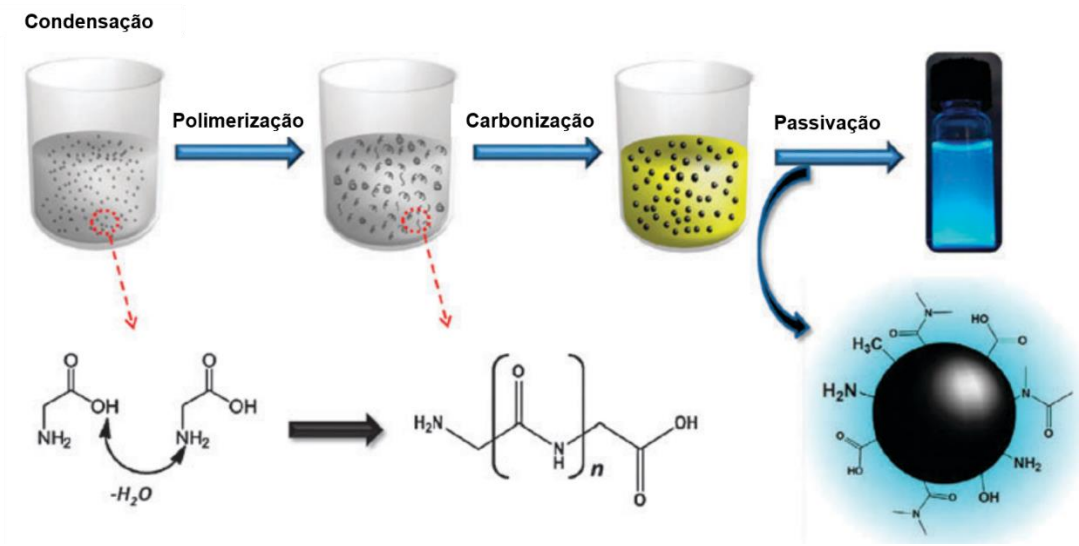
Complementarmente, apesar de existir alguns estudos relacionados ao mecanismo de formação dos *Carbon Dots*, a literatura sugere discussões mais profundas para melhor elucidar as etapas envolvidas nesse processo.

No entanto, existe um mecanismo bastante aceito entre os pesquisadores referente a abordagem "*bottom-up*" que explica a formação dos CDs em 4 estágios, sendo eles: condensação, polimerização, carbonização e passivação (Figura 10) (HSU; CHANG, H. T., 2012; LIU, M. L. *et al.*, 2019; MEDEIROS, T. V. DE *et al.*, 2019).

Na condensação, as moléculas precursoras são desidratadas e em seguida polimerizadas, momento em que ficam aglomeradas por interações majoritariamente covalentes. Após a polimerização, as nanopartículas são carbonizadas e o núcleo dos CDs é formado. Por fim, a superfície é funcionalizada pelos grupos presentes na

molécula, que agem como agentes passivantes e influencia na fluorescência do material.

Figura 10. Estágios do mecanismo de formação dos CDs na abordagem *Bottom-Up*.



Fonte: Adaptado de HSU e CHANG, H, T. (2012)

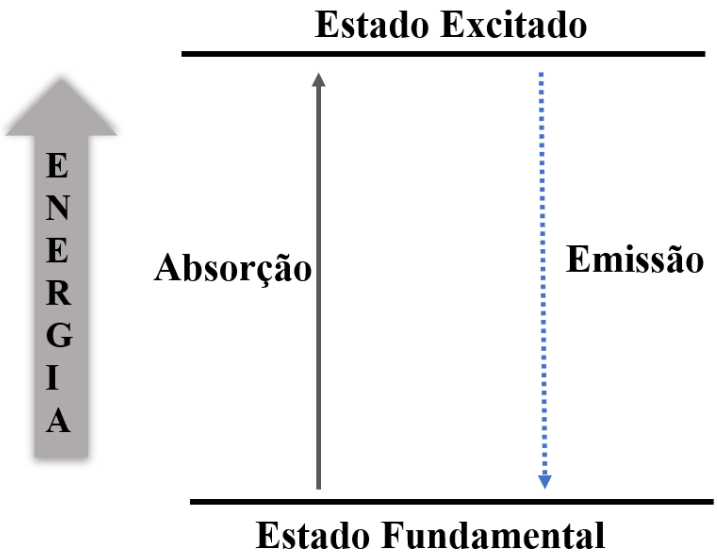
Além do mecanismo de formação, é importante compreender também acerca dos mecanismos de luminescência dos CDs, que variam a depender da estrutura da nanopartícula e outros fatores que serão discutidos a seguir.

2.3 Mecanismos de luminescência dos *Carbon Dots*

Como a literatura ressalta, uma das principais características dos *Carbon Dots* é a luminescência, visto que essa propriedade propicia as variadas aplicações dos CDs, seja como sensores luminescentes, marcação celular, entre outros (LIU, M., 2020; LIU, M. L. *et al.*, 2019; YAN, F. *et al.*, 2019). Assim, a luminescência é um fenômeno físico-químico caracterizado pela emissão de luz do material quando submetido a radiação eletromagnética.

De forma geral, quando os CDs absorvem fóton, seus elétrons migram para um estado de maior energia (estado excitado) e, ao retornar para o estado fundamental, liberam o fóton absorvido geralmente por um mecanismo de fluorescência (Figura 11) (LIU, M., 2020).

Figura 11. Esquema simplificado do processo de fluorescência.



Fonte: Autora, 2023.

Apesar de apresentar essa importante propriedade, os mecanismos que levam à emissão dos *Carbon Dots* ainda são bastante discutidos na literatura. Todavia, são comumente associados aos efeitos de confinamento quântico de domínios π conjugados, efeitos de reticulação, fluorescência moleculares e estados de superfície (LIU, M., 2020; LIU, M. L. *et al.*, 2019; ZHAO, Biao *et al.*, 2022; ZHAO, Q. *et al.*, 2020).

2.3.1 Efeito de confinamento quântico de domínios π conjugados

O Confinamento quântico (CQ) confere uma região espacial limitada em que os elétrons se movem em um átomo ou uma partícula. De acordo com Zhao *et al.* (2022), a fluorescência dos *Carbon Dots* sofre influência do CQ quando o tamanho dos domínios π (sp^2) conjugados é menor que o raio de excitação de Bohr (5,29 x 10^{-11} m = 0,529 Å).

Dessa forma, ao aumentar os domínios π conjugados dos CDs, ocorre uma diminuição de energia entre as bandas de condução e valência e consequentemente a emissão tende a surgir em maiores comprimentos de onda, de acordo com a seguinte fórmula:

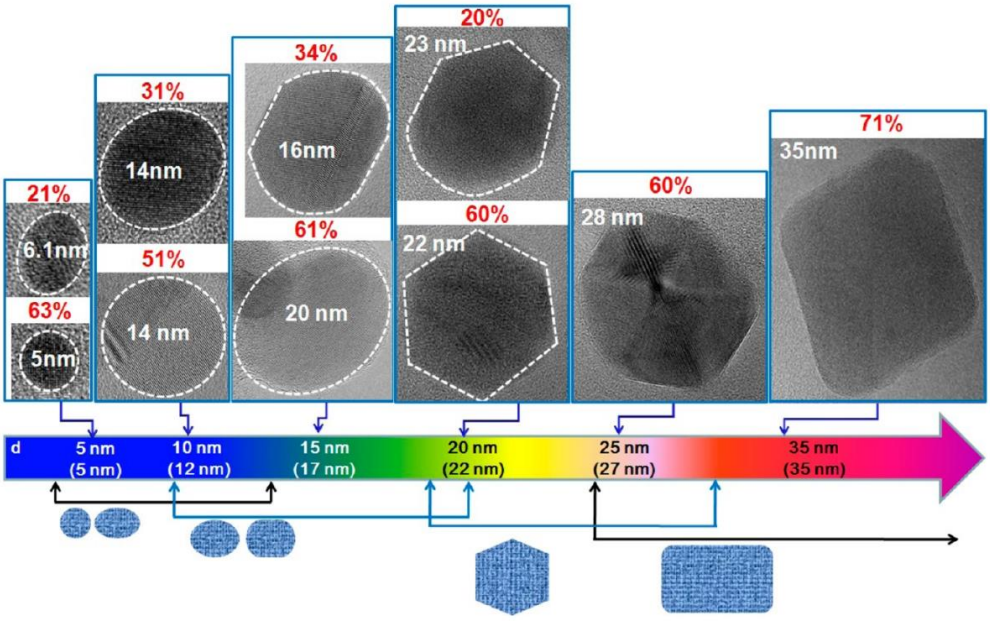
$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Sendo E = Energia do fóton; h = Constante de Planck; c = Velocidade da luz e λ = Comprimento de onda.

Nesse sentido, Ai e pesquisadores (2021) afirmam que esse modelo é mais apropriado para explicar a fluorescência dos GQDs e CQDs, pois normalmente possuem um elevado nível de grafitização com poucos grupos na borda/superfície, sendo a maior parte da estrutura formada por carbonos de domínios sp^2.

Kim e colegas (2012) sintetizaram CDs com tamanhos variados de 5 a 35 nm e observaram que quanto maior o tamanho da partícula, menor a energia de absorção e maior o comprimento de onda de emissão, sendo essa característica atribuída ao efeito de confinamento quântico (Figura 12).

Figura 12. Efeito do confinamento quântico nos CDs.



Fonte: KIM *et al.* (2012)

Por outro lado, apesar desse mecanismo ser relatado na literatura, poucos trabalhos de *Carbon Dots* atribuem o mecanismo de luminescência a esse modelo, pois outros fatores, a exemplo do solvente, método e tempo de síntese, também podem influenciar suas propriedades óticas.

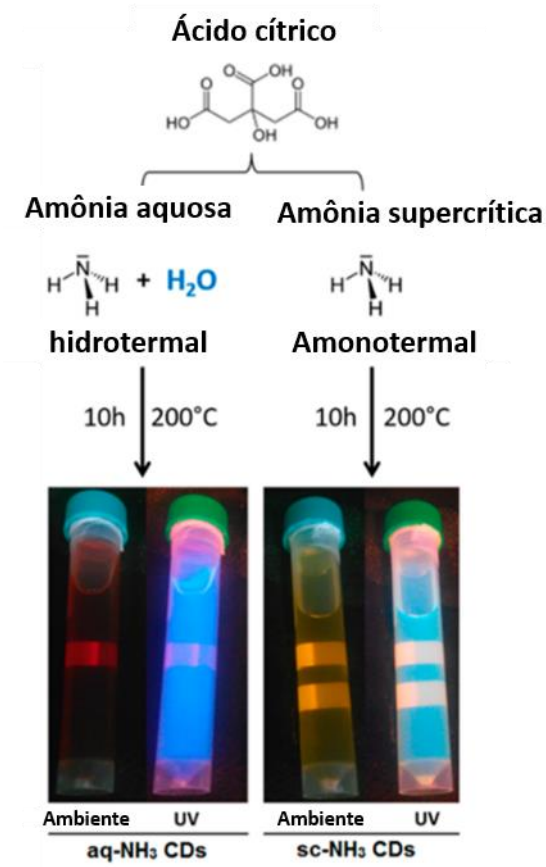
2.3.2 Fluorescência molecular

A fluorescência molecular dos *Carbon Dots* está relacionada a existência de fluoróforos moleculares em sua superfície, assim como a presença de impurezas fluorescentes derivadas das sínteses de CDs, que interferem diretamente em suas propriedades luminescentes (LIU, M. L. *et al.*, 2019). Nesse sentido, Liu e colaboradores (2019) relataram que durante as sínteses de *Carbon Dots*, algumas impurezas podem ser formadas e rapidamente adsorvidas na superfície das nano-partículas, levando a fluorescência molecular.

Por outro lado, fluoróforos moleculares também podem ser anexados aos CDs. Assim, Zhao e pesquisadores (2022) ressaltam que geralmente trabalhos que utilizam precursores combinado com ácido cítrico (AC), a exemplo de AC e ureia e AC e dietilenodiamina, apresentam emissão característica do estado molecular, além dos CDs preparados a partir de carboidratos e fenilenodiamina.

Baseado nesse ponto de vista, Reckmeier *et al.* (2017) sintetizaram dois CDs a base de ácido cítrico dopado com amônia aquosa (hidrotérmica) (aq-NH_3 CDs) e amônia supercrítica (amonotérmica) (sc-NH_3 CDs). Eles observaram que as nano-partículas apresentaram propriedades óticas distintas, sendo essas características relacionadas ao fluoróforo do ácido citrazínico (para o aq-NH_3 CDs) e a agregação desses fluoróforo formada pelo sal de amônio do ácido citrazínico (para o sc-NH_3 CDs) (Figura 13).

Figura 13. Influência de fluoróforos moleculares nos *Carbon Dots*.

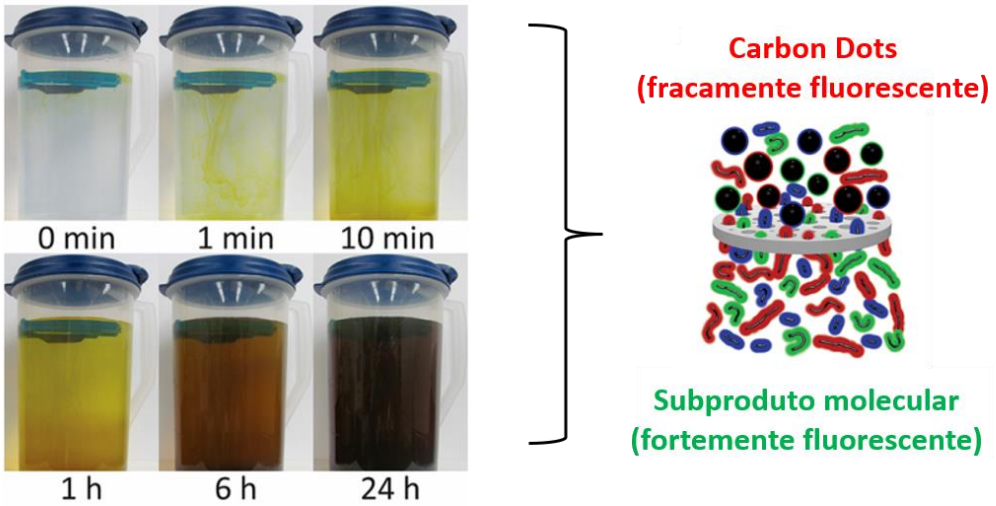


Fonte: RECKMEIER *et al.* (2017)

Posteriormente, Essner *et al.* (2018) obtiveram *Carbon Dots* por uma síntese de microondas utilizando como precursores o ácido cítrico e ureia. Eles perceberam que algumas impurezas fluorescentes foram produzidas durante a formação dos CDs e a medida em que as nanopartículas permaneciam em diálise, o material colorido rapidamente passava pela membrana (Figura 14).

Logo, os resultados demonstraram que uma quantidade significativa de moléculas fluorescentes havia sido formada e que as mesmas contribuíam na forte emissão dos CDs.

Figura 14. Influência de impurezas fluorescentes nos Carbon Dots

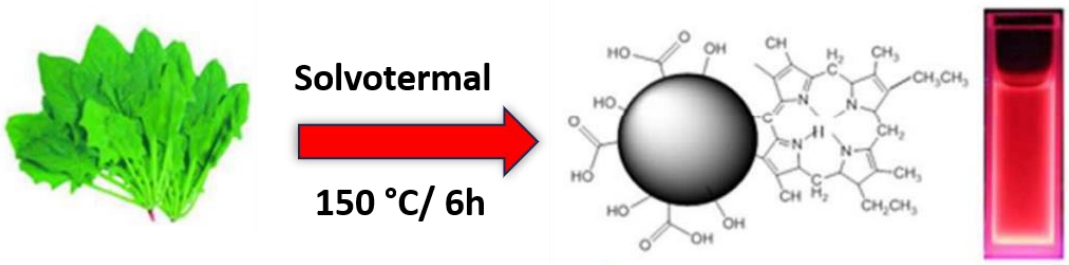


Fonte: Adaptado de ESSNER *et al. (*2018)

Li, L. *et al*. (2017) sintetizaram CDs utilizando o espinafre como material precursor em uma síntese solvotermal, sendo etanol o solvente (Figura 15). Após a síntese e purificação das NPs, eles notaram pelo espectro de fotoluminescência a presença de duas bandas de emissão, na região azul-amarela (400-600 nm, dependente da excitação) e vermelha (600-750 nm, independente da excitação).

Ao estudar esse comportamento, os autores comprovaram que a emissão no vermelho ocorria devido a molécula de clorofila ancorada na superfície dos CDs. Logo, essa emissão é associada aos estados moleculares presentes na superfície dos *Carbon Dots*.

Figura 15. Molécula de clorofila na superfície de CDs derivados do espinafre.



Fonte: Adaptado de Li, L. *et al*. (2017).

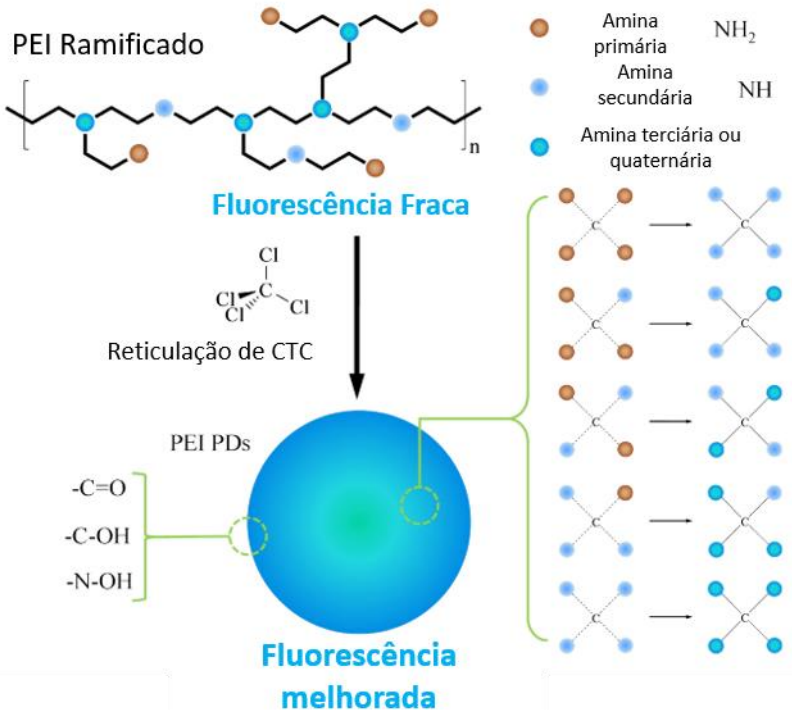
Adicionalmente, Ai *et al.* (2021) revelaram que o mecanismo de luminescência baseado na fluorescência molecular ocorre mais facilmente em sínteses com abordagens "*Bottom up*", uma vez que a formação dos CDs acontece por meio de reações entre pequenas moléculas.

2.3.3 Efeito de reticulação

A reticulação em *Carbon Dots* ocorre geralmente em reações que utilizam materiais poliméricos como precursores ou agentes passivantes, a exemplo dos PCDs. Esses materiais, por sua vez, adquirem estrutura similar a uma teia por todo o núcleo dos CDs, causando um efeito de reticulação polimérica na superfície (ZHAO, Biao *et al.*, 2022).

Baseado nisso, Zhu *et al.* (2014) produziram *Carbon Dots* a partir da polietilenoimina (PEI) ramificada e introduziram o tetracloreto de carbono para avaliar a fotoluminescência dos CDs (Figura 16). Eles notaram que a reticulação foi o principal contribuinte na fluorescência das NPs, originada da diminuição da vibração e rotação da PEI agregada.

Figura 16. Efeito da reticulação nos Carbon Dots.



Fonte: ZHU *et al.* (2014)

Nesse sentido, o mecanismo de fluorescência relacionado ao efeito de reticulação ocorre porque as vibrações e rotações das cadeias moleculares se tornam restritas, facilitando as emissões radiativas dos CDs, podendo criar também novos níveis de energia devido a aproximação dos grupos de superfície (ZHAO, Biao *et al.*, 2022).

Todavia, esse modelo é pouco relatado por pesquisadores e as maiorias dos trabalhos que discutem os mecanismos de luminescência dos CDs não citam esse efeito.

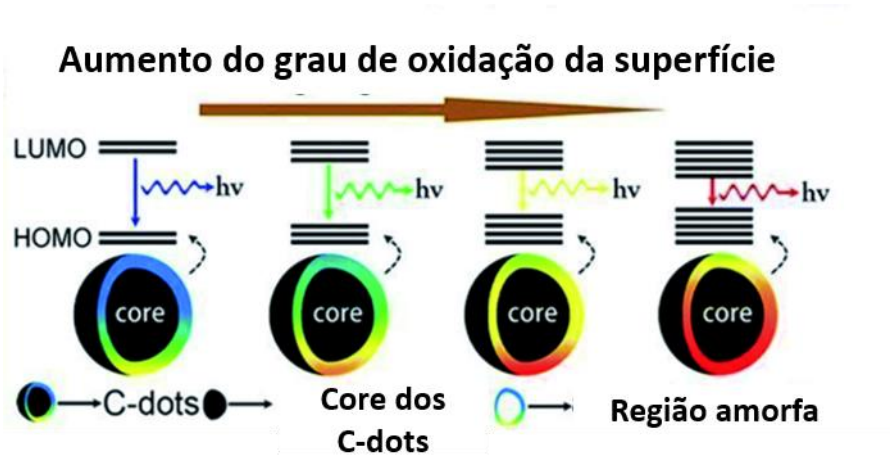
2.3.4 Estado de superfície

Segundo Liu e colaboradores (2019), o estado de superfície é o mecanismo de luminescência associado ao grau de oxidação da superfície dos CDs, bem como aos grupos funcionais presentes nela. Desse modo, quanto maior o grau de oxidação, maior a quantidade de defeitos na superfície dos CDs e menor a energia entre as bandas de condução e valência. Por conseguinte, a emissão dos *Carbon Dots* tende a se deslocar para a região do vermelho (ZHAO, Biao *et al.*, 2022).

Como exemplo, Ding *et al.* (2016) obtiveram CDs com emissões que variavam do azul ao vermelho, derivados da ureia e *p*-Fenilenodiamina (Figura 17). Eles relataram que essas diferentes emissões estavam relacionadas ao aumento das espécies de oxigênio nos grupos de superfície dos CDs, que resultaram em diferentes graus de oxidação.

Logo, concluíram que a fluorescência dos *Carbon Dots* não dependia do tamanho das partículas, mas dos grupos superficiais presentes em sua estrutura.

Figura 17. Influência do grau de oxidação da superfície dos *Carbon Dots*.



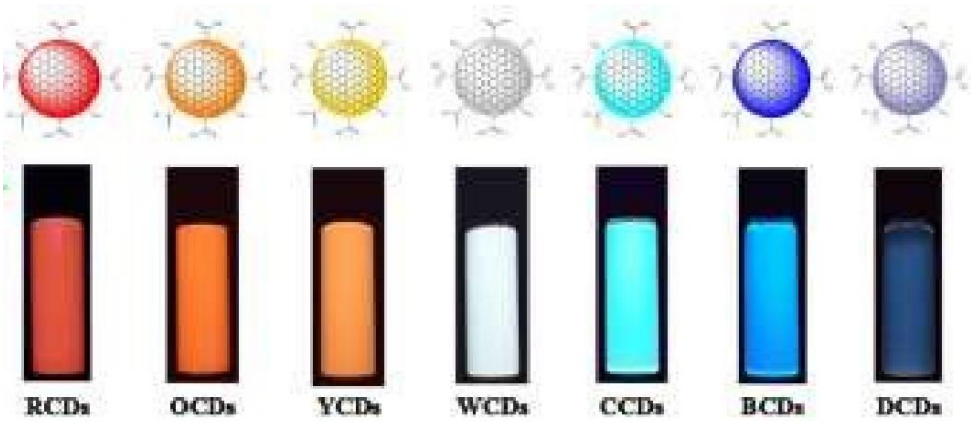
Fonte: DING *et al.* (2016)

Em contrapartida, pesquisadores têm comprovado que não só a presença de grupos funcionais contendo oxigênio na superfície dos CDs influencia sua fluorescência, mas também derivados de nitrogênio, visto que esses grupos podem apresentar diferentes cromóforos ou níveis de energia (LIU, M. L. *et al.*, 2019).

Nesse âmbito, *Carbon Dots* altamente sintonizáveis, com fluorescência ajustável do azul ao vermelho e até mesmo branco, foram produzidos por Zhang e colaboradores (2017) (Figura 18). Eles utilizaram citrato de amônio e ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA) como precursores a fim de obter CDs dopados com nitrogênio.

Logo, perceberam que a variação de emissão dos CDs não dependia do grau de oxidação da superfície, mas sim dos grupos nitrogenados presentes nela, pois os resultados mostraram teores de oxigênio semelhantes entre os CDs.

Figura 18. Efeito dos grupos funcionais na superfície dos *Carbon Dots*.



Fonte: ZHANG *et al.* (2017)

Portanto, a maioria dos trabalhos encontrados na comunidade acadêmica atribuem o mecanismo de luminescência dos *Carbon Dots* ao estado de superfície devido principalmente a rica quantidade de grupos funcionais presentes na superfície dessas nanopartículas (LIU, M. L. *et al.*, 2019; ZHAO, Biao *et al.*, 2022).

No entanto, como reportado nesse trabalho, várias outras teorias vêm sendo discutidas por pesquisadores, que têm mostrado que os mecanismos luminescentes dos CDs dependem de vários fatores, essencialmente dos precursores e abordagens sintéticas que levam a formação final das NPs.

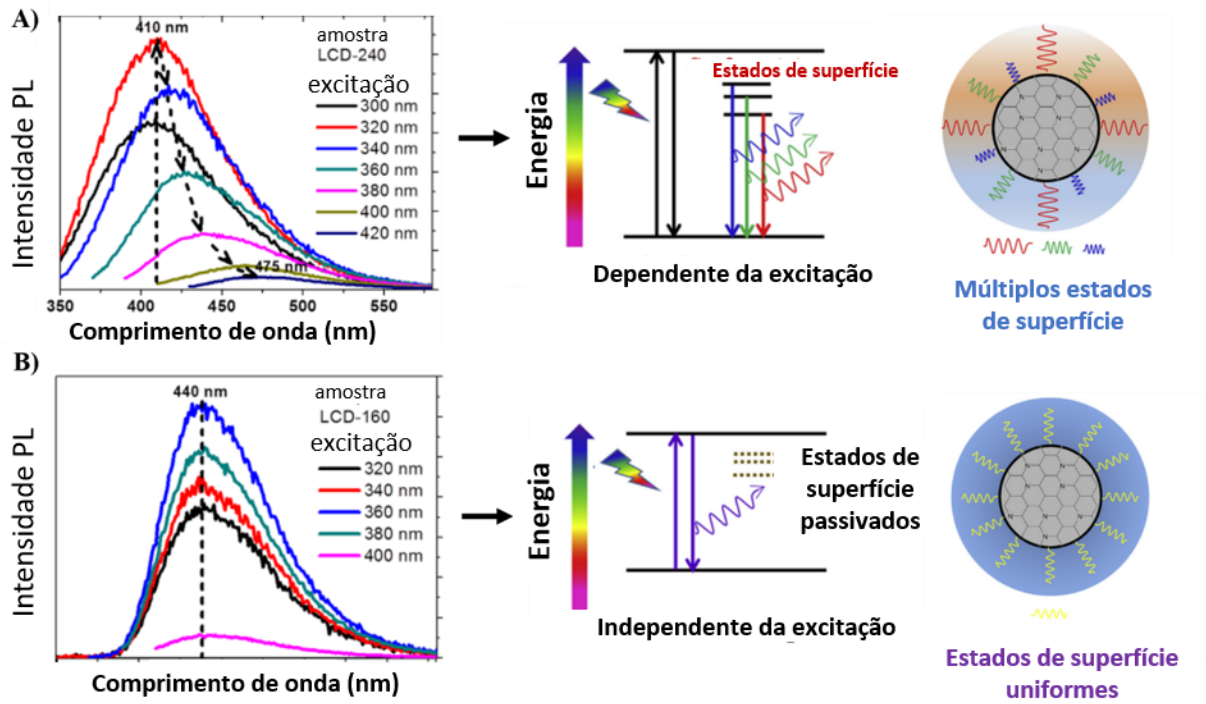
2.4 Emissão de *Carbon Dots* dependente e independente da excitação

A fluorescência dos *Carbon Dots* é apresentada na literatura por dois perfis, os quais classificam sua emissão como dependente ou independente da excitação (LI, Xiaoming *et al.*, 2014; WANG, Yaling *et al.*, 2017; YANG, P. *et al.*, 2020).

No primeiro caso, o comprimento de onda de emissão dos CDs é alterado quando o comprimento de onda de excitação é modificado, como representado na figura 19. A. Isso ocorre devido aos diferentes grupos na superfície dos CDs que apresentam níveis de energia distintos e são progressivamente ativados frente às diferentes energias de excitação (WANG, Yaling *et al.*, 2017; YANG, P. *et al.*, 2020; LIU, M., 2020; LIU, M. L. *et al.*, 2019).

Em contrapartida, a emissão pode se manter fixa em um único comprimento de onda, independente da excitação (IDE) fornecida à amostra (Figura 19.B). Por sua vez, esse comportamento tem sido associado à passivação da superfície, fluorescência molecular, tamanhos uniformes das NPs, entre outros (LI, Xiaoming *et al.*, 2014; KHAN *et al.*, 2021; SINGH, A. *et al.*, 2022; WEI, X. L. *et al.*, 2023).

Figura 19. CDs com emissão A) Dependente da excitação e B) Independente da excitação.



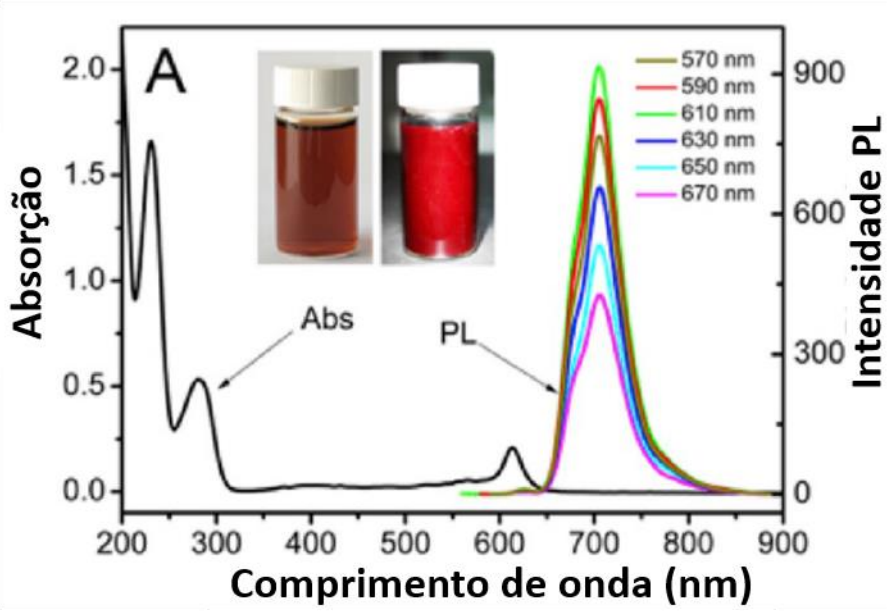
Fonte: Adaptado de LI, Xiaoming *et al.* (2014) e WANG, Yaling *et al.* (2017).

Recentemente, o trabalho publicado por Singh, A. *et al.* (2022) observou a emissão de *Carbon Dots* com perfil IDE, o qual foi derivado do ácido p-toluenossulfônico por um método hidrotérmico. Eles atribuíram esse comportamento a distribuição uniforme de tamanho dos CDs, bem como a presença de grupos funcionais similares em sua superfície que contribuíram na passivação dos defeitos.

Ding *et al.* (2019) também obtiveram CDs com emissão IDE, provenientes do suco de limão em uma reação com formamida (Figura 20). Assim como Singh e colaboradores, eles acreditaram que a emissão dos CDs era provocada pelos estados de superfície, comprovando ainda que ela dependia do tamanho das NPs e da quantidade de nitrogênio presente na estrutura, uma vez que ao diminuir o teor de for-

mamida, o tamanho dos CDs e comprimento de onda de emissão também era diminuído.

Figura 20. Espectros demonstrando a absorção e a emissão independente da excitação dos CDs derivados do limão.



Fonte: DING *et al.* (2019).

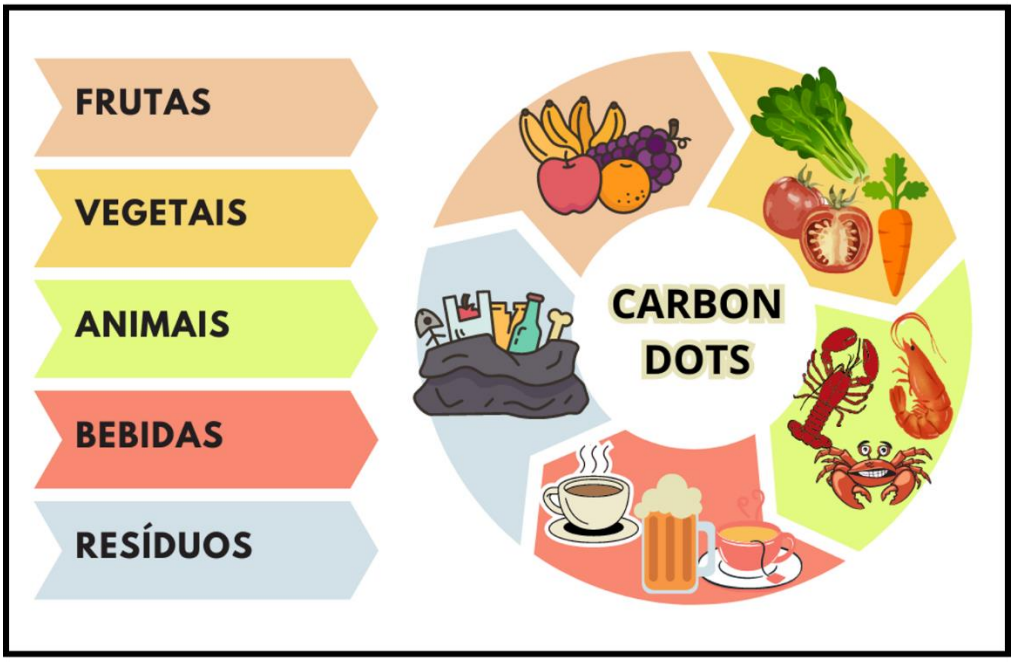
Apesar de existir alguns trabalhos que abordam *Carbon Dots* com emissão independente de excitação, a maioria dessas NPs apresentam emissão dependente da excitação e, consequentemente, são bem discutidas na academia. Por outra perspectiva, os mecanismos que levam ao perfil IDE ainda precisam ser mais esclarecidos (LIU, M., 2020; LIU, M. L. *et al.*, 2019; ZHAO, Biao *et al.*, 2022; ZHAO, Q. *et al.*, 2020).

2.5 *Carbon Dots* derivados de precursores verdes

Inicialmente, os métodos de obtenção dos *Carbon Dots* eram limitados a processos onerosos, como os referenciados por ablação a laser, oxidação eletroquímica, além do uso de reagentes e materiais de altos custos (SHARMA, V.; TIWARI; MOBIN, 2017). Todavia, em busca de métodos simples, econômicos e ambientalmente amigáveis, pesquisadores passaram a intensificar a produção de CDs utilizando precursores verdes como fonte de carbono (FAN *et al.*, 2022; KANG, C. *et al.*, 2020; LOU *et al.*, 2021; SHARMA, V.; TIWARI; MOBIN, 2017).

Assim, o termo “precursores verdes” se refere às fontes de carbono de materiais renováveis ou de origens naturais, sejam eles derivados de frutas, vegetais, animais, bebidas, resíduos, etc (Figura 21).

Figura 21. Precursores verdes utilizados em sínteses de *Carbon Dots*.



Fonte: Autora, 2023.

Baseado nisso, diversos artigos têm reportados sínteses de *Carbon Dots* utilizando precursores verdes como fonte de carbono (Figura 22). No entanto, os trabalhos considerados pioneiros surgiram em 2012, sendo o primeiro realizado por Zhou *et al.* (2012). Os autores utilizaram cascas de melancia como fonte de carbono e obtiveram as NPs com tamanhos de aproximadamente 2 nm e fluorescência máxima no azul, as quais foram aplicados como sondas fluorescentes na geração de imagens de células *Helas*, consideradas células imortais.

Posteriormente, Hsu *et al.* (2012) utilizaram borras de café como precursores e obtiveram CDs com tamanhos próximos a 5 nm, emissão máxima no azul e resultados significativos referentes a geração de imagens das células LLC-PK1 (Linhagem de células renais epiteliais derivadas de rins de porco).

Wang e Zhou (2014) sintetizaram CDs usando leite comercial, por um método hidrotérmico, e conseguiram NPs com tamanhos em cerca de 3 nm e emissão no

azul, aplicadas no imageamento de células U87 (linhagem celular de câncer de glioma cerebral humano).

Carbon Dots também foram derivados das cascas de camarão, desenvolvidos por Gedda e colaboradores (2016), em que obtiveram NPs com tamanho de 4 nm e emissão máxima no azul, sendo aplicadas na detecção de íons Cu^{2+} em amostras de água do mar.

Singh *et al.* (2018) produziram *Carbon Dots* a partir do extrato aquoso da beterraba, por um método hidrotermal, e obtiveram CDs com tamanho de 5 nm e fluorescência também na região do azul. Os CDs foram aplicados em imagiamento *in vivo* em *Caenorhabditis elegans* (nematóide) pela primeira vez, sem apresentar efeitos tóxicos em seus tecidos intestinais, e em camundongos, nos quais mostraram sinais óticos principalmente no intestino, sendo eliminados pelas fezes.

Em outro trabalho realizado pelo grupo de Atchudan *et al.* (2020) foi demonstrado a produção de CDs oriundos das cascas de banana dopado com nitrogênio (amônia aquosa), também via método hidrotermal, os quais apresentaram emissão no azul e foi utilizado na detecção de íons metálicos Fe^{3+}, bioimageamento em hepatócitos do clone 9 (células de fígado de rato) e também como tinta fluorescente.

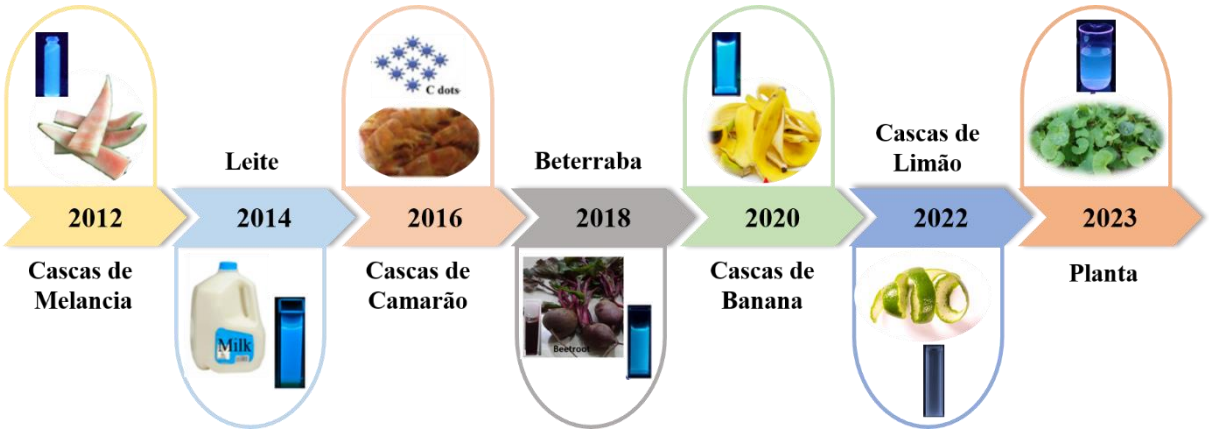
Ademais, cascas de limão foram usadas como fontes verdes de carbono por Singh; Kishore; Singh, (2022) para síntese dos CDs via método de microondas. Os autores demonstraram uma fluorescência azul das NPs obtidas e indicaram que elas apresentam potencial para aplicações em dispositivos biológicos e optoeletrônicos.

Recentemente, uma síntese de CDs utilizando a planta centella asiática, por um método assistido por microondas, foi reportada por Thokchom *et al.* (2023). Os estudos indicaram que os CDs possuíam tamanho próximo de 3-6 nm e emissão máxima no azul, os quais apresentaram atividade antimicrobiana contra bactérias gram-positivas e negativas, atividade antioxidante nos ensaios de DPPH e H_2O_2, atividade anti-inflamatória na desnaturação de proteínas e boa viabilidade celular em células de sangue total.

Portanto, como observado nos trabalhos supracitados, os *Carbon Dots* podem ser facilmente obtidos por precursores verdes de baixo custo e apresentar aplica-

ções em diferentes áreas, seja como sensores, sondas, tintas, etc; uma vez que apresentam importantes propriedades, das quais se destacam as químicas e biológicas.

Figura 22. *Carbon Dots* derivados de precursores verdes nos últimos anos.



Fonte: Autora, 2023.

Ultimamente, os limões vêm sendo usados como fonte de carbono para obtenção de *Carbon Dots*, como mostrado na Tabela 2. Eles são cultivados mundialmente e apresentam baixo custo e fácil disponibilidade, apresentando em sua composição moléculas de ácido cítrico e ascórbico, carboidratos, proteínas, vitaminas e outros (HE, Meiqin *et al.*, 2018).

Segundo a Organização Das Nações Unidas Para Agricultura e Alimentação (FAO), em 2019 as limas ácidas e limões eram produzidos principalmente pela Índia, México, China, Argentina e Brasil, respectivamente (CENTRO DE CITRICULTURA SYLVIO MOREIRA, 2021).

No Brasil, dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas (IBGE) indicaram que em 2021 a maior produção de limão ocorreu na região sudeste, seguido pelo nordeste, norte, centro-oeste e sul (IBGE, 2021).

Tabela 2 - *Carbon Dots* derivados do limão.

Precursor	Métodos de sínteses	Emissão	RQ (%)	Aplicação	Referência
Suco de limão	Hidrotermal	Verde	14,86 a 24,89		HOAN; TAM; PHAM, 2019
Suco de limão	Hidrotermal	Azul	10,20		TADESSE *et al.*, 2018
Suco de limão	Hidrotermal	Verde		Detecção de íons	HOAN *et al.*, 2018
Suco de limão	Solvotermal (etanol)	Vermelho	28	Bioimagem	DING *et al.*, 2017
Suco de limão	Solvotermal (formamida)	Infraverme-lho próximo	31	Bioimagem	DING *et al.*, 2019
Suco de limão	Microondas	Azul esver-deado	48,3	Imagiamento celular	SAJID *et al.*, 2016
Suco de limão	Hidrotermal	Azul esver-deado	16, 7	Imagiamento celular vegetal	HE, Meiqin *et al.*, 2018
Suco de limão	Hidrotermal	Verde		Detecção de íons Fe^{3+}	HOAN; TAM; PHAM, 2019
Suco de limão e etilenodia-mina	Hidrotermal	Azul	58,66	Detecção de íons Fe^{2+} e imageamento celular	ZHANG, Yue *et al.*, 2023
Cascas de limão	Microondas	Azul	16,9		SINGH; KISHORE; SINGH, 2022
Cascas de limão	Hidrotermal	Azul	14	Detecção de íons Cr^{6+}	TYAGI *et al.*, 2016

Folhas de limão	Microondas	Azul esverdeada	7,2	Detecção de tetraciclina	VENUGOPALAN; VIDYA, 2023
Extrato aquoso do bagaço	Hidrotermal	Azul		Detecção de íons cromo (VI)	SANTOS, A. B. DOS *et al.*, 2020

Fonte: Autora, 2023.

À vista disso, os trabalhos apresentados na Tabela 2 mostram a obtenção de CDs por meio do suco, cascas, folhas e extrato do bagaço de limão, sendo a maioria derivados do suco (nove de treze trabalhos encontrados na literatura).

Assim, é possível perceber que os resíduos do limão, a exemplo do bagaço que é comumente descartado, geralmente não é utilizado como fonte de carbono para essa produção, sendo citado apenas em um artigo, desenvolvido por Santos, A. B. Dos *et al.* (2020), membro do grupo de pesquisa em que foi realizado o presente trabalho. Além disso, apenas três desses artigos utilizam rotas sintéticas via método microondas.

Sendo assim, são poucas as pesquisas que utilizam o resíduo carbonáceo do limão como precursor verde, bem como sínteses via reação microondas, o que pode tornar a produção dos CDs mais barata e de fácil obtenção.

De forma complementar, vale destacar que uma das primeiras publicações brasileiras de *Carbon Dots* obtidos por fontes verdes foi reportada por Angelis *et al.* (2015), orientadora do presente trabalho e quem coordenam pesquisas voltadas ao desenvolvimento de materiais luminescentes e suas aplicações, no Laboratório de Materiais Luminescentes e Estudos Ambientais (LumiAm).

Nesse sentido, vários trabalhos de *Carbon Dots* verdes têm sido realizados pelo grupo, os quais vêm sendo analisados em relação à robustez dos materiais, a exemplo dos publicados por Santos, A. B. Dos *et al.* (2020) e Silva, L.; Calado, O.; Barbosa, C. (2023), bem como suas aplicações biológicas, termométricas, na detecção de íons metálicos, pH, processos de antifalsificação, LEDs, etc.

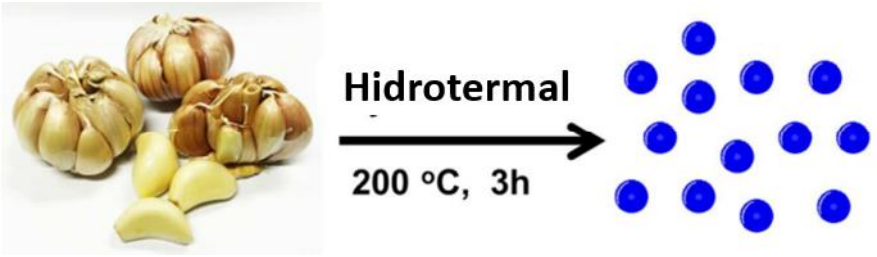
2.6 Propriedades antioxidantes dos *Carbon Dots*

As propriedades antioxidantes se tornaram interessantes principalmente por apresentar diferentes aplicações, a exemplo da prevenção da oxidação em produtos alimentícios e farmacêuticos, efeito antienvelhecimento em produtos de pele, bem como na saúde contra processos patológicos mediados pelo estresse oxidativo (HERB; SCHRAMM, 2021; HUANGFU *et al.*, 2021).

Segundo Apak *et al.* (2022), os radicais podem ser formados por hidroxil (•OH), peroxil (ROO•), ânion superóxido (O_2•$^-$) e algumas espécies que se convertem nesses radicais, como o ácido hipocloroso (HOCl), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), etc. Recentemente, alguns trabalhos avaliaram o potencial dos CDs como agente antioxidante baseados em diferentes estudos.

Zhao, S. *et al.* (2015) produziram *Carbon Dots* via método hidrotermal, usando o alho como precursor, e obtiveram NPs com fluorescência no azul (Figura 23). Os ensaios de atividade antioxidante dos CDs foram realizados pelo método DPPH, apresentando IC_{50} (quantidade de amostra suficiente para inibir 50% da espécie radicalar) de 80 µg/mL. Todavia, os autores consideraram a atividade antioxidante dos CDs baixa, visto que as substâncias de controle positivo (ácido ascórbico e quercetina) apresentaram valores de IC_{50} próximos de 3 µg/mL.

Figura 23. Síntese de *Carbon Dots* com atividade antioxidante derivados do alho.



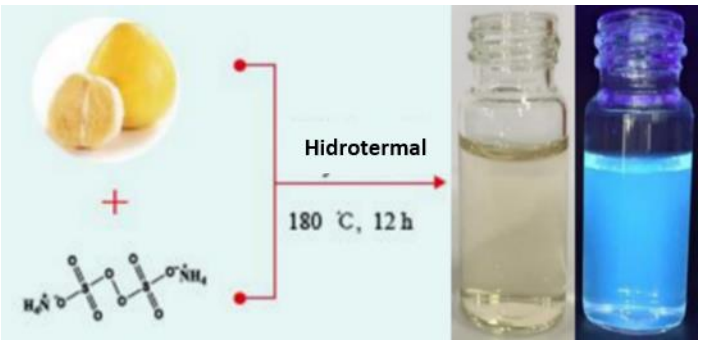
Fonte: ZHAO, S. et al. (2015)

Adiante, Shen *et al.* (2017) produziram *Carbon Dots* a partir de pomelo codopados com persulfato de amônio por um método hidrotermal e conseguiram NPs com emissão máxima em 450 nm (Figura 24). A atividade antioxidante dos CDs foi avaliada pelos métodos DPPH, •OH e O^2•-, em quais demonstraram porcentagem

máxima de eliminação dos radicais de 56% (500 µg/mL), 58% (800 µg/mL) e 81% (700 µg/mL), respectivamente.

Logo, os CDs possuíram capacidades similares de eliminação dos radicais DPPH e •OH, sendo seus resultados mais significativos nos radicais $O_2^{\bullet -}$.

Figura 24. Síntese de CDs com propriedades antioxidantes derivados de pomelo (fruta cítrica)



Fonte: Adaptado de SHEN *et al.* (2017)

Adicionalmente, um artigo publicado recentemente por Roy e pesquisadores (2022) investigou a capacidade antioxidante de *Carbon Dots* obtidos do açafrão da terra/cúrcuma (CD) e funcionalizados com persulfato de amônio (S-CD) (Figura 25).

Para tanto, os ensaios antioxidantes foram realizados via métodos ABTS e DPPH, os quais indicaram quase 90% (CD) e 80% (S-CD) de eliminação de radicais no método ABTS e cerca de 70% (CD) e 60% (S-CD) no método DPPH, utilizando em ambos 200 µg/mL de *Carbon Dots*.

Ainda de acordo com o grupo, a atividade antioxidante mais forte no método ABTS está relacionada à hidrofilicidade e boa dispersão em água dos CDs. Por outro lado, a atividade antioxidante mais baixa no método DPPH é associada a menor interação entre os radicais e os CDs em solução de metanol.

Figura 25. Síntese de *Carbon Dots* utilizando açafrão da terra funcionalizado com enxofre com propriedades antioxidantes.

Fonte: ROY *et al*. (2022)

Varillas *et al.* (2022) obtiveram *Carbon Dots* com propriedades antioxidantes derivados do suco de tomate, via método hidrotermal. Os testes foram avaliados pelo método DPPH e foi sugerido um mecanismo para explicar a ação antioxidante dos CDs frente ao radical gerado pelo método (Figura 26).

De acordo com os autores, como a superfície dos CDs era composta por grupos -OH e -COOH, ao interagir com o radical livre, eles acabavam doando átomos de hidrogênio e, possivelmente, se estabilizavam por deslocalização do elétron desemparelhado por ressonância no núcleo ou as ligações químicas dos grupos funcionais na superfície eram rearranjadas.

Figura 26. Mecanismo de inibição do radical pelos CDs antioxidantes.

Fonte: Varillas *et al.* (2022)

Assim, por se tratar de pesquisas recentes, estudos relacionados a utilização de CDs como agente antioxidante ainda precisam ser ampliados na academia, visto que eles têm demonstrado resultados significativos que podem ampliar suas áreas de aplicação.

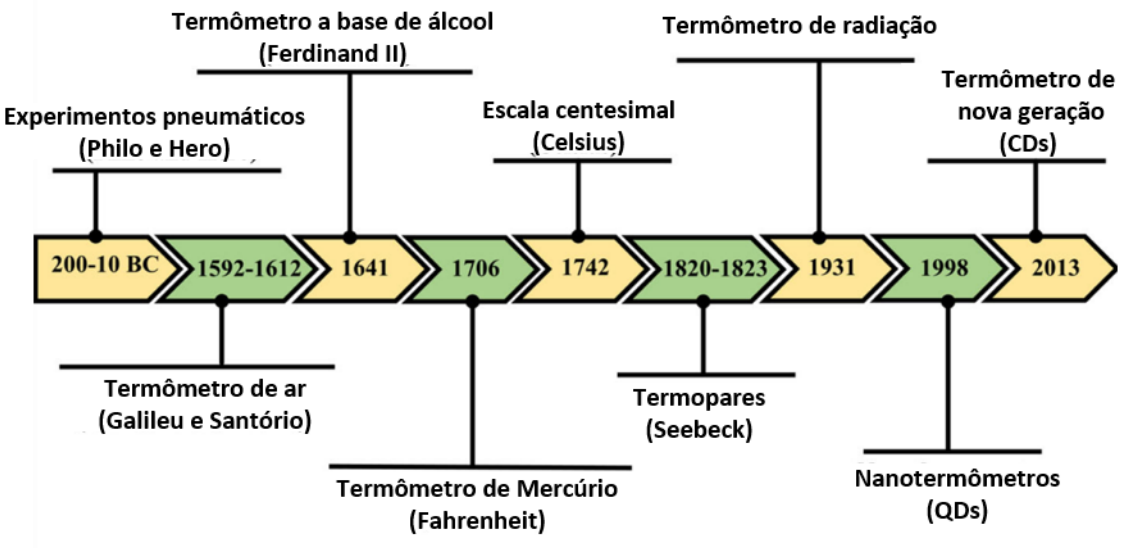
2.7 Filmes fluorescentes a base de *Carbon Dots* aplicados como sensores de temperatura

A temperatura é um parâmetro termodinâmico essencial que influencia várias reações químicas, processos biológicos, bem como diagnósticos médicos (MOHAMMED e OMER, 2020). Portanto, ao longo dos anos, vários equipamentos e materiais para medir a temperatura foram desenvolvidos, como representados na linha do tempo da Figura 27.

Dessa forma, como as buscas por sensores térmicos mais precisos, não invasivos e resistentes ao calor têm sido constantes, os *Carbon Dots* surgem como ótimas alternativas para atuar na nanotermometria, pois são materiais sensíveis a temperatura em que as informações podem ser obtidas por meio da intensidade de fluorescência, deslocamento de banda e/ou pelos dados de tempo de vida (KHAN *et al.*, 2021).

Complementarmente, como relatado nesse trabalho, os CDs podem apresentar propriedades importantes, como as antioxidantes, e contribuir com sínteses simples e de baixo custo, podendo tornar a produção dos sensores térmicos mais econômicos (LOU *et al.*, 2021).

Figura 27. Linha do tempo mostrando a evolução dos termômetros.

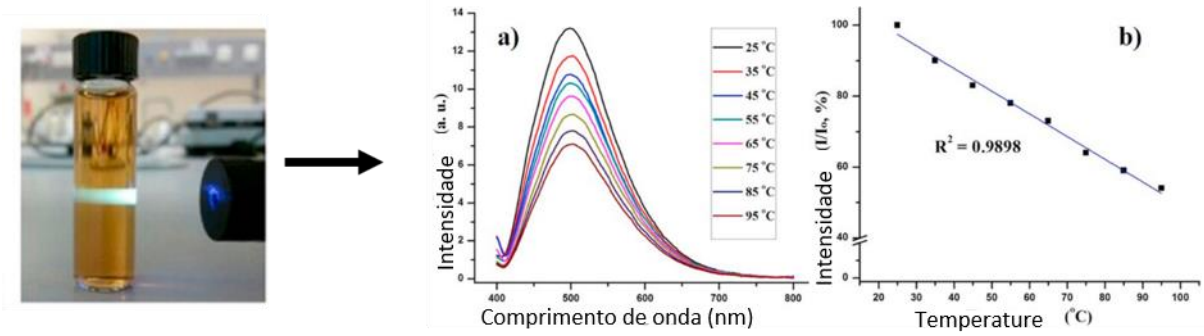


Fonte: MOHAMMED e OMER (2020).

Fundamentado nisso, Atabaev *et al.* (2019) prepararam CDs por meio do método hidrotermal utilizando dextrose e ureia como precursores. As NPs obtidas apresentaram emissão máxima em 502 nm, sob excitação de 400 nm, e sua fluorescência foi avaliada na faixa de temperatura de 25 a 90 °C para aplicações termométricas.

Logo, os pesquisadores observaram que a intensidade de fluorescência diminuía com o aumento da temperatura, demonstrando uma tendência linear com coeficiente de correlação (R^2) = 0,9898 (Figura 28). Segundo os autores, esse comportamento é atribuído ao aumento dos defeitos na superfície dos CDs, os quais contribuem em emissões não radiativas. Em contrapartida, as emissões radiativas predominam em baixas temperaturas, sendo o número de fótons emitidos maior.

Figura 28. A) Influência da temperatura na fluorescência dos CDs e B) coeficiente de correlação entre a intensidade de fluorescência e a temperatura.



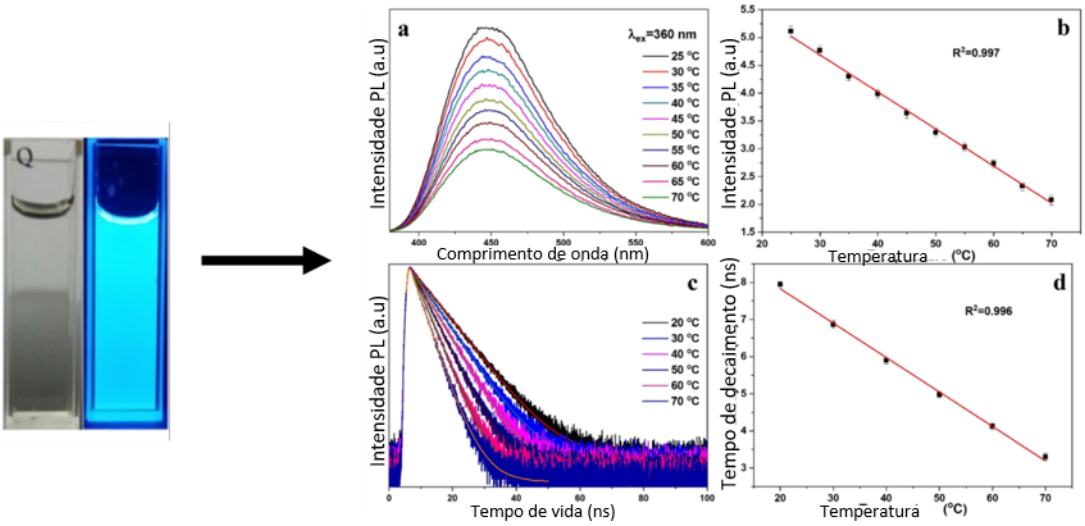
Fonte: ATABAEV *et al.* (2019).

Khan *et al.* (2021) desenvolveram *Carbon Dots* oriundos do trissódio e L-Cisteína, também via método hidrotermal. Os CDs sintetizados apresentaram emissão no azul, independente da excitação, e sua aplicação na detecção fluorescente de temperatura foi estudada por meio dos espectros de fluorescência e tempo de vida. Os dados foram obtidos variando a temperatura na faixa de 20 a 70 °C.

Como resultado, foi relatado que a intensidade de emissão e o decaimento do tempo de vida dos CDs se correlacionavam linearmente, ou seja, também diminuam progressivamente com o aumento da temperatura, apresentando R^2 = 0,997 e 0,996, respectivamente (Figura 29).

Ademais, esse comportamento foi associado ao processo de decaimento não radiativo quando os CDs eram submetidos à alta temperatura, assim como citado no trabalho anterior.

Figura 29. Efeito da temperatura na A) intensidade de fluorescência e B) tempo de vida dos CDs



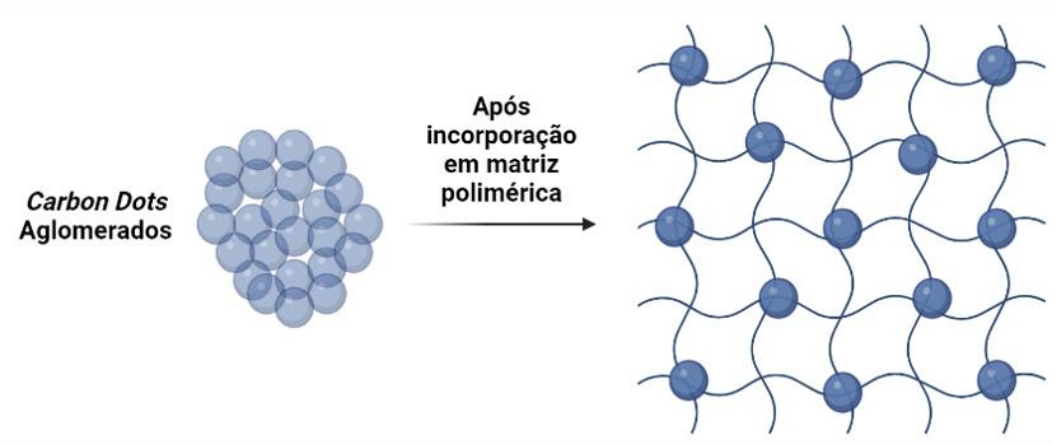
Fonte: KHAN *et al.* (2021).

Ainda que vários trabalhos relatem o uso dos *Carbon Dots* na nanotermometria, são poucos os estudos relacionados à termometria de CDs no estado sólido (CHEN, Y. *et al.*, 2016; MOHAMMED; OMER, 2020). Pesquisadores relatam que isso ocorre porque geralmente a emissão dos CDs sofre "Efeito de *Quenching*" (per-

da ou diminuição da fluorescência), associado à autofluorescência das nanopartículas que se encontram aglomeradas em estado sólido e resultam em emissões não radiativas (CHEN, Y. *et al.*, 2016; MOHAMMED; OMER, 2020; ZHANG, Hao *et al.*, 2020).

Fundamentado nisso, cientistas têm buscado estratégias para manter a fluorescência dos CDs em estado sólido. Assim, a forma que vem sendo frequentemente utilizada é representada no esquema da Figura 30, em que são empregadas matrizes poliméricas para incorporação das NPs a fim de impedir a agregação dos CDs e conservar suas propriedades óticas (CHEN, Y. *et al.*, 2016; JIANG, Yingnan *et al.*, 2020; TASPIKA *et al.*, 2019; XIE, M.; WANG, Jihong; ZHAO, H., 2018).

Figura 30. Esquema ilustrativo de *Carbon Dots* acoplados em matriz polimérica.



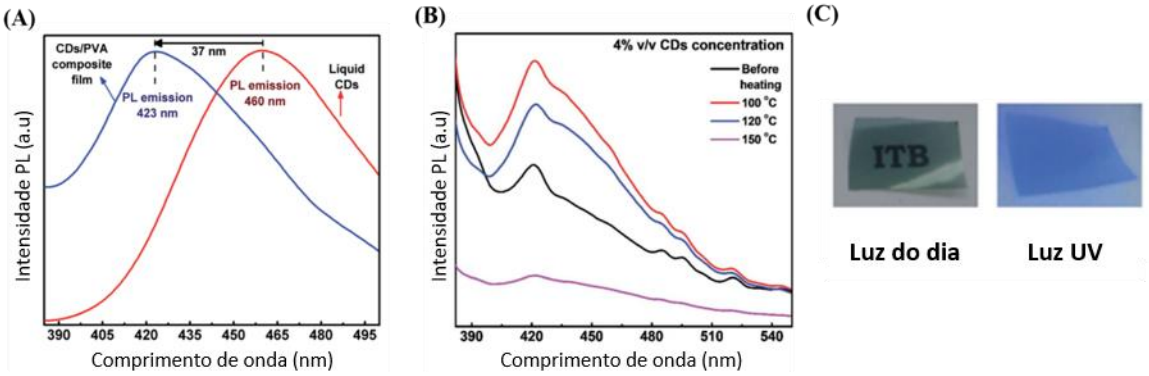
Fonte: Autora, 2023.

Por conseguinte, Taspika e colaboradores (2019) sintetizaram CDs a partir do ácido cítrico e ureia via método hidrotermal a 160 °C/5 h. Eles incorporaram as NPs em matriz de PVA (álcool polivinílico) para um estudo comparativo das propriedades óticas entre os CDs em solução e os CDs agrupados em PVA (CDs/PVA), bem como avaliar o comportamento do CDs/PVA sob diferentes temperaturas (Figura 31).

Os resultados mostraram que o CDs/PVA exibiu maiores rendimento quântico e tempo de vida que os CDs aquoso, além de um deslocamento para um menor comprimento de onda de emissão (efeito hipsocrômico/*blueshift*), que foi associado às ligações de hidrogênio promovidas pela interação entre os CDs e PVA.

Ademais, o filme avaliado frente às diferentes temperaturas apresentou uma diminuição na intensidade de fluorescência de 100 a 150 ºC, em que os autores relacionam esse comportamento ao rompimento das ligações de hidrogênio do CDs/PVA.

Figura 31. (A) Fotoluminescência dos CDs e CDs/PVA, (B) Fotoluminescência do CDs/PVA sob diferentes temperaturas e (C) Imagens do CDs/PVA submetido a luz natura e ultra-violeta (UV).



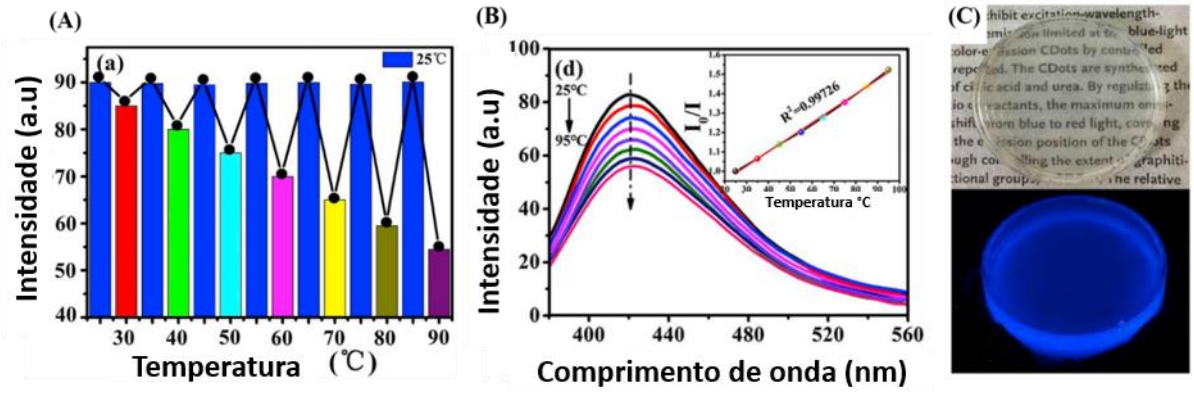
Fonte: Adaptado de TASPIKA *et al.* (2019)

Após, Zhang, Hao *et al.* (2020) também desenvolveram um filme a base de *Carbon Dots,* porém utilizando N-aminoetilpiperazina e ácido cítrico como precursores, e a resina epóxi como suporte.

O filme obtido foi aplicado como um sensor de temperatura demonstrou uma diminuição de fluorescência a medida em que a temperatura era aumentada de 25 a 90ºC (Figura 32). Eles atribuíram isso a agregação dos CDs ou um possível efeito sinérgico causado entre os grupos funcionais contendo oxigênio e as ligações de hidrogênio.

Os autores demonstraram ainda que os CDs possuíram reversibilidade referente a medição de temperatura e boa capacidade de recuperação, o que significa dizer que as NPs não sofriam danos em sua estrutura, sendo capazes de terem sua fluorescência recuperada.

Figura 32. (A) Teste cíclico do efeito de temperatura na fluorescência dos CDs, (B) Emissão dependente da temperatura do filme e (C) Imagens do filme a base dos CDs e resina epóxi sob luz natural e UV.



Fonte: Adaptado de ZHANG, Hao *et al.* (2020)

Portanto, ainda que esses trabalhos demonstrem a utilização dos CDs na produção de filmes fluorescentes aplicados na termometria, estudos nesse sentido são escassos. Além disso, a reversibilidade do filme e seus estudos de sensibilidade térmica relativa e absoluta, ainda precisam ser estudados, visto que são necessários para determinar a eficiência do material em aplicações termométricas.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar filme fluorescente baseado em PVA e *Carbon dots* derivados do extrato do bagaço de limão para ser empregado como agente antioxidante e sensor de temperatura.

3.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar *Carbon Dots* por microondas oriundos do extrato de limão;
- ✓ Caracterizar os materiais em termos de estrutura, morfologia e luminescência;
- ✓ Realizar ensaios de atividade antioxidante e viabilidade celular dos *Carbon Dots*;
- ✓ Produzir filme fluorescente a base de *Carbon Dots* e PVA;
- ✓ Realizar testes de termometria do filme fluorescente.

4 METODOLOGIA

Esse trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Materiais Luminescentes e Estudos Ambientais (LUMIAM), localizado no Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL). Nesse âmbito, para o desenvolvimento do trabalho, a metodologia foi realizada em etapas, que serão descritas nos tópicos a seguir.

4.1 Materiais e reagentes

Para realização das sínteses dos *Carbon Dots* e filmes fluorescentes, foram utilizados limões Taiti (citrus latifólia) adquiridos em feiras livres de Maceió (SisGen: A4098F3). O glicerol e PVA (álcool polivinílico) 99+% hidrolisado foram obtidos da Sigma-Aldrich e a água ultrapura (18,8 MΩ cm) foi coletada pelo sistema *Master System* MS2000 (*Gehaka*, Brasil).

4.2 Procedimento experimental

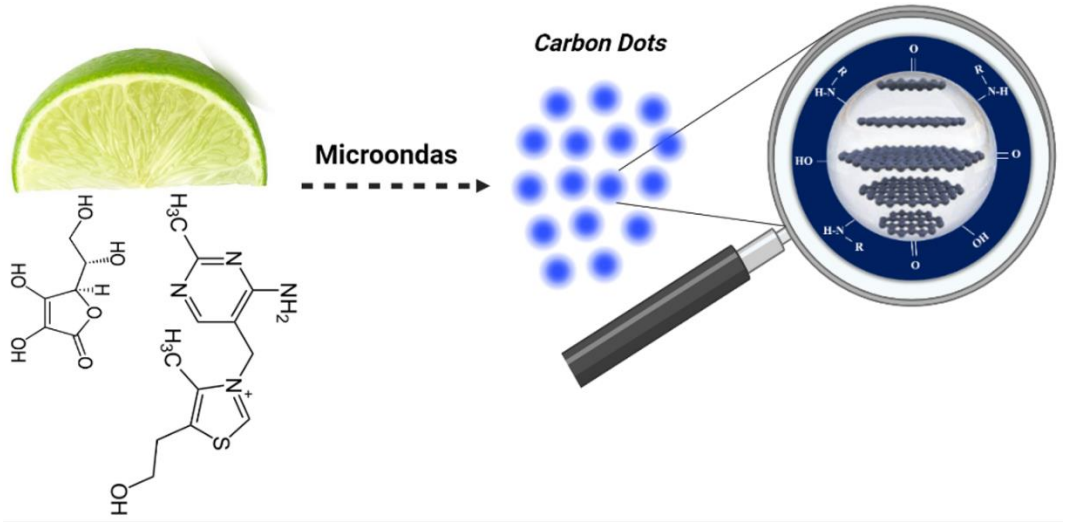
4.2.1 Síntese dos Carbon Dots derivados do bagaço de limão

Inicialmente, o bagaço de limão Taiti foi cortado em quatro pedaços para realizar a pesagem do material na balança analítica. Após cortado, 60 g do bagaço foram adicionadas em um béquer de 250 mL contendo 130 mL de água deionizada, o qual foi adicionado à chapa de aquecimento e permaneceu em agitação durante 60 min a 100 °C para obtenção do extrato (SANTOS, A. B. Dos *et al*., 2020).

Posteriormente, a solução resultante foi filtrada em filtro de papel para separar o extrato do limão de seu bagaço. Assim, 50 mL do filtrado foram adicionados em um béquer de 500 mL e a solução foi submetida a reação em micro-ondas a 720 W durante 5 min, com paradas periódicas a cada 10 segundos. Ao finalizar a síntese, 50 mL de água deionizada foram acrescentados ao béquer contendo a nanopartícula obtida para dispersar o conteúdo.

Por fim, o sobrenadante foi centrifugado a 15000 RPM/10 min e filtrado em membrana de 0,22 µm para remoção das partículas maiores. Os CDs foram adicionados em tubos falcon, identificados como CD-L e armazenados em geladeira para análises posteriores.

Figura 33. Esquema representativo da obtenção do CD-L.



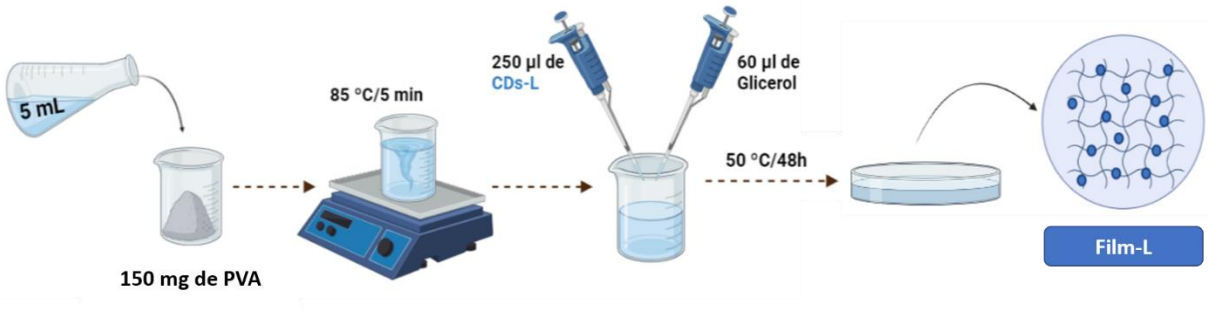
Fonte: Autora, 2023.

4.2.2 Produção do filme fluorescente a base de *Carbon Dots* e PVA

A princípio, para produção do filme foram pesadas 150 mg de PVA. Seguidamente, 5 mL de água deionizada foram adicionados ao polímero e a solução foi agitada durante 5 min a 85 ºC, para solubilização completa do material. Após resfriamento, 250 µl do CDs-L concentrado (19,54 µg/mL) e 60 µl de glicerol foram acrescentados à solução.

O material foi agitado por mais 2 min, em temperatura ambiente, para misturar todos os componentes. Finalmente, 3 mL da solução obtida foram depositados em placa de petri plástica (35 mm x 10 mm), que permaneceu na estufa a 50 °C/48 h (SILVA, L.; CALADO, O.; BARBOSA, C., 2023; XIE, M.; WANG, Jihong; ZHAO, H., 2018).

Figura 34. Representação da síntese do filme fluorescente.



Fonte: Autora, 2023.

4.3 Caracterizações

Os materiais produzidos foram caracterizados por meio de diferentes técnicas para a compreensão de suas propriedades morfológicas, estruturais e fotofísicas. Diante disso, foram realizadas técnicas de microscopia de transmissão de alta resolução (HRTEM), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia por absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e espectroscopia de fotoluminescência (PL).

4.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram obtidas por meio do equipamento JEOL JEM-2100. Sendo assim, a solução de CD-L foi devidamente diluída e submetida ao banho de ultrassom para uma melhor dispersão das nanopartículas. Posteriormente, foram gotejadas sobre grids de cobre contendo um ultrafilme de carbono e seguiu para as análises.

4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

O espectro na região do infravermelho (FTIR) do CD-L foi obtido utilizando o equipamento Termo Scientific, modelo Nicolet. Para a aquisição das pastilhas dos CDs, aproximadamente 50 µL da solução concentrada do CD-L foram gotejados em 20 mg de KBr. A amostra foi seca na estufa a 100 ºC/ 24 h. Para as análises, a faixa espectral utilizada foi de 4000 a 400 cm^{-1}.

4.3.3 Espectroscopia por absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

A análise de espectroscopia por absorção na região UV-Vis do CD-L foi realizada em um espectrofotômetro Shimadzu UV-3600 (UV-VIS-NIR). A amostra foi previamente diluída e adicionada em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm. As bandas de absorções do CD-L foram analisadas na faixa de 200 a 700 nm.

4.3.4 Espectroscopia de Fotoluminescência

O espectro de fotoluminescência do CD-L foi obtido usando o espectrofluorímetro modelo RF-5301 PC, *Shimadzu* (Tóquio, Japão). Portanto, a amostra foi medida em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm, sendo

a emissão monitorada de 350 a 700 nm. Para a fotoluminescência do Film-L, um espectrofluorímetro *Horiba-Jobin Yvon Fluorolog-3* com uma lâmpada de xenônio de 450 W e um tubo de flash de xenônio UV para excitação contínua foi utilizado.

Assim, o espectro de emissão foi corrigido pela resposta espectral dos monocromadores usando um detector de referência de fotodiodo de silício para monitorar e compensar a variação na saída da lâmpada de xenônio, com espectros de correção típicos fornecidos pelo fabricante.

4.3.5 Medidas de termometria por fotoluminescência

As medidas de temperatura foram realizadas usando um módulo de controle de temperatura. Esse módulo foi fixado ao suporte horizontal de amostras acoplado a um espectro fluorímetro *Horiba-Jobin Yvon Fluorolog*-3, conforme mencionado anteriormente. Esse controlador de temperatura foi configurado para operar da temperatura ambiente (298 K) até 343 K com estabilidade de temperatura estimada superior a 1 K.

4.3.6 Rendimento Quântico Relativo

O rendimento quântico (RQ) relativo dos *Carbon Dots* foi determinado com base no método relatado na literatura (VALE, 2015; YANG, Xuefang et al., 2019). O sulfato de quinina foi usado como referência (RQ = 54% ± 0%) em uma solução padrão de ácido sulfúrico 0,1 M. O rendimento quântico dos CDs (em água) foi calculado usando a equação abaixo:

$$\Phi_x = \Phi_{ST}\left(\frac{Grad_x}{Grad_{ST}}\right)\left(\frac{\eta_x^2}{\eta_{ST}^2}\right)$$

Onde o índice da fórmula refere-se ao CDs e “ST” a solução padrão de sulfato de quinina. O símbolo Φ é o RQ, Grad o gradiente da análise de regressão linear e o η o índice de refração. Como o solvente utilizado no CD-L foi a água, o índice de refração é 1,33.

4.4 Ensaio de viabilidade celular

O ensaio MTT (brometo de [3-(4,5-dimetiltiazol-2yl)-2,5-difenil tetrazolium])) foi usado para avaliar a viabilidade celular da linhagem de fibroblastos de pele humana

(HFF1) tratada com CD-L. As células foram mantidas em uma incubadora de CO_2 a 37º C em meio *Dulbecos Modified Eagle* (DMEM) suplementado com 15% de soro fetal bovino (FBS), 100 µg/mL de penicilina e 100 U/mL de estreptomicina, além de 1,5 mM de L-glutamina.

Logo, para realizar o ensaio, foram colocadas 3,5 x 103 células (DMEM/SBF5%) e mantidas em uma incubadora por 20 horas para sua adesão. Em seguida, as células HFF-1 foram tratadas com CD-L em concentrações de 100, 500 e 1.000 µg/mL por 24 h. Após o tempo de exposição, 23 µL de MTT (5 mg/mL) foram adicionados a todos os poços e a placa foi mantida na incubadora por 3 h.

Posteriormente, o sobrenadante foi descartado e 150 µL de DMSO/poço foram adicionados para revelar os cristais de formazan formados. Finalmente, a densidade óptica (DO) foi observada no comprimento de onda de 540 nm usando um espectrofotômetro, obtendo-se os valores de densidade óptica (DO) para calcular a viabilidade das células em porcentagem usando a seguinte fórmula:

$$Viabilidade\ (\%) = \frac{(DO\ de\ células\ tratradas)}{(DO\ de\ células\ não\ tratadas)}\ x\ 100$$

Ainda, para análise estatística dos resultados das células viáveis, foi usado o teste ANOVA de uma via e os dados foram comparados usando o método de *Tukey*, sendo a diferença estatisticamente significativa aceita para $p < 0,05$.

4.5 Atividade de captura de ácido hipocloroso (HOCL)

A atividade de eliminação de HOCl foi realizada de acordo com Lucas *et al.* (2021). A solução de HOCl foi preparada no momento da análise, ajustando o pH de uma solução de NaOCl a 1% (v/v) para 6,2 com adição de H_2SO_4. O sistema de reação consistiu na adição de tampão de fosfato (100 mM, pH 7,4), solução de CD-L (3,12 - 100 µg mL-1), solução de diidrorodamina (DHR, 5 µM) e HOCl (5 µM).

As medidas de fluorescência foram realizadas em um leitor de microplacas (Infinite® 200 PRO, TECAN, Männedorf, Suíça), a 37 °C, em comprimentos de onda de 505 ± 10 nm e 530 ± 10 nm, para excitação e emissão, respectivamente.

4.6 Atividade de captura do ânion superóxido (O_2-)

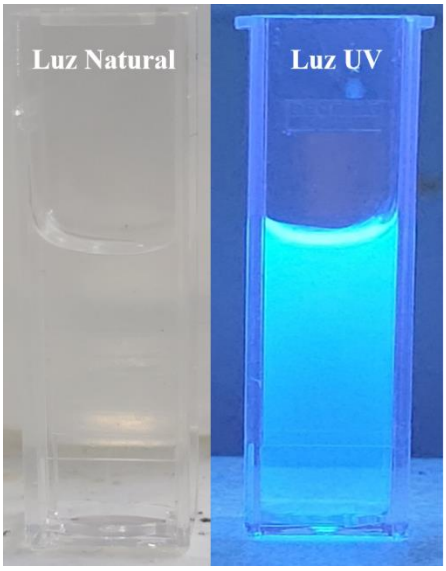
A atividade de eliminação do radical ânion superóxido foi determinada de acordo com Lucas *et al.* (2021). Em uma placa de 96 poços, as seguintes soluções foram adicionadas às concentrações finais indicadas: CD-L (3,12 a 800 µg/mL), NADH (166 µM), NBT (43,3 µM) e PMS (2,7 µM).

O tampão de fosfato de potássio (19 mM, pH 7,4) foi usado para dissolver o CD-L, NADH, NBT e PMS. Ademais, a quercetina foi empregada como padrão para fins de comparação. Finalmente, o experimento foi realizado a 37 ◦C em um leitor de microplacas (Infinite® 200 PRO, TECAN, Männedorf, Suíça), e a absorbância foi medida a 560 nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os *Carbon Dots* foram obtidos por um método simples e rápido via microondas, a partir de fontes verdes de carbono, a saber extrato do bagaço de limão. Após a síntese e purificação, as NPs apresentaram concentração de 19,54 mg/mL, sendo a quantidade total da síntese correspondente a 977 mg, visto que é produzido 50 mL do CD-L. A figura 35 mostra a solução diluída (~ 1 mg/ mL) sob luz ambiente e luz ultravioleta de 360 nm, exibindo aspecto incolor e fluorescência azul, respectivamente.

Figura 35. Solução do CD-L antes e após a radiação ultravioleta de 360 nm.



Fonte: Autora, 2023.

5.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) foi utilizada para revelar informações sobre a morfologia e tamanho dos CDs (HUI, 2023). Nesse sentido, as imagens de HRTEM mostram que o CD-L apresenta formato esférico com dispersão uniforme e uma distribuição média de tamanho de 2,47 ± 0,47 nm (Figura 36. A-D).

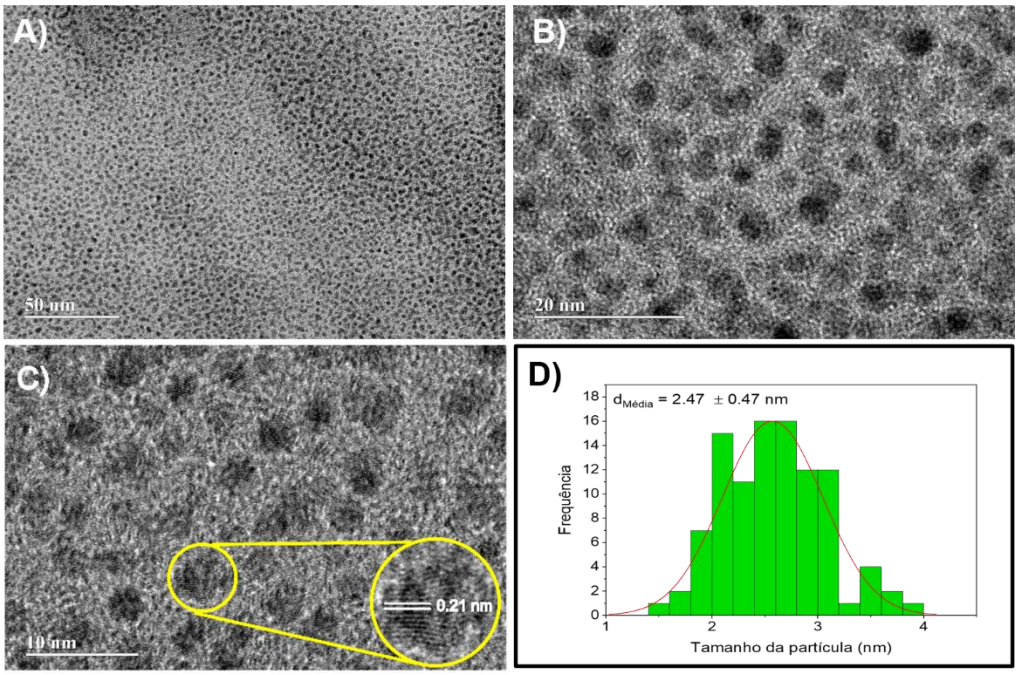
Na imagem ampliada exibida na Figura 36. C) é possível observar a estrutura altamente cristalina do CD-L, com um espaçamento de rede de 0,21 nm,

correspondente com o plano de difração (102) do carbono grafítico (HE, C. *et al.*, 2022).

Resultados similares também foram encontrados em alguns trabalhos de *Carbon Dots* obtidos do limão, a exemplo dos desenvolvidos por Ding *et al.* (2019) e He, Meiqin *et al.* (2018), em que os CDs apresentaram tamanhos médios de aproximadamente 7,5 nm e 3,1 nm, respectivamente, além de estruturas esféricas e cristalinas.

Adicionalmente, as características morfológicas do CD-L indicam que ele pode ser classificado como CQDs ou CNDs, devido a formação de nanoesferas cristalinas (KOUTSOGIANNIS *et al.*, 2020).

Figura 36. A-B) Imagens HRTEM, C) Imagem HRTEM e distância interplanar para o plano (100) e D) Distribuição do tamanho das partículas do CD-L.



Fonte: Autora, 2023.

5.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para determinar os grupos funcionais na superfície dos *Carbon Dots* (HUI, 2023). Sendo assim, o espectro de FTIR do CD-L (Figura 37. A) revelou uma

banda larga e intensa em cerca de 3440 cm^{-1} atribuída à vibração de estiramentos O-H, além de ligações C-H (sp^3) em torno de 2930 cm^{-1}.

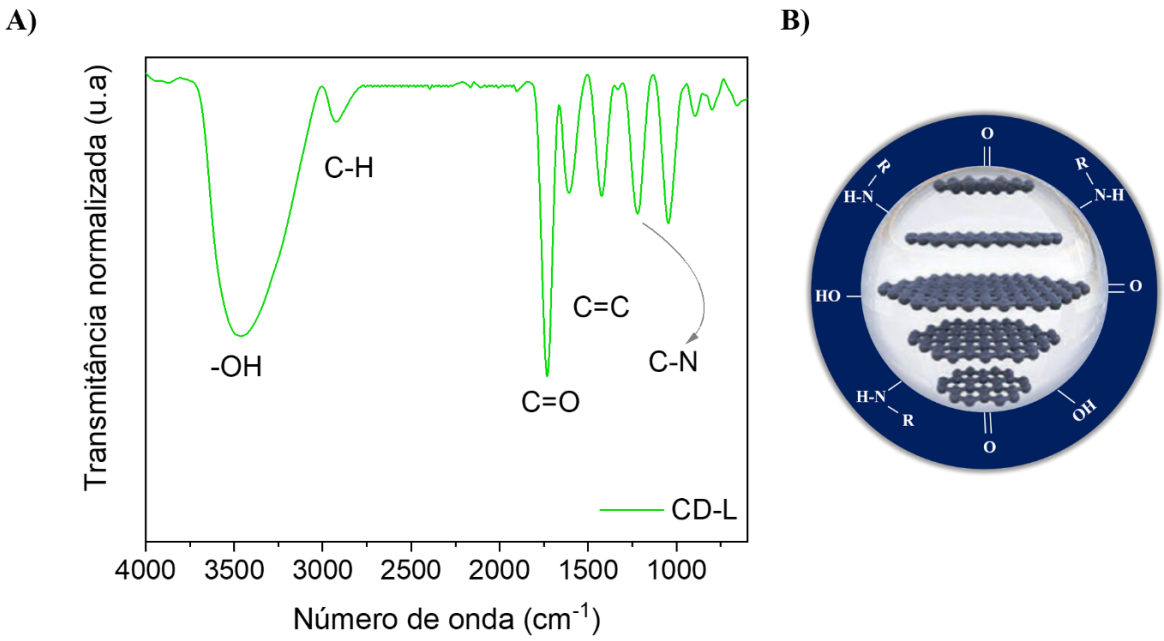
Os picos em 1720, 1400 e 1200 cm^{-1} indicam a presença C=O, C=C e C-N associados aos grupos oxigenados na superfície do *Carbon Dots*, formação de poliaromáticos em seu núcleo grafítico e compostos nitrogenados na superfície, respectivamente (DING *et al.*, 2017, 2019).

Infere-se, portanto, que quando o extrato do limão foi aquecido no microondas, as moléculas presentes na solução (Tabela 3) foram carbonizadas, levando a formação do núcleo grafítico do CD-L de domínios sp^2 (C=C) (LIU, M. L. *et al.*, 2019; MEDEIROS, DE *et al.*, 2019). Por outro lado, os grupos oxigenados e nitrogenados presentes no precursor funcionalizaram a superfície do CD-L, sendo os grupos hidroxila e carbonila possivelmente os responsáveis pela boa hidrofilicidade da nanopartícula (HE, Meiqin *et al.*, 2018).

Venugopalan e Vidya (2023) obtiveram resultados semelhantes quando sintetizaram CDs utilizando a folha do limão via microondas, encontrando na superfície das NPs principalmente grupos hidroxilas e carboxilas. *Carbon Dots* desenvolvidos por Zhang, Yue e colaboradores (2023), por meio do suco de limão, também apresentaram superfície rica em grupos oxigenados, sendo relatado ainda a presença de grupo amina.

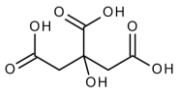
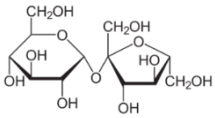
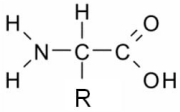
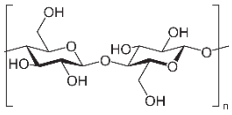
Dessa forma, os resultados de FTIR do CD-L são condizentes com alguns trabalhos da literatura que também utilizaram derivados do limão como precursor, ainda que preparados por outros métodos. Ademais, alinhando esses resultados às imagens de TEM, compreende-se que o CD-L possui um núcleo grafítico com grupos oxigenados e nitrogenados na superfície derivados das moléculas orgânicas do limão, como ilustrado na Figura 37. B.

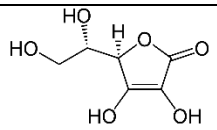
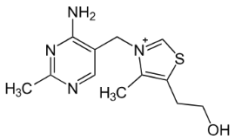
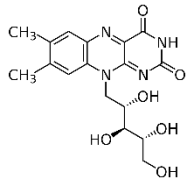
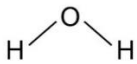
Figura 37. A) Espectro de FTIR e B) Simulação da estrutura do CD-L.



Fonte: Autora, 2023.

Tabela 3 - Principais componentes no suco fresco de limão.

Componentes	Fórmula estrutural	Quantidade (%)
Ácido Cítrico		6,30
Açúcar total		0,93
Proteína		0,38
Celulose		0,10

Ácido ascórbico		0,02
Vitamina B1, B2, etc	 	0,34
Água		91,00

Fonte: Adaptada de HE, Meiqin *et al.* (2018)

5.3 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

A espectroscopia de absorção no UV-Vis foi usada para analisar a região em que os CDs absorvem energia. Assim, no espectro de UV-Vis do CD-L (Figura 38), nota-se a presença de três bandas de absorção.

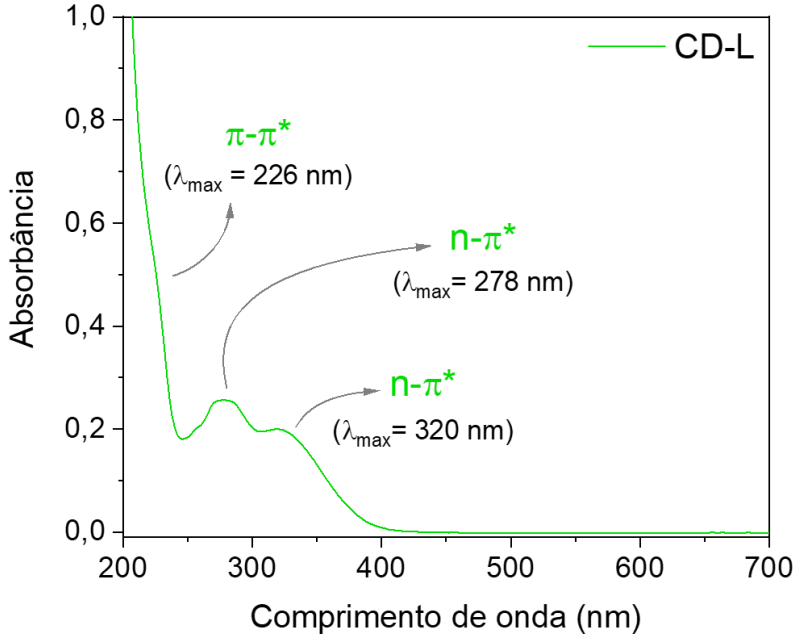
A banda de maior energia, visualizada em cerca de 226 nm, é atribuída às transições eletrônicas π-π* de ligações C=C do núcleo grafítico dos CDs (FAN *et al.*, 2022; KANG, C. *et al.*, 2020; LOU *et al.*, 2021). Simultaneamente, as bandas de absorção centradas em 278 e 320 nm correspondem às transições eletrônicas n-π* de ligações C=O e C-N de grupos oxigenados e nitrogenados na superfície do CD-L, respectivamente (ZHAO, Q. *et al.*, 2020).

Esses resultados corroboram com as ideias de Alas *et al.* (2020) e Hui (2023), quando relatam que o espectro no UV-Vis dos CDs normalmente apresenta bandas de absorção na região UV entre aproximadamente 230-330 nm, com uma cauda que se estende até a região visível.

Alas *et al.* (2020) complementam ainda que as bandas que aparecem em torno de 230 a 270 nm são característicos das transições eletrônicas π-π* das liga-

ções C=C e as que surgem entre 300 e 330 nm são associados às transições eletrônicas n-π* de grupos de superfície dos CDs.

Figura 38. Espectro de absorção UV-Vis do CD-L.



Fonte: Autora, 2023.

5.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

A espectroscopia de fotoluminescência foi usada para investigar as propriedades luminescentes dos *Carbon Dots.* Logo, o espectro de fluorescência do CD-L foi obtido variando o comprimento de onda de excitação (λ_{Exc}) na faixa de 306-366 nm, o qual revelou uma banda de emissão centrada em 446 nm, com intensidade máxima sob excitação de 336 nm (Figura 39. A).

Por meio desse espectro, é possível visualizar também que a emissão do CD-L permanece no mesmo comprimento de onda, independente do λ_{Exc}, sendo esse comportamento claramente analisado no diagrama de cromaticidade CIE (Figura 39. B).

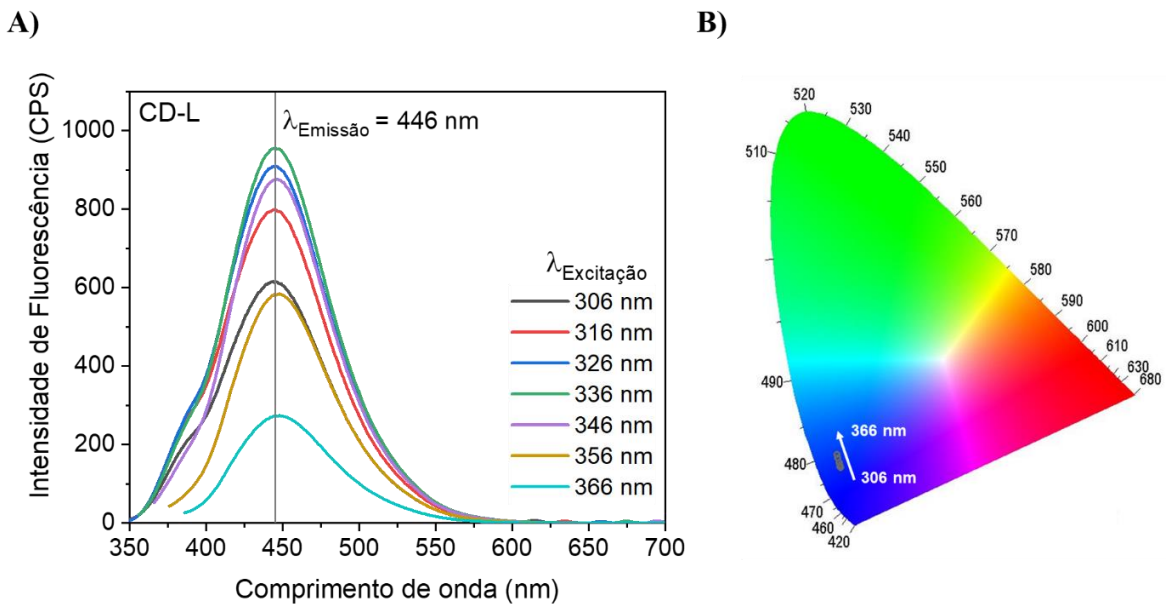
Embora existam alguns trabalhos de *Carbon Dots* com esse perfil na literatura, a maioria aborda CDs que apresentam emissão dependente da excitação, sendo o mecanismo mais encontrado e melhor elucidado por pesquisadores (LIU, M., 2020;

LIU, M. L. *et al.*, 2019; ZHAO, Biao *et al.*, 2022; ZHAO, Q. *et al.*, 2020). Todavia, autores associam a emissão independente do λ_{Exc} a algumas características dos CDs, como seus tamanhos uniformes, presença de estados moleculares e/ou grupos semelhantes na superfície com defeitos passivados (LI, Xiaoming *et al.*, 2014; KHAN *et al.*, 2021; SINGH, A. *et al.*, 2022; WEI, X. L. *et al.*, 2023).

Desse modo, constata-se que a emissão do CD-L possivelmente é originada dos grupos funcionais oxigenados e nitrogenados presentes em sua superfície, os quais foram detectados pelo FTIR (LIU, M. L. *et al.*, 2019). Concomitantemente, sua emissão em 446 nm independente da excitação pode estar associada aos tamanhos uniformes do CD-L, comprovados pelo TEM, e/ou a passivação da superfície causada pelas moléculas orgânicas do limão, que pode ter tornado os estados energéticos dos grupos funcionais similares (KHAN *et al.*, 2021; SINGH, A. *et al.*, 2022).

Não obstante, é importante salientar que os mecanismos responsáveis pela luminescência dos *Carbon Dots* vêm sendo frequentemente discutidos na literatura, sendo essas teorias supracitadas as que melhor explicam esses resultados até o momento.

Figura 39. A) Espectro de fotoluminescência e B) Diagrama de cromaticidade CIE do CD-L.



Fonte: Autora, 2023.

5.5 Fotoestabilidade e Rendimento Quântico (RQ)

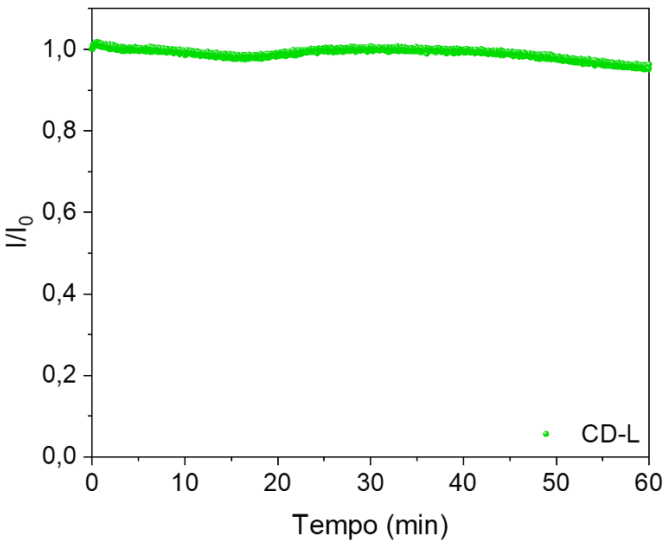
A fotoestabilidade dos CDs foi estudada para verificar se a fluorescência das NPs seria degradada após exposição a luz (JAVED; O'CARROLL, 2021). Em vista disso, a fotoestabilidade do CD-L foi avaliada por meio da espectroscopia de fotoluminescência, com a intensidade de fluorescência (IF) sendo monitorada sob excitação de 330 nm durante 60 min contínuos.

Por meio do espectro (Figura 40), pode-se notar que a IF do CD-L é praticamente inalterada durante o tempo analisado, sendo a intensidade inicial (I_0) equivalente a 1 e a final (I) a 0,96, indicando que 96% da IF é mantida, com diminuição de apenas 4%.

A maioria dos trabalhos que analisaram essa propriedade nos *Carbon Dots*, relatados no artigo de Javed; O'Carroll (2021), apresentam decaimentos de IF consideralvelmente mais altos; dentre os mencionados no texto, a diminuíção ocorreu entre 5 a 15%.

Por essas razões, considera-se que o CD-L possui excelente fotoestabilidade, apresentando ser um bom material para aplicações que recorram à detecção precisa do sinal de fluorescência por longos períodos (ASMAA M. EL-SHAFEY, 2021; JAVED; O'CARROLL, 2021).

Figura 40. Fotoestabilidade do CD-L sob radiação UV de 330 nm.



Fonte: Autora, 2023.

O rendimento quântico (RQ) é definido pela razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos pela amostra (VALE, 2015). Portanto, quanto maior o RQ dos CDs, mais efetivo é seu processo de fluorescência, uma vez que não ocorrem perdas energéticas significativas por fenômenos não radiativos.

Baseado nisso, o rendimento quântico do CD-L foi calculado utilizando um método comparativo, adotando o sulfato de quinina como referência, o qual apresenta RQ de 54% (VALE, 2015; YANG, Xuefang *et al.*, 2019).

Após os cálculos realizados, descritos no item 4.3.3, o RQ encontrado para o CD-L foi de 10%. Resultados parecidos são bem recorrentes na literatura, pois a maioria dos *Carbon Dots* apresentam baixos valores de RQ (MURA *et al.*, 2020).

Na tabela 1 e 2 mostradas nesse trabalho é possível visualizar também essa característica, sendo possível perceber ainda que para os CDs obtidos via microondas os valores estão entre aproximadamente 7 a 48 %.

Diante dessa perspectiva, o rendimento quântico pode ser aumentado variando as condições de síntese, a composição química dos CDs, entre outras formas, na tentativa de diminuir suas perdas de energia não radiativas (MURA *et al.*, 2020; DA et al., 2022). Todavia, a pretensão de obter CDs com rendimentos quânticos altos depende principalmente de sua finalidade. No caso do CD-L utilizado em aplicações termométricas, esse resultado já é interessante.

5.6 Ensaio de viabilidade celular e avaliação das propriedades antioxidantes do CD-L

O estudo de viabilidade celular foi realizado para testar a biocompatibilidade do CD-L em células de fibroblastos não tumorais de pele humana (HFF-1). Assim, a Figura 41 mostra os resultados do ensaio MTT do CD-L em comparação com o controle negativo (DMEM).

Após 24 horas de incubação com a amostra, os resultados mostraram que, até uma concentração de 1000 µg/mL, as células apresentaram viabilidade superior a 85%, indicando a biocompatibilidade do CD-L. Os resultados obtidos corroboram

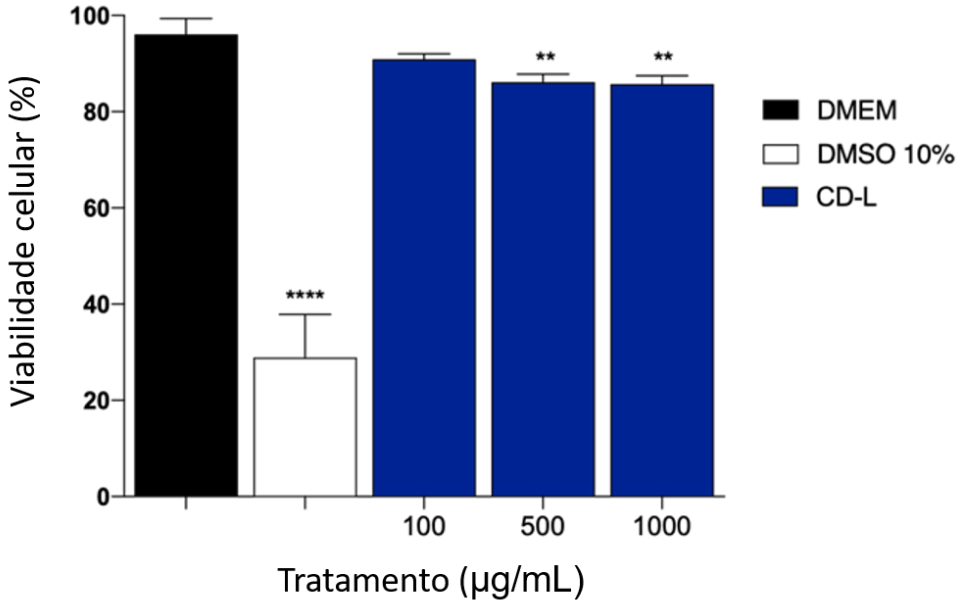
com a literatura, quando geralmente atribuem a baixa citotoxicidade dessa classe de nanopartículas em várias linhagens de células não tumorais [38, 39].

Baseado nisso, Dehvari *et al.* (2019) conseguiam sintetizar *Carbon Dots* por meio de cascas de caranguejo com excelente biocompatibilidade (superior a 90% até a concentração de 1000 µg/mL de CDs) em células de câncer cervical humano (HeLa).

Similarmente, Roy e colaboradores (2022) obtiveram CDs derivados da cúrcuma e realizaram testes de viabilidade celular em fibroblastos de camundongo, linhagem L929. Após 72h, os pesquisadores notaram que a viabilidade apresentada pelos CDs era acima de 80%, complementando que na maioria dos casos, concentrações de 10 a 100 µg/mL de *Carbon Dots* causam uma diminuição de 10 a 20% na viabilidade celular, sendo aceitável sua aplicação na marcação celular.

Desse modo, os resultados de viabilidade celular do CD-L demonstram ser promissores para aplicações biológicas, mesmo em concentrações mais elevadas de 1000 µg/mL.

Figura 41. Viabilidade celular da linhagem de fibroblastos da pele humana (HFF1) tratada com CD-L (100-1000 µg/mL). As barras representam a média ± erro padrão da média (SEM) das triplicatas realizadas no ensaio. Os dados são expressos como % de células viáveis em comparação com o grupo de controle (DMEM).



Fonte: Autora, 2023.

Ademais, a atividade antioxidante do CD-L foi avaliada frente as espécies reativas de oxigênio (ROS) HOCl e $O_2^{\bullet-}$. Os resultados demonstrados na Tabela 4 indicam que sua atividade antioxidante é direcionada principalmente para a eliminação do HOCl, com um valor de IC_{50} próximo ao da quercetina, que foi o padrão positivo usado.

É importante mencionar que o HOCl é o principal oxidante forte gerado pelos neutrófilos e é um agente microbicida potente. Todavia, em altas concentrações, pode levar à formação de derivados clorados, como as cloraminas, que interferem na dobragem de proteínas causando sua agregação, tendo contribuição à progressão de doenças neurodegenerativas (ANDRÉS *et al.*, 2022).

Tabela 4 - Potencial de eliminação de $O2^{\bullet-}$ e HOCl (IC50, média ± SD) do CD-L.

Amostra	$O_2^{\bullet-}$ IC_{50} (µg mL^{-1})	HOCl IC_{50} (µg mL^{-1})
CD-L	276.8 ± 4.0	21.6 ± 0.7
Quercetina	28.6 ± 2.8	8.2 ± 2.7

Fonte: Autora, 2023.

Vale ressaltar que as propriedades antioxidantes dos CDs podem variar a depender da natureza das espécies reativas, bem como da composição estrutural dos CDs.

Assim, diferentes mecanismos são atribuídos à atividade antioxidante dos CDs em relação ao radical, como a transferência de hidrogênio pelos grupos funcionais presentes em sua superfície, transferência de elétrons ou a formação de adutos radicais em sítios de carbono sp^2 (HUANGFU *et al.*, 2021; VARILLAS *et al.,* 2022). Esses mecanismos podem ocorrer individualmente ou em sinergia, aumentando o potencial de eliminação (INNOCENZI; STAGI, 2023).

Baseado nisso, as propriedades antioxidantes do CD-L podem ocorrer principalmente por transferência de hidrogênio e transferência de elétrons devido à presença dos grupos funcionais em sua superfície.

5.7 Propriedades óticas do filme fluorescente

Como relatado nesse trabalho, incorporar os CDs em polímeros tem sido uma das estratégias mais promissoras para manter as propriedades óticas dos *Carbon Dots* no estado sólido (CHEN, Y. *et al.*, 2016; TASPIKA *et al.*, 2019; MOHAMMED; OMER, 2020; ZHANG, Hao *et al.*, 2020). Assim, a fim de avaliar as propriedades óticas do Film-L, os dados de absorção e emissão foram registrados e estão exibidos na Figura 42.

O espectro de UV-Vis (Figura 42.A) do Film-L apresenta três bandas de absorções similares ao CD-L aquoso, sendo a banda de menor energia referente a transição eletrônica π-π* de ligações C=C, e as bandas de transições n-π* associadas aos grupos C=O e C-N presentes na superfície da nanopartícula (FAN *et al.*, 2022; ZHAO, Q. *et al.*, 2020; KANG, C. *et al.*, 2020; LOU *et al.*, 2021).

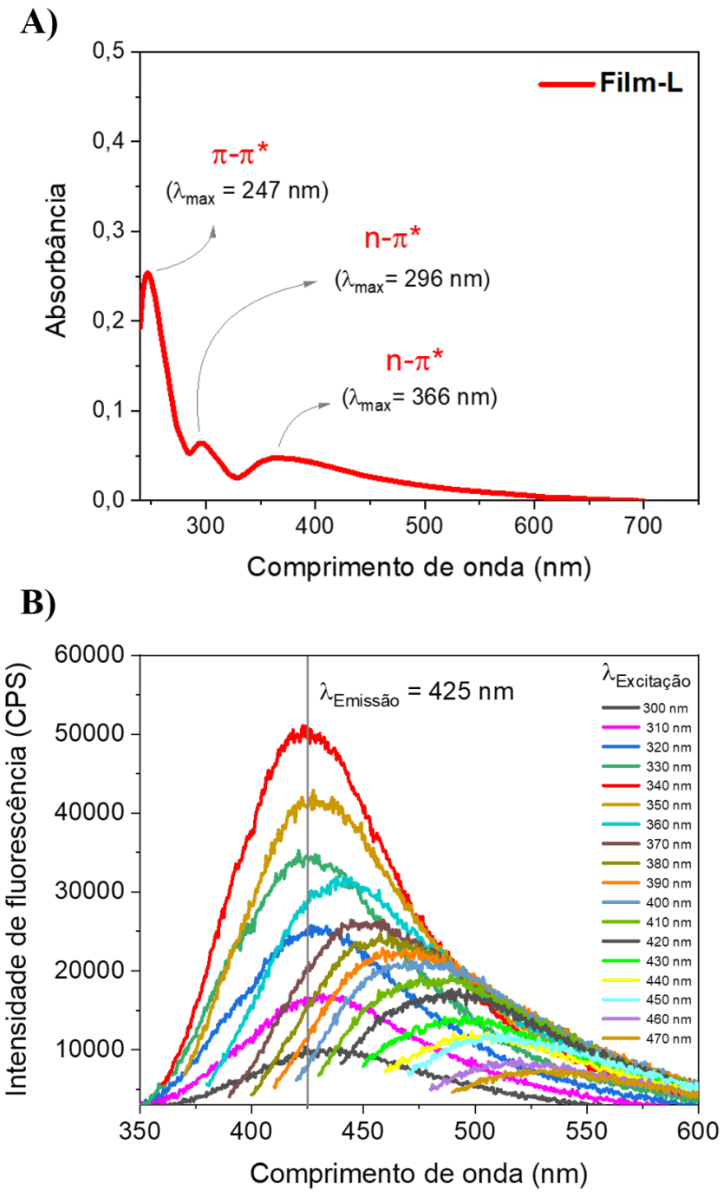
Complementarmente, pode-se observar no espectro de fotoluminescência (Figura 42.B) que a emissão máxima do Film-L é localizada em 425 nm (λ_{Exc} = 340 nm), indicando um deslocamento para um menor comprimento de onda, em comparação com o CD-L aquoso que apresentou emissão em máxima em 446 nm, sob λ_{Exc} = 336 nm (Figura 39.A).

Ainda, em menores λ_{Exc} (300 a 350 nm), a emissão do Film-L é independente da excitação, similar ao CD-L. No entanto, sob excitação de 360 até 470 nm a emissão passa a ser dependente, com um pequeno deslocamento para o verde.

Logo, essas alterações podem ter ocorrido porque quando a nanopartícula é estabilizada no polímero, ligações de hidrogênio são formadas entre o PVA e os grupos funcionais de superfície dos CDs (BANDI *et al.*, 2018; TASPIKA *et al.*, 2019). Portanto, como os ambientes gerados pelo PVA e a solução aquosa são diferentes, as propriedades óticas dos CDs podem sofrer alterações (BANDI *et al.*, 2018).

Diante desses resultados, constata-se que apesar das modificações relatadas os espectros de absorção e emissão do Film-L é similar ao CD-L aquoso, confirmando que o filme fluorescente produzido neste trabalho diminuiu os efeitos de agregação e preservou as propriedades óticas dos *Carbon Dots* em estado sólido (TASPIKA *et al.*, 2019; ZHANG, Hao *et al.*, 2020).

Figura 42. A) Espectro de UV-Vis e B) Fotoluminescência do Film-L.



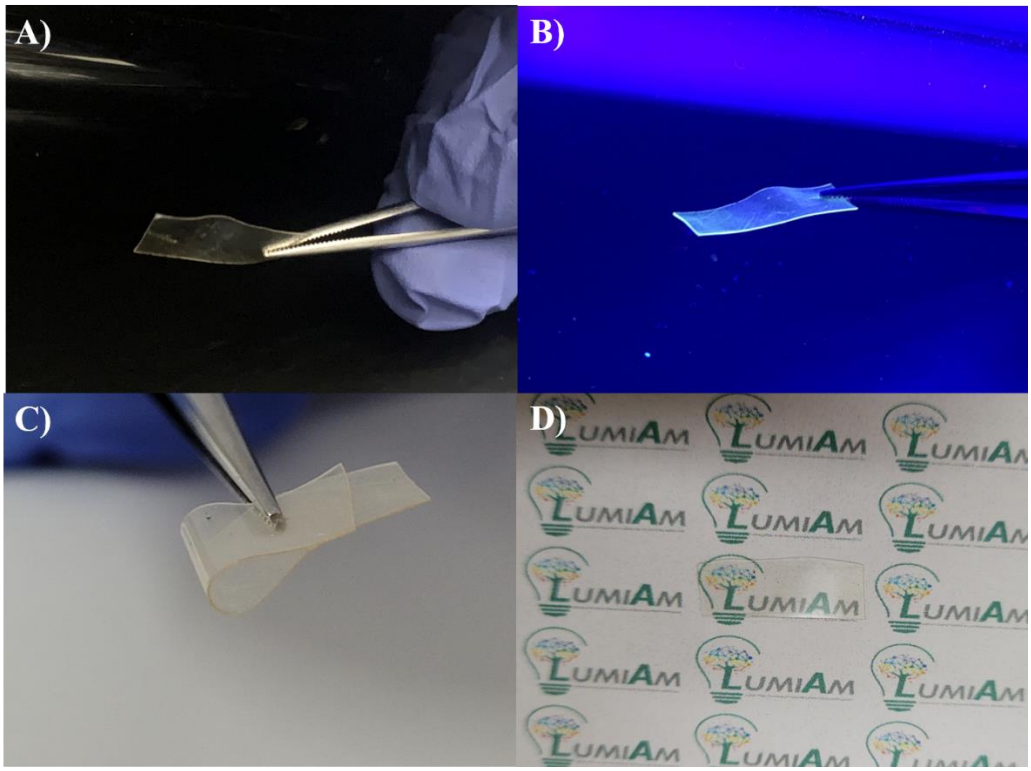
Fonte: Autora, 2023.

Além disso, as imagens apresentadas na Figura 43. A-B mostram que o Filme-L é incolor em luz ambiente e possui fluorescência azul brilhante sob luz UV de 365 nm, semelhante ao CD-L aquoso (Figura 35).

Ainda, o filme fluorescente exibiu excelente flexibilidade e transparência, o que pode ser evidenciado na Figura 43.C e Figura 43.D, respectivamente. De forma complementar, a transparência do Filme-L foi confirmada pelo espectro de UV-Vis

(Figura 42.A), demonstrando que ele praticamente não absorve na região do visível (400-700 nm).

Figura 43. A-B) Imagens sob luz ambiente e UV, C) teste de flexibilidade e D) transparência do Film-L



Fonte: Autora, 2023.

5.8 Propriedades termométricas do filme fluorescente

A fim de estudar o comportamento termométrico do Film-L, os espectros de fluorescência foram registrados monitorando a intensidade da emissão em relação à variação de temperatura (Figura 44.A).

Os dados mostraram uma diminuição gradual na intensidade da luminescência com o aumento da temperatura, constatando que a emissão do Film-L é dependente da temperatura. Essa dependência pode ser atribuída à ativação térmica que leva ao aumento do decaimento não radiativo, causado pelo rompimento das ligaçãçoes de hidrogênio entre o CD-L e PVA (BANDI *et al.*, 2018; DAVI *et al.*, 2021; TASPIKA *et al.*, 2019).

Por meio desses dados, foi encontrada uma relação linear entre a maior intensidade de fluorescência (I= 425 nm) e a temperatura (298 a 333 K) com R^2 =

0,996 (linha azul da Figura 44.B). A partir dessa linearidade, foi possível realizar o cálculo da sensibilidade térmica relativa (Sr) do termômetro (Film-L), independentemente de seu material precursor, sendo definido como $Sr=1/\Delta\ |\partial\Delta/\partial T|$.

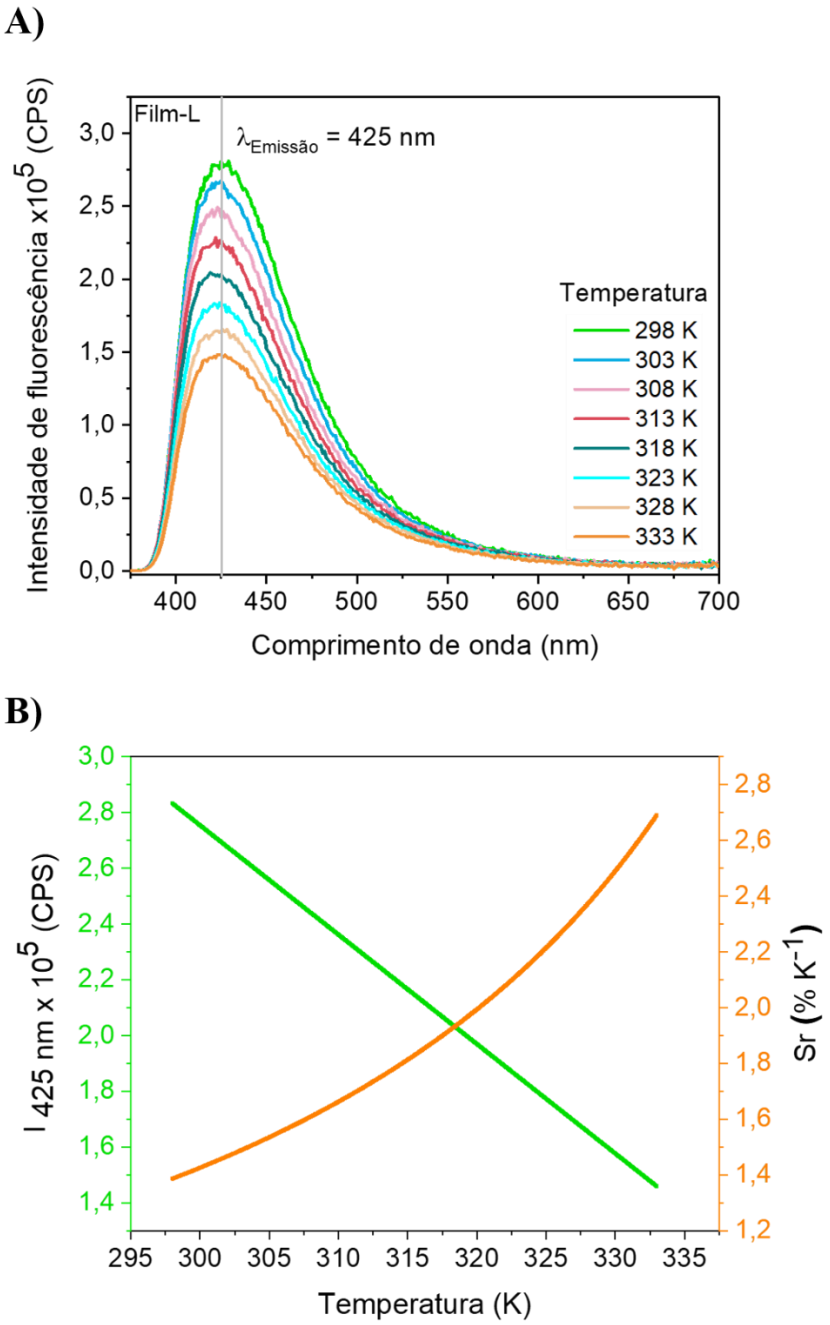
Logo, foi obtido um valor de Sr = 2,69% K^{-1} a 298 K (linha vermelha da Figura 44.B), o que indica que o Film-L apresenta resultados promissores para atuar como sensor de temperatura, pois a literatura estabelece que termomêtros com boa sensibilidade apresentam valores de Sr superiores a 1% K^{-1} (ERRULAT *et al.*, 2019; SUTA *et al.*, 2020; MOHAMMED; OMER, 2020; DAVI *et al.*, 2021).

Adicionalmente, para fins comparativos, os trabalhos encontrados na literatura que realizaram ensaios de termometria de *Carbon Dots* incorporados em polímeros, não relataram estudos sobre sensibilidade relativa ou absoluta, os quais são considerados paramêtros importantes para garantir as aplicações termométricas do material.

Além de possuir uma ótima sensibilidade relativa, a variação de temperatura e intensidade do Film-L (I = 435 nm) foi obtida durante alguns ciclos de aquecimento e resfriamento da amostra. O resultado é mostrado na Figura 45, indicando que o Film-L possui boa reversibilidade de fluorescência, o qual poderá ser utilizado diversas vezes para essas medições.

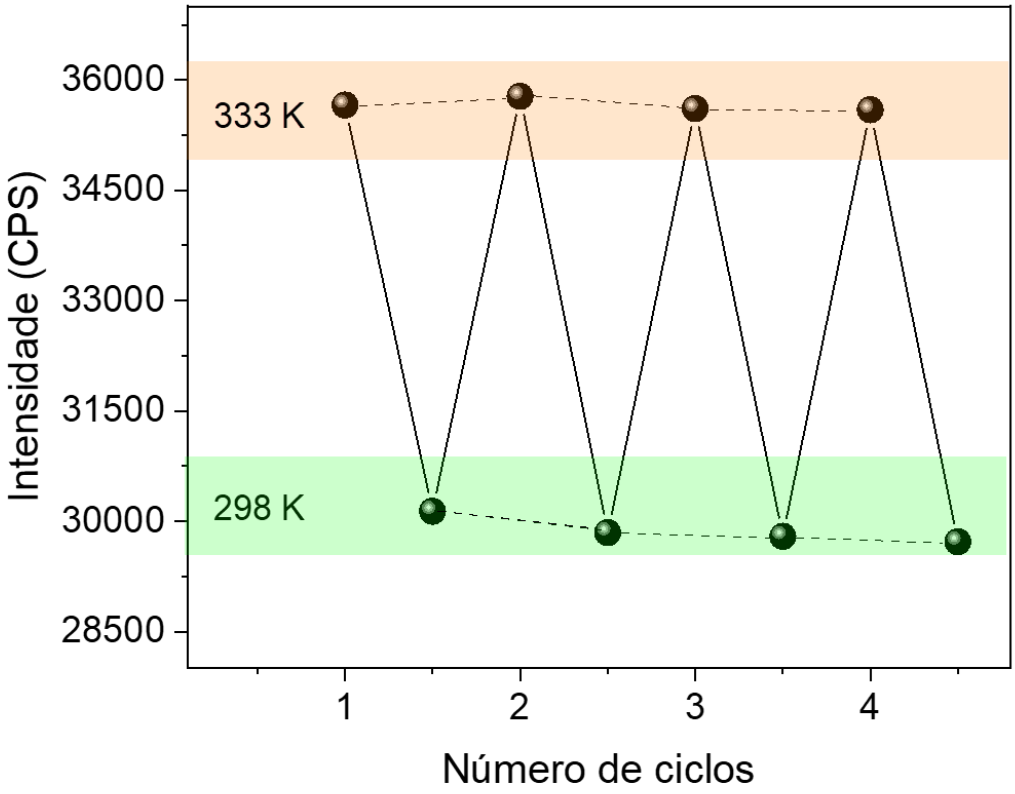
A partir desses dados, a reprodutibilidade do termômetro também foi calculada, apresentando um valor equivalente a 98,6%, revelando que o desvio experimental máximo não é superior a 1,4%.

Figura 44. A) Espectro de emissão do Film-L variando a temperatura em 298−333 K com excitação de 330 nm e B) Temperatura dependente da intensidade (I=425 nm, linha azul) (linearidade com R^2 = 0.996) e sensibilidade térmica relativa Sr (linha vermelha).



Fonte: Autora, 2023.

Figura 45. Variação da temperatura e da intensidade (I = 425nm) obtido durante 4 ciclos consecutivos de aquecimento/resfriamento.



Fonte: Autora, 2023.

6 CONCLUSÃO

Diante do exposto, os *Carbon Dots* foram obtidos com sucesso por um método simples e rápido via microondas, a partir do extrato aquoso do bagaço de limão. As técnicas de caracterização foram fundamentais para elucidação do material.

Por meio do TEM foi possível descobrir o formato esférico do CD-L e seu tamanho médio de 2,47 ± 0,47 nm, enquanto o FTIR demonstrou os grupos funcionais presentes em sua superfície, sendo eles oxigenados e nitrogenados.

O UV-Vis indicou as regiões de absorção características de transições π-π* e n-π* do CD-L, assim como a PL evidenciou sua alta fluorescência azul, independente do comprimento de onda de excitação, e confirmou sua excelente fotoestabilidade.

Ademais, o CD-L também se mostrou eficiente na captura de espécies reativas de oxigênio, principalmente para o HOCl, e na viabilidade das células HFF-1, com resultado superior a 85%.

O filme fluorescente produzido por meio do CD-L e PVA demonstrou ótima flexibilidade, sendo transparente em luz ambiente e altamente fluorescente sob luz UV, com propriedades luminescentes semelhantes ao CD-L disperso em água.

Ainda, o Film-L apresentou fluorescência dependente da temperatura, com a intensidade reduzida gradualmente a medida em que a temperatura era aumentada. Além disso, a sensibilidade térmica relativa do Film-L foi de 2,69% K^{-1} a 298 K, possuindo estabilidade ao longo de quatro ciclos.

Por conseguinte, o CD-L é um excelente candidato para futuras aplicações de importância química e biológica, tanto em meio aquoso como estabilizado em filmes poliméricos.

7 REFERÊNCIAS

AI, L.; SHI, R.; *et al.* Efficient Combination of G-C3N4 and CDs for Enhanced Photocatalytic Performance: A Review of Synthesis, Strategies, and Applications. **Small**, v. 17, n. 48, p. 1–31, 2021.

AI, L.; YANG, Yisen; *et al.* Insights into photoluminescence mechanisms of carbon dots: advances and perspectives. **Science Bulletin**, v. 66, n. 8, p. 839–856, 2021.

ALAS, M. O. *et al.* Fluorescent carbon dots are the new quantum dots: an overview of their potential in emerging technologies and nanosafety. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 31, p. 15074–15105, 2020.

ANDRÉS, C. M. C. *et al.* Impact of Reactive Species on Amino Acids—Biological Relevance in Proteins and Induced Pathologies. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 22, 2022.

ANGELIS, C. D. *et al.* Carbon Dots (C-dots) from Cow Manure with Impressive Subcellular Selectivity Tuned by Simple Chemical Modification, p. 5055–5060, . 2015.

APAK, R. *et al.* **Methods to evaluate the scavenging activity of antioxidants toward reactive oxygen and nitrogen species (IUPAC Technical Report)**. [S.l.]: [s.n.], V. 94, 2022.

ASMAA M. EL-SHAFEY. Carbon dots : Discovery , structure , fl uorescent properties , and applications. **Green Processing and Synthesis**, v. 10, p. 134–156, 2021.

ATABAEV, T. *et al.* Sensing and Bio-Sensing Research Nitrogen-doped carbon nanoparticles for potential temperature sensing applications. **Sensing and Bio-Sensing Research**, v. 22, n. October 2018, p. 100253, 2019.

ATCHUDAN, R. *et al.* Hydrophilic nitrogen-doped carbon dots from biowaste using dwarf banana peel for environmental and biological applications. **Fuel**, v. 275, p. 117821, 2020.

BANDI, R. *et al.* Facile Conversion of Toxic Cigarette Butts to N,S-Codoped Carbon Dots and Their Application in Fluorescent Film, Security Ink, Bioimaging, Sensing and Logic Gate Operation. **ACS Omega**, v. 3, n. 10, p. 13454–13466, 2018.

CARBONARO *et al.* On the Emission Properties of Carbon Dots: Reviewing Data and Discussing Models. **C — Journal of Carbon Research**, v. 5, n. 4, p. 60, 2019.

CENTRO DE CITRICULTURA SYLVIO MOREIRA. **Lima ácida Tahiti no Centro de Citricultura : pesquisas e difusão de tecnologia**. Cordeirópolis: [s.n.], 2021.

CHEN, Y. *et al.* A Self-Quenching-Resistant Carbon-Dot Powder with Tunable Solid-State Fluorescence and Construction of Dual-Fluorescence Morphologies for White Light-Emission. **Advanced Materials**, v. 28, n. 2, p. 312–318, 2016.

DAVI, L. B. O. *et al.* Multifunctional carbon dots derived from dansyl chloride for ratiometric thermal sensor and reactive oxygen generation. **Dyes and Pigments**, v.

194, p. 109549, 2021.

DEHVARI, K. *et al.* Sonochemical-assisted green synthesis of nitrogen-doped carbon dots from crab shell as targeted nanoprobes for cell imaging. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 95, n. September, p. 495–503, 2019.

DING, H. *et al.* Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism. **ACS Nano**, v. 10, n. 1, p. 484–491, 2016.

DING, H. *et al.* Facile synthesis of red-emitting carbon dots from pulp-free lemon juice for bioimaging. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 5, n. 26, p. 5272–5277, 2017.

DING, H. *et al.* Highly fluorescent near-infrared emitting carbon dots derived from lemon juice and its bioimaging application. **Journal of Luminescence**, v. 211, n. February, p. 298–304, 2019.

ERRULAT, D. *et al.* A Luminescent Thermometer Exhibiting Slow Relaxation of the Magnetization: Toward Self-Monitored Building Blocks for Next- Generation Optomagnetic Devices. 2019.

ESSNER, J. B. *et al.* Artifacts and Errors Associated with the Ubiquitous Presence of Fluorescent Impurities in Carbon Nanodots. **Chemistry of Materials**, v. 30, n. 6, p. 1878–1887, 2018.

FAN, J. *et al.* Biomass-Derived Carbon Dots and Their Sensing Applications. **Nanomaterials**, v. 12, n. 24, 2022.

GEDDA, G. *et al.* Green synthesis of carbon dots from prawn shells for highly selective and sensitive detection of copper ions. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 224, p. 396–403, 2016.

GU, J. *et al.* Synthesis of fluorescent carbon nanoparticles from polyacrylamide for fast cellular endocytosis. **RSC Advances**, v. 3, n. 36, p. 15589–15591, 2013.

HE, C. *et al.* The synthetic strategies, photoluminescence mechanisms and promising applications of carbon dots: Current state and future perspective. **Carbon**, v. 186, p. 91–127, 2022.

HE, Meiqin *et al.* Material and Optical Properties of Fluorescent Carbon Quantum Dots Fabricated from Lemon Juice via Hydrothermal Reaction. **Nanoscale Research Letters**, v. 13, 2018.

HERB, M.; SCHRAMM, M. Functions of ros in macrophages and antimicrobial immunity. **Antioxidants**, v. 10, n. 2, p. 1–39, 2021.

HOAN, B. T. *et al.* Luminescence of lemon-derived carbon quantum dot and its potential application in luminescent probe for detection of Mo6+ ions. **Luminescence**, v. 33, n. 3, p. 545–551, 2018.

HOAN, B. T.; TAM, P. D.; PHAM, V. H. Green Synthesis of Highly Luminescent Carbon Quantum Dots from Lemon Juice. **Journal of Nanotechnology**, 2019.

HSU, P. C. *et al.* Synthesis and analytical applications of photoluminescent carbon nanodots. **Green Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 917–920, 2012.

HSU, P. C.; CHANG, H. T. Synthesis of high-quality carbon nanodots from hydrophilic compounds: Role of functional groups. **Chemical Communications**, v. 48, n. 33, p. 3984–3986, 2012.

HUANGFU, S. *et al.* The use of crude carbon dots as novel antioxidants for natural rubber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 186, p. 109506, 2021.

HUI, S. **Carbon dots (CDs): basics, recent potential biomedical applications, challenges, and future perspectives**. [S.l.]: [s.n.], V. 25. 2023.

IBGE. Produção Agrícola Municipal. 2021. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9117-producao-agricola-municipal-culturas-temporarias-e-permanentes.html?=&t=resultados>. Acesso em: 18 jul. 2023.

INNOCENZI, P.; STAGI, L. Carbon dots as oxidant-antioxidant nanomaterials, understanding the structure-properties relationship. A critical review. **Nano Today**, v. 50, p. 101837, 2023.

JAVED, N.; O'CARROLL, D. M. Carbon Dots and Stability of Their Optical Properties. **Particle and Particle Systems Characterization**, v. 38, n. 4, p. 1–12, 2021.

JIANG, Yingnan *et al.* Preparation of dual-emission polyurethane/carbon dots thermoresponsive composite films for colorimetric temperature sensing. **Carbon**, v. 163, p. 26–33, 2020.

JURGA, N. *et al.* Influence of the synthesis route on the spectroscopic, cytotoxic, and temperature-sensing properties of oleate-capped and ligand-free core/shell nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 606, p. 1421–1434, 2022.

KANG, C. *et al.* A review of carbon dots produced from biomass wastes. **Nanomaterials**, v. 10, n. 11, p. 1–24, 2020.

KAUSAR, A. Polymer/carbon-based quantum dot nanocomposite: forthcoming materials for technical application. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 56, n. 4, p. 341–356, 2019.

KHAN, W. U. *et al.* Fluorescent Carbon Dots an E ff ective Nano-Thermometer in Vitro Applications. 2021.

KIM, S. *et al.* Anomalous behaviors of visible luminescence from graphene quantum dots: Interplay between size and shape. **ACS Nano**, v. 6, n. 9, p. 8203–8208, 2012.

KOUTSOGIANNIS, P. *et al.* Advances in fluorescent carbon dots for biomedical applications. **Advances in Physics: X**, v. 5, n. 1, 2020.

KUNG, J. C. *et al.* Microwave assisted synthesis of negative-charge carbon dots with potential antibacterial activity against multi-drug resistant bacteria. **RSC Advances**,

v. 10, n. 67, p. 41202–41208, 2020.

LEE, S. H. *et al.* from Solution Chemistry. 2019.

LI L, ZHANG R, LU C, SUN J, WANG L, QU B, LI T, LIU Y, LI S. Materials Chemistry B. **J. Mater. Chem. B**, v. 5, n. 35, p. 7328–7334, 2017.

LI, P. *et al.* Recent advances of carbon dots as new antimicrobial agents. **SmartMat**, v. 3, n. 2, p. 226–248, 2022.

LI, Xiaoming *et al.* Engineering surface states of carbon dots to achieve controllable luminescence for solid-luminescent composites and sensitive Be2+ detection. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–8, 2014.

LIU, C. *et al.* A Mini Review on pH-Sensitive Photoluminescence in Carbon Nanodots. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, n. January, p. 1–9, 2021.

LIU, J.; LI, R.; YANG, B. Carbon Dots: A New Type of Carbon-Based Nanomaterial with Wide Applications. **ACS Central Science**, v. 6, n. 12, p. 2179–2195, 2020.

LIU, M. Optical Properties of Carbon Dots: A Review. **Nanoarchitectonics**, v. 1, n. 1, p. 1–12, 2020.

LIU, M. L. *et al.* Carbon dots: Synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications. **Green Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 449–471, 2019.

LIU, Yi *et al.* One-step microwave-assisted polyol synthesis of green luminescent carbon dots as optical nanoprobes. **Carbon**, v. 68, p. 258–264, 2014.

LIVIA E. DA SILVA; ORLANDO LUCAS DE L. CALADO; CINTYA D. A. DO E. S. BARBOSA. Study of the Photophysical Properties of Carbon Dots Derived from Banana Peels From Different Cities Used to Produce Ink and Film Fluorescence. **Journal of Bioengineering, Technologies and Health**, v. 5, n. 4, p. 250–256, 2023.

LOU, Y. *et al.* Recent advances of biomass carbon dots on syntheses, characterization, luminescence mechanism, and sensing applications. **Nano Select**, v. 2, n. 6, p. 1117–1145, 2021.

LUCAS, M. *et al.* The scavenging effect of curcumin, piperine and their combination against physiological relevant reactive pro-oxidant species using in vitro non-cellular and cellular models. **Chemical Papers**, v. 75, n. 10, p. 5269–5277, 2021.

MAGDY, G.; BELAL, F.; ELMANSI, H. Rapid microwave-assisted synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots as fluorescent nanosensors for the spectrofluorimetric determination of palbociclib: application for cellular imaging and selective probing in living cancer cells. **RSC Advances**, v. 13, n. 7, p. 4156–4167, 2023.

MEDEIROS, T. V. DE *et al.* Microwave-assisted synthesis of carbon dots and their applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, n. 24, p. 7175–7195, 2019.

MOHAMMED, L. J.; OMER, K. M. Carbon Dots as New Generation Materials for

Nanothermometer: Review. **Nanoscale Research Letters**, v. 15, n. 1, 2020.

MURA, S. *et al.* Integrating sol-gel and carbon dots chemistry for the fabrication of fluorescent hybrid organic-inorganic films. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–12, 2020.

PHAM HUNG, V. Green emission carbon quantum dots from lemon juice for selective detection of Fe3+ ions. **VNU Journal of Science: Mathematics - Physics**, v. 35, n. 1, p. 62–69, 2019.

RECKMEIER, C. J. *et al.* Aggregated Molecular Fluorophores in the Ammonothermal Synthesis of Carbon Dots. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 24, p. 10352–10361, 2017.

ROMERO, M. P. *et al.* One-Pot Microwave-Assisted Synthesis of Carbon Dots and in vivo and in vitro Antimicrobial Photodynamic Applications. **Frontiers in Microbiology**, v. 12, n. June, p. 1–13, 2021.

ROY, S. *et al.* Preparation of turmeric-derived sulfur-functionalized carbon dots: antibacterial and antioxidant activity. **Journal of Materials Science**, v. 57, n. 4, p. 2941–2952, 2022.

SAJID, P. A. *et al.* One-pot microwave-assisted: In situ reduction of Ag+ and Au3+ ions by Citrus limon extract and their carbon-dots based nanohybrids: A potential nano-bioprobe for cancer cellular imaging. **RSC Advances**, v. 6, n. 105, p. 103482–103490, 2016.

SANTOS, A. B. DOS *et al.* Resíduo de fruta cítrica como precursor de Carbon dots: um estudo de reprodutibilidade. **Scientia Plena**, v. 16, n. 2, p. 1–9, 2020.

SHARMA, V.; TIWARI, P.; MOBIN, S. M. Sustainable carbon-dots: Recent advances in green carbon dots for sensing and bioimaging. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 5, n. 45, p. 8904–8924, 2017.

SHEN, J. *et al.* Highly fluorescent N, S-co-doped carbon dots and their potential applications as antioxidants and sensitive probes for Cr (VI) detection. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 248, n. Vi, p. 92–100, 2017.

SILVA, K. R. M. DA *et al.* Plate-like CDots/EuBDC nanocomposite for ratiometric luminescence thermometry. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 10, n. 32, p. 11614–11624, 2022.

SINGH, A. *et al.* Ultra-bright green carbon dots with excitation-independent fluorescence for bioimaging. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 13, n. 3, p. 377–387, 2022.

SINGH, L.; KISHORE, K.; SINGH, Vishal. Structural and functional study of fluorescent carbon dots synthesized from lemon-peel via one step microwave irradiation method. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 1248, n. 1, p. 012053, 2022.

SINGH, Vikram *et al.* Biocompatible fluorescent carbon quantum dots prepared from

beetroot extract for in vivo live imaging in C. elegans and BALB/c mice. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 6, n. 20, p. 3366–3371, 2018.

SUN, Y. *et al.* Red emitting and highly stable carbon dots with dual response to pH values and ferric ions. **Microchimica Acta**, v. 185, n. 1, p. 1–8, 2018.

SUN, Y. P. *et al.* Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 24, p. 7756–7757, 2006.

SUTA, M. *et al.* Making Nd 3 + a Sensitive Luminescent Thermometer for Physiological Temperatures — An Account of Pitfalls in Boltzmann Thermometry. **Nanomaterials**, v. 10, p. 543, 2020.

SUVARNAPHAET, P. *et al.* Blue photoluminescent carbon nanodots from limeade. **Materials Science and Engineering C**, v. 69, p. 914–921, 2016.

TADESSE, A. *et al.* Facile Green Synthesis of Fluorescent Carbon Quantum Dots from Citrus Lemon Juice for Live Cell Imaging. **Asian Journal of Nanoscience and Materials**, v. 1, n. 1, p. 36–46, 2018.

TASPIKA, M. *et al.* Simultaneous ultraviolet and first near-infrared window absorption of luminescent carbon dots/PVA composite film. **RSC Advances**, v. 9, n. 13, p. 7375–7381, 2019.

THOKCHOM, B. *et al.* Green synthesis, characterization and biomedical applications of Centella asiatica-derived carbon dots. **Carbon Letters**, n. 0123456789, 2023.

TYAGI, A. *et al.* Green synthesis of carbon quantum dots from lemon peel waste: Applications in sensing and photocatalysis. **RSC Advances**, v. 6, n. 76, p. 72423–72432, 2016.

VALE, B. R. De C. Transferência de Energia de Ressonância Entre Pontos Quânticos de CdTe / MPA e Nanopartículas de Carbono Sensibilizadas com Nitrogênio. p. 25, 2015.

VARILLAS, S. *et al.* applied sciences Biocompatibility and Antioxidant Capabilities of Carbon Dots Obtained from Tomato (Solanum lycopersicum). **Applied Sciences**, v. 12, p. 773, 2022.

VENUGOPALAN, P.; VIDYA, N. Microwave-assisted green synthesis of carbon dots derived from wild lemon (Citrus pennivesiculata) leaves as a fluorescent probe for tetracycline sensing in water. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 286, p. 122024, 2023.

WANG, B. *et al.* Carbon Dots in Bioimaging, Biosensing and Therapeutics: A Comprehensive Review. **Small Science**, v. 2, n. 6, p. 2200012, 2022.

_____; SUN, Zhen; *et al.* Cross-linking enhanced room-temperature phosphorescence of carbon dots. **SmartMat**, v. 3, n. 2, p. 337–348, 2022.

WANG, Li; ZHOU, H. S. Green synthesis of luminescent nitrogen-doped carbon dots

from milk and its imaging application. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 18, p. 8902–8905, 2014.

WANG, Ru *et al.* Recent progress in carbon quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalysis. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 8, p. 3717–3734, 2017.

WANG, Yaling *et al.* Rapid microwave-assisted synthesis of highly luminescent nitrogen- doped carbon dots for white light-emitting diodes. **Optical Materials**, v. 73, p. 319–329, 2017.

WEI, X. L. *et al.* Multicolour carbon dots with excitation-independent emission by microwave solvothermal reaction. **Carbon Letters**, v. 33, n. 1, p. 191–201, 2023.

XIA, C. *et al.* Evolution and Synthesis of Carbon Dots: From Carbon Dots to Carbonized Polymer Dots. **Advanced Science**, v. 6, n. 23, 2019.

XIE, M.; WANG, Jihong; ZHAO, H. A PVA film for detecting lipid oxidation intended for food application. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 273, n. 28, p. 260–263, 2018.

XU, X. *et al.* Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 40, p. 12736–12737, 2004.

YAN, F. *et al.* The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: a review. **Microchimica Acta**, v. 186, n. 8, 2019.

YANG, P. *et al.* Fluorescence mechanism of xylan-derived carbon dots : Toward investigation on excitation-related emission behaviors. **Journal of Luminescence**, v. 223, p. 117199, 2020.

YANG, Xuefang *et al.* Nitrogen and phosphorus co-doped carbon dots as a “turn-off-on” fluorescence probe for the detection of Hg2+ and GSH and cell imaging. **Analytical Methods**, v. 11, n. 45, p. 5803–5809, 2019.

YAO, B. *et al.* Carbon Dots: A Small Conundrum. **Trends in Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 235–246, 2019.

ZHANG, Hao *et al.* Highly luminescent carbon dots as temperature sensors and “off-on” sensing of Hg2+ and biothiols. **Dyes and Pigments**, v. 173, 2020.

ZHANG, Yijun *et al.* Multicolour nitrogen-doped carbon dots: Tunable photoluminescence and sandwich fluorescent glass-based light-emitting diodes. **Nanoscale**, v. 9, n. 45, p. 17849–17858, 2017.

ZHANG, Yue *et al.* Lemon juice-derived nitrogen-doped carbon quantum dots for highly sensitive and selective determination of ferrous ions and cell imaging. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 657, p. 130580, 2023.

ZHAO, Biao *et al.* Narrow-bandwidth emissive carbon dots: A rising star in the

fluorescent material family. **Carbon Energy**, v. 4, n. 1, p. 88–114, 2022.

ZHAO, C. *et al.* Green and microwave-assisted synthesis of carbon dots and application for visual detection of cobalt(II) ions and pH sensing. **Microchemical Journal**, v. 147, p. 183–190, 2019.

ZHAO, Q. *et al.* Spectroscopic studies of the optical properties of carbon dots: Recent advances and future prospects. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 4, n. 2, p. 472–488, 2020.

ZHAO, S. *et al.* Green Synthesis of Bifunctional Fluorescent Carbon Dots from Garlic for Cellular Imaging and Free Radical Scavenging. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 31, p. 17054–17060, 2015.

ZHOU, J. *et al.* Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source. **Materials Letters**, v. 66, n. 1, p. 222–224, 2012.

ZHU, H. *et al.* Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties. **Chemical Communications**, n. 34, p. 5118–5120, 2009.

ZHU, S. *et al.* Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications. **Chemical Communications**, v. 47, n. 24, p. 6858–6860, 2011.

ZHU, S. *et al.* The crosslink enhanced emission (CEE) in non-conjugated polymer dots: From the photoluminescence mechanism to the cellular uptake mechanism and internalization. **Chemical Communications**, v. 50, n. 89, p. 13845–13848, 2014.

ZHU, S. *et al.* The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. **Nano Research**, v. 8, n. 2, p. 355–381, 2015.